



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Ligandos Supramoleculares en Complejos Metálicos con Propiedades Físicas Relevantes

Lindley Andrés Maxwell Villacorta

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.



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Facultat de Química

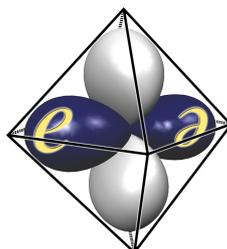
Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Secció de Química Inorgànica

Programa de doctorado de Química Inorgànica Molecular

Ligandos Supramoleculares en Complejos Metálicos

Con Propiedades Físicas Relevantes

Lindley Andrés Maxwell Villacorta



Grupo de Estructura Electrónica

Director: Dr. Eliseo Ruiz Sabin (Departament de Química Inorgànica i Orgànica,
Secció de Química Inorgànica, Facultat de Química)

Barcelona, Mayo de 2017

ELISEO RUIZ SABIN, catedrático del Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Secció de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona.

Certifica: que el trabajo titulado **Ligandos Supramoleculares en Complejos Metálicos con Propiedades Físicas Relevantes** que presenta Lindley Andrés Maxwell Villacorta para aspirar el grado de Doctor ha sido realizado bajo su dirección en el Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Secció de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona.

Barcelona, Mayo de 2017

Eliseo Ruiz Sabin

GABRIEL AULLÓN LÓPEZ Profesor agregado del Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Secció de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona.

Certifica: que el trabajo titulado **Ligandos Supramoleculares en Complejos metálicos con Propiedades Físicas Relevantes** que presenta Lindley Andrés Maxwell Villacorta para aspirar el grado de Doctor ha sido realizado bajo su tutoría y supervisión en el Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Secció de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona.

Barcelona, Mayo de 2017

Gabriel Aullón López



Ligandos Supramoleculares en Complejos Metálicos

Con Propiedades Físicas Relevantes

El autor fue financiado por el gobierno de Chile a través de la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT) – Programas de Becas Chile (5^a convocatoria Doctorado en el extranjero)

CAPÍTULO 1

**LIGANDO TRIS(2-DIPIRIDILAMINA)-1,5,9-HEPTAZINA Y SU
COMPLEJO TRINUCLEAR CON CATIONES Cu^{II}**

Capítulo 1

1.1	Química Supramolecular	3
1.2	Antecedentes de la s-heptazina y sistemas derivados	7
1.2.1	Síntesis de los derivados de heptazina	8
1.2.2	Estructuras y propiedades de los compuestos con heptazinas	11
1.3	Ligando tris(2-dipiridilamina)-1,5,9-heptazina y el complejo trinuclear de Cu ^{II}	16
1.3.1	Síntesis del ligando tris(2-dipiridilamina)-1,5,9-heptazina	17
1.3.2	Caracterización del ligando tris(2-dipiridilamina)-1,5,9-heptazina	21
1.4	Síntesis y Caracterización del complejo Cu ₃ (<i>tdpah</i>) ₂ Cl ₃](ClO ₄) ₃ ·3CH ₂ Cl ₂	23
1.5	Propiedades fotoquímicas del ligando <i>tdpah</i> y del complejo trinuclear Cu ₃ (<i>tdpah</i>) ₂ Cl ₃](ClO ₄) ₃ ·3CH ₂ Cl ₂	28
1.6	Conclusiones	33
1.7	Bibliografía	34

1.1 Química Supramolecular

La Química Supramolecular es uno de los campos de la Química con mayor desarrollo durante las últimas décadas y fue definida en 1978 por Jean-Marie Lehn, como “la Química de los ensamblados moleculares y la de los enlaces intermoleculares”.¹⁻³ La Química Supramolecular es un vasto campo interdisciplinar de investigación y tecnología donde los enlaces débiles son el denominador común. Los enlaces metal-ligando característicos de Química de Coordinación, junto con otras interacciones no covalentes tales como el enlace de hidrogeno, fuerzas de van der Waals o interacciones que involucran sistemas π constituyen un conjunto de herramientas para generar sistemas complejos supramoleculares a través del autoensamblaje.⁴ El concepto de autoensamblaje es probablemente el más utilizado dentro de la Química Supramolecular. Para aprovechar la capacidad de los bloques moleculares en combinarse espontáneamente en las condiciones de reacción es necesario hacer un diseño racional de estos bloques moleculares para generar la estructura supramolecular.

Como se ha indicado, si el diseño de estos bloques “preprogramados” es el adecuado, estos se unirán mediante enlaces no covalentes de un modo espontáneo. El término “preprogramado” lo entendemos como un sistema químico en el cual la naturaleza misma de los fragmentos (en términos de tamaño, forma, simetría, y propiedades electrónicas de las posiciones de enlace) contiene toda la información necesaria para poder generar la estructura supramolecular deseada (Figura 1.1). El proceso de autoensamblaje requiere, fundamentalmente, que la reorganización de los fragmentos a ensamblar sea pequeña, ya que lo contrario implicaría un coste energético elevado que impediría la reacción. Se suele emplear el término preorganizado⁵ para indicar que los bloques moleculares que intervienen en el autoensamblaje tienen la complementariedad⁵ adecuada tanto de forma como de grupos que van a reaccionar. Asimismo, es importante remarcar que en multitud de casos el autoensamblaje de complejos supramoleculares se debe realizar en condiciones de control cinético de la reacción (alta dilución, baja temperatura, tiempos de reacción cortos) en lugar de buscar la especie energéticamente más estable (control termodinámico) que normalmente daría lugar a sistemas poliméricos que, en general, no son los deseados.⁶⁻¹¹

CAPÍTULO 1. LIGANDO *tdpah* Y SU COMPLEJO TRINUCLEAR DE Cu(II)

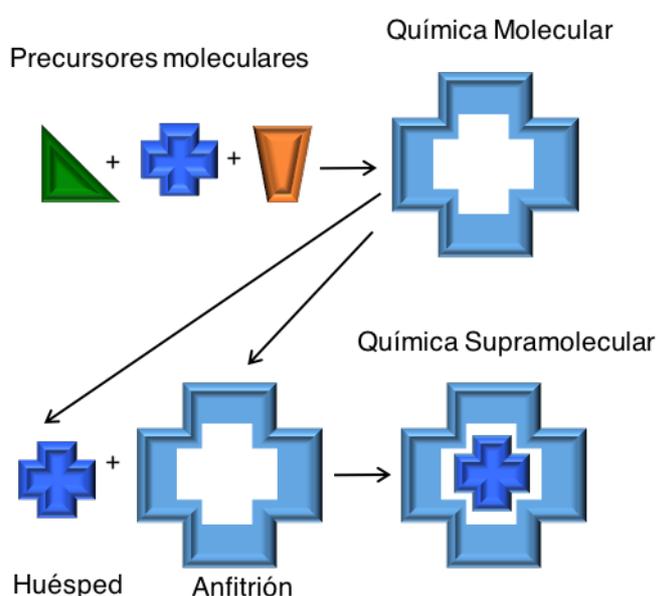


Figura 1.1 Comparación gráfica entre los elementos básicos de la Química Molecular y la Química Supramolecular mostrando la diferencia entre ambas áreas de acuerdo con la definición proporcionada por el Prof. Jean-Marie Lehn.¹²

Algunos ejemplos de autoensamblaje, en los que se emplean enlaces metal-ligando N-dador para la formación de complejos supramoleculares, se muestran en la Figura 1.2. El primer ejemplo, publicado en el grupo del Prof. Jean-Marie Lehn (Figura 1.2.a), se obtuvo mediante la reacción de un catión metálico con dos ligandos expresamente diseñados. Uno de éstos contiene tres grupos bipyridina que acaban ocupando las aristas longitudinales mientras que el segundo ligando hexafenilhexaazatrifenileno proporciona la base con forma triangular. Esto da lugar a un complejo con nueve cationes Cu^{I} que adopta una estructura de prisma trigonal¹³. El segundo ejemplo muestra un compuesto de autoensamblaje de tres ligandos diferentes con átomos de paladio. Esta especie, sintetizada en el grupo de Prof. Makoto Fujita, adopta también una estructura prisma trigonal (Figura 1.2.b). En este caso, los ligandos son piridinas unidos a un núcleo de triazina, pirazina y etilendiamina.¹⁴

CAPÍTULO 1. LIGANDO *tdpah* Y SU COMPLEJO TRINUCLEAR DE Cu(II)

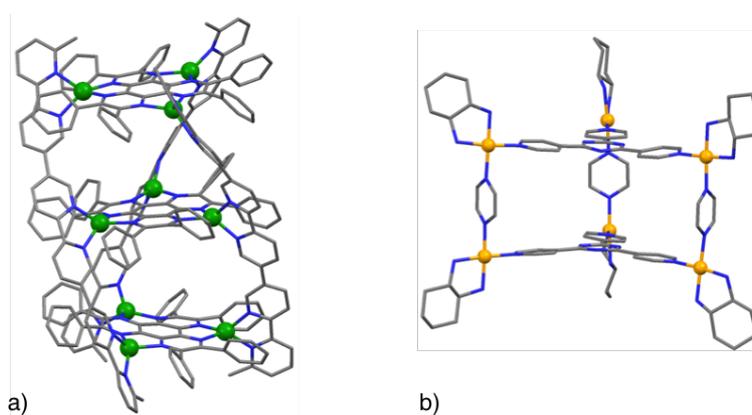


Figura 1.2 Ejemplos de autoensamblaje con enlace metal-ligando: a) doble prisma trigonal de cationes Cu^{I} (color verde) unidos por ligandos nitrogenados; b) caja con forma de prisma trigonal por la reacción de 2,4,6-tris(4-piridil)-1,3,5-triazina con cationes Pd^{II} (naranja) y pirazina.

Algunos de los ligandos ampliamente empleados en Química Supramolecular son los derivados de la *s*-triazina (2872 compuestos en la base de datos de Cambridge), que dan lugar a compuestos como el que se muestra en la Figura 1.2.b. Cabe destacar la utilización de este tipo de ligandos para la síntesis de cajas supramoleculares.¹⁵⁻¹⁸ Uno de los objetivos de esta tesis doctoral es el empleo de *s*-heptazina (también denominada tris-*s*-triazina, ver Figura 1.3) en lugar de *s*-triazina. Este motivo presenta un mayor tamaño que la *s*-triazina y, en consecuencia, es de esperar que permita conseguir cajas de tamaños más grandes. Adicionalmente, se espera que el fragmento *s*-heptazina permita dotar de propiedades fotoquímicas remarcables a los nuevos sistemas sintetizados, debido principalmente al gran tamaño de su sistema π .

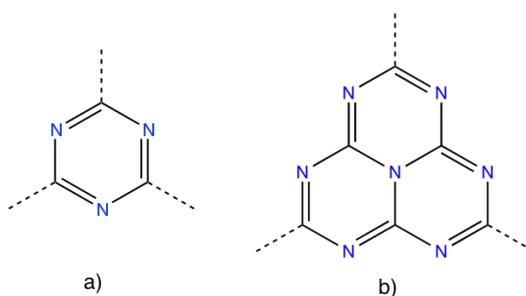


Figura 1.3 Estructuras base para la formación de compuestos basados en (a) *s*-triazina, (b) *s*-heptazina.

CAPÍTULO 1. LIGANDO *tdpah* Y SU COMPLEJO TRINUCLEAR DE Cu(II)

En general la mayoría de ligandos nitrogenados como los que se muestran en la Figura 1.2 se han desarrollado partiendo de moléculas pequeñas. En nuestro caso, hemos optado por un procedimiento diferente que consiste en sintetizar ligandos nitrogenados de tipo molecular a partir de una estructura periódica. Esto se consigue mediante un proceso de fragmentación para, posteriormente, realizar una funcionalización de la misma. Este procedimiento permite obtener fragmentos difíciles de sintetizar mediante la condensación de moléculas pequeñas. La s-heptazina es la unidad fundamental de una estructura polimérica conocida en inglés como “*melon*” (Figura 1.4). Si fragmentamos esta estructura en unidades pequeñas, obtendremos un fragmento conocido como *melem* que, a nivel molecular, se corresponde con una molécula de s-heptazina trisustituída.¹⁹ Se trata de un fragmento poco empleado como ligando y relativamente poco estudiado. De hecho, sólo existen 64 sistemas en la base de datos de Cambridge que contengan el fragmento s-heptazina y, entre estos, sólo 9 contienen metales donde un derivado de la s-heptazina actúa como ligando.

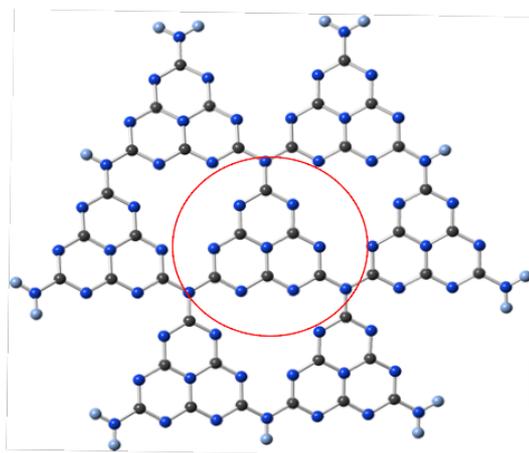


Figura 1.4 Estructura polimérica de nitruro de carbono (*melon*) que tiene como su unidad de repetición (*melem* indicado en círculo rojo que corresponde a una unidad heptazina).

1.2 Antecedentes de la *s*-heptazina y sistemas derivados

Los nitruros de carbono pueden existir en varias formas alotrópicas con diversas propiedades. La conocida como *melon* o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ se considera como la más estable en condiciones ambientales. Esta especie presenta una estructura bidimensional similar al grafeno. De hecho el término *melon* se utiliza para la especie polimérica que todavía está parcialmente hidrogenada, a partir de la cual se puede obtener la especie deshidrogenada $g\text{-C}_3\text{N}_4$, nitruro de carbono de tipo grafitico (Figura 1.4) mediante un tratamiento térmico adicional. En analogía con el grafito, la fase sólida del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ es un compuesto laminar con un empaquetamiento hexagonal *ABA* de átomos de carbono y nitrógeno. La primera síntesis de un nitruro de carbono polimérico de este tipo fue descrita por Berzelius y Liebig en 1834,⁷ mostrando que en la ignición de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ para producir H_2S , se obtienen dos productos más, HCN y un residuo sólido amarillo. Más adelante, Liebig obtuvo los mismos resultados, llamando al residuo sólido “*melon*” y definiendo también su composición química como $(\text{C}_2\text{N}_3\text{H})_n$. Estos y otros estudios realizados por Gmelin en 1830, llevaron al descubrimiento de varios compuestos basados en la *s*-triazina como lo son la melamina, el ácido cianúrico y el cloruro cianúrico, cuya diferencia radica en los sustituyentes en los tres átomos de carbono. Estos mismos estudios basados en la estructura base (Figura 1.3) también permitieron el descubrimiento de la *s*-heptazina y sus derivados, como el *melem*, el ácido ciamelúrico y el cloruro ciamelúrico (Figura 1.5 y Tabla 1.1).¹⁹

Tabla 1.1 Selección de derivados más comunes de *s*-triazina y *s*-heptazina, indicando el año de descubrimiento y su autor.¹⁹ Los derivados de *s*-heptazina tienen la etiqueta para identificarlos en la Figura 1.5.

R	<i>s</i> -triazina	Autor	<i>s</i> -heptazina	Autor
NH ₂	melamina	Liebig, 1834	<i>melem</i> (a)	Liebig, 1834
OH	ácido cianúrico	Liebig, 1834	ácido ciamelúrico (b)	Liebig, 1834
NCN-	Tricianomelamina	Bannow, 1871	melonatos (c)	Gmelin, 1835
Cl	cloruro cianúrico	Liebig, 1834	clorurociamelúrico (d)	Liebig, 1834
N ₃	triazina triazida	Finger, 1907	tri-azida- <i>s</i> -heptazina(e)	Pauling, 1937
H	triazina		tri- <i>s</i> -triazina (f)	Hosmane, 1982

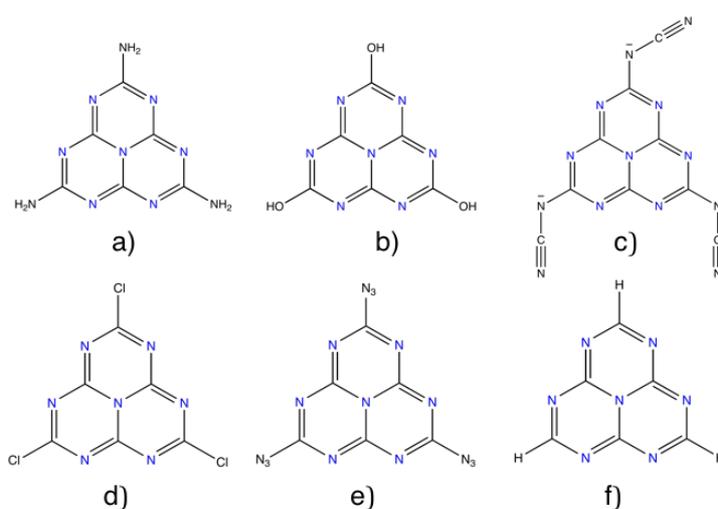


Figura 1.5 Derivados de la *s*-heptazina: (a) *melem*, (b) *ácido ciamelúrico*, (c) *melonato* (d) *cloruro ciamelúrico*, (e) *tri-azida-s-heptazina*, (f) *s-heptazina* (o *tris-s-triazina*).

1.2.1 Síntesis de los derivados de heptazina

El compuesto denominado *melon* fue preparado por primera vez por Liebig calentando KSCN con NH₄Cl para obtener, inicialmente, melamina. La pirólisis de la melamina produce la condensación de ésta para obtener el *melon*. Para la formación de este tipo de estructuras poliméricas de nitruro de carbono se han utilizado tradicionalmente diferentes precursores que, por condensación térmica, dan lugar al *melon*. En la Figura 1.6 se indican algunos de estos compuestos, además se pueden utilizar sales como el KSCN que mediante descomposición térmica generan el compuesto polimérico alrededor de los 400°C. El resultado de estas reacciones suele ser una mezcla de especies con diferente grado de polimerización y esto genera un problema al tener que realizarse una purificación para obtener un ligando con núcleo *s*-heptazina puro.

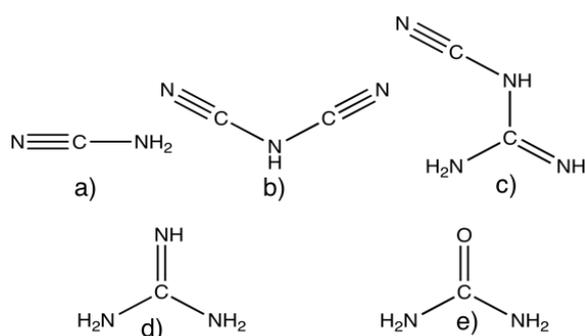


Figura 1.6 Estructuras de precursores para la formación de s-heptazina: (a) cianoamida, (b) dicianoamida, (c) cianoguanidina, (d) guanidina y (e) urea.

La estructura de tipo molecular s-heptazina está relacionada con este tipo de estructuras poliméricas de nitruro de carbono, como condensación de estos grupos unidos por átomos de nitrógeno. Estudios teóricos muestran una preferencia por la formación de estructuras basadas en s-heptazina por aproximadamente 30 kJ/mol sobre sistemas poliméricos basados en s-triazina.²⁰ Este hecho es importante ya que nos permite obtener unidades discretas a partir del polímero que finalmente permitirán obtener un compuesto molecular que tenga solo derivados de tipo heptazina. Un anillo aromático de 6 miembros como la s-triazina, con una alternancia en el orden de los átomos de C y N, es parte de numerosos compuestos. Algunos de ellos indicados anteriormente, melamina $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$, cloruro cianúrico $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ o ácido cianúrico $\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3$, son producidos industrialmente a gran escala. Un número importante de compuestos derivan de un anillo C_3N_3 ; sin embargo, los compuestos derivados de la s-heptazina, siguen siendo relativamente exóticos y sólo son cinco los derivados de s-heptazina que están disponibles comercialmente. La similitud molecular de estos dos compuestos, s-triazina y s-heptazina, incluye características tales como la simetría C_{3h} , la aromaticidad y también las propiedades dadoras de los átomos de nitrógeno del anillo (ver Figura 1.7). El interés general en varios campos de la química de la s-triazina, sigue creciendo debido a las propiedades y aplicaciones de dicha molécula.⁴ La diferencia principal entre la síntesis de la s-heptazina y la síntesis de la s-triazina radica en que la primera tiene como una opción habitual la ciclación de tres R-CN (o Cl-CN) para dar lugar al anillo C_3N_3 . El otro procedimiento habitual es la sustitución de átomos de halógenos cianúricos $\text{C}_3\text{N}_3\text{X}_3$, que es equivalente al método empleado con las heptazinas. Es de remarcar que existe una considerable diferencia de solubilidad entre los compuestos basados en s-triazina y los basados en s-heptazina, siendo estos últimos menos solubles que los primeros. Esto dificulta enormemente el trabajo de reactividad y caracterización a nivel molecular.

CAPÍTULO 1. LIGANDO *s*-triazina Y SU COMPLEJO TRINUCLEAR DE Cu(II)

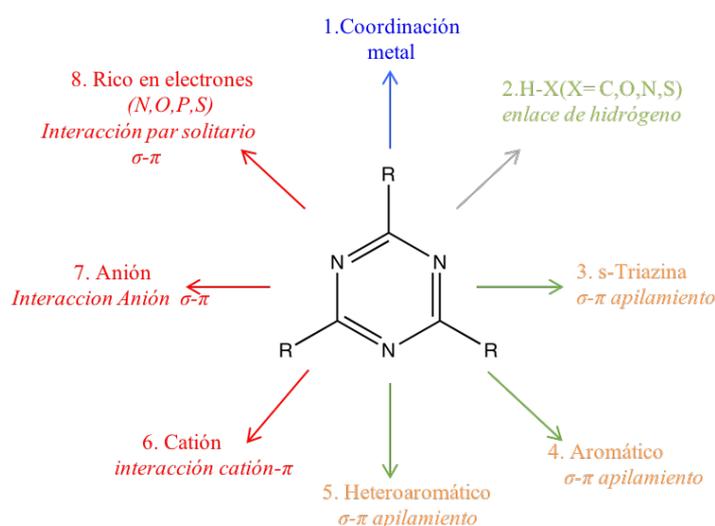


Figura 1.7 Reactividad de la *s*-triazina: reacciones que involucran los pares libres de los átomos de nitrógeno (1-2); los electrones π heteroaromáticos (3-6) y los electrones σ del esqueleto (3-5 y 7-8).⁴

Asimismo, en la bibliografía está bien descrito cómo controlar la sustitución de modo independiente de las tres posiciones del anillo de la *s*-triazina. Esto se realiza simplemente cambiando la temperatura de reacción (0°C, 25°C y 65°C, respectivamente) para ir incrementando la sustitución del anillo. Por el contrario, un procedimiento similar no está descrito para las *s*-heptazinas. La síntesis de *s*-heptazinas sustituidas usualmente requiere la generación del núcleo de *s*-heptazina en un compuesto polimérico para posteriormente fragmentarlo y realizar su funcionalización. En contraste con el benceno, la *s*-triazina y la *s*-heptazina son compuestos aromáticos con una densidad electrónica de tipo π baja, por lo cual la funcionalización se produce por sustitución nucleofílica. Además, la baja solubilidad de los derivados de la *s*-heptazina, dificulta la síntesis de nuevos compuestos.¹⁹ El pequeño número de ejemplos publicados y el amplio espectro de reacciones, probablemente equivalentes a las de *s*-triazina (Figura 1.7), hacen de la *s*-heptazina un sistema atractivo para generar nuevos compuestos. Complejos sintetizados usando ligandos derivados de la *s*-triazina como núcleo tienen un gran interés ya que pueden también formar redes porosas de coordinación. Estos compuestos poseen propiedades físicas únicas, asociadas a la gran flexibilidad en su estructura que le permiten ser usados entre otros en los campos de la separación de gases, catálisis, almacenamiento de gases, etc.²¹⁻²³ Sería de esperar que las *s*-heptazinas puedan tener una química similar pero, como se ha comentado anteriormente, sólo 9 compuestos que contienen *s*-heptazina han sido publicados hasta el momento. Cinco de

éstos contienen grupos carboxilato con Zn^{II} y Cu^{II} que forman estructuras porosas que se discutirán en la siguiente sección. Los otros cuatro compuestos son especies poliméricas con sales del ácido ciamelúrico con Zn^{II} o Cu^{II}, o melonato con Ag^I o Cu^{II} (Figura 1.5).

1.2.2 Estructuras y propiedades de los compuestos con heptazinas

Una búsqueda bibliográfica en la base de datos de Cambridge, nos indica que existen 5 compuestos que utilizan el anillo de s-heptazina para formar complejos metálicos tipo MOF (*Metal Organic Frameworks*).²⁴⁻²⁷ Cuatro de estos compuestos tienen el ligando tribenzoato de s-heptazina (HTB, Figura 1.8). El ligando HTB también se ha utilizado para la obtención del compuesto Zn₃(HTB)₂(H₂O)·3DMA·5H₂O (ver Figura 1.9). Este compuesto tridimensional ha sido obtenido mediante síntesis solvotermal, como los materiales tipo MOF desarrollados por Yaghi y colaboradores, incluyendo grupos que contienen carboxilatos en la funcionalización de la heptazina.²⁴ Estos grupos carboxilato son los responsables de la coordinación con los átomos metálicos en un gran número de los compuestos tipo MOF publicados.

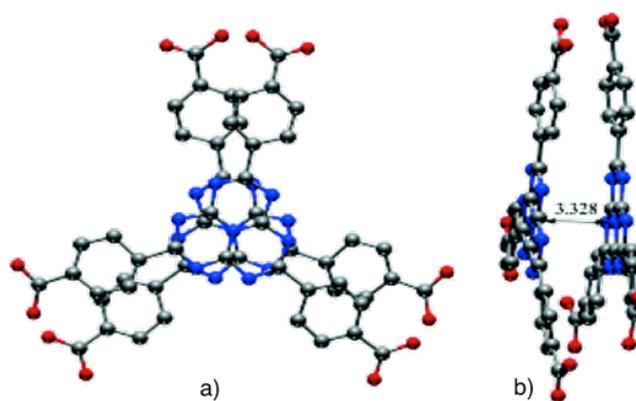


Figura 1.8 Dos ligandos tribenzoato de s-heptazina (HTB) apilados mediante interacción π - π tal y como se encuentran en su estructura cristalina. Se han representado los átomos de N, O y C en azul, rojo y gris, respectivamente.²⁴

CAPÍTULO 1. LIGANDO *tdpah* Y SU COMPLEJO TRINUCLEAR DE Cu(II)

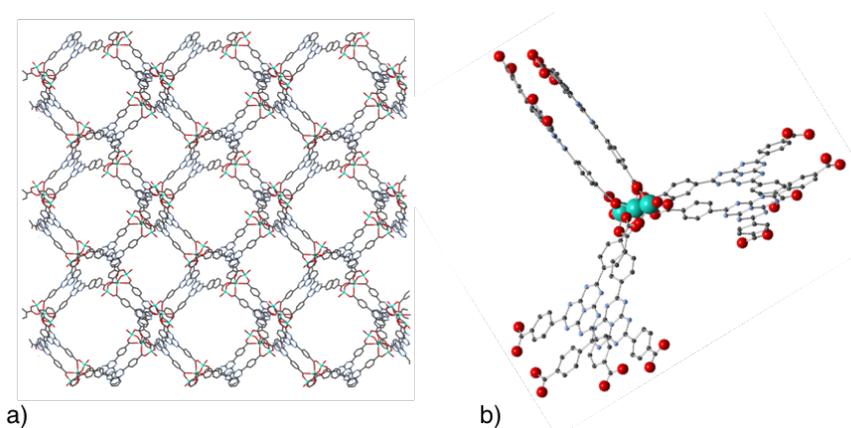


Figura 1.9 (a) Estructura de $\text{Zn}_3(\text{HTB})_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 3\text{DMA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (b) detalle de la coordinación de los ligandos con los tres átomos de zinc.

Otro compuesto basado en *s*-heptazinatribenzoato es un sistema tipo MOF formado por los mismos grupos carboxilatos que se coordinan con cationes Cu^{II} , formando el típico complejo binuclear con cuatro ligandos carboxilatos como puente. Este sistema, que se muestra en la Figura 1.10 junto con su análogo de *s*-triazina, genera grandes cavidades dentro de la estructura, lo que le confiere propiedades para ser utilizado como material en el ámbito de almacenamiento de gases.²⁷

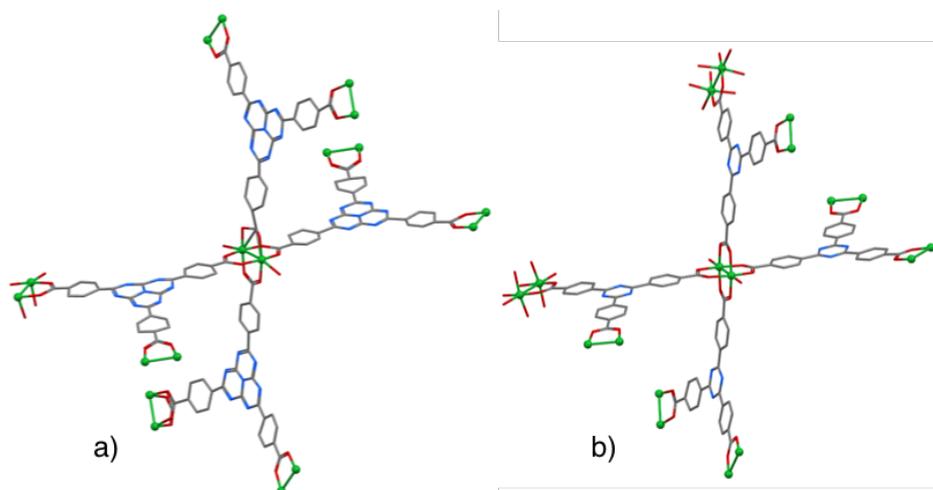


Figura 1.10 Entorno de coordinación del metal de dos compuestos tipo MOF con cationes Cu^{II} basado en ligandos a) *s*-heptazina y b) *s*-triazina.

CAPÍTULO 1. LIGANDO *tdpah* Y SU COMPLEJO TRINUCLEAR DE Cu(II)

Por otro lado, un ejemplo relevante de la aplicación de los polímeros nitrogenados relacionados con la s-heptazina fue descrito en 2009 por Wang y colaboradores.^{28,29} Estos investigadores encontraron que el compuesto polimérico *melon* (la especie deshidrogenada g-C₃N₄), formado por las unidades de s-heptazina, se comporta como un fotocatalizador para la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno. Cabe destacar que este compuesto provoca dicha reacción de descomposición sin la presencia de metales bajo irradiación con luz visible ($\lambda < 550$ nm).²⁸ Este trabajo ha supuesto el inicio de una línea de investigación con las aplicaciones del g-C₃N₄ como lo demuestra la evolución del número de publicaciones dedicados a este sistema (Figura 1.11).

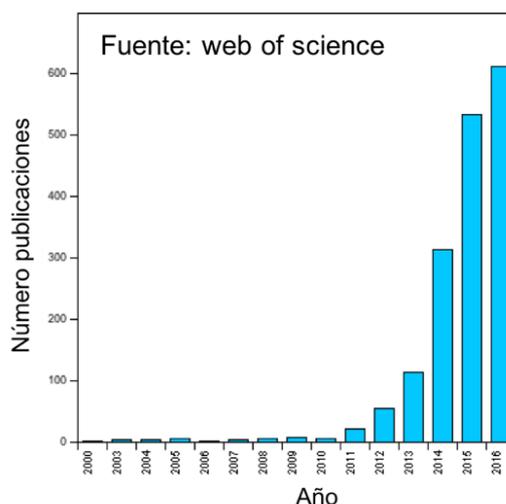


Figura 1.11. Evolución anual de las publicaciones sobre el compuesto g-C₃N₄.

Este compuesto libre de centros metálicos, se comporta como fotocatalizador teniendo una separación de bandas (gap) de 2.7 eV. De este modo los potenciales de reducción de hidrógeno H⁺/H₂ y oxidación del oxígeno O₂/H₂O se encuentran en el intervalo de energía determinado por la banda prohibida.^{28,29} La fotoexcitación produce la separación de carga en los orbitales, en la cual los electrones son excitados a la banda de conducción y los huecos se forman en la banda de valencia (ver figura 1.12). A nivel de estructura electrónica, las funciones de onda de la banda de valencia son una combinación de los niveles HOMO del *melon* con una contribución mayoritaria de los orbitales p_z del nitrógeno. De manera similar ocurre con los orbitales LUMO del *melon* donde en la banda de conducción predominan los orbitales p_z del carbono (ver Figura 1.12). Estos resultados sugieren que los átomos de nitrógeno son los sitios de oxidación del H₂O para producir O₂, y los átomos de carbono producen la reducción del H₂O para formar H₂.

La actividad catalítica del g-C₃N₄ es relativamente baja, principalmente por las siguientes razones: (a) la banda prohibida del compuesto sigue siendo muy grande para ser usado eficientemente bajo radiación solar, debido a que una gran parte de ésta tiene longitudes de ondas mayores que 550 nm.³⁰ (b) el nivel máximo de la banda de valencia se encuentra por debajo del potencial del oxígeno O₂/H₂O. Si bien la banda de valencia se encuentra por debajo del potencial de oxidación del oxígeno, no lo está en exceso, con lo que los electrones de la molécula no son fuertemente atraídos hacia los huecos generados en el *melon* (h⁺).

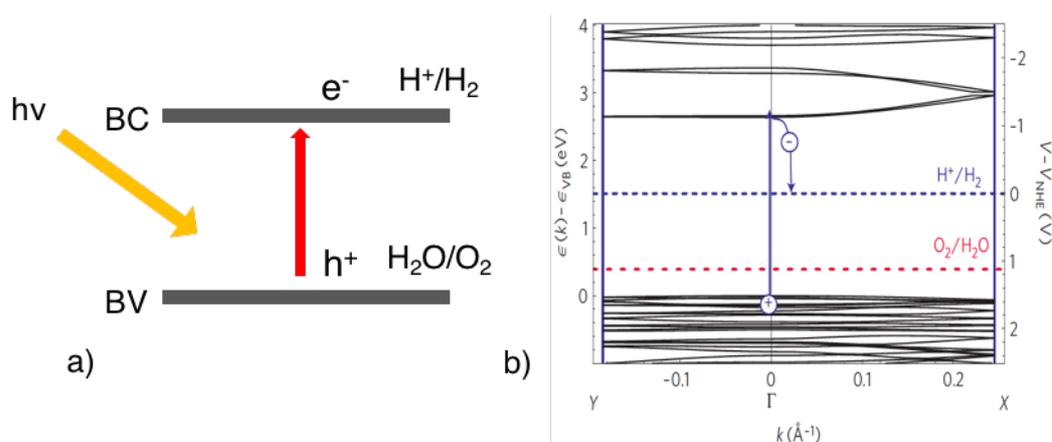


Figura 1.12 Diagrama básico de la disociación del agua bajo la acción de un fotocatalizador. (a) Mediante irradiación, los electrones de la banda de valencia (BV) son excitados a la banda de conducción (BC). Estos electrones son utilizados en la reducción de los protones del agua para dar hidrógeno y los huecos (h⁺) son utilizados en la oxidación del agua para formar oxígeno. (b) Estructura de bandas del *melon* calculado mediante cálculos DFT. La línea azul representa la posición del nivel de reducción del hidrógeno y la línea roja el potencia de oxidación del oxígeno H₂O/O₂.²⁹

Uno de los procesos que se están utilizando para mejorar estas desventajas es dopando el compuesto. Añadiendo B, P, Zn o S se generan cambios significativos tanto en las propiedades ópticas como en la actividad fotocatalítica del *melon*. Por ejemplo, al dopar con S se modifica la fotoreactividad del *melon*, de modo que la formación de H₂ aumenta 7-8 veces.³⁰⁻³³ Con referencia a sistemas sin metales es de destacar también que recientemente se ha usado el núcleo de heptazina para sintetizar materiales tipo COF (*Covalent Organic Frameworks*), los cuales han atraído una gran atención por la variedad de sus aplicaciones tales como el almacenamiento de gases y su separación, catálisis heterogénea, sensores luminiscentes. Estos materiales presentan además otras propiedades interesantes gracias a su baja densidad, a su gran área superficial y a su

CAPÍTULO 1. LIGANDO *tdpah* Y SU COMPLEJO TRINUCLEAR DE Cu(II)

gran estabilidad térmica y química.³⁴ Thomas y Kailasam prepararon redes microporosas basadas en heptazinas mediante el acoplamiento de arildiaminas con tricloro-heptazina que han sido usadas en la producción fotocatalítica de hidrógeno.³⁵ La presencia de nitrógenos aromáticos y terciarios en la red polimérica hace que exhiban una alta selectividad en el almacenamiento de CO₂ debido a la interacción efectiva de éste con el alto contenido de nitrógeno (Figura 1.13).

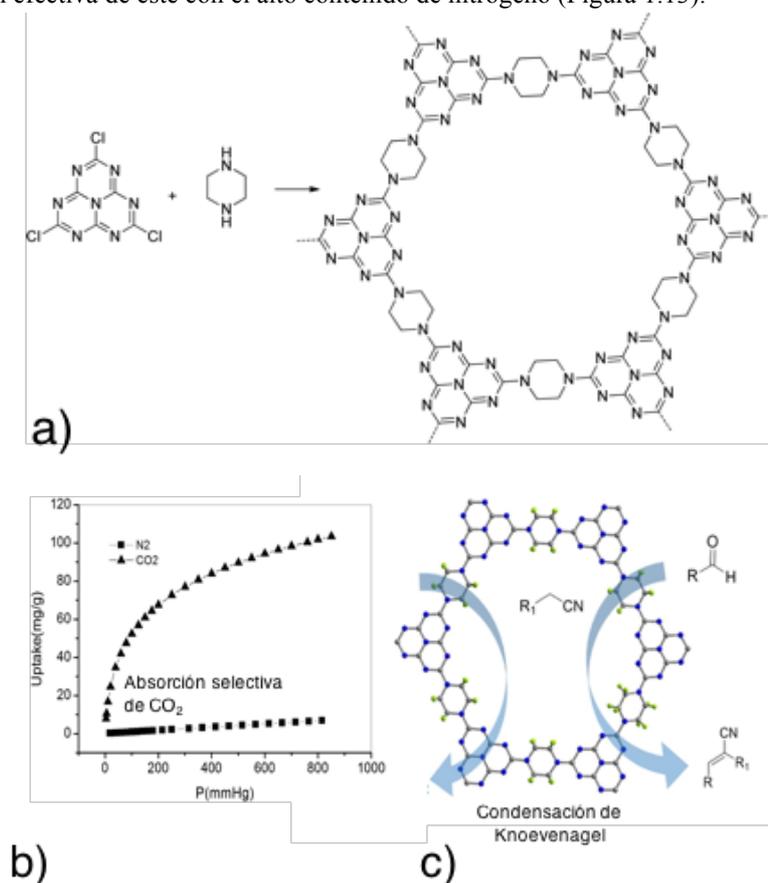


Figura 1.13 a) Ruta sintética mediante el acoplamiento de tricloroheptazina y piperazina. b) isoterma de adsorción de CO₂ y N₂ c) red con varios sitios catalíticos donde los átomos de nitrógeno elevan la basicidad de Lewis permitiendo la condensación de Knoevenagel.

1.3 Ligando *tris(2-dipiridilamina)-1,5,9-heptazina* y el complejo trinuclear de Cu^{II}

En este trabajo se pretende abrir una línea de investigación centrada en la síntesis y caracterización de nuevos ligandos nitrogenados basados en *s*-heptazina, y en su empleo para la formación de complejos con metales de transición. Ambos tipos de compuestos podrían ser candidatos a los procesos de fotocatalisis descritos previamente o mostrar propiedades fotoquímicas relevantes. Como punto de partida se ha seleccionado la síntesis de un ligando y sus complejos metálico con cationes Cu^{II} similares al descrito en la Figura 1.14. Este tipo de compuestos han sido previamente obtenidos con ligandos de tipo *s*-triazina.^{17,18,36}

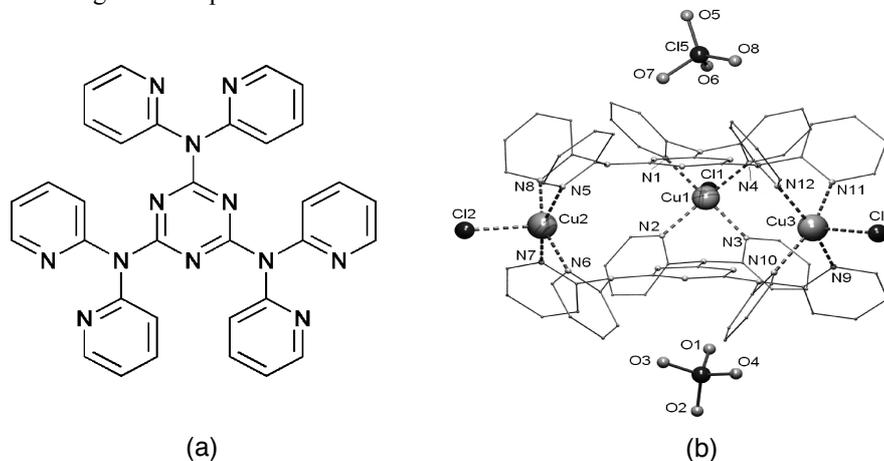


Figura 1.14 Reacción de autoensamblado de un derivado de la *s*-triazina (a) ligando 2,4,6-tris(2-dipiridil)-1,3,5-triazina (*tdpat*) con cationes Cu^{II} por dar lugar al complejo (b) [Cu₃Cl₃(*tdpat*)₂](ClO₄)₃.¹⁸

Según la literatura, el *melem* (*s*-heptazina) puede ser obtenido por el calentamiento a partir de varios precursores moleculares tales como la cianoamida (H₂N-CN), la dicianoamida de amonio NH₄[N(CN)₂], la dicianoamida (NH₂)₂C=N-CN o la melamina (C₃H₆N₆). En este trabajo, se ha decidido utilizar urea CO(NH₂)₂. Previamente se ha hecho algún ensayo en nuestro grupo utilizando KSCN pero los derivados de azufre son difíciles de tratar y eliminar. Esto, junto con la alta disponibilidad y el reducido precio de un compuesto como la urea, nos llevó a cambiar de precursor. En las reacciones involucradas se produce la formación de melamina pero a altas temperaturas (T < 500°C) la formación de *s*-heptazina es más favorable. El mecanismo de

formación de *melon* ha sido propuesto previamente y consta de diferentes etapas según se aumenta la temperatura de reacción como se muestra en la Figura 1.15.¹⁷

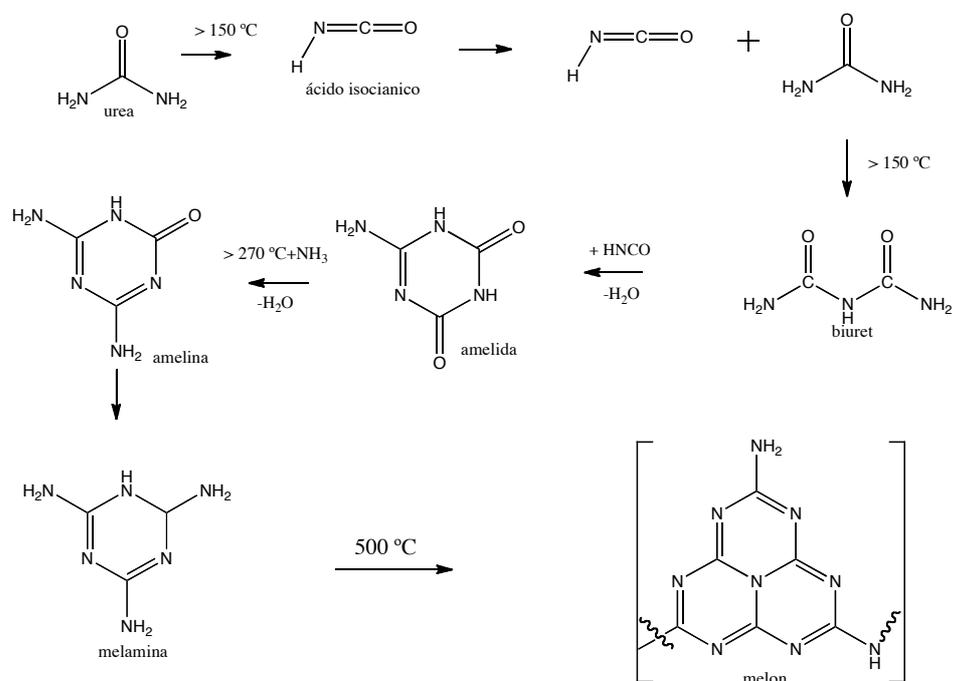


Figura 1.15. Esquema de las reacciones, productos intermedios y final de la pirólisis e hidrólisis de la urea.

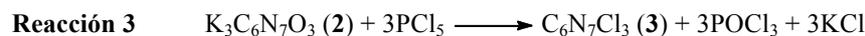
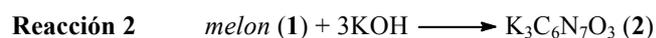
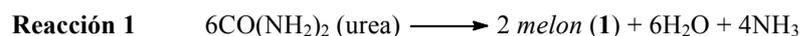
1.3.1 Síntesis del ligando tris(2-dipiridilamina)-1,5,9-heptazina

La síntesis del ligando tris(2-dipiridilamina)-1,5,9-heptazina y, principalmente, la optimización del proceso de obtención será el primer objetivo de esta tesis. La baja solubilidad de los derivados con heptazina es el mayor problema en este caso, por lo tanto, su purificación y consiguiente formación de complejos de coordinación es un trabajo complicado. La síntesis se llevó a cabo mediante diferentes técnicas: reacciones a alta temperatura, reflujo, microondas y reacciones en estado sólido para obtener el compuesto *melon* (**1**) y su purificación a través de la formación del compuesto iónico de mayor solubilidad $\text{K}_3\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3$ (**2**, *hep-OK*) mediante la reacción con KOH . El punto clave de esta síntesis es la optimización de la reacción de síntesis del compuesto 1,3,5-

CAPÍTULO 1. LIGANDO *tdpah* Y SU COMPLEJO TRINUCLEAR DE Cu(II)

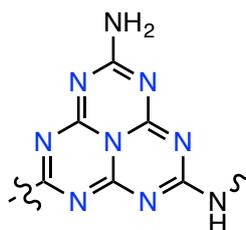
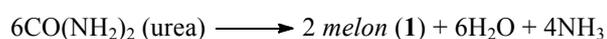
tricloroheptazina (**3**, *hep-Cl*), a partir de la cual se pueden generar los distintos ligandos derivados mediante sustitución nucleofílica.

A continuación, se indican las reacciones necesarias para la síntesis del intermedio 1,3,5-tricloroheptazina, el cual será nuestro reactivo principal para generar posteriormente el ligando tris(2-dipiridilamina)-1,5,9-heptazina (**4**):



Reacción 1

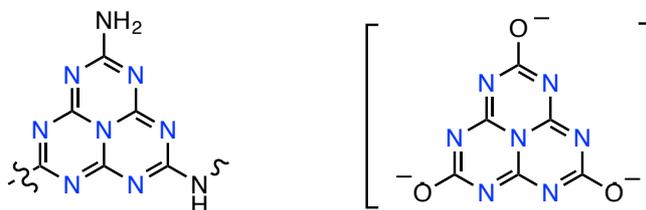
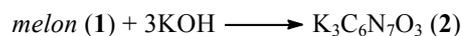
En esta reacción se utilizó un horno eléctrico Nortebertherm P 330, con un rango de temperatura de 30-1100°C. Para la síntesis se utilizaron 70 g de urea, los cuales se colocan en un crisol de porcelana. Se utiliza la rampa de temperatura en la cual inicialmente se mantiene a una temperatura de 120°C durante 24 horas para eliminar el agua de la urea. Tras esto se tapa el crisol y se aumenta la temperatura a un intervalo de 2°C/min hasta llegar a los 550°C. Posteriormente se mantiene a esta temperatura durante 5 horas. El producto obtenido se deja enfriar a temperatura ambiente. El producto resultante *melon*, es un polvo de color amarillo pálido.³⁷



CAPÍTULO 1. LIGANDO *tdpah* Y SU COMPLEJO TRINUCLEAR DE Cu(II)

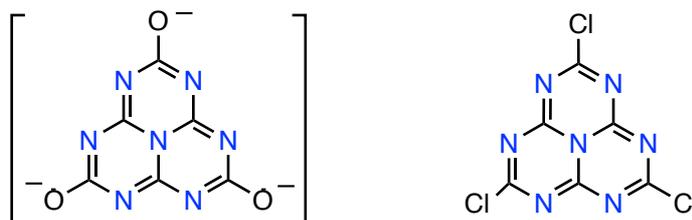
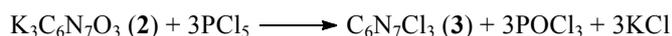
Reacción 2

El ciamelurato de potasio (**2**, *hep-OK*) fue sintetizado mediante reflujo de una suspensión de 6 g de *melon* en 200 ml de 2.5M de KOH. El reflujo se mantiene durante 45 minutos a una temperatura de 120°C y agitación constante dando lugar a un producto soluble. La solución se filtra en caliente para eliminar impurezas no solubles. El filtrado se deja enfriar y el producto deseado se precipita con 100 ml de etanol. El precipitado se filtra y lava con etanol. Posteriormente se realiza un secado a 100°C.³⁸ Cabe destacar que en esta reacción, el compuesto polimérico *melon*, se descompone para dar una especie de tipo molecular. El rendimiento de esta reacción es del 77%.



Reacción 3

La tricloroheptazina $\text{C}_6\text{N}_7\text{Cl}_3$ (**3**, *hep-Cl*) es un reactivo intermedio de gran utilidad, porque a partir de él se pueden llevar a cabo bastantes reacciones, debido a la labilidad del sustituyente cloro. La reacción de ciameluratos de metales alcalinos con PCl_5 en recipientes cerrados se ha descrito previamente.³⁸

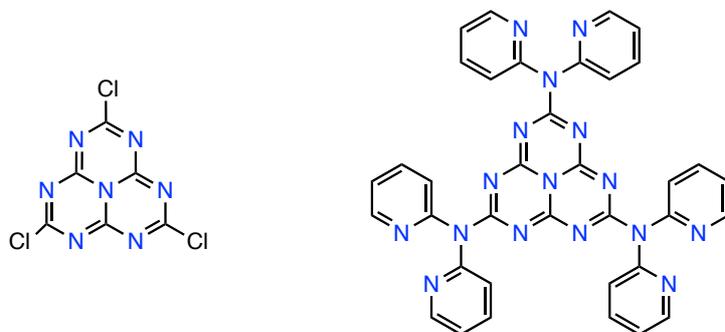
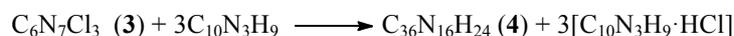


CAPÍTULO 1. LIGANDO *tdpah* Y SU COMPLEJO TRINUCLEAR DE Cu(II)

Para llevar a cabo esta síntesis, se ha seguido el procedimiento descrito por E. Kroke.³⁸ En primer lugar, se realiza una mezcla íntima de los dos reactivos, $K_3C_6N_7O_3$ y PCl_5 , triturándolos en un mortero e introduciéndolos en un matraz de Schlenk. Se purga el aire y se mantiene el Schlenk con atmósfera de nitrógeno. A continuación, se calienta a 140°C durante 10 horas. Esta reacción presenta ciertos inconvenientes, como posibles sobrepresiones y formación de subproductos que condensan en las paredes del Schlenk. Estos subproductos, al volver a entrar en contacto con la mezcla, reaccionan disminuyendo así el rendimiento. Estos problemas se solventan abriendo periódicamente el matraz durante las primeras horas de reacción. El resultado es un sólido de color amarillo que se purifica mediante extracción Soxhlet con tolueno como disolvente. El rendimiento de esta reacción es del 70%. En esta reacción cabe destacar que anteriormente la purificación se realizaba mediante sublimación. El producto que se obtenía inicialmente mediante síntesis en estado sólido se colocaba dentro de un sublimador y se calentaba a 300°C . Con esta técnica existía un problema grave que era el rendimiento muy bajo, cercano al 13%. Este hecho impedía generar cantidades razonables del producto para la síntesis del ligando final.

Reacción 4

La reacción de sustitución nucleofílica que da lugar al ligando tris(2-dipiridilamina)-1,5,9-heptazina (*tdpah*) se lleva a cabo en un microondas Anton Paar monowave 300. Se mezclan en relación 6:1 moles de dipiridilamina ($C_{10}N_3H_9$), con tricloroheptazina usando tolueno como disolvente. Se lleva a una temperatura de 220°C , con agitación a 600 rpm durante 4 minutos, y posteriormente se enfría a temperatura ambiente.



CAPÍTULO 1. LIGANDO *tdpah* Y SU COMPLEJO TRINUCLEAR DE Cu(II)

El producto tris(2-dipiridilamina)-1,5,9-heptazina (*tdpah*) es un sólido blanco insoluble que se lava varias veces con acetona para eliminar impurezas. El rendimiento obtenido mediante este procedimiento es de aproximadamente un 45%. Previamente, la síntesis se realizaba bajo a reflujo con tolueno durante 5 días bajo atmósfera de argón y el producto se purificaba mediante una columna cromatográfica en gel de sílice usando una mezcla de EtOH/CH₂Cl₂ como disolvente. Este proceso conducía a rendimientos mucho más bajos (13%) que el desarrollado con microondas.

1.3.2 Caracterización del ligando tris(2-dipiridilamina)-1,5,9-heptazina

Espectroscopía infrarroja

Los espectros infrarrojos de los compuestos previos **1-3** y ligando *tdpah* **4** están caracterizados por una serie de bandas en la región de 1200-1700 cm⁻¹ que corresponden a las vibraciones típicas para moléculas que contienen una estructura aromática de tipo heptazina con un anillo central C₆N₇. Las absorciones son consistentes con especies conjugadas C=N (1600-1700 cm⁻¹), torsiones fuera del plano δ (820-700 cm⁻¹) y enlaces aromáticos C-N (1270-1340 cm⁻¹).

Tabla 1.2 Números de onda (en cm⁻¹) en el infrarrojo de los compuestos **1-4**.

compuesto	frecuencias
1 melon	3253, 1635, 1575, 1458, 1407, 1316, 1237, 1207, 814
2 hep-OK	3420, 1616, 1521, 1413, 1157, 816, 667
3 hep-Cl	3421, 1610, 1505, 1307, 1204, 1089, 942, 824, 649
4 <i>tdpah</i>	3431, 1635, 1590, 1445, 1407, 1322, 1265, 1152, 997, 812, 778, 745, 722, 586

Resonancia Magnética Nuclear

En el espectro de ¹H-RMN (Figura 1.16) se observan cuatro multipletes en la zona aromática, entre 7.0 y 8.4 ppm, cada uno de los cuales integra uno. Se han nombrado como A, B, C y D de más a menos desapantallado, respectivamente. Al observar las cuatro señales se aprecia claramente un efecto tejado en las señales B y C (también en D pero en menor medida). Además, si dividimos

CAPÍTULO 1. LIGANDO *tdpah* Y SU COMPLEJO TRINUCLEAR DE Cu(II)

la diferencia de desplazamientos químicos (en Hz) entre las señales B y C y su constante de acoplamiento J obtenemos un valor de 10, lo que nos indica que tenemos un espectro de segundo orden. Para simplificar el análisis se ha realizado la aproximación de considerarlo de primer orden. Además, debido a la resolución del equipo se llegan a observar las constantes de acoplamiento entre algunos de los distintos protones a cuatro enlaces. A continuación, se describen las cuatro señales, las constantes de acoplamientos de cada una de ellas se recogen en la Tabla 1.3. Tanto los desplazamientos químicos como las constantes de acoplamiento han permitido la asignación de las señales realizada en la Figura 1.16.

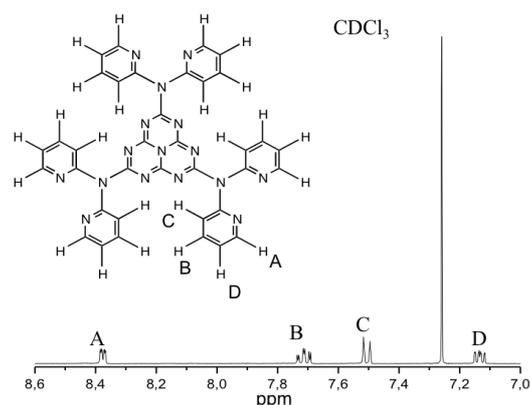


Figura 1.16 Espectro de ^1H -RMN del ligando *tdpah*. A, B, C y D son las señales del espectro y su identificación con los protones del ligando.

La señal A es un doblete (o doblete de dobletes si tenemos en cuenta la constante de acoplamiento a cuatro enlaces) a 8.37 ppm. Este protón es el que aparece más desapantallado por su proximidad con el átomo de nitrógeno de la piridina. Además, tiene un acoplamiento a tres enlaces con el protón correspondiente a la señal D ($^3J = 4.7$ Hz) y otro a cuatro enlaces con el protón correspondiente a la señal B ($^4J = 2.0$ Hz). La señal C es un doblete a 7.50 ppm, cuya anchura no permite ver las constantes de acoplamiento a cuatro enlaces. Se acopla con el protón correspondiente a la señal B ($^3J = 8.2$ Hz). La señal D es un doblete de dobletes (o doblete de doblete de dobletes si tenemos en cuenta las constantes de acoplamiento a 4 enlaces) a 7.13 ppm. Este protón se acopla a tres enlaces con el A ($^3J = 4.7$ Hz) y el B ($^3J = 7.4$ Hz) y a cuatro con el C ($^4J = 1.0$ Hz). Por último, la señal B es un multiplete bastante complejo a 7.71 ppm que podría considerarse como un pseudotriplete (o pseudotriplete de dobletes si tenemos en cuenta la constante de acoplamiento a cuatro enlaces) con un acoplamiento promedio a tres enlaces con C y D de 7.8 Hz y un acoplamiento con A ($^4J = 2.0$ Hz).

CAPÍTULO 1. LIGANDO *tdpah* Y SU COMPLEJO TRINUCLEAR DE Cu(II)

Tabla 1.3 Señales de RMN y constantes de acoplamiento obtenidas para el ligando *tdpah* 4.

señal (multiplicidad)	$^3J(\text{Hz})$	$^3J(\text{Hz})$	$^4J(\text{Hz})$
A (dd)	4.7	-	2.0
B (ptd)	7.8	7.8	2.0
C (d)	8.2	-	-
D (dd)	7.4	4.7	1.0

Espectrometría de Masas

La espectrometría de masas muestra claramente el pico de mayor intensidad a 681.2 m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ que corresponde al peso molecular del ligando protonado. Existe un desplazamiento isotópico que va desde 681.2 a 683.2 m/z. Por otra parte, se observa un pico a 1359 m/z que corresponde a la formación de un dímero protonado $[\text{M}-\text{M}-\text{H}]^+$ a partir del dímero neutro $[\text{M}-\text{M}]$ donde se han perdido dos átomos de hidrógeno. En el mismo proceso, el dímero neutro $[\text{M}-\text{M}]$ sufre una ruptura heterolítica, formando el ion $[\text{M}\cdot]^+$ con 679 m/z que corresponde a la mitad del peso molecular de un dímero $[\text{M}-\text{M}]$.

Análisis Elemental

El análisis elemental de este tipo de compuestos es difícil ya que al tratarse de un compuesto con un sistema aromático grande, no se quema bien toda la muestra. Porcentajes experimentales (esperado): C 57.75 (63.45); H 3.70 (3.52); N 29.74 (32.87). El aditivo usado para realizar el análisis es una mezcla de $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Sn}$.

1.4 Síntesis y Caracterización del complejo

$\text{Cu}_3(\text{tdpah})_2\text{Cl}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$

El compuesto tris(2-dipiridilamina)-1,5,9-heptazina (**4**, *tdpah*) (20 mg), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8 mg) y $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4 mg) se disuelven en una proporción 2:1.5:1.5 en una mezcla de metanol-diclorometano 1:1 (30 ml). Se pasa de una disolución transparente que contiene el ligando y otra azul claro con la mezcla de las sales de cobre a un azul más intenso al mezclarlas. La técnica utilizada para la cristalización ha sido tras 4 semanas evaporación lenta y se han obtenido agujas finas azules que se han utilizado resolver la estructura mediante difracción de rayos X de monocristal. La reacción tiene un rendimiento que fluctúa entre 54 y 68%.

Difracción de rayos-X

La estructura del complejo $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tdpah})_2](\text{ClO}_4)_3$ **5** (Figura 1.17 y Tabla 1.3) es una estructura ensamblada mediante dos ligandos *tdpah* que se encuentran apilados con una distancia de 3.416 Å entre ellos. Los iones Cu^{II} tienen una geometría de pirámide de base cuadrada (4+1 debido al efecto Jahn-Teller) donde las cuatro posiciones ecuatoriales son ocupadas por los átomos de nitrógeno de la dipiridilamina y la posición axial está ocupada por los iones Cl^- .

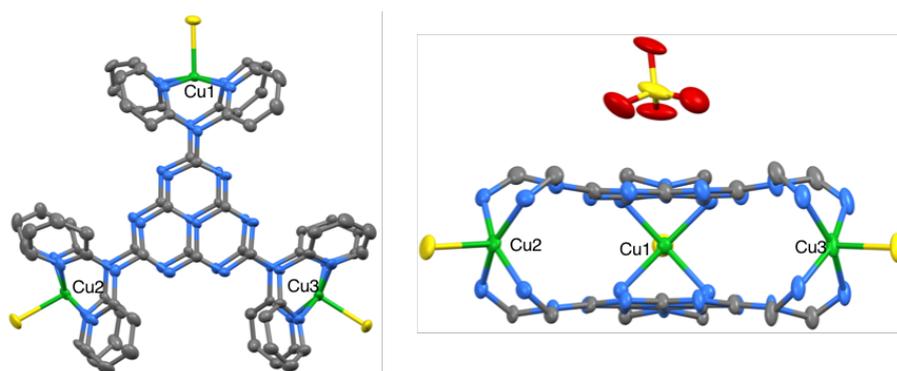


Figura 1.17 Diferentes perspectivas del complejo $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tdpah})_2](\text{ClO}_4)_3$ (**5**).

Tabla 1.4 Distancias (en Å) y ángulos (en °) de los complejos $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tdpah})_2](\text{ClO}_4)_3$ (**5**) y su análogo con s-triazina $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tdpat})_2](\text{ClO}_4)_3$ (**6**).

Compuesto	d(Cu-Cl)	d(Cu-N)	d(Cu-Cu)	d($\pi \cdots \pi$)	ang(N-Cu-N)
5	2.375 - 2.388	1.996-2.057	10.548-10.623	3.416	84.0-86.9
6	2.413 - 2.387	2.021-2.52	8.079-8.262	3.965	84.4-86.9

tdpah = tris(2-dipiridilamina)-1,3,5-heptazina

tdpat = tris(2-dipiridilamina)-1,3,5-triazina

En el compuesto **5** las distancias de los enlaces ecuatoriales Cu-N varían entre 1.996 y 2.069 Å mientras que las distancias Cu-Cl están en un estrecho intervalo que va de 2.375 a 2.388 Å. Las distancias intermetálicas entre los cationes Cu^{II} son muy similares 10.548, 10.623 y 10.680 Å, pero no son equivalentes. La distancia entre los dos núcleos de heptazina ligeramente es más corta que en el análogo con triazina indicando, probablemente, que la presencia de un sistema π mayor fortalece las interacciones de tipo $\pi \cdots \pi$ resultando en una distancia más corta (Tabla 1.4).

CAPÍTULO 1. LIGANDO *tdpah* Y SU COMPLEJO TRINUCLEAR DE Cu(II)

Asimismo, es de remarcar la interacción $\pi \cdots$ anión presente con un grupo perclorato (Figura 1.18 y Tabla 1.5) a una distancia de 3.327 Å a uno de los nitrógenos de la heptazina, mientras que la equivalente en el compuesto **6** es de 3.695 Å. Esto es probablemente debido también a una mejor interacción con el sistema π más extendido de la heptazina.

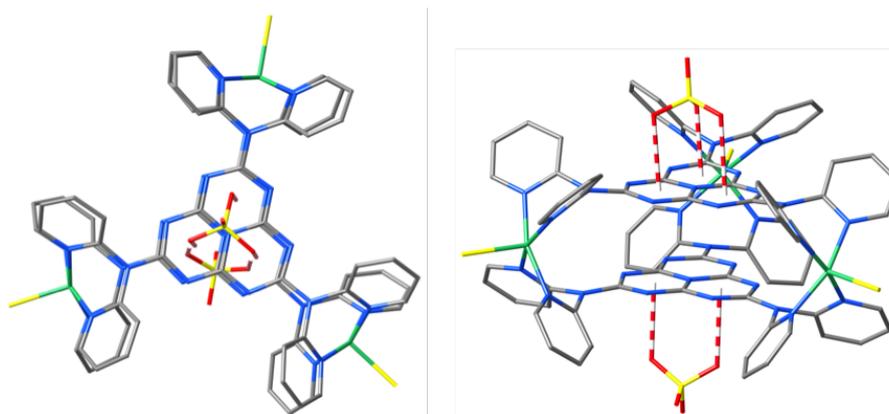


Figura 1.18 Diferentes perspectivas entre los contactos intermoleculares de los iones $[\text{ClO}_4]^-$ y el núcleo heptazina en el compuesto **5**. En la figura de la derecha se aprecian dos tipos de contacto diferentes para los dos iones ClO_4^- , uno con tres contactos con el núcleo de heptazina (encima) y otro que posee sólo dos (debajo).

Tabla 1.5 Contactos intermoleculares (en Å) entre los iones perclorato y el núcleo heptazina en el compuesto **5**. La etiqueta $[\text{ClO}_4]_1$ corresponde al anión perclorato que tiene tres contactos (ver Figura 1.18) mientras que $[\text{ClO}_4]_2$ sólo tiene dos contactos cercanos.

	$d(\text{O} \cdots \text{centroide } \text{C}_3\text{N}_3)$	$d(\text{O} \cdots \text{C})$	$d(\text{O} \cdots \text{N})$
$[\text{ClO}_4]_1$	2.687	2.840, 2.959, 3.135	3.114, 2.947, 3.026
$[\text{ClO}_4]_1$	2.817	3.167, 2.916, 3.219	3.227, 3.124, 3.091
$[\text{ClO}_4]_1$	2.949	3.269, 3.176, 3.234	3.365, 3.250, 3.171
$[\text{ClO}_4]_2$	2.858	3.269, 3.162, 3.001	3.193, 3.218, 3.117
$[\text{ClO}_4]_2$	2.829	3.206, 3.123, 3.030	3.148, 3.185, 3.116
	$d(\text{Cl} \cdots \text{centroide } \text{C}_3\text{N}_3)$	$d(\text{Cl} \cdots \text{C})$	$d(\text{Cl} \cdots \text{N})$
$[\text{ClO}_4]_1$	3.313	3.506, 3.604, 3.998	3.313, 3.929, 3.994
$[\text{ClO}_4]_2$	3.784	3.641, 4.187, 4.232	3.917, 4.440, 3.784

Medidas Magnéticas

La dependencia de la susceptibilidad magnética χ_M frente a la temperatura (representada como $\chi_M \cdot T$) del complejo $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tdpah})_2](\text{ClO}_4)_3$ se muestra en la Figura 1.19. Las medidas magnéticas se realizaron en la unidad de Medidas Magnéticas de la Universitat de Barcelona. Se ha utilizado el Magnetómetro SQUID modelo MPMP (Magnetic Properties Measurement System) de Quantum Design. En la gráfica se puede observar que durante todo el rango de temperatura, la susceptibilidad molar se mantiene casi constante próxima a un valor de $1.3 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$. Usando la fórmula de van Vleck para compuestos mononucleares, la susceptibilidad que debería presentar un compuesto que presente un electrón desapareado y un valor de $g = 2.024$ es $0.375 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$. Si consideramos que los centros paramagnéticos de Cu^{II} no tienen interacción entre ellos, podemos calcular la contribución magnética tres Cu^{II} cationes obtenemos un resultado de $1.125 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$. Esto nos indica que el valor de g del complejo debería ser de 2.33, que es un valor razonable para cationes Cu^{II} .²⁶ En la Figura 1.19b se muestra la dependencia del inverso de χ_M con T ; usando la ecuación de Curie-Weiss se obtiene un valor de la constante de Weiss $\theta = -0.47 \text{ K}$ indicativa de que las interacciones intermoleculares en este sistema son débilmente antiferromagnéticas.

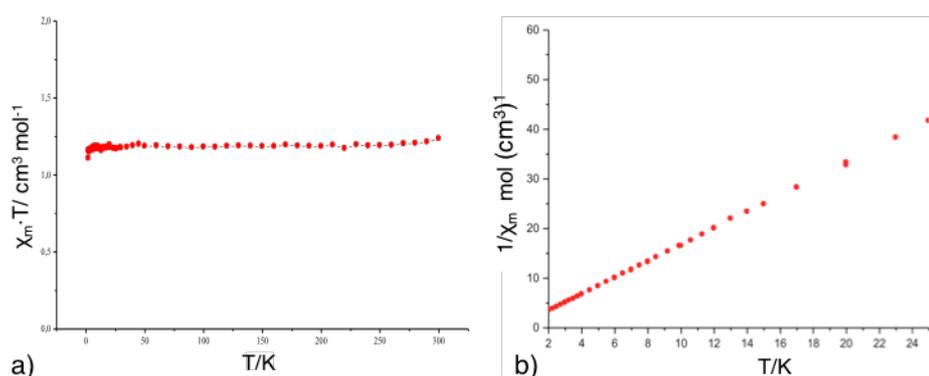


Figura 1.19 Gráfica (a) dependencia de $\chi_M T$ con la temperatura y (b) representación de $1/\chi_M$ frente a T para el complejo $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tdpah})_2](\text{ClO}_4)_3$.

Para verificar este comportamiento se han realizado cálculos con el programa Gaussian09³⁹ empleando el funcional B3LYP⁴⁰ y la base *all-electron* de tipo triple- ζ propuesta por Schäfer y colaboradores.⁴¹ Se ha calculado el estado $S = 3/2$ (solución ferromagnética con los tres espines alineados paralelamente) y dos configuraciones de espín $S = 1/2$ (debido a la inversión del espín de uno de los átomos de Cu^{II} que son no equivalentes cristalográficamente).^{42,43} Estos tres

CAPÍTULO 1. LIGANDO *tdpah* Y SU COMPLEJO TRINUCLEAR DE Cu(II)

cálculos proporcionan exactamente la misma energía confirmando que no existe acoplamiento de intercambio entre los centros magnéticos en este compuesto. Este hecho puede visualizarse mediante la representación de la densidad de espín del complejo (Figura 1.20), en la cual la densidad de cada catión Cu^{II} queda restringida al ligando dipiridilamina. Debido a la presencia de un electrón desapareado en un orbital M-L antienlazante, con mezcla importante de orbitales del metal con los del ligando, se produce una deslocalización de la densidad de espín mayoritariamente sobre los átomos de nitrógeno de la piridina coordinados al metal.⁴⁴ Se observa una polarización del espín en los anillos piridina debido al signo alternado de las densidades de espín. No se observa presencia de densidad de espín sobre el anillo central de tipo heptazina (ver Figura 1.20) lo cual corrobora la ausencia de interacciones de intercambio entre los centros de Cu^{II} .

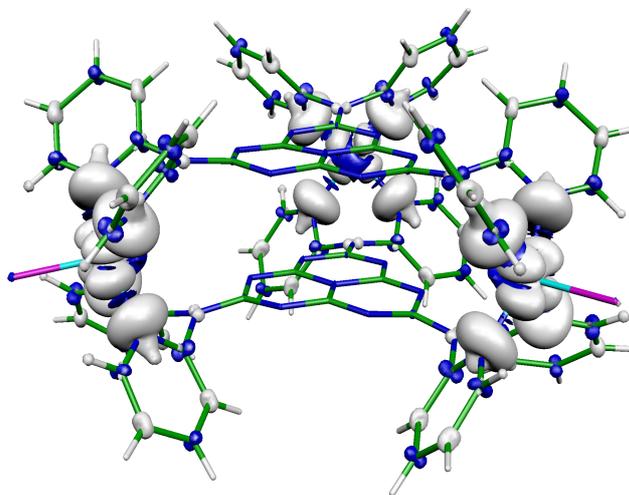


Figura 1.20 Densidad de espín calculada con el funcional B3LYP para el complejo $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tdpah})_2](\text{ClO}_4)_3$ (**5**). Isosuperficies de 0.001 u.a. con los colores blancos y azules indicando valores positivos y negativos, respectivamente.

1.5 Propiedades fotoquímicas del ligando *tdpah* y del complejo trinuclear $Cu_3(tdpat)_2Cl_3](ClO_4)_3 \cdot 3CH_2Cl_2$

Las propiedades fotoquímicas de estos compuestos se han estudiado mediante medidas de fluorescencia del ligando *tdpah* (y del análogo con s-triazina *tdpat*), y del complejo $Cu_3(tdpat)_2Cl_3](ClO_4)_3 \cdot 3CH_2Cl_2$. Los espectros de absorción (en unidades atómicas) y emisión (en cuentas por segundo/microamperio) se muestran en las Figuras 1.21-1.23.

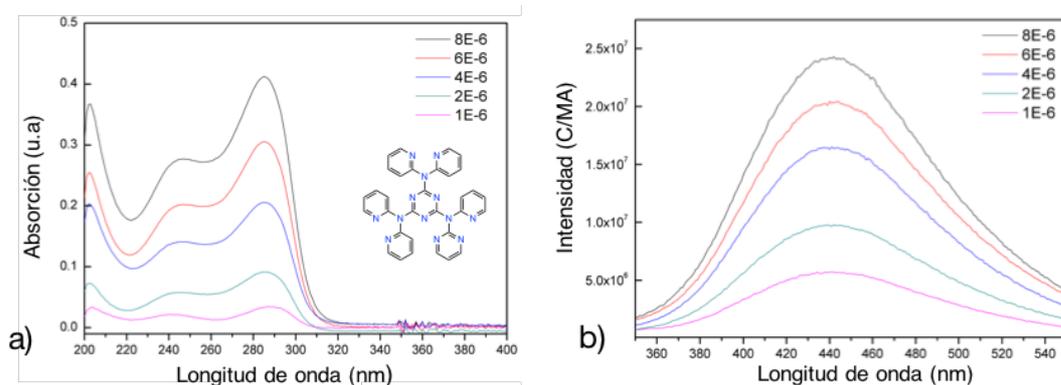


Figura 1.21 Espectro de a) absorción y b) emisión del ligando *tdpat*.

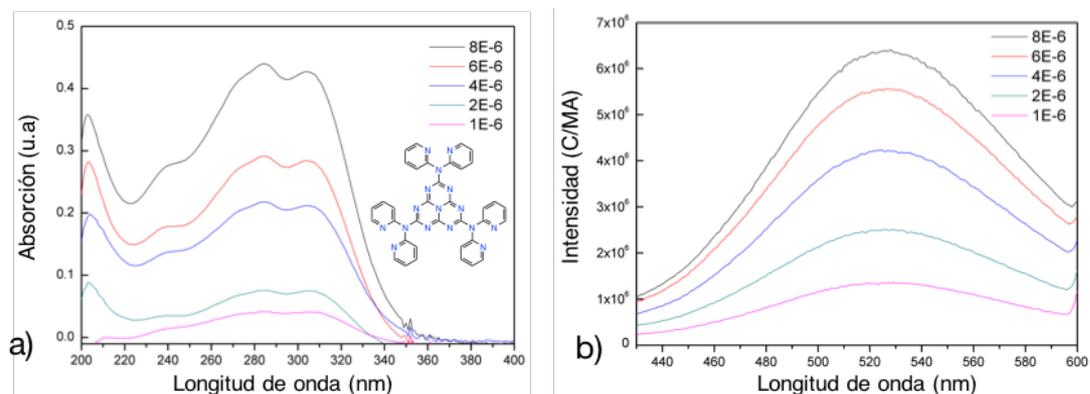


Figura 1.22 Espectro de a) absorción y b) emisión del ligando *tdpah* 4.

CAPÍTULO 1. LIGANDO *tdpah* Y SU COMPLEJO TRINUCLEAR DE Cu(II)

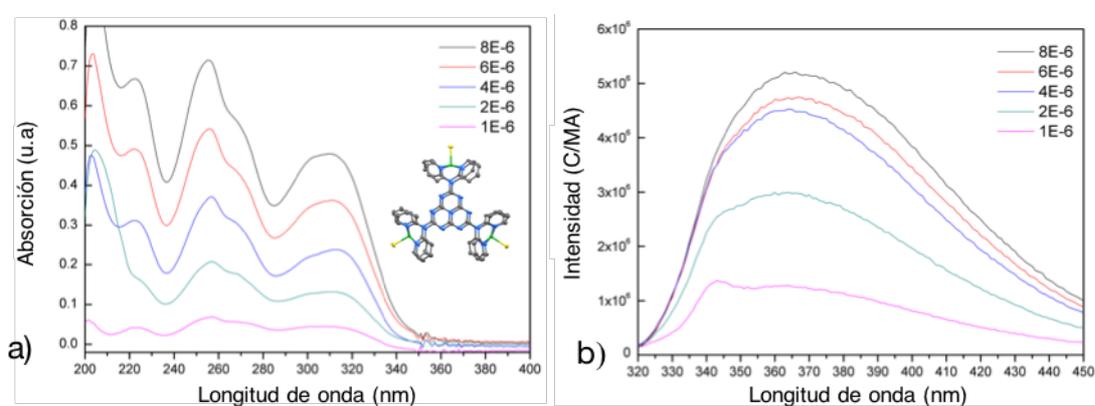


Figura 1.23 Espectro de a) absorción y b) emisión de $[\text{Cu}_3(\text{tpah})_2\text{Cl}_3](\text{ClO}_4)_3$ (**5**).

Tabla 1.6 Longitud de onda de los máximos de absorción y emisión en de los diferentes compuestos.

Compuesto	Absorción (nm)	Emisión (nm)
<i>tdpat</i>	285	443
<i>tdpah</i> 4	305	523
$[\text{Cu}_3(\text{tpah})_2\text{Cl}_3](\text{ClO}_4)_3$ 5	309	365

De las propiedades fotoquímicas del ligando *tdpah*, en comparación con el ligando análogo basado en triazina y el complejo $[\text{Cu}_3(\text{tpah})_2\text{Cl}_3](\text{ClO}_4)_3$, se pueden destacar los siguientes puntos: (i) el ligando *tdpah* tiene una absorbancia ligeramente mayor que el ligando análogo con triazina (*tdpat*) con coeficientes de extinción de $5.2 \cdot 10^4$ y $5.1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ respectivamente ($6.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para el complejo) mientras que la emisión es significativamente más alta en el ligando basado en triazina. Por lo tanto, los procesos de desexcitación a través de mecanismos no radiativos son más efectivos en el ligando basado en heptazina. Este hecho puede tener aplicaciones relevantes en el desarrollo de sistemas de protección solar ya que muchos de estos productos comerciales se basan en derivados de la triazina.⁴⁵ (ii) El efecto de bloqueo (en inglés *quenching*) en el complejo $[\text{Cu}_3(\text{tpah})_2\text{Cl}_3](\text{ClO}_4)_3$ es relativamente débil, ya que muestra una intensidad de emisión similar a la del ligando libre. Por lo tanto, el complejo $[\text{Cu}_3(\text{tpah})_2\text{Cl}_3](\text{ClO}_4)_3$ muestra notables propiedades fotoquímicas con una fuerte emisión en la región UV. Una posible explicación de este hecho puede relacionarse con la distribución de la densidad de espín del complejo (Figura 1.20). En estas condiciones la emisión del complejo queda centrada en los orbitales de la heptazina y no se ve afectada por la presencia de electrones desapareados en los tres cationes Cu^{II} . (iii) El

CAPÍTULO 1. LIGANDO *tdpah* Y SU COMPLEJO TRINUCLEAR DE Cu(II)

desplazamiento de Stokes del complejo $[\text{Cu}_3(\text{tdpah})_2\text{Cl}_3](\text{ClO}_4)_3$ es más bien pequeño (alrededor de 50 nm) mientras que el ligando libre *tdpah* es de más de 200 nm. Este hecho se debe probablemente a que hay un cambio estructural importante en el estado excitado de la molécula, que hace que la energía del primer estado excitado sea mucho más pequeña en el proceso de emisión.

Para analizar el espectro de absorción del ligando *tdpah* se usaron cálculos de estructura electrónica. En este caso, la mejor opción se basa en el método de la teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo (siglas en inglés TDDFT).⁴⁶ Para el cálculo de la energía de las excitaciones y la fuerza del oscilador se utilizó el programa Gaussian09³⁹ empleando el funcional PBE0⁴⁷⁻⁵⁰ y la base 6-31G*⁵¹⁻⁵³ para la optimización de geometría y la base 6-311+G**⁵³⁻⁵⁵ para el cálculo de las excitaciones. Para simular el efecto del solvente se usó el modelo CPCM^{56,57} empleando como disolvente metanol como en las medidas experimentales. Según estos resultados, las transiciones electrónicas con mayor intensidad que aparecen se producen desde los orbitales HOMO-1 al LUMO y del HOMO al LUMO (Figura 1.24). Los valores calculados para estas dos transiciones son 312 y 313 nm, respectivamente, próximos al valor experimental de 305 nm encontrado para el ligando *tdpah*.

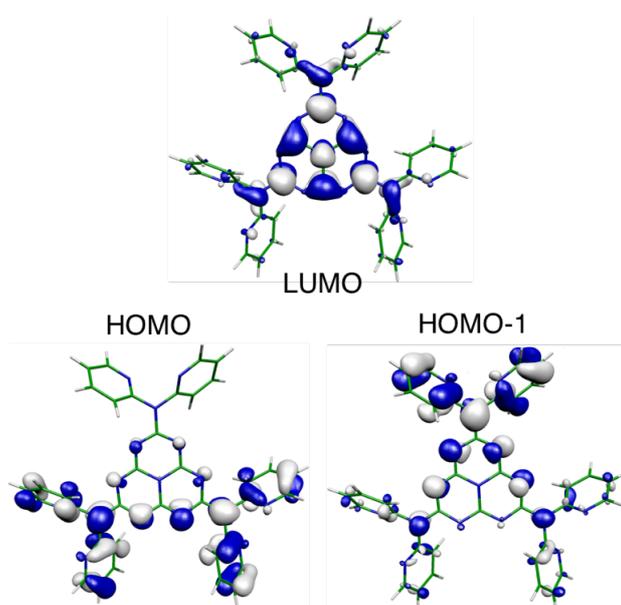


Figura 1.24 Orbitales HOMO, HOMO-1 y LUMO del ligando *tdpah* (**4**) implicados en el espectro de absorción de este compuesto.

CAPÍTULO 1. LIGANDO *tdpah* Y SU COMPLEJO TRINUCLEAR DE Cu(II)

Se observa que las transiciones se producen principalmente entre los orbitales HOMO y HOMO-1 centrados en los grupos externos dipiridilamina al orbital LUMO del núcleo central de la heptazina, lo cual indica un proceso de transferencia de carga intramolecular desde la dipiridilamina al núcleo de la heptazina. Asimismo, se realizaron optimizaciones de la geometría del estado excitado usando cálculos TDDFT para confirmar el elevado valor de desplazamiento de Stokes observado experimentalmente (218 nm, Tabla 1.5). Los cálculos indican un desplazamiento de Stokes grande del orden de 107 nm pero menor que el experimental. A partir de la representación de los orbitales HOMO y HOMO-1 se observa que presentan carácter no enlazante en el núcleo heptazina ya que no hay dos átomos vecinos con participación en estos orbitales. El análisis de la geometría del estado excitado optimizado indica que, como es de esperar viendo la forma del LUMO, ciertas distancias C-N se acortan que (lóbulos azules en el LUMO centrados en la heptazina en la Figura 1.24) y otras se alargan debido al carácter antienlazante en este orbital; por ejemplo, el átomo de nitrógeno central con los tres carbonos que tiene le rodean.

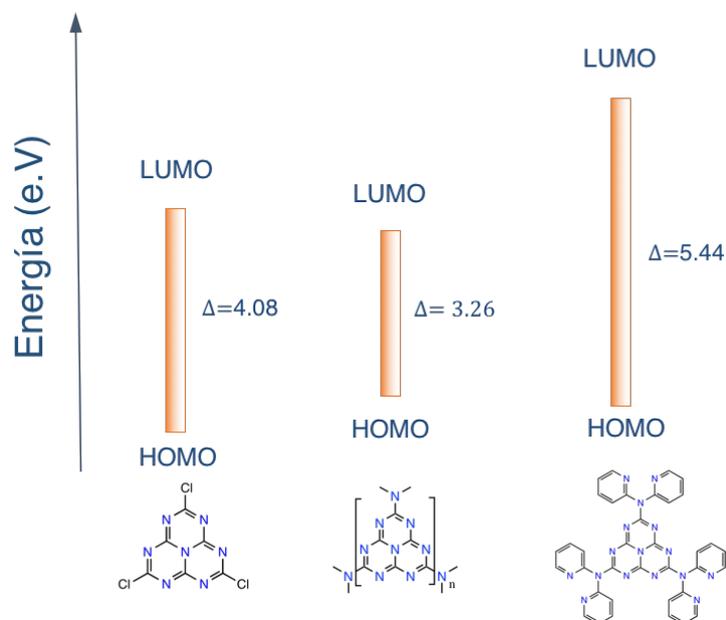


Figura 1.25. Esquema de variación de los niveles HOMO y LUMO para algunos de los sistemas neutros sintetizados que no contienen cationes metálicos utilizando el funcional B3LYP⁴⁰ con la base TZV⁴¹ del programa Gaussian09.³⁹ En el caso del compuesto polimérico g-C₃N₄ se empleó un modelo de siete anillos heptazina para simularlo.

CAPÍTULO 1. LIGANDO *tdpah* Y SU COMPLEJO TRINUCLEAR DE Cu(II)

En la introducción de esta memoria se indicaron los problemas para emplear fotocatalizadores como el g-C₃N₄ para la descomposición del agua. Uno de los problemas de este compuesto basado en heptazina es que la energía de la banda de valencia (HOMO) se encuentra muy próxima al potencial de oxidación del agua. Este hecho hace que la transferencia de electrones entre el agua y la banda de valencia sea deficiente. En la Figura 1.25, se muestra una comparación de las energías HOMO-LUMO de alguno de los compuestos moleculares sintetizados que son neutros. Podemos observar que el compuesto molecular tricloroheptazina sería un buen candidato para mejorar las propiedades oxidantes del *melon* frente al oxígeno del agua debido a que el HOMO aparece situado a energías más bajas.

1.6 Conclusiones

(i) Se ha realizado la síntesis de un nuevo tipo de ligando con átomos de nitrógeno dadores basado en la s-heptazina, tris(2-dipiridilamina)-1,5,9-heptazina. Se ha optimizado el procedimiento variando las condiciones de descomposición del reactivo inicial (urea) y las reacciones implicadas para la obtención del ligando. Cabe destacar que se ha empleado un procedimiento en el cual el núcleo del ligando se obtiene a partir de una especie polimérica en estado sólido (compuesto *melon*) en lugar de los procedimientos de síntesis habituales para ligandos similares en los cuales se emplean sólo especies moleculares. Este método nos da como ventaja obtener fragmentos relativamente grandes que son difíciles de sintetizar mediante condensación de moléculas pequeñas.

(ii) Uno de los mayores problemas encontrados en nuestra síntesis fue el bajo rendimiento de la obtención del compuesto tricloroheptazina. Inicialmente, se purificaba mediante sublimación pero las cantidades obtenidas eran muy bajas que impedían proseguir con la síntesis en las siguientes etapas para obtener los ligandos. Este problema se solucionó utilizando la extracción Soxhlet, con tolueno como disolvente, lo que permitió obtener cantidades hasta cinco veces mayores en comparación con la sublimación. Asimismo, uno de los puntos a remarcar de la síntesis, fue la modificación del procedimiento de la síntesis del ligando **4** (*tdpah*), ya que se ha disminuido el tiempo de reacción de varios días (reflujo con tolueno) a pocos minutos (reacción en microondas) y se ha aumentado el rendimiento de un 25% a un 70%.

(iii) Se realizó la síntesis mediante reacción de autoensamblado del complejo **5** usando el ligando **4** (tris(2-dipiridilamina)-1,5,9-heptazina) con cationes Cu^{II} con forma de caja triangular. La estructura, resuelta mediante difracción de rayos X, indica que las posiciones de los cationes Cu^{II} no son equivalentes. Las propiedades magnéticas tanto experimentalmente como teóricamente. La elevada distancia entre los centros de Cu^{II} y la disposición relativa de los orbitales del grupo heptazina bloquean la interacción de intercambio. El sistema presenta interacciones relativamente fuertes de tipo apilamiento $\pi \cdots \pi$ entre los dos núcleos heptazina, siendo más corta la distancia entre ambos núcleos en este caso que en su homólogo con s-triazina. Asimismo, el sistema π de las heptazina interacciona con un anión perclorato (interacción π -anión).

(iv) Las propiedades fotoquímicas del ligando **4** (*tdpah*) y del complejo trinuclear $[\text{Cu}_3(\text{tdpah})_2\text{Cl}_3](\text{ClO}_4)_3$ (**5**) tienen como puntos destacables una muy alta capacidad de absorción con coeficientes de extinción mayores que 10^4 M^{-1} . El ligando libre posee un desplazamiento de Stokes más grande de 200 nm. Finalmente, el complejo trinuclear presenta una emisión de fluorescencia importante a pesar de la presencia de tres centros paramagnéticos en la estructura.

1.7 Bibliografía

- (1) Lehn, J.-M. *Science* **1993**, *260*, 1762.
- (2) Lehn, J.-M. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **1988**, *27*, 89.
- (3) Lehn, J.-M. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **1990**, *29*, 1304.
- (4) Gamez, P.; Reedijk, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *1*, 29.
- (5) Cram, D. J. C. and J. M. *Monographs in Supramolecular Chemistry: Container Molecules and Their Guests*; The Royal Society of Chemistry: Oxford, 1997; Vol. 1.
- (6) Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*; CRC Press: New York, 2004.
- (7) Fyfe, M. C. T.; Stoddart, J. F. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 393.
- (8) Steed, J.; Atwood, J. *Supramolecular chemistry, 2nd Edition*; Wiley, Chichester, 2009.
- (9) Whitesides, G. M.; Simanek, E. E.; Mathias, J. P.; Seto, C. T.; Chin, D. N.; Mammen, M.; Gordon, D. M. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 37.
- (10) Atwood, J. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Pergamon, Oxford, 1996.
- (11) Lehn, J.-M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, *99*, 4763.
- (12) Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives.*; Wiley (VCH), 1995; Vol. 107.
- (13) Baxter, P. N. W.; Lehn, J.-M.; Kneisel, B. O.; Baum, G.; Fenske, D. *Chem. - A Eur. J.* **1999**, *5*, 113.
- (14) Sawada, T.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7194.
- (15) Samanta, J.; Natarajan, R. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3394.
- (16) Kumazawa, K.; Biradha, K.; Kusukawa, T.; Okano, T.; Fujita, M. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2003**, *42*, 3909.
- (17) Demeshko, S.; Dechert, S.; Meyer, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4508.
- (18) Barrios, L. A.; Aromí, G.; Frontera, A.; Quiñonero, D.; Deyà, P. M.; Gamez, P.; Roubeau, O.; Shotton, E. J.; Teat, S. J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5873.
- (19) Schwarzer, A.; Saplinova, T.; Kroke, E. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2032.
- (20) Horvath-Bordon, E.; Kroke, E.; Svoboda, I.; Fuess, H.; Riedel, R.; Neeraj, S.; Cheetham, A. K. *Dalton Trans.* **2004**, 3900.
- (21) Ding, H.; Yang, Y.; Li, B.; Pan, F.; Zhu, G.; Zeller, M.; Yuan, D.; Wang, C. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1976.
- (22) Chan-Thaw, C. E.; Villa, A.; Katekomol, P.; Su, D.; Thomas, A.; Prati, L. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 537.
- (23) Wu, S.; Gu, S.; Zhang, A.; Yu, G.; Wang, Z.; Jian, J.; Pan, C. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 878.
- (24) Ke, Y.; Collins, D. J.; Sun, D.; Zhou, H. C. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1897.
- (25) Liu, K.; Li, B.; Li, Y.; Li, X.; Yang, F.; Zeng, G.; Peng, Y.; Zhang, Z.; Li, G.; Shi, Z.; Feng, S.; Song, D. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5031.
- (26) Luebke, R.; Weseliński, L. J.; Belmabkhout, Y.; Chen, Z.; Wojtas, Ł.; Eddaoudi, M. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 414.
- (27) Ma, S.; Sun, D.; Ambrogio, M.; Fillinger, J. A.; Sean, P.; Zhou, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1858.

CAPÍTULO 1. LIGANDO *tdpah* Y SU COMPLEJO TRINUCLEAR DE Cu(II)

- (28) Wang, X.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76.
- (29) Wang, Y.; Wang, X.; Antonietti, M. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2012**, *51*, 68.
- (30) Stolbov, S.; Zuluaga, S. *J. Phys. Condens. Matter* **2013**, *25*, 85507.
- (31) Zhang, G.; Lan, Z.-A.; Wang, X. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2016**, *55*, 15712.
- (32) Liu, G.; Wang, T.; Zhang, H.; Meng, X.; Hao, D.; Chang, K.; Li, P.; Kako, T.; Ye, J. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2015**, *54*, 13561.
- (33) Martin, D. J.; Reardon, P. J. T.; Moniz, S. J. A.; Tang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12568.
- (34) Dang, Q. Q.; Zhan, Y. F.; Wang, X. M.; Zhang, X. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 28452.
- (35) Kailasam, K.; Schmidt, J.; Bildirir, H.; Zhang, G.; Blechert, S.; Wang, X.; Thomas, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1008.
- (36) Chen, J.; Wang, X.; Shao, Y.; Zhu, J.; Zhu, Y.; Li, Y. **2007**, *46*, 7003.
- (37) Liu, J.; Zhang, T.; Wang, Z.; Dawson, G.; Chen, W. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14398.
- (38) Kroke, E.; Schwarz, M.; Horath-Bordon, E.; Kroll, P.; Noll, B.; Norman, A. D. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 508.
- (39) 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 Jr., J. A.; 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, J. M.; 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. *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian Inc., Wallingford CT. 2016.
- (40) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (41) Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- (42) Ruiz, E.; Rodríguez-Forteza, A.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 982.
- (43) Ruiz, E.; Alvarez, S.; Cano, J.; Polo, V. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 164110.
- (44) Ruiz, E.; Cirera, J.; Alvarez, S. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2649.
- (45) Herzog, B.; Wehrle, M.; Quass, K. *Photochem. Photobiol.* **2009**, *85*, 869.
- (46) Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439.
- (47) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- (48) Perdew, J.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- (49) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456.
- (50) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- (51) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.

CAPÍTULO 1. LIGANDO *tdpah* Y SU COMPLEJO TRINUCLEAR DE Cu(II)

- (52) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- (53) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
- (54) Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. V. R. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294.
- (55) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.
- (56) Barone, V.; Cossi, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995.
- (57) Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669.

CAPÍTULO 2

**LIGANDO TRIS(PIPERIDINA-4-ÁCIDO CARBOXÍLICO)-1,5,9-
HEPTAZINA Y SU COMPLEJO DODECANUCLEAR CON
CATIONES Cu^{II}**

Capítulo 2

2.1	Poliedros Supramoleculares	41
2.2	Arquitectura Supramolecular	42
2.2.1	Propiedades de las cajas supramoleculares	45
2.2.2	Reactores Moleculares	46
2.2.3	Esponjas Moleculares: Cristalografía de Moléculas Encapsuladas	47
2.2.4	Poliedros de dos componentes	49
2.3	Síntesis del ligando tris(piperidina-4-ácido carboxílico)-1,5,9-heptazina y su complejo de Cu ^{II}	50
2.3.1	Síntesis del ligando tris(piperidina-4-ácido carboxílico)-1,5,9-heptazina	51
2.3.2	Caracterización del ligando tris(piperidina-4-ácido carboxílico)-1,5,9-heptazina	52
2.3.3	Síntesis y Caracterización del complejo dodecanuclear con Cu ^{II}	54
2.3.4	Propiedades fotoquímicas del ligando <i>h3tpach</i> y del complejo dodecanuclear [Cu ₁₂ (<i>tpach</i>) ₈ (H ₂ O) ₁₂]	61
2.4	Conclusiones	64
2.5	Bibliografía	65

2.1 Poliedros Supramoleculares

En las últimas dos décadas, el campo de los compuestos metalo-supramoleculares autoensamblados ha emergido como un área prometedora para el desarrollo de estructuras desde sistemas moleculares a tridimensionales proporcionando un camino racional para aumentar en complejidad y funcionalidad. El advenimiento de esta área de investigación se ha beneficiado considerablemente de los principios de diseño que consideran la geometría del ligando y la coordinación de los metales, abriendo así rutas hacia el diseño de arquitecturas clásicas arquimedianas (poliedros convexos regulares, ver Figura 2.1) o platónicas (poliedros regulares compuestos por polígonos regulares que convergen en vértices idénticos).¹ Estos trabajos constituyen la extensión de una de las líneas de investigación que se desarrollaron inicialmente en Química Supramolecular dedicada al desarrollo de librerías de ligandos que fuese capaces de originar estructuras complejas bidimensionales (polígonos) mediante su interacción con metales que posteriormente se han utilizado también en sistemas tridimensionales (poliedros).²

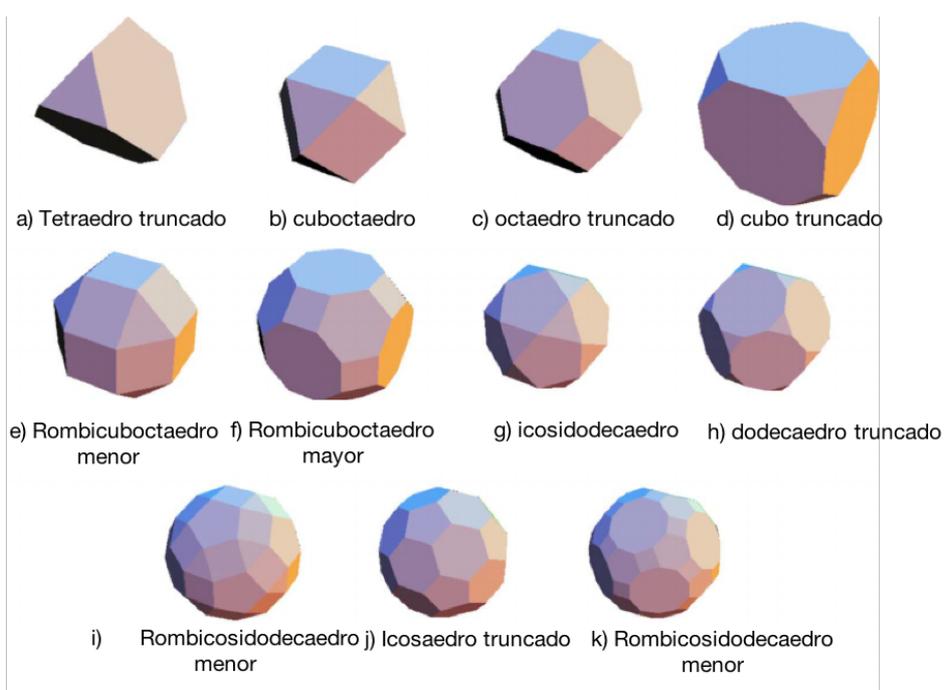


Figura 2.1 Sólidos arquimedianos con distintas caras poligonales.³

Muchos de los complejos supramoleculares sintetizados poseen cavidades de gran tamaño dentro de su estructura. Esto les proporciona propiedades únicas, con nuevas funciones y aplicaciones⁴ como por ejemplo modificar la reactividad del huésped (estabilizar la molécula huésped⁵ o activar moléculas para reaccionar⁶), almacenamiento de gases⁷ o separación de especies en una mezcla.^{8,9} Esas propiedades son moduladas por el tamaño y las propiedades químicas de lo que se denomina el sistema anfitrión, que es una caja ensamblada mediante interacciones generalmente covalentes. Se han empleado diversos nombres para este tipo de sistemas, cajas supramoleculares o contenedores moleculares. El diseño racional de estas estructuras supramoleculares se basa en principios de diseño geométrico,^{10,11} todo esto en función de la coordinación del metal y la capacidad de coordinación de los ligandos. Este proceso es muy similar al realizado con los compuestos tridimensionales normalmente conocidos como MOF (Metal Organic Frameworks) por sus siglas en inglés.

2.2 *Arquitectura Supramolecular*

Un hito reciente en el campo de la Química Supramolecular ha sido el diseño de cajas supramoleculares cada vez más complejas. Dentro de la multitud de estructuras descritas en la bibliografía,^{4,12-14} se puede destacar como ejemplo, los trabajos del Prof. Makoto Fujita desde el año 2009. Han publicado una serie de artículos dedicados a la síntesis de varios poliedros regulares o semirregulares con fórmula M_nL_{2n} . Un análisis racional del proceso de síntesis de este tipo de compuestos autoensamblados muestra que han podido obtener una variedad de poliedros como el octaedro M_6L_{12} ,¹⁵ cuboctaedro $M_{12}L_{24}$,¹⁶ rombicuboctaedro $M_{24}L_{48}$,¹⁷ icosidodecaedro $M_{30}L_{60}$,¹⁸ en este caso, el autoensamblaje es más complicado que los dos anteriores debido a que cinéticamente los anteriores podían ensamblarse y desensamblarse reversiblemente, pero en el caso del $M_{30}L_{60}$ el gran número de componentes, puede formar estructuras intermedias más estables que el compuesto final, y por último el rombiicosidodecaedro $M_{60}L_{120}$ ¹⁹ compuesto aun no ha sido sintetizado, pero que matemáticamente ha sido calculado (ver Figura 2.2). Por ejemplo, para el compuesto $M_{24}L_{48}$ ($M=Pd^{II}$, $L=$ dipiridiltiofeno) se requiere un autoensamblaje de 72 componentes para formar este complejo con forma de poliedro arquimediano con 8 caras triangulares y 18 rectangulares. Es de remarcar que este tipo de sistemas próximos a ser esférico contienen una gran cavidad en su interior.¹⁷ Este grupo de investigación en trabajos previos, indicaron que la combinación de ligandos rígidos L y iones metálicos Pd^{II} con geometría plano cuadrada, si se mezclaran en una relación M_nL_{2n} , resultaría un poliedro bastante esférico,¹⁶ de la misma manera utilizando 36 componentes, y utilizando un ligando tipo dipiridilfurano con un ángulo de curvatura de 127° , se obtiene un cuboctaedro (ver Figura 2.3).¹⁷

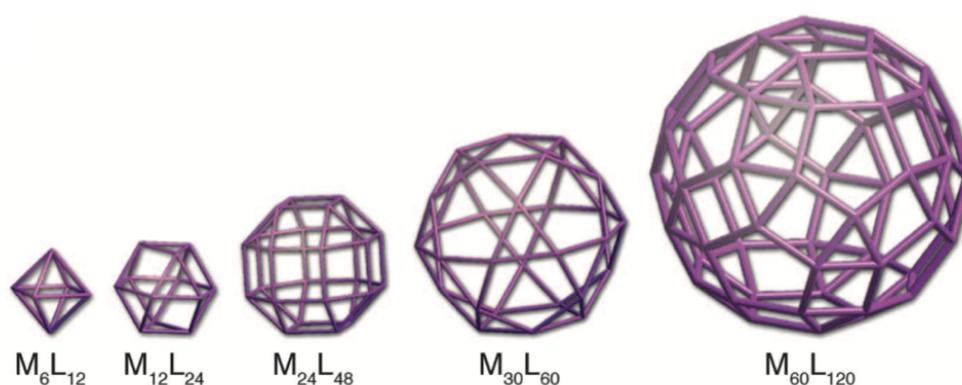


Figura 2.2 Sólidos moleculares del tipo $M_n L_{2n}$ obtenidos en el grupo del Prof. Makoto Fujita.¹⁵⁻¹⁹

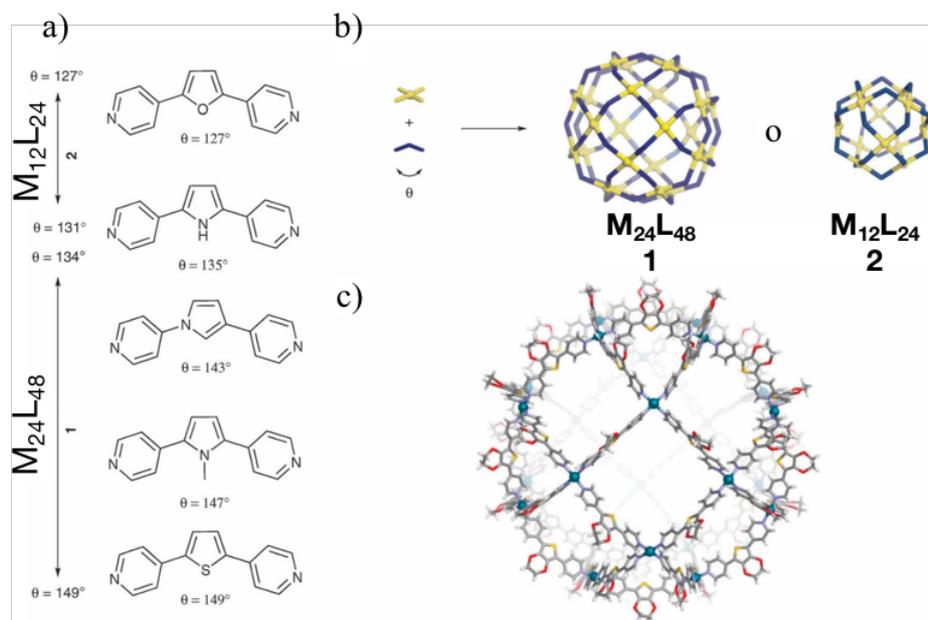


Figura 2.3 a) Ligandos empleados en la síntesis de **1** y **2** con sus ángulos de flexión calculados. b) poliedros autoensamblados $Pd_{24} L_{48}$ (**1**) y $Pd_{12} L_{24}$ (**2**) c) estructura cristalina del compuesto $M_{24} L_{48}$ (**1**).

CAPÍTULO 2. LIGANDO *h3tpach* Y SU COMPLEJO DODECANUCLEAR DE Cu(II)

Los autores en su más reciente publicación sobre esta familia de compuestos,¹⁸ con ligandos que poseen un ángulo de curvatura $\sim 120^\circ$ dan origen a compuestos tipo $M_{12}L_{24}$ (**1**)¹⁶ y para ángulos más grandes $\sim 135^\circ$, dan lugar a compuestos más grandes con estequiometría $M_{24}L_{48}$ (**2**).²⁰ Cabe remarcar y es una característica importante, que bajo ninguna condición de reacción fue observada una mezcla de compuestos **1** y **2**. Los autores resaltan este hecho como un ejemplo de selectividad a nivel supramolecular. Una pequeña variación en el ángulo de enlace del ligando genera sistemas con estructuras muy diferentes.²⁰ Un amplio rango de arquitecturas metalo-supramoleculares han sido obtenidas a través de la combinación de un ligando simple y un metal dentro de la estructura. Diversas arquitecturas surgen sólo variando racionalmente la estequiometría metal-ligando, como también la geometría de coordinación del metal y los vectores de los modos de coordinación del ligando. Sin embargo, al ir incrementando la complejidad de estas estructuras supramoleculares, se ha mejorado la comprensión de algunos de los factores más sutiles que determinan la arquitectura final del compuesto.¹¹ Convencionalmente, las propiedades y reactividad de las moléculas, son moduladas o alteradas a través de grupos sustituyentes. Recientemente, el uso de “cajas supramoleculares” ha producido caminos de reacción inesperados, a través de interacciones no covalentes, lo cual ha atraído bastante interés por generar vías alternas de reacción.^{21–23}

El estudio de sistemas anfitrión con cavidades de tamaño nanométrico ha dado lugar a multitud de publicaciones. Inicialmente, fueron estudiados principalmente compuestos en fase sólida, por ejemplo zeolitas o sílicas mesoporosas, pero también más recientemente compuestos orgánicos, como las ciclodextrinas, calixarenos o carcerandos. En las últimas dos décadas, se ha centrado mucha atención en aprovechar las interacciones débiles para formar capsulas moleculares, por ejemplo con enlaces de hidrógeno (ver Figura 2.4). Esto ha permitido generar cajas cada vez con dimensiones bastante grandes para albergar moléculas “huésped” de mayor tamaño.^{16,24,26,27}

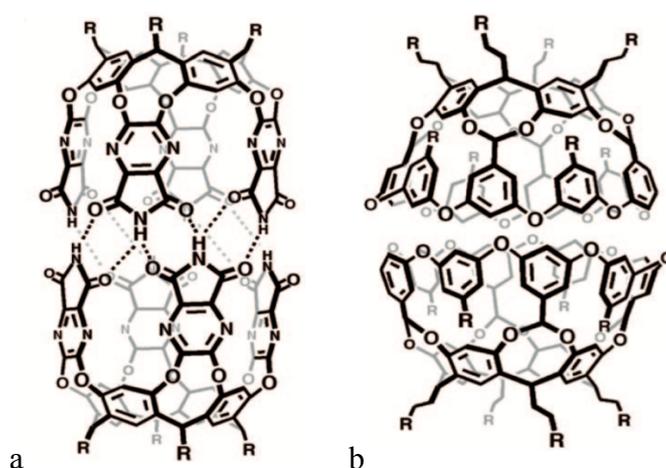


Figura 2.4 a) Cápsula cilíndrica de Rebek ensamblada mediante enlaces de hidrógeno. b) Cápsula dimérica hidrofóbica de Gibbs, la cual permite encapsular huéspedes muy hidrofóbicos y estudiar sus propiedades.^{25,26}

2.2.1 Propiedades de las cajas supramoleculares

El efecto del confinamiento en cavidades supramoleculares aparece en numerosos sistemas biológicos. Se altera la reactividad de una molécula rodeándola con otra para lograr una función dada. Esas funciones van desde la alta actividad catalítica hasta el transporte y el almacenamiento de proteínas tales como la transferrina y ferritina.¹⁴ Usando esos ejemplos biológicos como inspiración, se han diseñado sistemas artificiales comparativamente simples. En el contexto de la química anfitrión-huésped (host-guest) con el objetivo de estudiar el potencial de modulación de la reactividad de los sistemas huésped. El comportamiento del huésped aislado difiere sustancialmente del comportamiento de la molécula libre en solución.²⁷ Esto es debido a que la interacción de la molécula con el disolvente es substituida, cuando se encuentran dentro del anfitrión por la interacción con un sistema más pequeño y menos flexible. El confinamiento de las moléculas dentro de estas estructuras da lugar a los términos “supramolecular containers” o “cajas supramoleculares”, que pueden conducir a cambios interesantes en las propiedades fisicoquímicas, tales como estados de espín inusuales,²⁸ conformaciones desfavorables²⁹ o concentraciones más altas del huésped que en condiciones normales no sería posible.³⁰

El microentorno local tiene un impacto grande en las propiedades de las moléculas y dentro de las cavidades con tamaño manométrico que este tipo de compuestos generan pueden exhibir un comportamiento único, que no puede ser observado o generado en solución o estado sólido.²¹ Una molécula anfitriona puede rodear físicamente todo o sólo en parte a otra molécula. Las sistemas

anfitrionas pueden ser, pero no limitadas, a cajas metal-orgánicas,³¹ también zeolitas, metal-organic frameworks³² o puramente cajas orgánicas moleculares³³, como ciclodextrinas,³⁴ curcubituril³⁵ o también nanotubos³⁶ y fulerenos.³⁷

2.2.2 Reactores Moleculares

Si pensamos que el comportamiento de la molécula huésped es diferente cuando las reacciones se llevan a cabo en solución de manera estándar, en comparación a reaccionar dentro de una caja molecular. Esto nos proporciona dos ventajas principalmente: primero, como se mencionó anteriormente, las cavidades generadas de tamaño molecular permiten el movimiento dinámico de las moléculas huésped, permitiendo así una mayor variedad de reacciones respecto a las reacciones en solución, donde los movimientos moleculares están restringidos. Segundo, y la más importante como veremos posteriormente, la molécula anfitriona es una “caja supramolecular” que encapsula y direcciona los sustratos o productos dentro de sus cavidades, a través de un alto grado de reconocimiento molecular. Por ejemplo, el compuesto autoensamblado que fue preparado por la mezcla simple de triazina tridentada y un complejo de Pd^{II} M₆L₄ (ver Figura 2.5).³⁸ Este compuesto de coordinación autoensamblado es bastante robusto, puede mantener su integridad aun cuando tenga las cavidades vacías, a diferencia de muchos compuestos autoensamblados que necesitan tener sus cavidades llenas de disolvente para mantener su estructura.

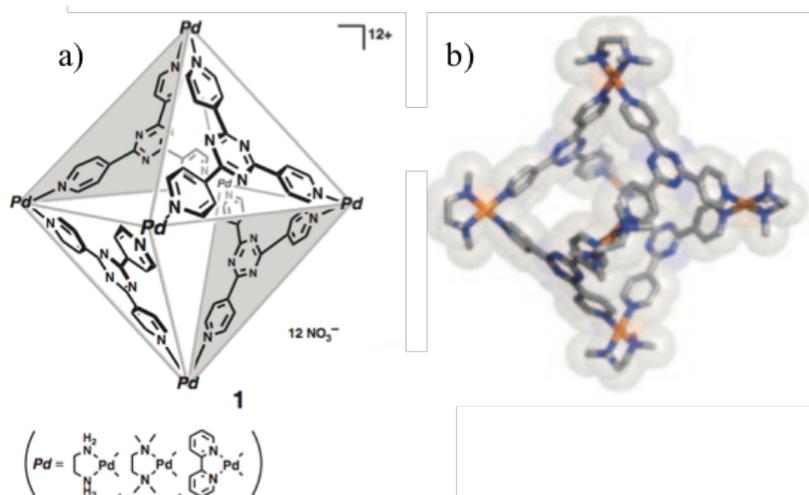


Figura 2.5 a) Caja supramolecular sintetizada en el grupo de Fujita con coordinación octaédrica del complejo [Pd₆(tpt)₄] tpt = tris(4-piridil)-1,3,5-triazina en donde cada Pd^{II} coordinado a dos triazinas tridentada.³⁸ b) estructura cristalina del complejo [Pd₆(tpt)₄].

Como se comentó anteriormente, las moléculas huésped presentan un comportamiento diferente al que presentan en solución o en fase sólida cuando se encuentran dentro de la cavidad de una caja supramolecular. Es por eso que algunas cajas supramoleculares autoensambladas mediante enlaces de coordinación pueden ser usados como nanoreactores, en donde se pueden acelerar reacciones fotoquímicas o el control de reacciones regio o estereoselectivas, por ejemplo, en la fotodimerización de acenaftilenos (ver Figura 2.6).³⁹

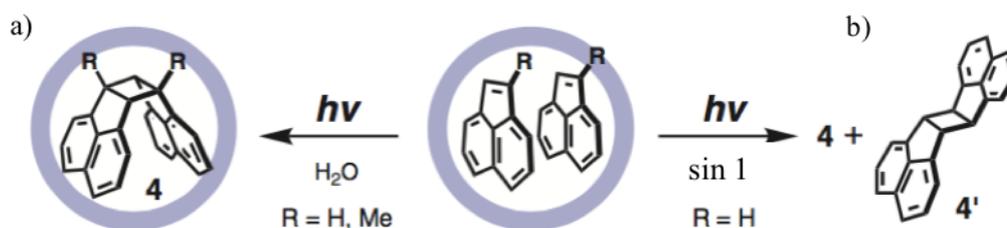


Figura 2.6 a) Fotodimerización selectiva de [2+2] acenaftilenos dentro de la cavidad del sistema anfitrión anfitrión $[Pd_6(tpf)_4]$ **1** (ver Figura 2.5) y b) sin el sistema anfitrión.

2.2.3 Esponjas Moleculares: Cristalografía de Moléculas Encapsuladas

En el grupo del Prof. Makoto Fujita a este tipo de materiales “cajas supramoleculares” se le ha dado un uso bastante peculiar, se sabe que cuando este tipo de compuestos están en solución son capaces de adsorber o “encapsular” diferentes moléculas. De esta forma, los huéspedes pueden ser inmovilizados a bajas temperaturas y sus estructuras moleculares se pueden caracterizar directamente mediante difracción de rayos X.⁴⁰ En el año 2010, el grupo del Prof. Fujita publicó la primera “esponja molecular” en estado sólido, denominada así por su capacidad de adsorber moléculas en sus cavidades sin modificar su estructura y manteniendo la cristalinidad, de modo que es factible resolver la estructura con el huésped mediante difracción de rayos X. El compuesto $[Co(NCS)_3(tpf)_4]_n$ forma una red tridimensional de cajas $(M_6L_4)_n$ que es capaz de retener moléculas de fullereno C_{60} en las cavidades formadas entre los octaedros. Los cristales de $[Co(NCS)_3(tpf)_4]_n$ se ponen en contacto con una solución de tolueno saturada con C_{60} , donde al cabo de una semana las moléculas de C_{60} se insertan dentro de la red tridimensional.⁴¹ Siguiendo con esa estrategia, se ha conseguido resolver estructuras de compuestos que han sido difíciles de caracterizar mediante rayos X. En la Figura 2.7 se describe la forma de realizar la inclusión de moléculas orgánicas como la hexanona o el isopropeno dentro de la red inorgánica. Este procedimiento está siendo sistematizado dentro del grupo del Prof. Fujita para resolver la estructura de moléculas que presentan

problemas para la obtención de cristales. Además, esta técnica presenta enormes posibilidades como procedimiento analítico ya que una pequeña cantidad (nanogramos o microgramos) de una molécula en solución es suficiente para introducirla dentro de las cavidades supramoleculares y de este modo poder averiguar de qué molécula se trata.⁴² Esto abre un campo enorme tanto en investigación básica como en áreas aplicadas como cosmética, fármacos y productos naturales entre otros.

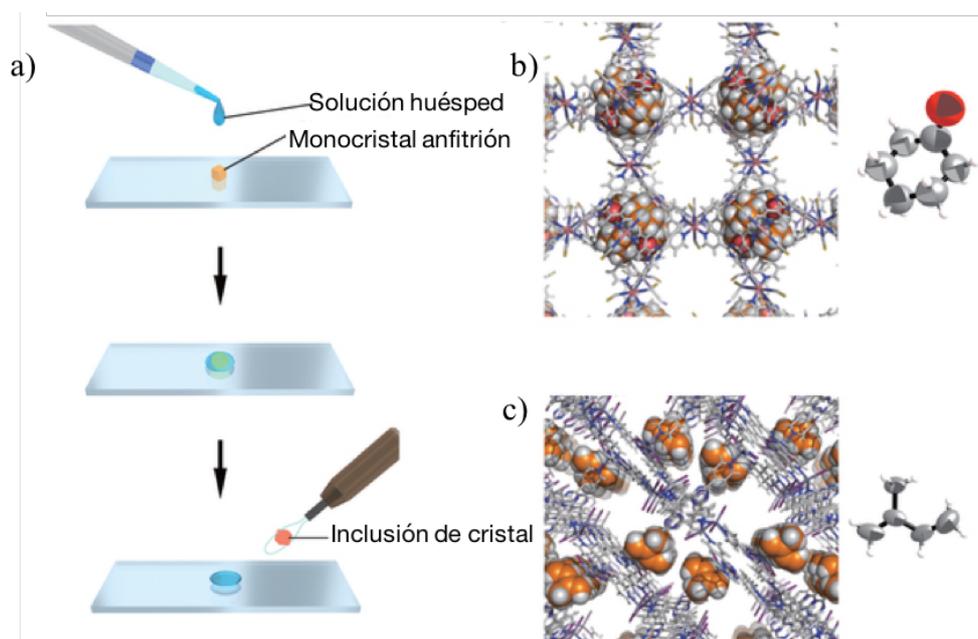


Figura 2.7 a) Esquema de la inclusión de moléculas huésped en un monocristal de **1** $[(\text{Co}(\text{NCS})_2)_3(\text{tp}t)_4]_n$ ⁴¹ y **2** $[(\text{ZnI}_2)_3(\text{tp}t)_2]_n$.⁴³ b) Resolución estructural de ciclohexanona dentro de las cavidades del compuesto **1**. c) Resolución estructural de isopropeno dentro de las cavidades del compuesto **2**.⁴²

2.2.4 Poliedros de dos componentes

En la búsqueda de nuevos ligandos puentes para generar nuevas estructuras metalo-supramoleculares, en esta tesis se propone el uso de ligandos *s*-heptazina ya que poseen varias propiedades que pueden conducir a la formación de cajas supramoleculares de una alta estabilidad y cómo se ha visto en el capítulo anterior permite dotar al sistema de unas propiedades fotoquímicas relevantes. En las secciones precedentes se ha presentado que existen numerosos ejemplos de cajas supramoleculares, especialmente propuestos por el grupo de Prof. Makoto Fujita empleando ligandos de tipo *s*-triazina. Uno de los objetivos de esta tesis es aumentar el tamaño de las cavidades empleando derivados análogos con *s*-heptazina de los cuales no existen ejemplos previos de cajas supramoleculares sintetizadas empleando *s*-heptazina. Como se indicó en el primer capítulo, los sistemas con derivados carboxílicos de la *s*-heptazina (sección 1.2.2, Figuras 1.8-1.10 dan lugar a estructuras tridimensionales de tipo MOF.^{44,45}

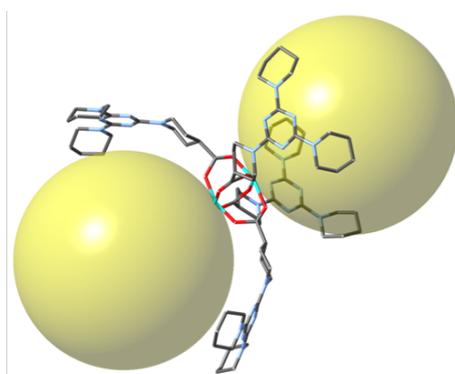


Figura 2.8 Conformación del ligando *tpacb* para formar cajas tridimensionales. dos de los cuatro ligandos que se conectan al metal se encuentran en la misma dirección y los dos restantes en la dirección contraria.

En este capítulo nos centramos en un ligando basado en *s*-triazina sintetizado por Zhao et al (Figura 2.8).⁴⁶ Este compuesto, contiene un núcleo de *s*-triazina que presenta tres “brazos” que se encuentran enlazados a la piperidina, además este ligando posee dos conformaciones diferentes: *cis-cis-cis* y *trans-cis-cis*. En particular, la conformación *cis-cis-cis* favorece la formación de una caja supramolecular (ver Figura 2.9b). La estructura es un poliedro tridimensional en donde el catión central Zn^{II} , se encuentra en forma de “rueda de paletas” (paddle-wheel en inglés) teniendo como fórmula $Zn_2(COO)_4$ (Figura 2.8). El catión central Zn se encuentra pentacoordinado por cuatro átomos oxígeno de diferentes ligandos *h3tpacb* (tris(piperidina-4-ácido carboxílico)-1,3,5-triazina) y una molécula de axial (no se muestra por

claridad en la Figura 2.9a) adquiriendo una geometría de pirámide de base cuadrada con una relación estequiométrica de $12 \text{ Zn}^{\text{II}}$ y 4 *tpacb*. En cada rueda de dos átomos de Zn, estos están conectados a cuatro *tpacb* dos de ellos forman la caja vecina (Figura 2.8), teniendo los metales como punto de origen y cada *tpacb* está conectado a tres ruedas de átomos de Zn. Cada ligando cubre de forma alternada las caras triangulares del octaedro y cada rueda ocupa los vértices del octaedro, que conectan cada octaedro “caja” (ver Figura 2.9b). Cada octaedro o caja tiene la posibilidad de extender su red las cuales se encuentran conectadas una a otra a través de los seis vértices del octaedro generando un poliedro poroso tridimensional (Figura 2.8).

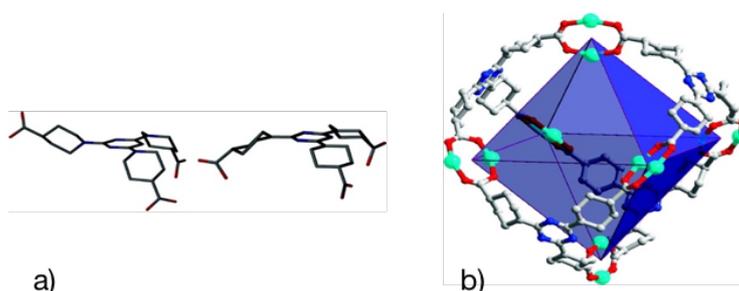


Figura 2.9 a) Conformaciones *cis-cis-trans* y *cis-cis-cis* del ligando libre semirígido *tpacb*. b) Las 6 estructuras tipo “rueda” ocupan todos los vértices del octaedro (en la figura b, sólo se muestran los dos ligandos carboxilato de esta unidad) y los cuatro ligandos *tpacb* cubren la mitad de las caras del octaedro de forma alternada.⁴⁶

2.3 Síntesis del ligando tris(piperidina-4-ácido carboxílico)-1,5,9-heptazina y su complejo de Cu^{II}

El principal objetivo de este capítulo es la síntesis y caracterización estructural de compuestos tipo caja supramolecular basados en el compuesto tris(piperidina-4-ácido carboxílico)-1,5,9-heptazina (*h3tpach*). Como se indicó anteriormente, una estrategia efectiva para la construcción de cajas o poliedros moleculares es realizar un diseño racional de la geometría del ligando y del entorno de coordinación del metal. La síntesis de este poliedro se lleva a cabo previamente usando como piedra angular, el núcleo de s-heptazina para generar el ligando *h3tpach* (Figura 2.10). La síntesis del ligando se realizó de manera similar al ligando tris(piperidina-4-ácido carboxílico)-1,3,5-triazina (*h3tpacb*) por Zhao et.al.⁴⁶

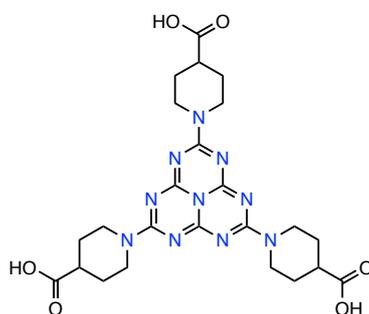


Figura 2.10 Ligando basado en heptazina, tris(piperidina-4-ácido carboxílico)-1,5,9-heptazina, *h3tpach*.

2.3.1 Síntesis del ligando tris(piperidina-4-ácido carboxílico)-1,5,9-heptazina

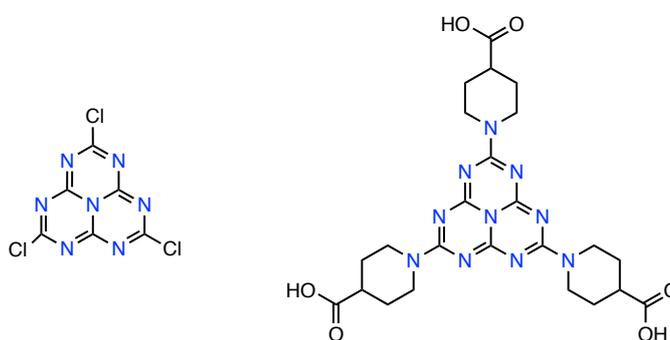
La obtención de este ligando tiene en común las tres primeras fases de síntesis del ligando *tdpah* del capítulo anterior: la polimerización de la urea, la fragmentación del polímero y la obtención de la tricloroheptazina. El cuarto paso consiste en la reacción de la tricloroheptazina con el ácido piperidin-4-carboxílico:

Reacción 4

Se mezclan en relación 1:1 moles de ácido piperidin-4-carboxílico y NaHCO_3 en 8 ml de agua y 2 ml NaOH 2M durante 5 minutos a 50°C . Por otro lado, se disuelve 0.25 moles de tricloroheptazina en 5 ml de 1,4-dioxano. Al mezclar las dos soluciones inmediatamente se forma un precipitado blanco, posteriormente se introduce en el horno microondas a 170°C a potencia máxima durante 20 minutos. La solución resultante se deja enfriar a temperatura ambiente y luego es acidificada con HCl diluido $\text{pH}=1$ hasta la aparición de un precipitado blanco. Este precipitado es filtrado y lavado varias veces con agua, dando como resultado el ligando *h3tpach*.⁴⁶ Cabe destacar que esta reacción se realizaba previamente mediante reflujo (con agua y 1-4-dioxano), el cual duraba 12 horas. Con el horno microondas se ha conseguido que esta reacción se realice en tan sólo 20 minutos, además con un mejor rendimiento. El rendimiento de esta reacción varía entre un 50 y un 53%.



CAPÍTULO 2. LIGANDO *h3tpach* Y SU COMPLEJO DODECANUCLEAR DE Cu(II)



2.3.2 Caracterización del ligando tris(piperidina-4-acido carboxílico)-1,5,9-heptazina

Espectroscopia infrarroja

El espectro infrarrojo del compuesto *h3tpach* presenta una serie de picos en la región de 1200-1700 cm^{-1} que son vibraciones propias de las moléculas que poseen estructura aromática de tipo heptazina como se indicó en el capítulo 1. Las absorciones son consistentes con especies conjugadas C=N (1600-1700 cm^{-1}), torsiones fuera del plano d(820-700 cm^{-1}) y enlaces aromáticos C-N (1270-1340 cm^{-1}). De igual forma, se aprecia las vibraciones ligeramente por debajo de los 3000 cm^{-1} para la banda de tensión del enlace C-H del ciclohexano. De igual forma, vibraciones en la región 1700-1725 cm^{-1} corresponden al grupo carboxilato.

Tabla 2.1 Frecuencias de vibración (en cm^{-1}) en el infrarrojo

compuesto	frecuencias
<i>h3tpach</i>	3442, 2929, 1714, 1534, 1483, 1447, 1374, 1336, 1105, 1029, 978, 924, 797, 737, 698, 630, 561

Resonancia Magnética Nuclear

En el espectro de RMN de ^1H del ligando *h3tpach* se observan cuatro multipletes en la zona alifática, entre 1.4 y 4.5 ppm, cada uno de los cuales integra por uno (Figura 2.11). Se han nombrado A, B, C y D respectivamente. Al observar las cuatro señales se aprecia claramente que las señales no son multipletes como uno debería esperar, comparando con un RMN- ^1H del reactivo inicial ácido piperidin-4-carboxílico.

Esto se puede explicar por la baja solubilidad del ligando *h3tpach*. También se ha comparado con su compuesto análogo basado en triazina, el cual en la comparación vemos que los picos casi no tienen un desplazamiento significativo, por tener características estructurales muy parecidas.

Al analizar los desplazamientos, vemos que la señal A a 4.46 ppm, corresponde al protón más desapantallado por su proximidad al átomo de nitrógeno de la piperidina (protones α y β muestran el mismo desplazamiento). La señal B a 3.0 ppm muestra un pseudotriplete, este protón se encuentra razonablemente desapantallado por su cercanía al carbonilo del ácido carboxílico, pero como se dijo anteriormente, por la baja solubilidad del compuesto es muy difícil identificar y calcular las constantes de acoplamiento. Por último, las señales C y D son las que se encuentran más apantalladas, mostrando dos señales para el protón α (señal D) a 1.45 ppm y para el protón β (señal C) a 1.87 ppm. Este desdoblamiento de señales, se puede explicar por diasterotopicidad de los protones, ya que al su esqueleto es similar a los ciclohexanos, los cuales tienen conformaciones de silla/bote por la disposición espacial de los protones, teniendo al protón β en posición cis al oxígeno del ácido carboxílico.

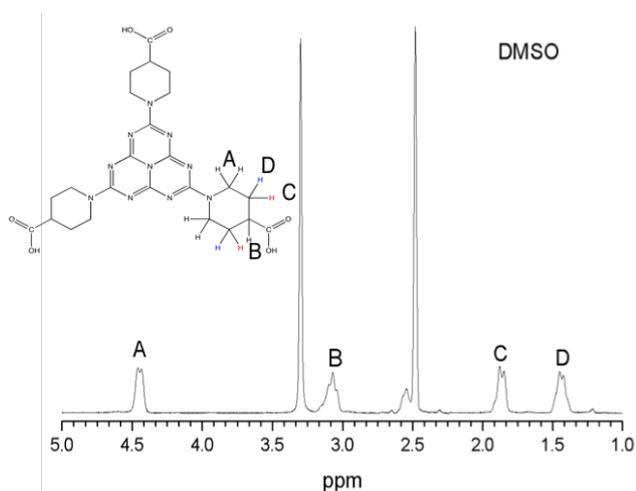


Figura 2.11 Espectro de RMN del ligando *h3tpach*. Las letras A, B, C y D indican las señales del espectro con los protones del ligando.

Espectrometría de Masas

De la espectrometría de masas se obtiene un pico de mayor intensidad a 555.2 m/z $[M+H]^+$ que corresponde al peso molecular del ligando protonado. El desplazamiento isotópico que va desde 556.2 a 557.2 m/z. Por otra parte, se obtiene un pico a 509.2 m/z. Este pico corresponde al ligando con la pérdida de C=OOH por parte de uno de sus sustituyentes, y otro pico a 466 que corresponde a la pérdida de dos grupos C=OOH por parte de dos de sus sustituyentes piperidínicos.

Análisis Elemental

Al igual que ocurría con el ligando *tdpah* del capítulo anterior, existe la dificultad de quemar toda la muestra por lo cual queda un porcentaje sin quemar e induce a la diferencia que vemos respecto al resultado esperado. Los porcentajes obtenidos para el compuesto *h3tpach* son los siguientes experimental-esperado: C 43.94 (62.96); H 5.86 (3.47); N 21.04 (33.57). El aditivo usado para realizar el análisis es una mezcla de V_2O_5+Sn .

2.3.3 Síntesis y caracterización del complejo dodecanuclear con Cu^{II}

El término de síntesis convencional normalmente es empleado cuando la síntesis se realiza mediante en condiciones de temperatura iguales o menores al punto de ebullición del disolvente. La temperatura de reacción es uno de principales parámetros que se deben manejar en la síntesis de compuestos metalo-supramoleculares, de las cuales se pueden diferenciar en dos tipos generales de procedimientos: solvothermal y no solvothermal. El primero fue descrito por Rabenau,⁴⁷ como reacciones que se llevan a cabo en reactores sellados (generalmente reactores de teflón protegidos por una camisa de acero, bombas Parr) alcanzando temperaturas por encima del punto de ebullición, las cuales generan una presión autógena en el recipiente cerrado. La segunda se lleva a cabo a una temperatura por debajo del punto de ebullición y presión ambiente. En este segundo capítulo de la tesis, la síntesis del ligando se llevó a cabo de forma similar, a lo explicado en el capítulo 1. El cambio se produce en la síntesis del compuesto final con metales de transición, simplemente debido a que la solubilidad del ligando es bastante baja o nula, a pesar de emplear una amplia gama de disolventes o mezclas de ellos. Para este tipo de compuestos, no existe un camino determinado que seguir para que la reacción de lugar a los compuestos con los metales y se pueda obtener cristales de gran calidad para ser caracterizados. En este trabajo, se realizaron distintas pruebas para generar el compuesto deseado, para esto se realizó un muestreo similar al del trabajo realizado por Maniam y Stock⁴⁸ (Figura 2.12) modificando la estequiometría metal/ligando, la temperatura y el disolvente.

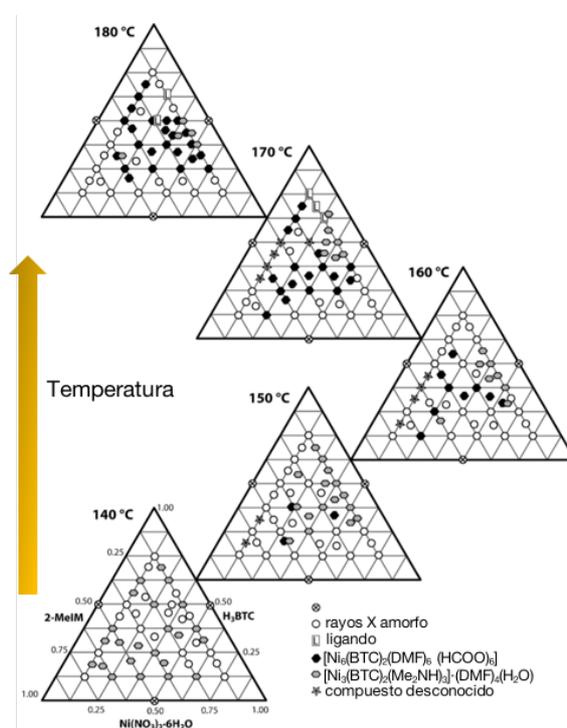


Figura 2.12 Diagrama de cristalización ternario con los resultados de los productos mediante un muestreo de temperaturas de 140 a 180 °C. El compuesto $[\text{Ni}_3(\text{BTC})_2(\text{Me}_2\text{NH}_3)] \cdot (\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})$ su formación se ve favorecida a temperaturas bajas y para el compuesto $[\text{Ni}_6(\text{BTC})_2(\text{DMF})_6(\text{HCOO})_6]$ a temperaturas altas.⁴⁸

Síntesis del complejo $[\text{Cu}_{12}(\text{tpach})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}]$

Se mezclan (22mg, 0.04 mmol) de *h3tpach* y (14 mg, 0.06 mmol) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 2 ml de DMSO o DMF en un vial de 4 mm de diámetro y 30 mm de alto, el cual es sellado. Se introduce en un baño de agua bajo ultrasonidos durante 5 minutos para ayudar a solubilizar el ligando *h3tpach*. Se introduce en el horno convencional calentando a una velocidad de 10 °C/h y manteniendo a 120 °C durante 48 horas. Luego se deja enfriar hasta temperatura ambiente a una velocidad de 5 °C/h. Se obtiene una mezcla de microcristales verdes y polvo verde (ver Figura 2.13).



Figura 2.13 Resultado de la síntesis del compuesto Cu_{12} . Se pueden apreciar los cristales formados.

Con la información recabada de todas las pruebas realizadas, se puede indicar que la síntesis del sistema $[Cu_{12}(tpach)_8(H_2O)_{12}]$ se debe realizar en reactores pequeños. Al utilizar bombas Parr de volumen 20 ml de capacidad, la presión a la que es sometida la reacción es muy baja (ya que las cantidades de reactivos y disolventes son bajas) y no alcanza a solubilizar al ligando. Las pruebas realizadas con bombas Parr indicaban que la reacción no se llevaba a cabo, simplemente se obtenía una mezcla de los reactivos. Es por esta razón, que se comenzó a usar viales de vidrio de 5 ml de capacidad como reactor. El problema que se tuvo en este caso, fue que las temperaturas de reacción no podían ser muy altas, debido a que el solvente se evaporaba o el tapón se fundía por este motivo fue necesario sellar el contenido fundiendo un extremo del vial. Además, respecto a las bombas Parr presenta la ventaja que se puede seguir la formación de cristales sin tener que abrir el recipiente.

CAPÍTULO 2. LIGANDO *h3tpach* Y SU COMPLEJO DODECANUCLEAR DE Cu(II)

Tabla 2.2 Variación de estequiometría, temperatura (en °C), disolvente y si se pudo resolver la estructura en la reacción entre el ligando *h3tpach* y sales de Cu^{II} y Zn^{II}.

estequiometría			disolvente	temperatura	apariencia	estructura
<i>Cu(NO₃)₂</i>	<i>Zn(NO₃)₂</i>	<i>h3tpach</i>				
6	0	4	DMF	70	polvo verde	NO
6	0	4	DMF	90	polvo verde	NO
6	0	4	DMF	110	polvo verde	NO
6	0	4	DMF	130	polvo verde	NO
6	0	4	DMSO	70	polvo verde	NO
6	0	4	DMSO	90	polvo verde	NO
6	0	4	DMSO	110	cristales verdes	SI
6	0	4	DMSO	130	cristales verdes sin resolver	NO
0	6	4	DMF	70	polvo verde	NO
0	6	4	DMF	90	polvo blanco	NO
0	6	4	DMF	110	polvo blanco	NO
0	6	4	DMF	130	polvo blanco	NO
0	6	4	DMSO	70	polvo blanco	NO
0	6	4	DMSO	90	polvo blanco	NO
0	6	4	DMSO	110	polvo blanco	NO
0	6	4	DMSO	130	polvo blanco	NO

Difracción de rayos X

Antes de realizar un análisis sobre la estructura cristalina, hay que remarcar que la obtención de cristales es extremadamente difícil, los cristales obtenidos son bastante pequeños, por lo cual su difracción es muy débil añadiendo también el desorden de las moléculas de disolventes en su interior. La estructura obtenida mediante difracción de rayos X a 77 K muestra sin lugar a dudas la estructura del compuesto obtenido (con parámetros de celda bastante grandes como se puede observar en la tabla 2.3). Pero hay mucho desorden en la posición de los ligandos y no se diferencian los átomos de nitrógeno y carbono. Posteriormente los datos originales fueron tratados con métodos de mecánica molecular para proporcionar una estructura (ver Figura 2.14) sin el elevado desorden encontrado originalmente por la difracción.

CAPÍTULO 2. LIGANDO *h3tpach* Y SU COMPLEJO DODECANUCLEAR DE Cu(II)

Tabla 2.3 Datos cristalográficos generales estructura Cu_{12}

Grupo Espacial	a= 42.992 Å	b= 39.313 Å	c= 29.961 Å
$C2/c$	$\alpha=90.0^\circ$	$\beta=101.7^\circ$	$\gamma=90.0^\circ$

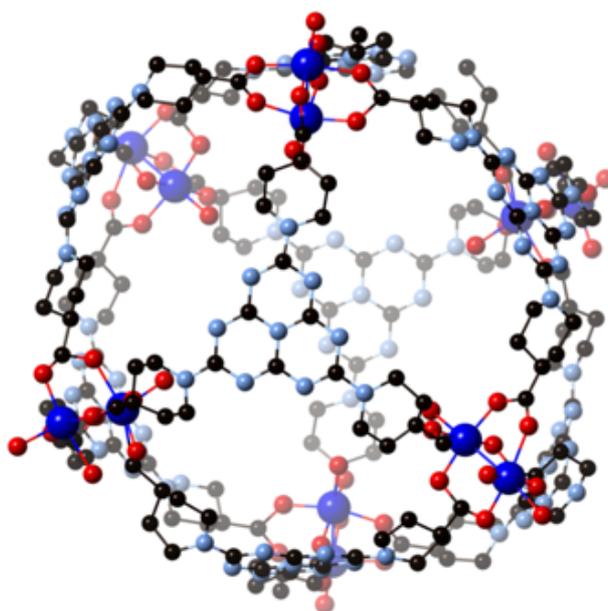


Figura 2.14 Estructura tipo caja supramolecular Cu_{12} . Los átomos de Cu, N, O y C están representados en azul, azul claro, rojo y negro, respectivamente.

La estructura cristalina revela que se trata de un complejo del tipo caja supramolecular (Figura 2.14), con una conformación tipo rueda de paletas (“paddle wheel”) $Cu_2(COO)_4$ como unidad básica de construcción. Cada catión Cu^{II} se encuentra coordinado por 4 oxígenos provenientes de diferentes ligandos *tpach* y un oxígeno axial de una molécula de agua formando una geometría de pirámide de base cuadrada. Desde el punto de vista del ligando hay 4 grupos carboxilatos que forman la rueda provienen de distintos ligandos *tpach*. También observamos que cada ligando *tpach*, adopta una conformación cis-cis-cis (Figura 2.15) y todos los anillos de piperidina tienen una conformación estable de “silla”. La estructura la podemos clasificar como de tipo octaedro con los ligandos *tpach* ocupando las 8 caras del octaedro y las 6 ruedas ocupan los vértices. Respecto al complejo equivalente con triazina podemos remarcar tres diferencias importantes: (i) con la heptazina se obtiene una caja supramolecular, las

interacciones entre cajas se producen por interacciones π - π de los grupos heptazina mientras que en el sistema con triazina, hay ligandos que conectan metales de cavidades diferentes (ver Figura 2.8a) dando lugar a lugar a una estructura tridimensional; (ii) la estequiometría metal/ligando es diferente siendo 12/8 para el compuesto con heptazina y 12/4 con la triazina. Debido al mayor tamaño del ligando *tpach* pueden colocarse en todas las caras del octaedro, mientras con el equivalente con triazina *tpact* sólo está situado en la mitad de las caras. (iii) el número mayor de ligandos presentes en la estructura provoca una cavidad de mayor tamaño con un diámetro de 24 Å mientras en el caso de la triazina es 16 Å.

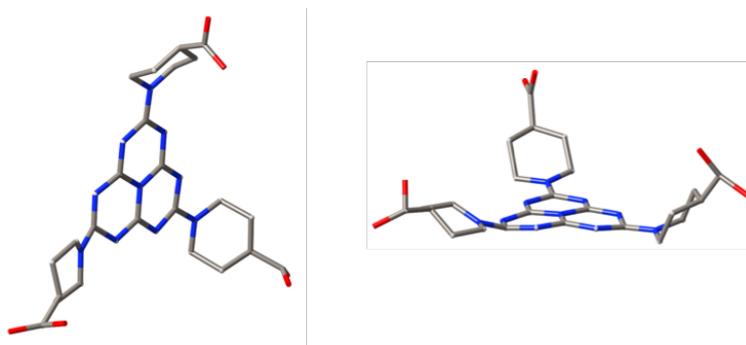


Figura 2.15 Dos perspectivas de visión distintas para la conformación *cis-cis-cis* del ligando *tpach*. Los átomos de N, C y O se encuentran representados con los colores azul, gris y rojo, respectivamente.

Se han hecho algunos ensayos para tener mejores cristales para realizar la difracción de monocristal como intentar una sustitución del disolvente DMSO por cloroformo, pero no se han obtenido resultados satisfactorios. Asimismo, se realizó la difracción de rayos X en fase polvo mostrando una estructura poco cristalina, (Figura 2.16) en donde la mayoría de picos de difracción se encuentran a ángulos bajos, entre 5 y 15 (2θ), lo cual es indicativo de estructuras con constantes de celda bastante grandes.

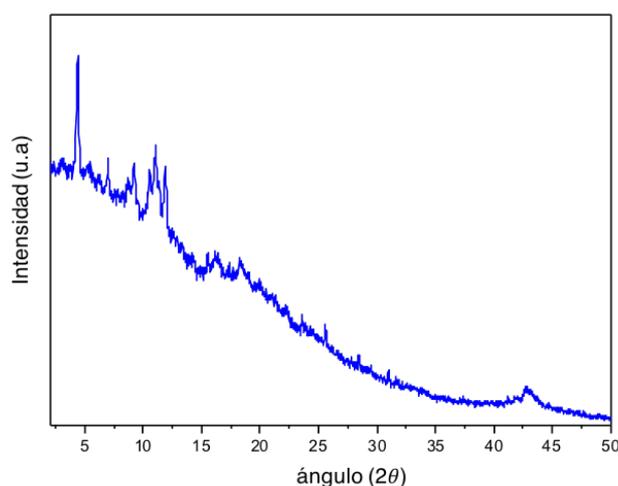


Figura 2.16 Difractograma de rayos X del compuesto Cu_{12} en fase polvo.

Adsorción de gases y análisis termogravimétrico

Al compuesto $Cu_{12}(tpach)_8$ se le realizaron pruebas de adsorción de N_2 , usando el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) a una temperatura de 77 K. El resultado obtenido indica que el compuesto posee un área superficial de sólo $32.7 \text{ m}^2/\text{g}$. Este resultado puede indicar que las moléculas de DMSO, no pueden intercambiarse con las moléculas de N_2 . Para este problema y también para intentar tener mejores muestras para la difracción de rayos X, se ha pensado usar CO_2 supercrítico, ya que a temperaturas y presiones superiores a su punto crítico se transforma en un efectivo disolvente que permite intercambiar moléculas. El análisis termogravimétrico muestra un descenso constante de peso sin cambios bruscos en la pendiente (ver figura A2.1 en anexo). A una temperatura $192 \text{ }^\circ\text{C}$ existe un pequeño cambio en la pendiente, presentándose una pérdida de peso de alrededor un 28.49%. La curva sigue su descenso hasta los 300°C temperatura con una pérdida de peso que llega al 48%.

Espectroscopia infrarroja

Los espectros infrarrojos del compuesto Cu_{12} al igual que el ligando *h3tpach* presenta una serie de picos en la región de $1200\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ que son vibraciones propias de las moléculas que poseen estructura aromática de tipo heptazina como ya se analizó también en el capítulo 1. Los picos de absorción son consistentes con especies conjugadas C=N ($1600\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$), torsiones fuera del plano δ ($820\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$) y enlaces aromáticos C-N ($1270\text{-}1340 \text{ cm}^{-1}$). De igual forma, se aprecia las vibraciones ligeramente por

debajo de los 3000 cm^{-1} , para la banda de tensión del enlace C-H del ciclohexano al igual que la vibración C-O del grupo carboxílico.

Tabla 2.4 Frecuencias de vibración (en cm^{-1}) en el infrarrojo del compuesto Cu_{12} .

compuesto	frecuencias
<i>Cu</i> ₁₂	3442, 2917, 1645, 1536, 1483, 1453, 1273, 1239, 1030, 947, 804.

2.3.4 Propiedades fotoquímicas del ligando *h3tpach* y del complejo dodecanuclear $[\text{Cu}_{12}(\text{tpach})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}]$

Para el estudio de las propiedades fotoquímicas de estos compuestos se realizó un estudio de la fluorescencia del ligando *h3tpach* y del complejo $[\text{Cu}_{12}(\text{tpach})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}]$. Los espectros de absorción (en unidades atómicas) y de emisión (en cuentas por segundo/microamperio) representados en Figuras 2.17-2.18).

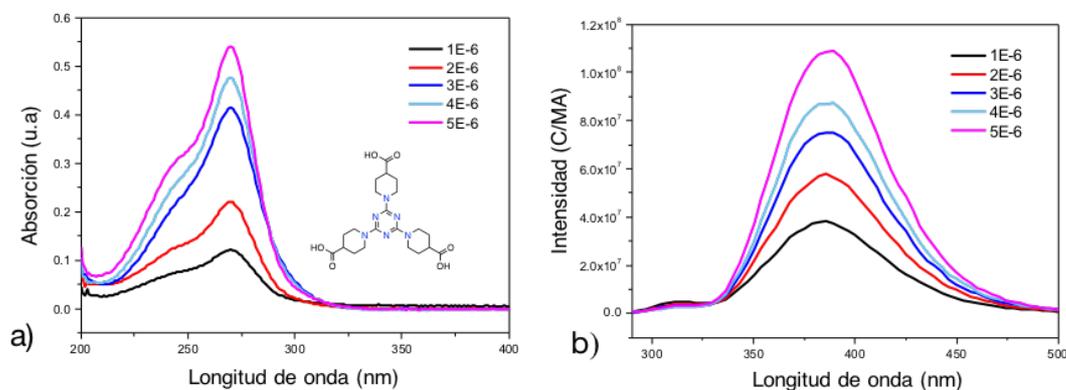


Figura 2.17 (a) Espectros de absorción del ligando *h3tpach* en concentraciones con alta dilución en metanol para evitar la formación de excímeros. (b) Espectro de emisión del mismo sistema.

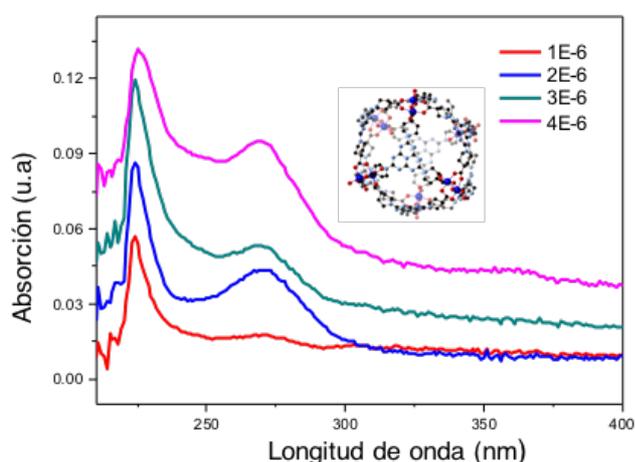


Figura 2.18 Espectro de absorción del complejo Cu_{12} . El compuesto no presenta emisión.

Las conclusiones más relevantes del estudio de las propiedades fotoquímicas de estos dos sistemas son: (i) el ligando *h3tpach* tiene una absorbancia extremadamente alta con un coeficiente de extinción de $1.1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Mientras que para el complejo Cu_{12} , la absorción es algo menor $1.8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Esta disminución de la absorción del complejo metálico respecto al ligando es igual que en el caso de los sistemas estudiados en el capítulo 1. Si vemos la emisión de ligando, el desplazamiento de Stokes sigue siendo bastante alto (110 nm), por lo cual el reordenamiento de los enlaces de la molécula en el estado excitado debe ser significativa. (ii) El efecto de bloqueo de la emisión en el complejo $[Cu_{12}(tpach)_8(H_2O)_{12}]$ es total, ya que el complejo no presenta una emisión radiativa. La comparación estructural con el complejo $[Cu_3(tpat)_2Cl_3](ClO_4)_3$ descrito en el capítulo 1 (ver Figura 1.17) muestra que en dicho sistema el plano que contiene el orbital con el electrón desapareado es estrictamente perpendicular al sistema π de la heptazina, mientras que en el complejo Cu_{12} la estructura permite que se mezclen esos orbitales. Probablemente esto hace que en este segundo caso la emisión esté completamente bloqueada.

Tabla 2.5 Longitudes de onda de absorción y de emisión del ligando *h3tpach* y del complejo $[Cu_{12}(tpach)_8(H_2O)_{12}]$.

compuesto	absorción (nm)	emisión (nm)
<i>h3tpach</i>	273	383
Cu_{12}	275	-

CAPÍTULO 2. LIGANDO *h3tpach* Y SU COMPLEJO DODECANUCLEAR DE Cu(II)

Para el estudio teórico de las propiedades fotoquímicas se ha empleado el método de la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT).⁴⁹ Se empleó el programa Gaussian09⁵⁰ para el cálculo de la energía de las excitaciones y la fuerza del oscilador usando el funcional PBE0⁵¹⁻⁵⁴ y la base 6-31G*⁵⁵⁻⁵⁷ para la optimización de geometría y la base 6-311+G**⁵⁷⁻⁵⁹ para el cálculo de las excitaciones. Para simular el efecto del solvente se usó el modelo CPCM^{60,61} con disolvente metanol como en las medidas experimentales. Según estos resultados las transiciones electrónicas con mayor intensidad que aparecen se producen desde los orbitales HOMO-1 al LUMO y del HOMO-2 al LUMO (ver Figura 2.19), con un mismo valor calculado de 256 nm para las dos excitaciones próximos al valor experimental de 273 nm encontrado para el ligando *h3tpach*.

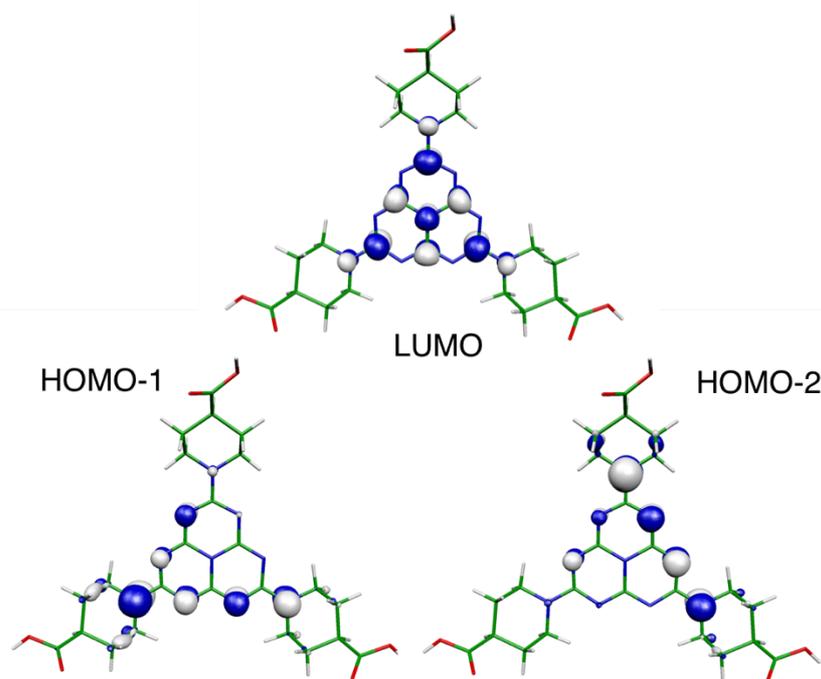


Figura 2.19 Orbitales HOMO-1, HOMO-2 y LUMO del ligando *h3tpach* implicados en el espectro de absorción de este compuesto.

El análisis de los orbitales implicados indica que las transiciones se producen entre los orbitales HOMO-1 y HOMO-2 principalmente centrados en los nitrógenos externos de la heptazina y en los de la piperidina mientras el orbital LUMO está localizado núcleo central de la heptazina. Esto supone un proceso de transferencia de carga hacia la parte central de la heptazina. Se realizaron optimizaciones de la geometría del estado excitado usando también cálculos TDDFT para analizar el gran valor experimentalmente

encontrada de desplazamiento de Stokes (110 nm, ver Tabla 2.2). Los cálculos indican un desplazamiento de Stokes grande del orden de 63 nm pero menor que el experimental como en el sistema estudiado en el capítulo 1. El análisis de la geometría del estado excitado optimizado indica como es de esperar viendo la forma del LUMO que tiene carácter antienlazante para los enlaces C-N del núcleo heptazina que implican al nitrógeno central. Mientras que el HOMO-1 y HOMO-2 sólo centrados en átomos de nitrógeno de la heptazina y de la piperidina son básicamente no enlazantes. Lo que implica un alargamiento de las distancias C-N centrales en el estado excitado.

2.4 Conclusiones

(i) Se ha sintetizado un nuevo tipo de ligando basado en la *s*-heptazina (tris(piperidin-4-acido carboxílico)-1,5,9-heptazina) que incluye substituyentes carboxilatos para poder coordinarse a centros metálicos. Asimismo, uno de los puntos a remarcar de la síntesis fue la modificación del procedimiento de la síntesis del ligando, ya que se ha disminuido el tiempo de reacción de 1 día (reflujo con agua y 1-4-dioxano) a pocos minutos (reacción en microondas) con un aumento del rendimiento.

(ii) Se realizó la síntesis de un complejo polinuclear Cu_{12} mediante reacción solvotermal mediante el autoensamblado de ocho moléculas del ligando tris(piperidin-4-acido carboxílico)-1,5,9-heptazina con doce cationes Cu^{II} con forma de caja supramolecular octaédrica con una cavidad central con un diámetro de 24 Å. La estructura fue resuelta mediante difracción de rayos X a pesar de tener un alto grado de desorden debido a la presencia del disolvente en las cavidades.

(iii) El ligando (tris(piperidin-4-acido carboxílico)-1,5,9-heptazina) posee propiedades fotoquímicas remarcables, posee un coeficiente de extinción de $1.5 \cdot 10^5 M^{-1} cm^{-1}$ mayor que el del complejo Cu_{12} $1.8 \cdot 10^4 M^{-1} cm^{-1}$. Asimismo, el ligando tiene una emisión importante con un desplazamiento de Stokes de 110 nm que puede explicarse a nivel teórico debido a una transferencia electrónica desde orbitales no enlazantes a un orbital antienlazante centrado en la heptazina, provocando un considerable cambio en las distancias de enlace. El complejo Cu_{12} no tiene emisión debido a la presencia de los cationes paramagnéticos Cu^{II} y la mezcla a nivel orbital con los orbitales del ligando centrados en la heptazina.

2.5 Bibliografía

- (1) Beuerle, F. *Nature* **2016**, *540*, 529.
- (2) Cook, T. R.; Zheng, Y. R.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 734.
- (3) M. Koca K. Ramazan., M. A.-A. *J. Math. Phys.* **2007**, *48*, 113514.
- (4) Yoshizawa, M.; Klosterman, J. K.; Fujita, M. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418.
- (5) Mal, P.; Breiner, B.; Rissanen, K.; Nitschke, J. R. *Science* **2009**, *324*, 1697.
- (6) Hastings, C. J.; Pluth, M. D.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6938.
- (7) Riddell, I. a; Smulders, M. M. J.; Clegg, J. K.; Nitschke, J. R. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 457.
- (8) Hristova, Y. R.; Smulders, M. M. J.; Clegg, J. K.; Breiner, B.; Nitschke, J. R. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 638.
- (9) Fairchild, R. M.; Holman, K. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16364.
- (10) Tranchemontagne, D. J.; Ni, Z.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2008**, *47*, 5136.
- (11) D. Caulder, N. R. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975.
- (12) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
- (13) Smulders, M. M. J.; Riddell, I. a.; Browne, C.; Nitschke, J. R. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1728.
- (14) Breiner, B.; Clegg, J. K.; Nitschke, J. R. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 51.
- (15) Suzuki, K.; Tominaga, M.; Kawano, M.; Fujita, M. *Chem. Commun.* **2009**, 1638.
- (16) Tominaga, M.; Suzuki, K.; Kawano, M.; Kusukawa, T.; Ozeki, T.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Fujita, M. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2004**, *43*, 5621.
- (17) Sun, Q.-F.; Iwasa, J.; Ogawa, D.; Ishido, Y.; Sato, S.; Ozeki, T.; Sei, Y.; Yamaguchi, K.; Fujita, M. *Science* **2010**, *328*, 1144.
- (18) Fujita, D.; Ueda, Y.; Sato, S.; Yokoyama, H.; Mizuno, N.; Kumasaka, T.; Fujita, M. *Chem* **2016**, *1*, 91.
- (19) Fujita, D.; Ueda, Y.; Sato, S.; Mizuno, N.; Kumasaka, T.; Fujita, M. *Nature* **2016**, *540*, 563.
- (20) Bunzen, J.; Iwasa, J.; Bonakdarzadeh, P.; Numata, E.; Rissanen, K.; Sato, S.; Fujita, M. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2012**, *51*, 3161.
- (21) Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*, 1st ed.; Wiley, Chichester, 2000.
- (22) Lehn, J.-M. *Science* **1993**, *260*, 1762.
- (23) Vriezema, D. M.; Aragon, M. C.; Elemans, J. A. A. W.; Cornelissen, J. J. L. M.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1445.
- (24) Rebek, J. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2005**, *44*, 2068.
- (25) Gibb, C. L. D.; Gibb, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11408.
- (26) Kaanumalle, L. S.; Gibb, C. L. D.; Gibb, B. C.; Ramamurthy, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14366.
- (27) Rebek, J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1660.

CAPÍTULO 2. LIGANDO *h3tpach* Y SU COMPLEJO DODECANUCLEAR DE Cu(II)

- (28) Ono, K.; Yoshizawa, M.; Akita, M.; Kato, T.; Tsunobuchi, Y.; Ohkoshi, S. I.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2782.
- (29) Ams, M. R.; Ajami, D.; Craig, S. L.; Yang, J. S.; Rebek, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13190.
- (30) Ajami, D.; Rebek, J. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2008**, *47*, 6059.
- (31) Saalfrank, R. W.; Maid, H.; Scheurer, A. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2008**, *47*, 8795.
- (32) Breiner, B. N. *J. R. Nat. Chem.* **2010**, *2*, 6.
- (33) Huerta, Elisa; Fragoso, Alex, M. G. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2006**, *46*, 202.
- (34) Breslow, R.; Dong, S. D. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1997.
- (35) Isaacs, L. *Chem. Commun.* **2009**, 619.
- (36) Hong, S. Y.; Popovitz-Biro, R.; Tobias, G.; Ballesteros, B.; Davis, B. G.; Green, M. L. H.; Tenne, R. *Nano Res.* **2010**, *3*, 170.
- (37) Takata, M.; Umeda, B.; Nishibori, E.; Sakata, M.; Saito, Y.; Ohno, M.; Shinohara, H. *Nature* **1995**, *377*, 46.
- (38) Fujita, M.; Tominaga, M.; Hori, A.; Therrien, B. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 369.
- (39) Takaoka, K.; Kawano, M.; Ozeki, T.; Fujita, M. *Chem. Commun.* **2006**, *10*, 1625.
- (40) Inokuma, Y.; Kawano, M.; Fujita, M. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 349.
- (41) Inokuma, Y.; Arai, T.; Fujita, M. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 780.
- (42) Inokuma, Y.; Yoshioka, S.; Ariyoshi, J.; Arai, T.; Hitora, Y.; Takada, K.; Matsunaga, S.; Rissanen, K.; Fujita, M. *Nature* **2013**, *495*, 461.
- (43) Biradha, K.; Fujita, M. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2002**, *41*, 3392.
- (44) Ke, Y.; Collins, D. J.; Sun, D.; Zhou, H. C. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1897.
- (45) Zhao, D.; Timmons, D. J.; Yuan, D.; Zhou, H. C. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 123.
- (46) Zhao, X.; He, H.; Hu, T.; Dai, F.; Sun, D. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8057.
- (47) Rabenau, A. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **1985**, *24*, 1026.
- (48) Maniam, P.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5085.
- (49) Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108* (11), 4439.
- (50) 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 Jr., J. A.; 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, J. M.; 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. *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian Inc., Wallingford CT. 2016.

CAPÍTULO 2. LIGANDO *h3tpach* Y SU COMPLEJO DODECANUCLEAR DE Cu(II)

- (51) Perdew, J.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- (52) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- (53) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456.
- (54) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- (55) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.
- (56) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- (57) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
- (58) Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. V. R. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294.
- (59) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.
- (60) Barone, V.; Cossi, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995.
- (61) Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669.

CAPÍTULO 3

**IMANES UNIMOLECULARES MONONUCLEARES CON
ÉTERES CORONA Y LANTÁNIDOS**

Capítulo 3

3.1	Magnetismo Molecular	72
3.1.1	Imanes unimoleculares (SMM)	73
3.1.2	Anisotropía magnética	78
3.1.3	Relajación del Espín	80
3.1.4	Detección y caracterización del comportamiento SMM	85
3.1.5	Imanes unimoleculares con metales de transición	91
3.2	Anisotropía Magnética en imanes unimoleculares basados en Lantánidos	93
3.3	Complejos de lantánidos con éteres corona	101
3.4	Síntesis de los compuestos $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$	102
3.4.1	Síntesis del complejo $[\text{NdCl}_3(18\text{-corona-6})]$	103
3.4.2	Síntesis del complejo $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$	103
3.4.3	Síntesis del complejo $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$	104
3.4.4	Síntesis del complejo $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$	104
3.4.5	Síntesis del complejo $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$	105
3.5	Caracterización de los compuestos $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$	105
3.5.1	Espectroscopia infrarroja	105
3.5.2	Difracción de rayos-X	106
3.5.2.1	Estructura cristalina $[\text{NdCl}_3(18\text{-corona-6})]$	106
3.5.2.2	Estructura cristalina $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$	107
3.5.2.3	Estructura cristalina $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$	108
3.5.2.4	Estructura cristalina $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$	108
3.5.2.5	Estructura cristalina $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$	109
3.6	Propiedades magnéticas los compuestos $[\text{Ln}(\text{L})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$	112
3.6.1	Susceptibilidad y Magnetización de $[\text{NdCl}_3(18\text{-corona-6})]$	112
3.6.2	Susceptibilidad y Magnetización de $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$	113

CAPITULO 3. IMANES UNIMOLECULARES CON LANTÁNIDOS Y ÉTERES CORONA

3.6.3 Susceptibilidad y Magnetización de $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$	114
3.6.4 Medidas con Campo Alternado de $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$	114
3.6.5 Susceptibilidad y Magnetización de $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$	117
3.6.6 Susceptibilidad y Magnetización de $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$	118
3.6.7 Medidas con Campo Alternado de $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$	119
3.7 Conclusiones	124
3.8 Bibliografía	125

3.1 *Magnetismo Molecular*

Los materiales magnéticos han despertado mucho interés desde la antigüedad. Sus propiedades han sido usadas en muchas aplicaciones, siendo una de las más conocidas desde la antigüedad la brújula, invento que fue muy empleada en navegación. En el presente, los materiales magnéticos se encuentran en los dispositivos más comunes de nuestra vida cotidiana, tales como coches, tarjetas de crédito, micrófonos, televisiones, teléfonos, ordenadores, etc... Una de sus aplicaciones más importantes es en el almacenamiento de información.¹ Años atrás, la capacidad de almacenamiento de los ordenadores era muy baja y limitada, pero hoy en día tenemos ordenadores personales con una capacidad de almacenamiento anteriormente inimaginable incluso para un centro de supercomputación. Esta evolución sigue en progreso, gracias a la posibilidad de crear discos duros cada vez con mayor capacidad de almacenamiento.²⁻⁴

Dentro del campo de magnetismo molecular ha habido, principalmente, dos objetivos. El primero cronológicamente fue la obtención de materiales moleculares (o de base molecular) a nivel macroscópico que tengan propiedades de imán a temperatura ambiente. Dentro de este campo los resultados más destacables fueron obtenidos en diferentes grupos como el del Prof. Joel Miller,⁵ que en 1991, obtuvo el primer material de base orgánica molecular amorfo con estructura $[V(TCNE)]_x \cdot yCH_2Cl_2$ ($TCNE$ = tetracianoetileno). Asimismo, en el grupo del Prof. Michel Verdaguer⁶ lograron en 1995 la síntesis del primer imán molecular diseñado racionalmente con temperatura de Curie (T_c , temperatura crítica) sobre los 300 K en compuestos tipo azul de Prusia $[V^{II}_{0.42}V^{III}_{0.58}(Cr(CN)_6)_{0.86}] \cdot 3H_2O$. El segundo objetivo principal aparece a raíz del descubrimiento realizado por los Profesores Dante Gatteschi y Roberta Sessoli en 1993, en el que describieron como una sola molécula presentaba una lenta relajación de su magnetización por debajo de una temperatura conocida como temperatura de bloqueo (T_b).⁷ Este tipo de moléculas se conocen como imanes unimoleculares, y generalmente se denominan SMM de sus siglas en inglés *Single Molecule Magnets*.^{1,8-12}

El primer imán unimolecular fue el complejo $[Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4]$, comúnmente denominado Mn_{12} (Figura 3.1), que consta de cuatro cationes Mn^{IV} formando un cubano central y de ocho cationes Mn^{III} que forman una corona externa, unidos entre ellos a través de ligandos puente oxo y carboxilato.⁷ Existe acoplamiento antiferromagnético relativamente fuerte entre estas dos unidades de modo que el espín $S=16$ ($S=2$ de cada Mn^{III}) de la corona externa se compensa con el espín $S=6$ ($S=3/2$ de cada Mn^{IV}) del cubano central para dar un estado fundamental con espín total $S=10$. Aunque no se trata de un sistema estrictamente molecular, es de destacar la existencia de cadenas imán (en inglés *Single Chain Magnets*) también descubiertos en el grupo de Florencia por la Prof. Roberta Sessoli con un compuesto de Co^{II} y radicales formando una cadena

1D, $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]$ (hfac= hexafluoroacetilacetato) con un acoplamiento ferrimagnético entre los cationes Co^{II} y los radicales $\text{NITPhOMe} = 2$ -(4'-metoxi-fenil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina1-oxil-3-óxido).¹³

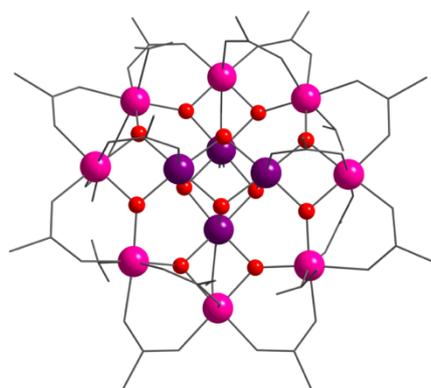


Figura 3.1 Estructura del complejo $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$. En violeta, rosa y rojo se han representado respectivamente los cationes de Mn^{IV} , Mn^{III} y los átomos de oxígeno que actúan como ligandos puente. Por claridad, los carbonos y oxígenos que no actúan como ligandos puentes se han representados en cilindros grises y los átomos de hidrógeno se han omitido.⁷

3.1.1 Imanes unimoleculares

Un material magnético metálico convencional presenta dominios magnéticos de muchos átomos, generalmente en el orden de unos cientos de nanómetros. En estos dominios, al aplicar un campo magnético los espines se orientan con el campo, y permanecen orientados cuando se suprime este campo magnético. En los imanes unimoleculares, una sola molécula es capaz de exhibir esa misma propiedad.¹ Para las aplicaciones de almacenamiento de información, se guarda un bit de información (0 o 1, ver Figura 3.2) en la unidad más pequeña que tenga un magnetismo independiente, que sería, en este caso, una molécula en un imán unimolecular. Los discos duros y las cintas de grabación siguen siendo los dispositivos esenciales para grabar la información de grandes volúmenes, esenciales para todas las aplicaciones “Big Data” que se desarrollan en la actualidad, como por ejemplo redes sociales, ventas por internet, economía, investigación y seguridad. Sin embargo, a nivel de dispositivos como teléfonos y ordenadores personales, los discos duros están siendo remplazados por memorias basadas en silicio (discos de estado sólido)

CAPITULO 3. IMANES UNIMOLECULARES CON LANTÁNIDOS Y ÉTERES CORONA

de menor capacidad, pero mucho más resistentes al manejo diario. Evidentemente, una de las características más significativas de los imanes unimoleculares es la disminución del tamaño de la unidad básica de memoria en comparación con los dominios de un imán convencional, que están en escala de los 500 nm. Los imanes unimoleculares tienen el tamaño de una molécula de aproximadamente 1 nm. Esto quiere decir que usando imanes unimoleculares en un dispositivo de almacenamiento bidimensional se ganarían unos cuatro órdenes de magnitud. Actualmente, la ley de Kryder predice que la densidad de información en la superficie se incrementa al doble cada 12 meses¹⁴. La densidad de información actualmente se encuentra en el orden de los Gbits·cm⁻², así para los imanes unimoleculares se predeciría una densidad de información de orden mayor que Tbits·cm⁻² (ver Figura 3.3)..

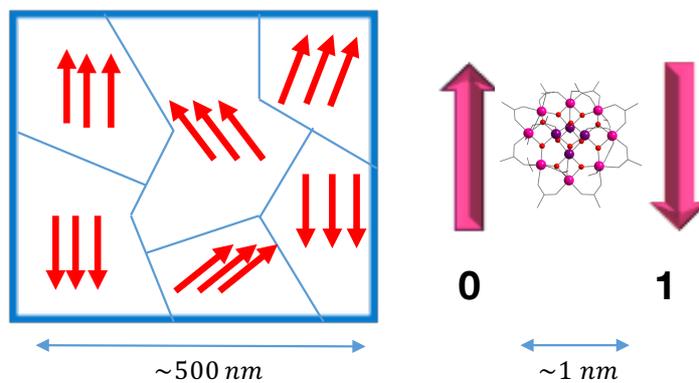


Figura 3.2 Comparación de un imán convencional (izquierda) con un imán unimolecular (derecha) representación de 1 bits de información.

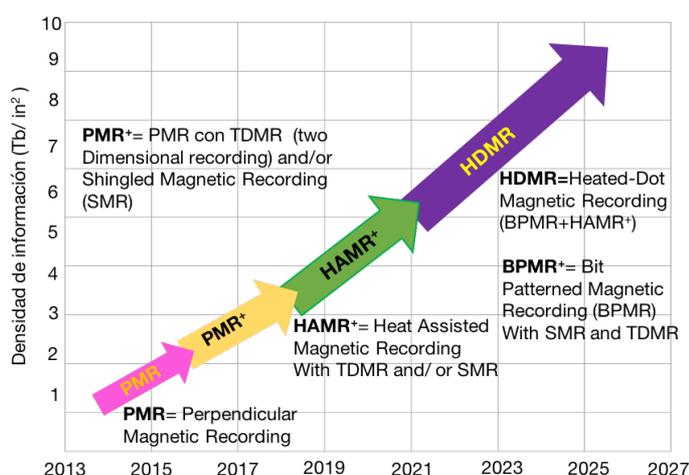


Figura 3.3 Variación de la densidad de almacenamiento de la información en dispositivos magnéticos. Los imanes unimoleculares podrían dar directamente con los sistemas de lectura y grabación actuales valores del orden de más de 10 Tb/in².

El comportamiento magnético de un material a nivel macroscópico viene dado por varios parámetros que condicionan las propiedades del material. Por ejemplo, un compuesto paramagnético está definido como un material que no posee un momento magnético resultante en ausencia de un campo externo, pero adquiere un momento magnético cuando se le aplica un campo magnético externo.¹⁵ Por lo tanto, en presencia de un campo magnético externo H el material genera una magnetización inducida M . La resultante de esta se denomina inducción magnética B y se relaciona por la siguiente ecuación:

$$B = H + 4\pi M \quad (3.1)$$

Así, lo más habitual para estudiar y describir el carácter magnético de una sustancia es a través de las variaciones de la magnetización en un campo dado, esto es lo que se conoce como susceptibilidad magnética χ y se expresa como:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (3.2)$$

Tanto la magnetización como la susceptibilidad se pueden expresar por unidad de volumen o de masa, pero es más común hacerlo por mol. Así finalmente, la susceptibilidad es aproximadamente

CAPITULO 3. IMANES UNIMOLECULARES CON LANTÁNIDOS Y ÉTERES CORONA

lineal en campos no muy fuertes y temperaturas moderadas, pudiéndose adoptar para la susceptibilidad molar la siguiente expresión:

$$\chi_m = \Delta M / \Delta H \quad (3.3)$$

Desde un punto de vista microscópico, la magnetización microscópica o momento magnético μ de un sistema polielectrónico, (ej: compuesto magnético de coordinación) es originado por el momento angular orbital L y el momento angular de espín S . Dependiendo de la energía de los términos generados por el campo de los ligandos, el sistema puede tener la contribución orbital bloqueada, presentando sólo momento angular del espín. También puede exhibir ambas contribuciones, conduciendo a una interacción entre el momento angular orbital y el momento angular del espín, conocido como acoplamiento espín-orbita de primer orden.¹⁶ Para este caso, el momento magnético μ esta definido como:

$$\mu^S = g_s \beta [S(S + 1)]^{1/2} \quad (3.4)$$

$$\mu_z^S = -g_s \beta M_s \quad (3.5)$$

donde β es el magnetón de Bohr, μ_z^S es el componente magnético en el eje z, y M_s es el numero cuántico de espín asociado con S_z que varia en una unidad de $-S$ a $+S$ generando diferentes estados degenerados. La degeneración de esos estados se rompe por la interacción de un campo magnético externo (un fenómeno conocido como efecto Zeeman). El desdoblamiento es gobernado por el factor giromagnético g_s que difiere ligeramente del factor g del electrón libre $g_e=2.0023$ (también conocido como factor *Landé*) debido al acoplamiento entre el estado fundamental y los estados excitados de la misma multiplicidad (acoplamiento espín-orbita de segundo orden). El Hamiltoniano de espín que describe la energía de esa interacción en presencia de un campo magnético H viene descrita por:

$$H = \beta S g H \quad (3.6)$$

Dependiendo de la simetría del complejo magnético, el valor de g tiene que ser calculado de diferente manera. Para un sistema isotrópico mono o polielectrónico, el valor de g es independiente de su orientación y se describe como factor:

CAPITULO 3. IMANES UNIMOLECULARES CON LANTÁNIDOS Y ÉTERES CORONA

$$g = g_e - n\lambda/\Delta \quad (3.7)$$

donde n es una constante, λ es el parámetro de espín-orbita, y Δ la diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado excitado. Para un sistema anisotrópico monoelectrónico, el valor de g depende de la dirección del campo magnético aplicado, conduciendo a diferentes constantes n_u ($u = x, y$ o z) que dependen de cada eje:

$$g = g_e - n_u\lambda/\Delta \quad (3.8)$$

Finalmente, para un sistema anisotrópico multielectrónico, un término adicional conocido como desdoblamiento a campo cero (*zero-field splitting* ZFS) es incluido en el Hamiltoniano de espín. El desdoblamiento rompe la degeneración a campo cero, de diferentes orientaciones cuantizadas del momento angular total de espín:

$$\mathbf{H} = g_u\beta S_u H + D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (3.9)$$

donde u denota las tres dirección ortogonales (x, y, z), y D y E son los parámetros de desdoblamiento a campo cero axial y rómbico, respectivamente. Esta aproximación se aplica por ejemplo, a complejos de coordinación conteniendo metales de la primera serie de transición con el estado fundamental descrito por términos A o E. En estos sistemas, el efecto de los ligandos tiene la contribución más relevante. En contraste, cuando el acoplamiento espín-orbita tiene una influencia más grande que el efecto de los ligandos, como es el caso de los lantánidos, el momento angular orbital L debe ser tomado en cuenta. El acoplamiento del momento angular entre S y L conduce a un momento angular total J . En este caso el momento magnético debe ser definido como:

$$\mu^J = g_J\beta[J(J+1)]^{1/2} \quad (3.10)$$

$$\mu_z^J = -g_J\beta M_J \quad (3.11)$$

donde μ_z^J es la componente z del momento magnético, M_J es el número cuántico asociado con J_z , generando diferentes estados que varían entre $-J$ a $+J$. Cada par $\pm M_J$ tiene diferente energía debido a los efectos de interacción con los ligandos. La degeneración de esos estados $\pm M_J$ es eliminada por el campo aplicado debido al efecto Zeeman, y dependiendo del valor de factor giromagnético g . El valor del factor g se puede calcular de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$g = g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - (L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.12)$$

Sin embargo, el Hamiltoniano que describe este tipo de sistemas, puede ser descrito por un tratamiento por separado de la contribución orbital y de espín al momento angular. Así, el factor g no incluye la influencia del momento orbital. Siguiendo tal procedimiento, uno puede incluir el termino de acoplamiento espín órbita como se indica en la Ecuación 3.13:

$$H = \lambda LS \quad (3.13)$$

resultando en la expression final del Hamiltoniano:¹⁶

$$H = \lambda LS + \beta(L + g_e S)H \quad (3.14)$$

3.1.2 Anisotropía magnética

La característica principal de los imanes unimoleculares (SMMs) es su relajación lenta de la magnetización (el cambio en la dirección del momento magnético de la molécula) que está relacionada estrechamente con la anisotropía magnética. Las moléculas que presentan anisotropía magnética son aquellas en las cuales el momento magnético presenta una dirección preferente, y es necesario la existencia de acoplamiento espín-orbita para este tipo de comportamiento. El acoplamiento espín-orbita se define como la interacción magnética débil entre el espín de un electrón y su momento angular orbital; es un acoplamiento entre momentos magnéticos.¹⁶ En dicho acoplamiento, el principio máximo es que a causa de una interacción física entre dos momentos angulares, estos ya no son constantes del movimiento pero la suma si lo es. Este comportamiento se puede apreciar fácilmente en moléculas que contienen átomos pesados como los lantánidos, ya que estos elementos poseen número atómico elevado, por lo que sus orbitales poseen una gran energía cinética asociada debido a su alta carga nuclear.¹⁷ La interacción entre el espín de un electrón y su componente orbital, que es la fuente de la anisotropía magnética, se puede definir mediante la Ecuación 3.12. El signo de λ se refiere a la ocupación de los orbitales con mas o menos de cinco electrones (en un metal de transición con orbitales d si el ion presenta cinco electrones desapareados, este no contribuye al momento angular orbital, $L=0$). Para cualquier otra configuración d^n , si $n < 5$, λ es positiva y $g < g_e$; si $n > 5$, λ es negativa y $g > g_e$.

El acoplamiento espín-orbita actúa de manera diferente para complejos con metales de transición o con lantánidos. Por ejemplo, para el ion Co^{II} con un estado fundamental $S=3/2$ y una coordinación octaédrica (ver Figura 3.4), el campo cristalino desdobla sus términos en ${}^4\text{T}_{1g}$, ${}^4\text{T}_g$ y ${}^2\text{A}_g$ donde el término fundamental es ${}^4\text{T}_{1g}$. Este desdoblamiento de los orbitales d se produce por la interacción con los ligandos. Si la geometría O_h se distorsiona tetragonalmente, la degeneración del término ${}^4\text{T}_{1g}$ se rompe, y entonces el estado fundamental se convierte en un término ${}^4\text{A}_{2g}$ con un estado excitado ${}^4\text{E}_g$. Cuando el efecto de espín-orbita se considera, siendo en este caso menor que el efecto del campo cristalino, el término ${}^4\text{A}_{2g}$ rompe su degeneración, para formar dos dobletes de Kramer $M=\pm 1/2$ y $M=\pm 3/2$.¹⁸

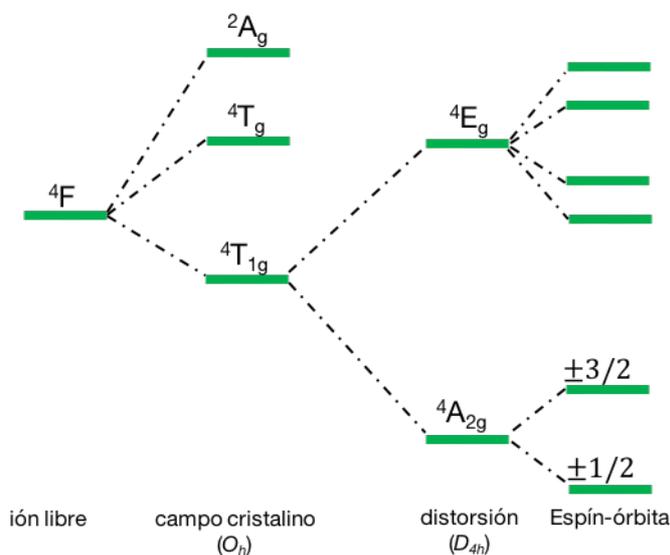


Figura 3.4 Efecto combinado de una distorsión tetragonal y del acoplamiento espín-orbita sobre los niveles de energía en un compuesto de espín alto de Co^{II} con simetría O_h .

Si comparamos la estructura electrónica de los lantánidos (Figura 3.5) con los metales de transición (Figura 3.4), se puede apreciar que son muy diferentes, ya que los electrones en los orbitales f son muy internos, y por ello son poco sensibles al efecto de los ligandos. En cambio, los electrones en orbitales d son más externos y tienen una fuerte interacción con los ligandos. Por esta razón, el desdoblamiento del campo cristalino en los lantánidos es 100 veces menor que el desdoblamiento en los metales de la primera serie de transición. En la Figura 3.5, se muestra el

diagrama del desdoblamiento de los estados del ion Tb^{III} .¹⁹ Como los lantánidos son átomos pesados, la energía cinética asociada a los orbitales es muy alta. Esto influye en que el momento angular orbital sea bastante grande y pueda acoplarse de una manera eficaz con el momento angular del espín. Por eso en los lantánidos primero se aplica el Hamiltoniano espín-órbita, y luego el Hamiltoniano de campo cristalino (ver Figura 3.5).

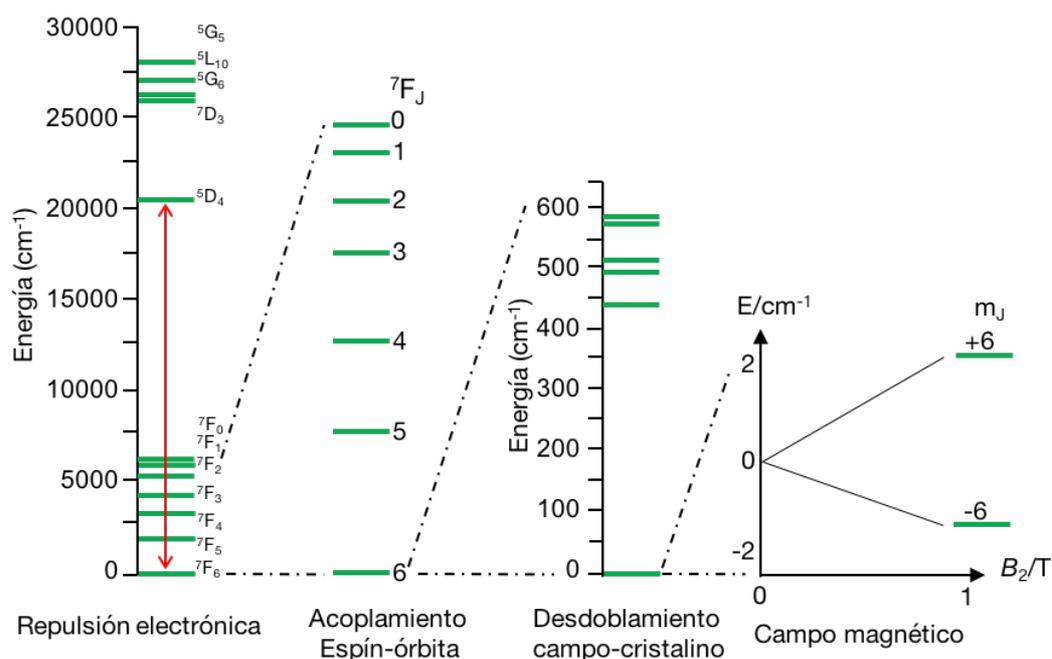


Figura 3.5 Desdoblamientos de los estados debidos a la repulsión electrónica, acoplamiento espín-órbita y campo cristalino en lantánidos. En este caso se ha usado el Tb^{III} como ejemplo.²⁰

3.1.3 Relajación del Espín

Como se explicó anteriormente, un imán unimolecular es una molécula que presenta anisotropía magnética, es decir, una preferencia por una orientación determinada de su espín. Al aplicar un campo magnético, el espín tiende a alinearse con el campo por el efecto Zeeman. Si el campo se aplica en la dirección preferida por la molécula, el espín se alineará fácilmente, pero al suprimir el campo externo intentará conservar esa orientación oponiéndose a los mecanismos de relajación del

CAPITULO 3. IMANES UNIMOLECULARES CON LANTÁNIDOS Y ÉTERES CORONA

espín que veremos posteriormente. La barrera energética que controla el cambio de orientación viene dada por la siguiente expresión:

$$U = |D|S^2 y |D| \left(S^2 - \frac{1}{4} \right) \quad (3.15)$$

la cual varía para espín entero o espín semientero, respectivamente. Siendo S el espín total de la molécula y D el parámetro axial de desdoblamiento a campo nulo.²¹ De este modo, para obtener una barrera elevada se ha considerado normalmente que deben cumplirse dos requisitos: (i) poseer un estado fundamental con valores de espín altos S ,²² y (ii) tener una alta anisotropía magnética axial negativa en la molécula ($D < 0$). Habría que tenerse en cuenta un tercer requisito, que sería tener el primer estado excitado por encima en energía del máximo de la barrera ($m_s=0$). En este caso, tendremos un estado fundamental con el valor de m_s lo más alto posible, debido al valor negativo de D y el espín tenderá a estar orientado con una dirección preferente (eje de fácil imanación).²³ Si es el valor de D es positivo, el estado fundamental es el de m_s más bajo, con lo cual sólo tenemos un estado magnético si el valor de S es semientero, y este será un doblete de Kramer con un valor de $m_s = \pm 1/2$. En este caso, el espín tiende a estar en un plano (plano de fácil imanación).

Para un sistema con valor de D negativo, a temperaturas muy bajas, alrededor de ~ 3 K, y en ausencia de campo magnético externo se poblarán ambos estados fundamentales de espín, ya que el estado con m_s y $-m_s$ están degenerados. En cambio, si se baja la temperatura aplicando un campo magnético externo, se rompe esta degeneración, y el espín de las moléculas se alineará de forma paralela con el campo magnético externo aplicado. De este modo se ocupa sólo uno de los dos estados fundamentales de espín, debido a que por efecto Zeeman se hace energéticamente más favorable, tal y como se muestra en la Figura 3.6, donde se puebla el estado $m_s = -S$ que corresponde a tener el espín alineado con el campo magnético. Cuando se suprime el campo magnético externo, el estado fundamental $m_s = -S$ queda poblado, mientras que el estado $m_s = +S$ queda vacío. En este punto, se produce la relajación lenta de la magnetización que tiene lugar a través de varios mecanismos que dependerán tanto de la temperatura como de la posible presencia de un campo externo aplicado.

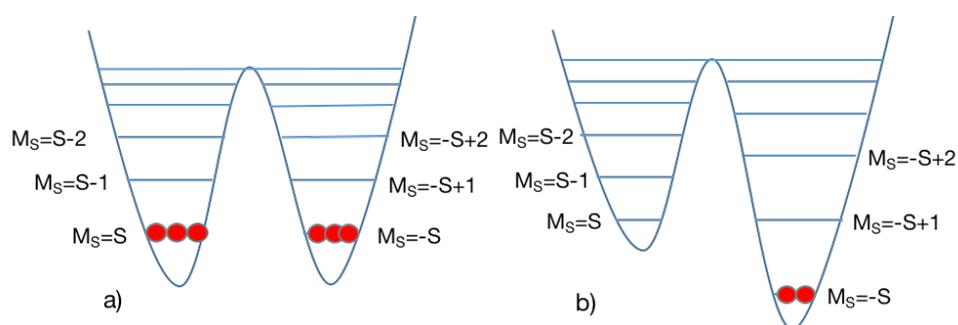


Figura 3.6 Superficie de potencial de un imán unimolecular mostrando el desdoblamiento debido a los diferentes valores de m_S (a) en ausencia de un campo magnético externo y (b) al aplicar un campo magnético externo.

Para la explicación de los fenómenos relacionados con la relajación del espín, es decir con el cambio de orientación en un sistema que tiene anisotropía magnética como un imán unimolecular, existen cuatro mecanismos propuestos, mecanismo directo, mecanismo de efecto túnel, mecanismo de Raman y mecanismo de Orbach (Figura 3.7), que se rigen por la siguiente ecuación y dan lugar a la relajación del momento magnético para moléculas con espín $S > \frac{1}{2}$ con los cuatro términos siguientes:

$$\tau^{-1} = AH^4T + \frac{B_1}{1 + B_2H^2} + CT^n + \tau_0^{-1} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (3.16)$$

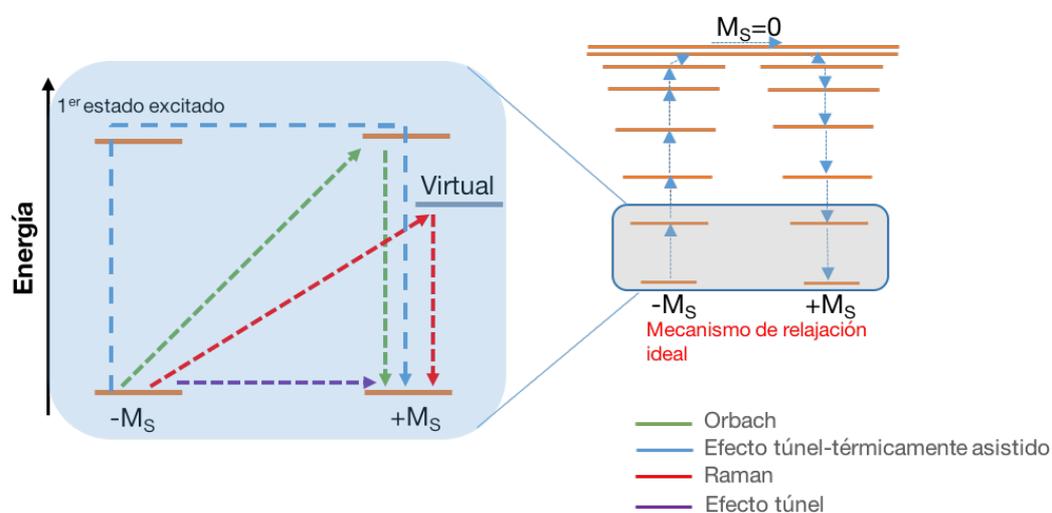


Figura 3.7 Representación esquemática de los posibles mecanismos de relajación: El color naranja representa los estados de espín, el color gris representa estados virtuales, en donde procede la relajación via un mecanismo de tipo Raman. Color violeta: relajación vía efecto túnel del estado fundamental. Color azul: relajación vía efecto túnel asistido térmicamente. Color rojo: mecanismo relajación de tipo Raman. Color verde: relajación mediante mecanismo tipo Orbach.

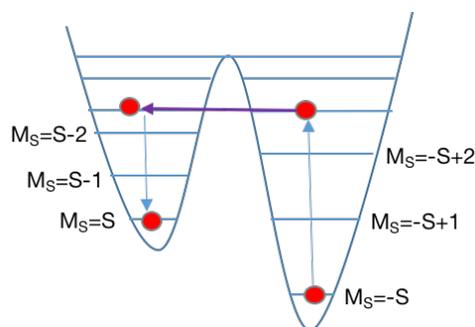


Figura 3.8 Efecto túnel activado térmicamente a través de estados excitados. La avalancha al otro lado de la barrera se produce cuando hay dos estados de igual energía a ambos lados.

CAPITULO 3. IMANES UNIMOLECULARES CON LANTÁNIDOS Y ÉTERES CORONA

A continuación se describen brevemente estos cuatro mecanismos de relajación.

i) Relajación por termino directo (Ecuación 3.17): Este mecanismo se produce mediante relajación directamente entre los dos estados fundamentales de m_s opuesto. Generalmente, la transición entre estos dos estados no está permitida, pero al aplicar un campo externo se rompe su degeneración y si la diferencia de energía entre los dos estados corresponde a la de un fonón, se puede producir la relajación del espín. Asimismo, la interacción con espines nucleares puede provocar que la transición entre los dos estados no esté prohibida. Por este motivo, puede ser un mecanismo importante en centros magnéticos con espín nuclear diferente de cero.

$$\tau^{-1} = AH^4T \quad (3.17)$$

(ii) Relajación por efecto túnel (Ecuación 3.18): Este mecanismo se debe a que se produce una transición entre estados a ambos lados de la barrera cuando ambos tienen la misma energía. De este modo, a campo cero tendremos efecto túnel ya que siempre tenemos un estado degenerado con el valor de m_s con el signo contrario (ver Figura 3.7). Puede ser en el estado fundamental o un efecto túnel activado térmicamente si se produce entre estados excitados. Este mecanismo depende del campo externo aplicado ya que éste puede romper la degeneración de los estados. Al aplicar un campo externo (ver Figura 3.8), sólo a algunos valores del campo se podrá producir la transición por efecto túnel cuando queden estados degenerados de diferente $|m_s|$. Es importante a temperaturas bajas, donde no es posible poblar estados excitados que permitan sobrepasar la barrera energética con mecanismo tipo Orbach o Raman. Generalmente, puede estimarse su magnitud ya que es proporcional al valor del parámetro rómbico de desdoblamiento a campo cero E.

$$\tau^{-1} = \frac{B_1}{1 + B_2H^2} \quad (3.18)$$

(iii) Relajación vía Raman (Ecuación 3.19): Se produce por una transición entre estados con espines opuestos a través de un mecanismo de dos fonones provenientes de la red, en el cual el sistema se relaja invirtiendo el espín del electrón a través de un estado excitado virtual (ver Figura 3.7). Este término depende de la temperatura en T^n (n varía entre 3-9), siendo generalmente importante a temperaturas más altas.

$$\tau^{-1} = CT^n \quad (3.19)$$

(iv) Mecanismo térmicamente activado (Orbach, Ecuación 3.20): se pueblan niveles excitados, gracias a la interacción con un fonón que proviene de las vibraciones del sistema y tiene la energía adecuada para provocar el salto de un estado a otro. De este modo, pasando por el máximo de la barrera se provoca la inversión del espín. Este mecanismo depende de la temperatura y se puede evidenciar a través del cálculo del tiempo de relajación en función de la temperatura, que sigue normalmente la Ley de Arrhenius.¹

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (3.20)$$

3.1.4 Detección y caracterización del comportamiento SMM

Las propiedades magnéticas que definen un sistema como imán unimolecular se determinan, normalmente, en un SQUID (por sus siglas en inglés *Superconducting Quantum Interference Device*), ya que éste dispositivo superconductor tiene una muy alta sensibilidad capaz de detectar pequeñas variaciones en las propiedades magnéticas de dichos sistemas. Para la detección experimental del comportamiento de imán unimolecular, se utilizan sus dos características fundamentales. La primera es la existencia de una curva de histéresis al medir la variación de la magnetización con un campo externo. Por ejemplo, para el Mn_{12} se aprecian dos tipos de zonas bastante diferenciadas (ver Figura 3.9). En la primera zona es donde la curva presenta irregularidades en la forma, ya que a determinados valores del campo magnético externo se produce una avalancha de estados que cambian la orientación del espín provocando un salto en la curva de histéresis debido al efecto túnel, tal y como se ha indicado en la sección anterior (ver Figura 3.8). La segunda se produce cuando la magnetización se mantiene constante con el campo magnético aplicado, indicando que no hay estados a ambos lados de la barrera con la misma energía, y que la única relajación que se está produciendo es por el mecanismo térmico subiendo a otros estados del mismo lado de la barrera.²⁴

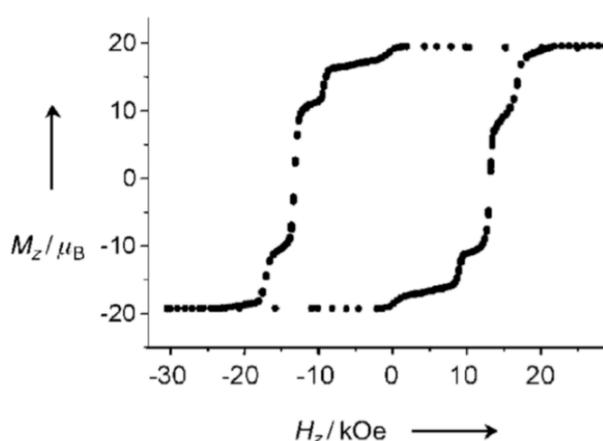


Figura 3.9 Variación de la magnetización respecto al campo aplicado mostrando la curva de histéresis del Mn_{12} .⁷

La curva de histéresis es una técnica fundamental, ya que permite determinar la temperatura de bloqueo (T_B) como la temperatura máxima a la que el sistema presenta un ciclo abierto. Esta temperatura corresponde con el sistema mostrando el comportamiento de imán molecular. Como definición, podemos decir que la temperatura de bloqueo es la temperatura en la cual la susceptibilidad magnética a campo cero tiene un máximo (Figura 3.10). Otras definiciones usadas utilizan la observación de un circuito de histéresis magnético abierto a campo cero. También se utiliza como definición de T_B la temperatura a la que el tiempo de relajación es de 100 s, lo que puede implicar extrapolación; La elección de 100 s también es arbitraria. La definición tradicional (ciclo de histéresis abierto) utilizada aquí es más fácil de medir directamente y menos sujeta a la variación en las condiciones experimentales que las otras definiciones.

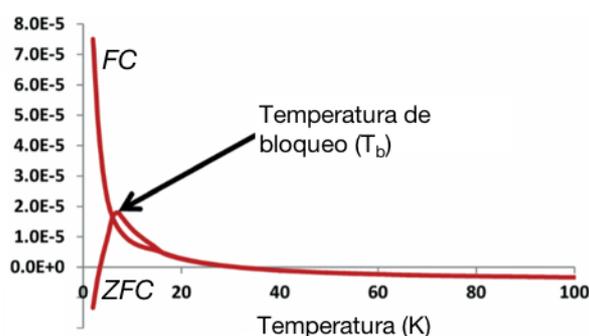


Figura 3.10 Curvas de FC/ZFC (medida de magnetización a baja temperatura con campo FC y sin campo ZFC) a diferentes temperaturas. En la curva de ZFC se observa una bifurcación y el máximo del momento magnético a campo cero, punto en el cual es un estimado de la temperatura de bloqueo (T_B).²⁵

Debido a que en muchos casos sería necesario recurrir a temperaturas por debajo de 1 K para realizar medidas con ciclos de histéresis abiertos, un segundo procedimiento para determinar el comportamiento de imán unimolecular, basado en la determinación de la susceptibilidad magnética en presencia de un campo magnético oscilante a distintas frecuencias, es la técnica experimental más empleada. Con un campo magnético alterno, la susceptibilidad puede ser descompuesta en su parte real χ' y su parte imaginaria χ'' también denominadas como componentes en fase y fuera de fase. La dependencia de χ'' en función de la temperatura y la frecuencia (Figura 3.11) es un indicador de comportamiento de imán unimolecular. De hecho, la susceptibilidad magnética fuera de fase χ'' es una muestra de la energía absorbida por la muestra en presencia de un campo alterno. Si la muestra no es capaz de relajar su momento magnético con el campo alternante, parte de la energía es absorbida por la molécula dando lugar a un valor no nulo de la susceptibilidad imaginaria. Para los imanes unimoleculares, tal dependencia con la frecuencia aparece porque el momento magnético tiene una dirección preferente, siendo esto debido a la anisotropía magnética. Si la frecuencia del campo magnético externo es muy alta, es más difícil que el momento magnético pueda permanecer alineado permanentemente con el campo magnético externo. El momento magnético sólo permanecerá alineado con el campo a frecuencias muy bajas, mientras que a frecuencias altas no lo estará. Esto hará que las medidas de χ'' varíen en función de la frecuencia para los imanes unimoleculares. Sin embargo, para los compuestos que no presentan comportamiento de imán unimolecular, estos no presentan una dirección preferente, por lo cual el momento magnético permanece alineado con campo magnético externo independiente de su frecuencia.

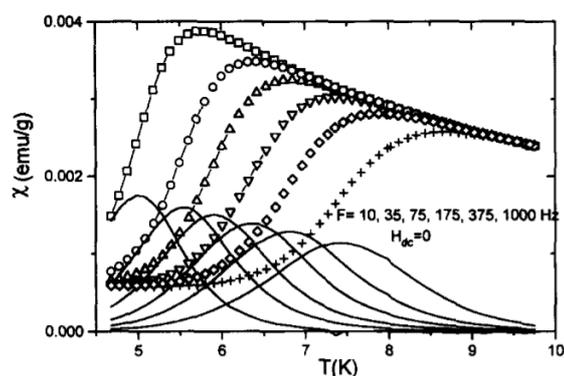


Figura 3.11 Dependencia de χ' (polígonos) y χ'' (líneas continuas) en función de la temperatura y la frecuencia para el compuesto Mn_{12} .⁸

Si no se puede observar el ciclo de histéresis ni la dependencia de χ'' con la frecuencia, un recurso es desactivar alguno de los mecanismos de relajación mencionados anteriormente. De este modo, si se aplica un pequeño campo magnético externo continuo se elimina la degeneración de los estados con mismo $|m_s|$ suprimiendo la relajación por efecto túnel. Esto puede causar la aparición de la dependencia de χ'' con la frecuencia en sistemas que no la presentan sin este campo. Un segundo recurso es la dilución de las moléculas magnéticas, sustituyendo el catión magnético por uno no magnético si forma una especie isoestructural o realizando las medidas en soluciones congeladas. Al alejar las moléculas magnéticas, disminuyen las interacciones entre los dipolos magnéticos y disminuye la relajación de los espines moleculares. REF Chem. Commun Mio y de Colacio

A través del análisis de los datos de las medidas de susceptibilidad magnética con campos alternos se puede obtener el tiempo de relajación del momento magnético. La susceptibilidad viene dada por la Ecuación 3.21, donde χ_S es la susceptibilidad adiabática, χ_T es la susceptibilidad isotérmica y ω la frecuencia angular ($\omega = 2\pi\nu$). Estas ecuaciones son las mismas relacionadas por Debye para dieléctricos.^{26,27}

$$\chi_{ac}(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 - \omega\tau} \quad (3.21)$$

Si consideramos que únicamente existe un tiempo de relajación para el compuesto, es decir que todos los centros metálicos se comportan de la misma manera y que sólo existe una barrera de energía potencial, el tiempo de relajación variará con la temperatura siguiendo la ecuación de

CAPITULO 3. IMANES UNIMOLECULARES CON LANTÁNIDOS Y ÉTERES CORONA

Arrhenius (ecuación 3.22), donde el tiempo de relajación disminuirá al aumentar la temperatura debido a la mayor posibilidad de cruce de la barrera energética que previene la relajación del momento magnético.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(\frac{-U_{eff}}{kT}\right) \quad (3.22)$$

En la Ecuación 3.22, U_{eff} es la energía de activación del proceso, τ_0 es un factor pre exponencial, k es la constante de Boltzman y T es la temperatura. Si de entrada asumimos una dependencia como la indicada en la Ecuación 3.20 que es la misma del mecanismo de Orbach presentado anteriormente, la magnitud de la barrera no corresponde al valor de $D \cdot S^2$ (indicado previamente en la Ecuación 3.15) sino que es una barrera efectiva, U_{eff} , que incluye los otros mecanismos de relajación, especialmente el efecto túnel, que es independiente de la temperatura. La presencia de los mecanismos de Raman y directo pueden provocar una pérdida de linealidad en la representación de la ecuación de Arrhenius en la forma de $\ln(\tau)$ vs $1/T$ ya que su dependencia con la temperatura es diferente.

Una representación de χ'' frente a χ' conducirá a curvas equivalentes a un semicírculo tal como sugiere la ecuación 3.23.

$$\left[\chi' = \left(\frac{\chi_T + \chi_S}{2}\right)\right]^2 + [\chi'']^2 = \left[\frac{\chi_T + \chi_S}{2}\right]^2 \quad (3.23)$$

A partir de esta nueva ecuación se puede obtener el tiempo de relajación τ desde el valor de la frecuencia en el máximo del semicírculo representado. Esta representación se conoce como diagrama de Argand. Es una representación muy útil para demostrar la existencia o no de un único proceso de relajación. En el caso que no tengamos una única distribución en el tiempo de relajación, deberemos usar la representación de Cole-Cole.²⁶ Esta representación no es más que un diagrama de Argand modificado, con un parámetro α cuyo valor se encuentra en el intervalo [0-1]. Además, nos informa de la amplitud de los tiempos de relajación, es decir de cuantos procesos de relajación coexisten (Figura 3.12). Este modelo tiene en cuenta una distribución de tiempos de relajación que se analiza utilizando la Ecuación 3.24.

$$\chi''(\chi') = \frac{(\chi_T - \chi_S)}{2 \tan\left[\frac{(1 + \alpha)\pi}{2}\right]} \left[(\chi' - \chi_S)(\chi_T - \chi') + \frac{(\chi_T - \chi_S)^2}{4 \tan^2\left[\frac{(1 + \alpha)\pi}{2}\right]} \right]^2 \quad (3.24)$$

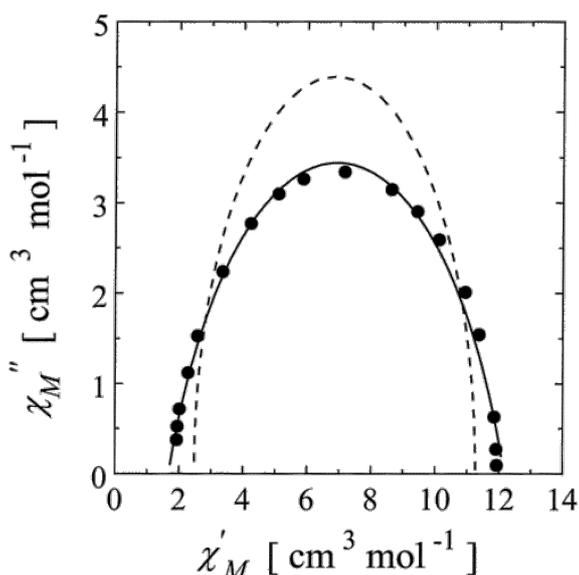


Figura 3.12 Dependencia de χ' vs χ'' también denominada curva Cole-Cole o Argand, a 4.2 K para el complejo $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{PPh}_4)$. Los valores experimentales están representados en círculos, mientras la línea discontinua muestra el ajuste por mínimos cuadrados asumiendo un único tiempo de relajación y la línea continua teniendo en cuenta una distribución de tiempos de relajación indicada en Ecuación 3.24.

Para el caso $\alpha = 0$, obtenemos una representación semicircular de χ'' frente a χ' , o lo que es lo mismo, se llega a la representación de Argand para un único tiempo de relajación. Al incrementar el valor de α , la semicircunferencia se deforma debido a la distribución más amplia de los tiempos de relajación (valores entre 0 y 0.3 son habituales para imanes unimoleculares). Si α toma valores cercanos a la unidad, nuestro sistema será mejor descrito como un vidrio de espín en los que deben ser considerados un gran número de dominios con sus respectivos pozos de potencial. En algunos casos es problemático distinguir entre un imán unimolecular y un vidrio de espín, ya que ambos sistemas presentan dependencia de χ'' con la frecuencia y un tiempo de relajación de espín con una dependencia similar con la temperatura. Para distinguir entre ambos tipos de sistemas hay que considerar el valor de τ_0 obtenido con la Ecuación 3.22 cuyo valor suele variar entre 10^{-10} y 10^{-12} para un vidrio de espín. En estos vidrios de espín existen interacciones entre las partículas magnéticas, y τ_0 puede tener un valor muy pequeño, carente de sentido físico, mientras que en los imanes unimoleculares el valor de τ_0 es varios órdenes de magnitud mayor.

3.1.5 Imanes unimoleculares con metales de transición

Como se indicó anteriormente, el primer compuesto en el cual se detectó la relajación lenta de la magnetización fue el Mn_{12} . El origen de su comportamiento es el desdoblamiento a campo cero que viene dado por la distorsión Jahn-Teller que sufren los iones de Mn^{III} . En el catión Mn^{III} , la excitación del orbital xy ocupado al x_2-y_2 vacío (normalmente la distorsión de Jahn-Teller induce una elongación de los dos ligandos axiales) provoca una contribución espín-orbita importante que resulta en la anisotropía magnética encontrada en los sistemas conteniendo este catión. La magnitud del acoplamiento espín-órbita en compuestos con metales de transición viene dado por la diferencia de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado, como veremos en más detalle en el próximo capítulo.

Después del estudio dedicado al Mn_{12} publicado en 1993, el objetivo fue obtener sistemas con barreras de inversión del espín más altas. En la Tabla 3.1 se recoge los imanes unimoleculares más relevantes: el complejo Fe_8 , a pesar de tener una barrera muy baja ha sido ampliamente estudiado. En el año 2007, se obtuvo un complejo Mn_6 en el grupo del Prof. Euan K. Brechin con seis cationes Mn^{III} con interacciones ferromagnéticas que tenía una barrera superior a la del Mn_{12} . Asimismo, el complejo Mn_{17} sintetizado en el grupo de del Prof. George Christou es el imán unimolecular con espín más alto conocido ($S=28$) debido a su alta nuclearidad. A partir del año 2010 se abre una estrategia diferente en la síntesis de nuevos imanes unimoleculares. Si hasta ese momento el objetivo era tener sistemas polinucleares de elevado espín y con cationes que introducen anisotropía magnética como el Mn^{III} , el descubrimiento en el grupo del Profesor Jeffrey Long de un sistema de Fe^{II} mononuclear con comportamiento de imán molecular (SIM por sus siglas en inglés Single Ion Magnet), abrió una nueva vía en el diseño y mejora de este tipo de sistemas. En el mismo grupo, se encontró que un sistema de mononuclear de Co^{II} con $D > 0$ y espín total semientero podía ser un imán unimolecular, hecho inesperado ya que normalmente, como se ha indicado, se pensaba que un requisito necesario era tener un valor negativo de D . Otro complejo que presenta propiedades de imán molecular remarcables, es un complejo mononuclear de Fe^I [$Fe(C(SiMe_3)_3)_2$], que hasta el día de hoy presenta la barrera de inversión más alta (325 K) para sistemas con metales de transición. Este compuesto presenta una geometría lineal (coordinación baja), lo que produce que los orbitales d tengan un estrecho rango de valores de energía. Estas pequeñas diferencias de energía entre los orbitales dan lugar a un efecto espín-orbita muy grande y, consecuentemente, a una alta anisotropía magnética que pueda llevar estos sistemas a presentar comportamiento de imán unimolecular sin un campo externo que elimine la relajación por efecto túnel. A pesar de los esfuerzos de multitud de grupos desde el año 1993, no se ha conseguido tener un imán unimolecular con metales de transición con una temperatura de bloqueo superior a 5 K (ver Tabla 3.1), lo cual imposibilita sus aplicaciones como almacenamiento de

CAPITULO 3. IMANES UNIMOLECULARES CON LANTÁNIDOS Y ÉTERES CORONA

información. Finalmente, cabe destacar el caso de una cadena imán sintetizada en los grupos de los Profs. Vaz y Novak combinando cationes Co^{II} y radicales orgánicos (nitronil nítróxido) que llega una temperatura de bloqueo de 14 K, siendo el record usando átomos no muy grandes.²⁸ Como veremos posteriormente incluyendo lantánidos se mejoran algo estas temperatura de bloqueo de sistemas con metales de transición, pero lejos de lo necesario para posibles aplicaciones. Esto ha llevado a que se haya abierto otra posible aplicación para este tipo de sistemas aprovechando precisamente este problema, que no se puede fijar su espín, y tratar de usarlos como *qubits*, empleando el efecto túnel que nos está mezclando los dos estados de espines opuestos.

Tabla 3.1 Selección de imanes moleculares basados en metales de transición. Se indica la barrera efectiva (en K) y el campo externo (en Oe) al que ha sido determinada, así mismo como la temperatura de bloqueo T_B (en K) si fue determinada y el año en el que fue publicado.

Sistema	U_{eff} (campo externo)	T_B	Año	ref
Mn_{12}	62 (0)	3	1993	7
Fe_8	22.2 (0)	0.4	1997	29
Mn_6	86.4 (0)	4.5	2007	30
Mn_{17}	13 (0)	0.7	2009	31
Fe^{II}_1	60 (1500)	-	2010	32
Co^{II}_1	35 (1500)	-	2012	33
Fe^{I}_1	325 (0)	4.5	2013	34

Para el uso de moléculas magnéticas como bits cuánticos o qubits (la unidad fundamental en un computador cuántico) se requiere que las dos direcciones del espín de la molécula (que hemos indicado como bits clásicos $|1\rangle$ o $|0\rangle$ para almacenamiento de información, ver Figura 3.2),³⁵ deben tener un efecto conocido como superposición cuántica: $|\varphi\rangle = \alpha|1\rangle + \beta|0\rangle$, donde α y β son números complejos con $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. En este caso, son los mecanismos de relajación descritos previamente los que nos mezclan estos dos estados. Siendo el elemento imprescindible que el tiempo de coherencia del espín, definido como el tiempo de vida de la superposición cuántica de estados, sea lo suficientemente largo como para dar lugar a posibles aplicaciones.³⁶ Experimentalmente se han logrado tiempos de coherencia cuántica largos en sistemas moleculares mediante el diseño racional de los complejos.³⁷ Los requerimientos básicos para tener un tiempo de coherencia largo son: (i) espines bajos, complejos con espines $S=1/2$, (ii) metales con poca anisotropía magnética y con espín nuclear cero, por ejemplo complejos de V^{IV} , ya que al ser un elemento más ligero que otros metales de la primera serie de transición tiene menos acoplamiento

espín-órbita y al no tener espín nuclear también impide la relajación por mecanismo directo, y (iii) ligandos que no contengan átomos con espín nuclear diferente de cero (a ser posible, ligandos sin átomos de hidrógeno o nitrógeno). Estos requisitos los cumple el complejo $[\text{V}(\text{C}_8\text{S}_8)_3]^{2-}$, que como se indica en la Figura 3.13 posee un elevado tiempo de coherencia.³⁷ En la actualidad, la aplicación de este tipo de compuestos para la realización de *qubits* ha abierto un nuevo campo de investigación debido a la integración de este tipo de complejos en dispositivos cuánticos basados en resonadores de microondas. Normalmente este tipo de dispositivos emplean centros NV (nitrógeno-vacante). En concreto, se trata de un diamante donde dos átomos de carbono se han sustituido por un nitrógeno y una vacante ($S=1$). Este tipo de sistemas presenta tiempos de coherencia elevados, pero son difíciles de sintetizar con lo cual se ha abierto la posibilidad de usar complejos moleculares con elevados tiempos de coherencia.^{38,39}

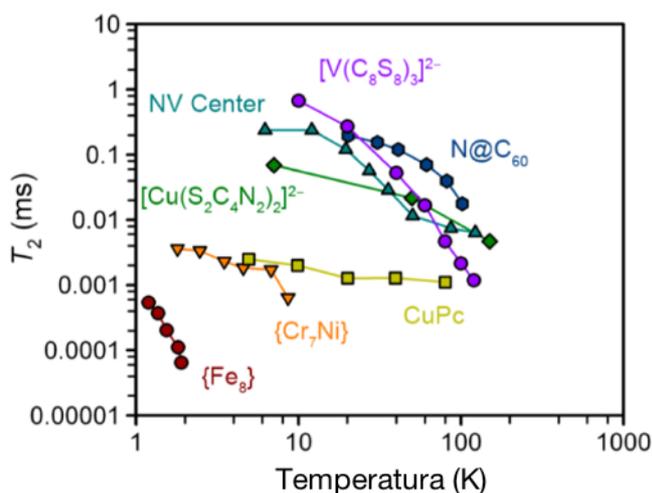


Figura 3.13 Comparación de los valores T_2 más altos de $[\text{V}(\text{C}_8\text{S}_8)_3]^{2-}$ con algunos de los sistemas moleculares y de estado sólido que presentan propiedades de *qbits*.

3.2 Anisotropía Magnética de los imanes unimoleculares basados en Lantánidos

Parte de este tesis doctoral se ha centrado en la síntesis de imanes unimoleculares basados en lantánidos, específicamente con cationes Tb^{III} , Dy^{III} , Er^{III} y Yb^{III} . La configuración electrónica de

CAPITULO 3. IMANES UNIMOLECULARES CON LANTÁNIDOS Y ÉTERES CORONA

los elementos de la serie de los lantánidos es descrita normalmente como $4f^n 5d^0 6s^2$. En la mayoría de los compuestos de coordinación, los lantánidos suelen ser estables en su estado de oxidación +3, donde la pérdida de dos electrones de la capa 6s y un electrón 4f les hace adoptar una configuración electrónica $4f^{n-1} 5d^0 6s^0$. El entorno de coordinación influye débilmente a los electrones en los orbitales 4f de los lantánidos, ya que estos son muy internos y se encuentran apantallados por los orbitales 5s y 5p, que intervienen en las interacciones con los ligandos, interacciones que son básicamente iónicas. Los compuestos basados en lantánidos presentan un acoplamiento espín-orbita mucho más grande que los compuestos de metales de transición, descritos en la sección anterior, debido a la alta carga nuclear de los lantánidos. Además, los orbitales *f* presentan mayor momento angular respecto a los *d* por la ausencia de mezcla de los orbitales “magnéticos” con orbitales del ligando, que tienden a disminuir el momento angular. De este modo, los complejos con lantánidos presentan intrínsecamente anisotropía magnética, con la excepción del Gd^{III} por su configuración electrónica esférica $4f^7$, mientras que en los metales de transición, especialmente los de la primera serie, el acoplamiento espín-orbita es necesario para generar una alta anisotropía magnética y debe buscarse por la presencia de estados excitados relativamente próximos en energía al estado fundamental, tal y como veremos en el próximo capítulo.

Si hablamos sobre su magnetismo, en primera instancia los lantánidos se comportan de un modo bastante similar al ion libre. El estado fundamental no se ve influenciado significativamente por el enlace con los ligandos, y de esta forma el desdoblamiento del campo cristalino es débil (como ya se había indicado en la Figura 3.5). La dificultad de estudiar sistemas con lantánidos es debido a que poseen un gran momento angular orbital, con excepción del La^{III} y el Lu^{III} , que son diamagnéticos y el Gd^{III} que no posee acoplamiento espín-orbita ya que su estado fundamental es $^8S_{7/2}$. Sus propiedades magnéticas dependerán completamente del estado fundamental, a diferencia de los complejos de metales de transición. Los estados excitados se encuentran separados por bastante energía, debido al fuerte acoplamiento espín-orbita, haciendo estos térmicamente inaccesibles para ver las magnitudes de los desdoblamientos energéticos de los estados para los lantánidos.

Las propiedades magnéticas de los lantánidos están determinadas principalmente por dos aspectos, la repulsión entre los electrones 4f y el acoplamiento espín-orbita. La interacción espín-orbita es mayor que la de los elementos de transición. Esta interacción es cuantificada por el momento angular total *J*, que resulta de la combinación del momento angular orbital *L* y el momento de espín *S*, cuyos valores van desde $|L - S|$ a $|L + S|$. Para iones con configuración $4f^1 - 4f^6$, el estado fundamental es el que minimiza el momento angular total, con un valor de $J = |L - S|$, mientras que para los iones con más de siete electrones *f*, el estado de mínima energía es el que presenta el

CAPITULO 3. IMANES UNIMOLECULARES CON LANTÁNIDOS Y ÉTERES CORONA

mayor momento posible $L+S$.¹⁹ De esta forma, el magnetismo dependerá del número cuántico J , en el supuesto de poblar únicamente el nivel fundamental. La ecuación de susceptibilidad molar se calcula de forma análoga a la ecuación usada para metales de transición, pero sustituyendo J por S y g por g_J . Si la ley de Curie se cumpliera, la susceptibilidad molar χ_m debería seguir la siguiente ecuación:

$$\chi_m T = \left(\frac{N g_J^2 B^2}{3K_B} \right) \cdot J(J + 1) = 0.125 g_J^2 \cdot J(J + 1) \quad (3.25)$$

donde el valor g_J :

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)} \quad (3.26)$$

En la mayoría de los lantánidos existe una gran concordancia entre los valores experimentales y lo que predice la ley de Curie. No obstante, a temperaturas bajas (inferiores a la temperatura ambiente) se observan desviaciones de lo que predice la dicha. Esto se debe a que el multiplete fundamental ^{2s+1}L no es degenerado, ya que los niveles m_J (niveles de Stark) están desdoblados debido a la anisotropía que ejerce el campo cristalino. Como resultado de esto, la susceptibilidad molar sufre un descenso significativo a bajas temperaturas a causa del despoblamiento de los subniveles m_J .⁴⁰

CAPITULO 3. IMANES UNIMOLECULARES CON LANTÁNIDOS Y ÉTERES CORONA

Tabla 3.2 Niveles originados por el acoplamiento espín-orbita para todos los lantánidos.

Ln	L_{total}	S_{total}	J	g_J	Estado fund.	$\chi_m T$
Ce ^{III}	3	½	5/2	6/7	² F _{5/2}	0.8
Pr ^{III}	5	1	4	4/5	³ H ₄	1.60
Nd ^{III}	6	3/2	9	8/11	⁴ I _{9/2}	1.64
Pm ^{III}	6	2	5	3/5	⁵ I ₄	0.90
Sm ^{III}	5	5/2	5/2	2/7	⁷ F _{5/2}	0.09
Eu ^{III}	3	3	0	0	⁷ F ₀	0
Gd ^{III}	0	7/2	7/2	2	⁸ S _{7/2}	7.88
Tb ^{III}	3	3	6	3/2	⁷ F ₆	11.82
Dy ^{III}	5	5/2	15/2	4/3	⁶ H _{15/2}	14.17
Ho ^{III}	6	2	8	5/4	⁵ I ₈	14.07
Er ^{III}	6	3/2	15/2	6/5	⁵ I _{15/2}	11.48
Tm ^{III}	5	1	6	7/6	³ H ₆	7.15
Yb ^{III}	3	1/2	7/2	8/7	² F _{7/2}	2.57

Para los lantánidos, como se ha mencionado varias veces, la energía del acoplamiento espín-orbita, es más grande que el efecto que puede crear el campo cristalino, a diferencia de lo que ocurre con metales de transición. Debido a esto, la energía de la estructura electrónica puede ser descrita como la perturbación que crea el campo cristalino sobre la interacción espín-orbita. Esta interacción genera una anisotropía magnética que crea una barrera energética, separando las orientaciones de los espines opuestos del estado fundamental. El estado fundamental para un sistema con un valor J es doblemente degenerado, compuesto por estados m_J con valores que van de J a -J en incrementos de una unidad. El campo cristalino separa esos estados, los cuales pueden ser doblemente degenerados siendo magnéticamente importantes. La búsqueda de imanes unimoleculares basados en lantánidos que posean elevada anisotropía se sostiene en dos principios básicos: (i) El estado fundamental debe ser doblemente degenerado y poseer estados $\pm m_J$ lo más grandes posibles. Esto asegura que el momento magnético se mantendrá a temperaturas donde significativamente solo estará poblado el estado fundamental; (ii) El segundo requerimiento es tener una gran separación entre el $\pm m_J$ del estado fundamental y el primer estado excitado m_J .^{11,41} Esta separación define la energía requerida para que se produzca la relajación del espín a través de un mecanismo de tipo Orbach, asumiendo que la relajación depende de la temperatura. Si estas dos

CAPITULO 3. IMANES UNIMOLECULARES CON LANTÁNIDOS Y ÉTERES CORONA

condiciones se satisfacen, podemos mantener un estado fundamental magnético y reducir en gran medida la relajación magnética, a temperaturas por debajo de la primera energía de excitación.

En el 2011, el modelo cualitativo electrostático publicado por Long y Rinehart sobre la base de la interacción entre la densidad electrónica del catión lantánido y el campo cristalino, nos provee de forma sencilla con cuales son los principios para maximizar la anisotropía magnética uniaxial de los diferentes iones lantánidos. Esta relación de la forma de la densidad electrónica con la anisotropía nos permite predecir el campo cristalino óptimo para un determinado catión. Además, para saber si esas dos condiciones comentadas anteriormente serán satisfechas para una molécula en particular, debemos examinar la densidad electrónica del catión aislado (Figura 3.14).

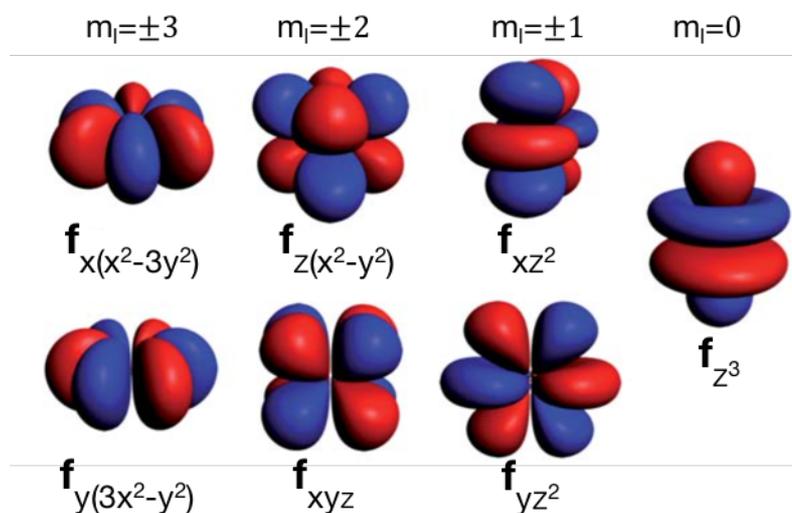


Figura 3.14 Representación de los orbitales 4f desde el de m_l más grande (forma achatada) hasta el de m_l más bajo (alargada).

La estabilidad del ion y su estado fundamental viene dado por la densidad electrónica de sus orbitales. Por ejemplo, el orbital $x(x^2-3y^2)$ tiene una forma achatada, por lo que un catión que posea un electrón en ese orbital, como el ion Ce^{III} , conservará una densidad electrónica con forma achatada. Debido a que las ocupaciones de los electrones en los orbitales viene dictada por la regla de Hund, podemos aproximarnos fácilmente a la distribución de la densidad de electrones f en iones libres para cada lantánido (Figura 3.15). Esto nos da una herramienta muy potente para

averiguar de manera cualitativa cual es la forma más estable de la densidad electrónica para maximizar el estado m_j , minimizar su energía, aumentar el momento angular y a su vez aumentar la anisotropía.

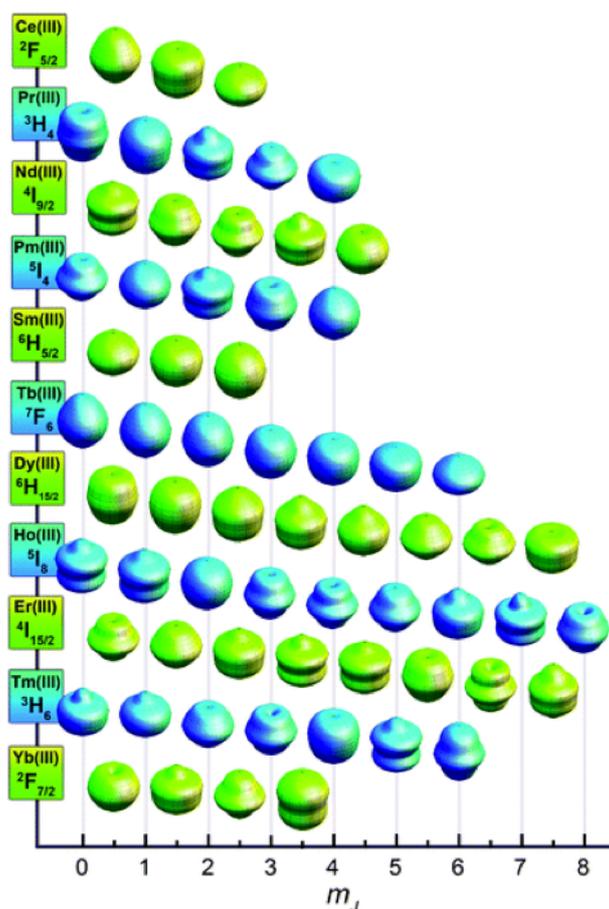


Figura 3.15 Aproximaciones de la dependencia angular de la densidad de carga total para subestados $4f m_j$ que conforman el nivel energético del acoplamiento espín-orbita más bajo para cada catión lantánido. En la ausencia de la interacción de un campo cristalino, todos los estados m_j son degenerados.¹¹

Con la densidad electrónica del ion libre podemos considerar el tipo de campo cristalino que puede conducir a un estado fundamental con alta anisotropía para cada ion lantánido, de acuerdo a esa idea, existen dos arquitecturas de ligandos óptimos dependiendo de la forma general básica de la

densidad electrónica del ion libre, oblató (achatada) para Ce^{III} , Pr^{III} , Nd^{III} , Tb^{III} , Dy^{III} y Ho^{III} , o prolato (alargada) para Pm^{III} , Sm^{III} , Er^{III} , Tm^{III} e Yb^{III} . En la Figura 3.15 se muestra un modelo para diseñar nuevos imanes unimoleculares mononucleares. El campo cristalino generado por los ligandos es capaz de favorecer que la densidad electrónica se sitúe en una dirección energéticamente favorable, fijando el signo de la anisotropía. Por ejemplo, para cationes con densidad con forma de oblató, por ejemplo el Dy^{III} , los ligandos se deben concentrar por encima y por debajo del plano xy (ver Figura 3.16). De este modo se minimiza la repulsión electrónica entre el catión y los ligandos, manteniendo la densidad electrónica del metal lo más achatada posible. Este hecho favorece un estado fundamental con mayor m_j posible y una alta anisotropía uniaxial. Alternativamente, para una densidad electrónica de prolato, la densidad electrónica debe estar distribuida ecuatorialmente para obtener una mayor anisotropía, ya que la densidad electrónica del lantánido permanecerá concentrada en la dirección axial.

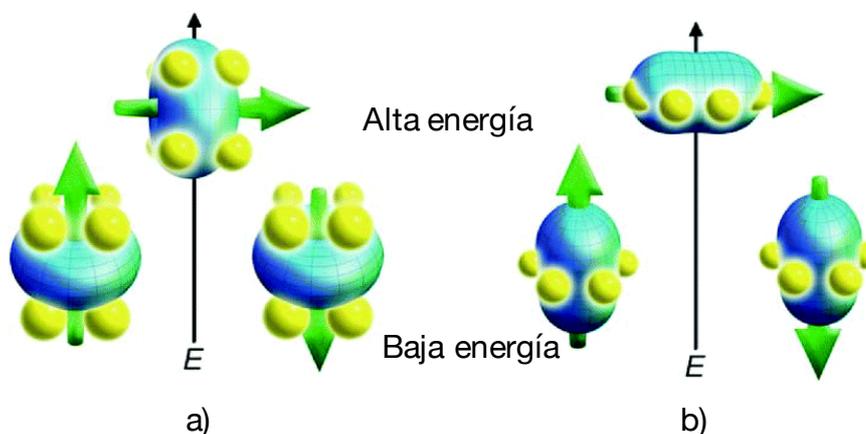


Figura 3.16 Descripción gráfica de las configuraciones de alta y baja energía para la densidad electrónica de los orbitales $4f$, respecto a la interacción con el campo cristalino, en forma de a) oblató y b) prolato. La línea verde indica la orientación del momento total del acoplamiento espín-orbita. Para una densidad electrónica del tipo oblató, un campo cristalino tipo “sándwich” axial, minimiza la energía de los estados $m_j=J$ (mayor momento), siendo esta configuración deseable para la síntesis de SIMs con este tipo de configuración. En el caso de una densidad electrónica del tipo prolato, una configuración electrónica ecuatorial, minimiza la energía.¹¹

CAPITULO 3. IMANES UNIMOLECULARES CON LANTÁNIDOS Y ÉTERES CORONA

A diferencia de los metales de transición, que empezaron con complejos polinucleares, el primer imán unimolecular basado en lantánidos es del año 2003. El complejo mononuclear $[\text{TbPc}_2]$ (Pc = ftalocianina) obtuvo una barrera energética de 331 K (indicado como Tb_1 en la Tabla 3.3).⁴² Este compuesto contiene cationes Tb^{III} , con uno de los ligandos con carga -2 y el otro ligando siendo un radical con carga -1. Existe también la especie homoléptica con dos ligandos con carga -2 y un contracatión. En la Tabla 3.3 se recogen algunos de los sistemas con lantánidos más destacados. Sorprendentemente, a pesar de que el primer imán unimolecular con lantánidos se obtuvo en el 2003, no se publicó ningún trabajo más con sistemas mononucleares hasta el año 2008. Posteriormente a esta fecha, se han publicado multitud de sistemas mononucleares, sobre todo con Dy^{III} , y también ha sido durante este periodo que los ejemplos más relevantes con sistemas polinucleares han sido descritos. También como en el caso del Mn_{12} , el primer complejo descubierto como imán unimolecular con lantánidos, el compuesto $[\text{TbPc}_2]$, presenta unas propiedades remarcables que no han sido fácilmente superadas (este compuesto, ver Tabla 3.3, tiene una barrera de 331 K mayor que ningún complejo con metales de transición). En los lantánidos la relajación se produce mayoritariamente vía efecto túnel, con lo cual si se bloquea este efecto en el estado fundamental y en los primeros estados excitados se consigue que la barrera de inversión del espín sea la energía del primer estado excitado con un efecto túnel importante. Dentro de los sistemas polinucleares, cabe destacar un complejo pentanuclear de Dy^{III} del grupo del Prof. Richard Winpenny con una disposición de pirámide de base cuadrada de los cinco lantánidos. Un compuesto dinuclear relevante basado en cationes Tb^{III} , es el que presenta la temperatura de bloqueo más alta (14 K, Tb_2 en Tabla 3.3). Este sistema se caracteriza por el acoplamiento entre los dos cationes Tb^{III} a través del puente radical N_2^{3-} generando un sistema de muy alta anisotropía.⁴³ En el año 2016 se sintetizó el compuesto $[\text{Dy}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{py})_5][\text{BPh}_4]$ en colaboración de los grupos de Zheng y Winpenny, el cual presenta la barrera efectiva más alta hasta el momento, 1815 K (Dy_1 en Tabla 3.3). Este sistema se relaja a través del quinto estado excitado y se diseñó utilizando las ideas expuestas anteriormente de maximizar la repulsión en la dirección axial con dos ligandos axiales terbutoxi cargados y cinco ligandos neutros piridina coordinados en posición ecuatorial. De este modo la densidad electrónica se concentra en el plano ecuatorial en forma de oblató generando una anisotropía bastante elevada.⁴⁴ Un sistema similar fue también publicado en 2016 por el Profesor Ming-Liang Tong con otro compuesto mononuclear de Dy^{III} con coordinación de bipirámide pentagonal (Dy_1' en Tabla 3.3) con una barrera de 1025 K y una temperatura de bloqueo también de 20 K. Empleando el mismo criterio se supone que el máximo de anisotropía debería conseguirse para un complejo de Dy^{III} con coordinación lineal con ligandos cargados.^{45,46} Aunque se han sintetizado compuestos lineales con otros lantánidos⁴⁶, el caso más favorable sólo ha podido predecirse teóricamente, dando lugar a una barrera de prácticamente 2000 K, ligeramente superior a las ya publicadas. A pesar de la substancial mejora respecto a los sistemas con metales de transición que alcanzan una barrera máxima alrededor de 300 K, ya que

CAPITULO 3. IMANES UNIMOLECULARES CON LANTÁNIDOS Y ÉTERES CORONA

con los lantánidos se pueden llegar a barreras de 2000 K, pero las temperaturas de bloqueo siguen siendo muy bajas para potenciales aplicaciones reales. Estimaciones teóricas indican que para tener una temperatura de bloqueo por encima de temperatura ambiente sería necesario un complejo con una barrera de aproximadamente 8000-10000 K.⁴⁷

Tabla 3.3 Selección de imanes moleculares basados en lantánidos. Se indica la barrera efectiva (en K) y el campo externo (en Oe) al que ha sido determinada, así mismo como la temperatura de bloqueo T_B (en K) si fue determinado y al año que fue publicado.

Sistema	U_{eff} (campo externo)	T_B	Año	Ref
Tb ₁	331 (0)	2	2003	42
Dy ₅	530 (0)	-	2011	48
Tb ₂	327 (0)	14	2011	43
Dy ₁	1815 (0)	14	2016	49
Dy ₁ '	1025 (0)	20	2016	50

3.3 Complejos de lantánidos con éteres corona

Ya desde su descubrimiento por Pedersen en el año 1960, los éteres coronas han tenido un rol muy importante en la Química Supramolecular, particularmente en la interacción anfitrión-huésped. Este tipo de ligandos han mostrado una excelente selectividad debido a su efecto macrocíclico, ya que son capaces de generar compuestos de coordinación de alta estabilidad, principalmente con metales alcalinos y alcalinotérreos. Por todo ello, los éteres coronas (ver Figura 3.17) han sido fundamentales para el desarrollo de temas como el reconocimiento molecular, junto con otros ligandos que se emplearon posteriormente como criptandos, esferandos, calixarenos entre otros. Dentro de esta tesis doctoral se han usado los éteres corona para formar complejos con lantánidos con el propósito de formar compuestos con densidad electrónica en forma oblató, ya que se trata de un ligando neutro y que no debería provocar una repulsión excesivamente grande de la densidad electrónica.^{47,51} Asimismo, para un complejo de tipo prolato cumplirían los requisitos presentados en la Figura 3.16. Aunque generalmente la coordinación se da en el centro del ligando macrocíclico, también existen derivados metálicos con coordinaciones diferentes, como por ejemplo tipo sándwich, o con dos tipos de coordinación a la vez.⁵² Esto hecho confiere cierta flexibilidad a este tipo de ligandos frente al diferente tamaño de los lantánidos.

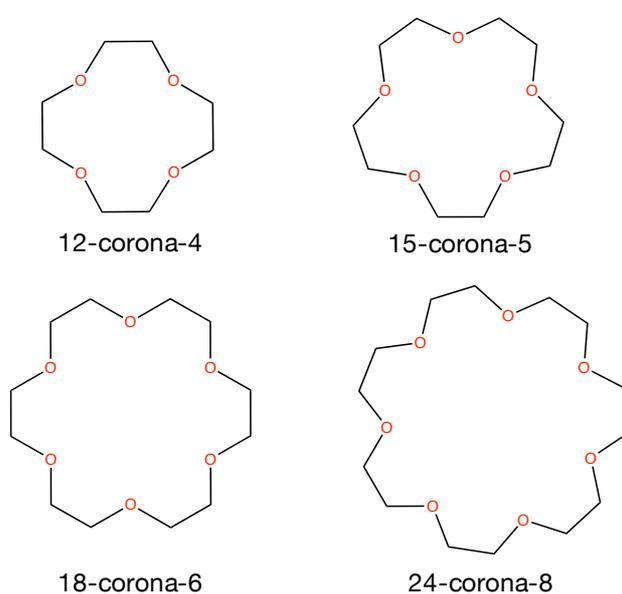


Figura 3.17 Estructura molecular de diferentes éteres coronas. En esta tesis se ha empleado el compuesto 18-corona-6.

3.4 Síntesis de complejos con fórmula $[Ln(L)_3(18\text{-corona-6})](ClO_4)_3$

El principal objetivo de este capítulo es la síntesis, caracterización estructural y magnética de complejos con lantánidos y éteres corona. Tal como se dijo previamente se busca que estos compuestos presenten gran anisotropía magnética utilizando las bases de construcción de complejos con lantánidos para obtener estructuras tipo oblato y prolato definidos por Long.¹¹ Una estrategia efectiva para la construcción de este tipo de compuestos con alta anisotropía es el uso de ligandos en donde la repulsión electrónica entre el ion lantánido y los ligandos sea mínima. La síntesis de los compuestos con fórmula $[Ln(H_2O)_3(18\text{-corona-6})]$ se realizó mediante la mezcla de sales del lantánido y una disolución de éter corona a 40°C. Se utilizaron varios métodos de síntesis, ya que la baja afinidad del lantánido por el éter corona dificulta obtener la coordinación deseada y su inclusión dentro del éter corona resulta problemática.

La síntesis de este tipo de compuestos se ha realizado mediante diferentes métodos, solvotermal, microondas y no-solvotermal, obteniéndose diferentes resultados en cada uno de ellos. La variedad de métodos se explica por la simple razón de que los lantánidos poseen poca afinidad por coordinarse con el éter corona. Esto llevó a unos primeros intentos fallidos (ver 3 estructuras fallidas en el Anexo A3.1-A3.2) y se tuvieron que realizar innumerables pruebas para conseguir que el lantánido perdiese moléculas de agua y se coordinase al éter corona. Como se explicó en la introducción, la idea principal es que las posiciones axiales sean ocupadas por ligandos cargados (NO_3^- , Cl^-), primero para obtener lugar a un compuesto neutro, y segundo para que la repulsión de la densidad electrónica del lantánido con los ligandos sea lo mayor posible. Pero solo en el caso del complejo de Nd^{III} se consiguió que el anión se colocase en posiciones axiales. Es necesario recalcar que las sales de lantánidos se encuentran hidratadas, y esto hay que tenerlo en cuenta ya que la afinidad de los lantánidos por las moléculas de agua es bastante alta. Esto dificulta que el lantánido se pueda coordinar al éter corona, pero es que además existe un segundo impedimento, que depende del tamaño del catión. Inicialmente, cuando se comenzó este proyecto, todas las síntesis realizadas dieron como resultado la no inclusión del lantánido en el éter corona. El lantánido quedaba fuera (ver compuesto anexo Figura A3.1) sólo coordinando a sus contraiones y agua. Generalmente, se forman estructuras con interacciones $\text{H}\cdots\text{O}$ entre los oxígenos del éter corona y los hidrógenos del agua que se encuentran coordinadas al ion lantánido. También se obtuvieron compuestos con el lantánido coordinado al éter corona, pero cocrystalizando con otro tipo de estructura (ver Anexo, Figura A3.2).

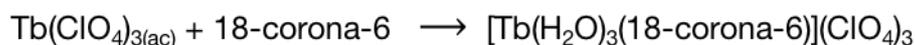
3.4.1 Síntesis del complejo $[\text{NdCl}_3(18\text{-corona-6})]$

Se prepara una disolución de (200 mg 0.79 mmol) de la sal de lantánido NdCl_3 en acetonitrilo CH_3CN (10 ml) y otra disolución de (210 mg 0.79 mmol) del éter corona 18-corona-6 en CH_3CN (10 ml). Las soluciones se mezclan y se dejan en agitación durante 8 horas a 40°C . La solución es filtrada y se realiza la cristalización mediante método de capas usando dietil éter en proporción 1:1. Al cabo de 7-8 días aparecen cristales de un color rosa pálido. Los cristales se lavan con dietil éter para eliminar restos de reactivos. Se obtiene un rendimiento 43%.

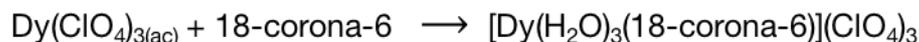


3.4.2 Síntesis del complejo [Tb(H₂O)₃(18-corona-6)](ClO₄)₃

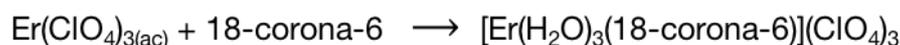
Se prepara una disolución de (400 µl, 200 mg, 0.43 mmol) de Er(ClO₄)₃ (la cual se encuentra en medio acuoso al 50%) en acetonitrilo (10 ml) y otra disolución de (115 mg 0.43 mmol) del éter-corona 18-corona-6 en CH₃CN (10 ml). Las soluciones se mezclan y se dejan en agitación durante 8 horas a 40°C. La solución es filtrada y se realiza la cristalización mediante evaporación. Al cabo de 3 días, aparecen cristales incoloros. Los cristales se lavan con dietil éter para eliminar restos de reactivos. Se obtiene un rendimiento 62%.

**3.4.3 Síntesis del complejo [Dy(H₂O)₃(18-corona-6)](ClO₄)₃**

Se prepara una disolución de (400 µl, 200 mg, 0.43 mmol) de Dy(ClO₄)₃ (la cual se encuentra en medio acuoso al 50%) en acetonitrilo (10 ml) y otra disolución de (114 mg 0.43 mmol) del éter corona 18-corona-6 en CH₃CN (10 ml). Las soluciones se mezclan y se dejan en agitación durante 8 horas a 40°C. La solución es filtrada y se realiza la cristalización mediante evaporación. Al cabo de 3 días aparece un precipitado poco cristalino, por lo que se recristaliza nuevamente usando acetonitrilo, al cabo de 7 días se obtienen monocristales para difracción. Los cristales se lavan con dietil éter para eliminar restos de reactivos. Se obtiene un rendimiento 73%.

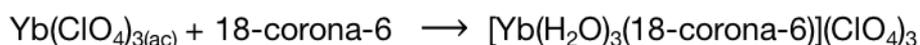
**3.4.4 Síntesis del complejo [Er(H₂O)₃(18-corona-6)](ClO₄)₃**

Se prepara una disolución de (400 µl, 200 mg, 0.42 mmol) de Er(ClO₄)₃ (la cual se encuentra en medio acuoso al 50%) en acetonitrilo (10 ml) y otra disolución de (113 mg 0.42 mmol) del éter corona 18-corona-6 en CH₃CN (10 ml). Las soluciones se mezclan y se dejan en agitación durante 8 horas a 40°C. La solución es filtrada y se realiza la cristalización mediante evaporación. Al cabo de 4 días aparecen cristales de color rosa pálido. Los cristales se lavan con dietil éter para eliminar restos de reactivos. Se obtiene un rendimiento 82%.



3.4.5 Síntesis del complejo $[Yb(H_2O)_3(18\text{-corona-6})](ClO_4)_3$

Se prepara una disolución de (400 μ l, 200 mg, 0.42 mmol) de $Er(ClO_4)_3$ (la cual se encuentra en medio acuoso al 50%) en acetonitrilo (10 ml) y otra disolución de (112 mg 0.42 mmol) del éter corona 18-corona-6 en CH_3CN (10 ml). Las soluciones se mezclan y se dejan en agitación durante 8 horas a 40°C. La solución es filtrada y se realiza la cristalización mediante evaporación. Al cabo de 5 días aparecen cristales incoloros. Los cristales se lavan con dietil éter para eliminar restos de reactivos. Se obtiene un rendimiento 89%.



3.5 Caracterización de los Complejos $[Ln(L)_3(18\text{-corona-6})](ClO_4)_3$

3.5.1 Espectroscopia infrarroja

Los espectros infrarrojos de los compuestos están caracterizados por una serie de bandas en la región de 1300-550 cm^{-1} . La coordinación del metal implica una variación y distorsión en los enlaces (O-C-C) bastante importante produciendo desplazamientos en las bandas de absorción de al menos -20 cm^{-1} . Esta variación sirve de referencia para detectar que el catión ha entrado dentro del éter corona. Además, todos los complejos formados presentan una banda de absorción bastante estrecha en la región de 885-873 cm^{-1} , que corresponde a torsiones debido a la deformación del éter corona, modos normales de vibración que también fueron observados en el trabajo de Bünzli y Wessner sobre la formación de complejos en éteres coronas.⁵³

Tabla 3.5 Frecuencias de vibración (en cm^{-1}) en el infrarrojo de los complejos sintetizados y del éter corona.

compuesto	frecuencias
<i>Nd18</i>	3417, 2343, 1645, 1407, 1350, 1062, 962, 876, 830
<i>Tb18</i>	3414, 1656, 1471, 1290, 1253, 1050, 950, 885, 838, 627
<i>Dy18</i>	3442, 2929, 1714, 1483, 1447, 1336, 1105, 1029, 978, 924, 875, 737, 698
<i>Er18</i>	3420, 2345, 1648, 1410, 1348, 1070, 965, 872, 833
<i>Yb18</i>	3418, 2350, 1641, 1403, 1352, 1067, 964, 875, 831.
<i>18-corona-6</i>	3458, 2895, 1471, 1349, 1247, 1106, 965, 836

3.5.2 Difracción de rayos-X

La técnica de difracción de rayos-x de monocristal permitió determinar la estructura de todos los compuestos sintetizados. Si observamos su estructura molecular, vemos que todos los compuestos sintetizados son isoestructurales, y que el catión lantánido se encuentra coordinado en el plano ecuatorial a seis átomos de oxígenos del éter corona, con las las posiciones axiales ocupadas por tres oxígenos pertenecientes a moléculas de agua. Tres de los cinco compuestos (Nd, Er y Yb) pertenecen al mismo sistema cristalino (Monoclínico) y a el grupo espacial ($P 2_1/c$).

3.5.2.1 Estructura cristalina [$\text{NdCl}_3(18\text{-corona-6})$]

El compuesto [$\text{NdCl}_3(18\text{-corona-6})$] cristaliza en el grupo espacial $P2_1/c$. La unidad asimétrica es una unidad completa de molécula, mientras que la celda unidad incluye 4 moléculas completas. La molécula principal está formada por un complejo neutro, en donde las posiciones axiales del Nd son ocupadas por átomos de cloro, y en el plano ecuatorial, se encuentra coordinado a los átomos de oxígeno del éter corona (figura 3.18). Las distancias entre el Nd y los átomos de cloro, son equivalentes entre si (2.77 Å).

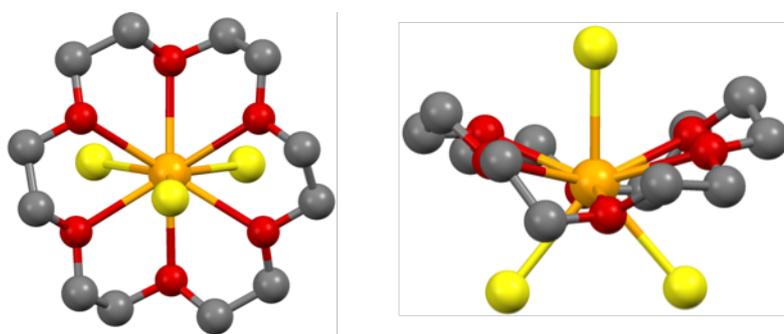


Figura 3.18 Estructura molecular del complejo $[\text{NdCl}_3(18\text{-corona-6})]$ en donde los átomos de carbono, oxígeno, cloro y neodimio, se encuentran en gris, rojo, amarillo y naranja respectivamente, los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

3.5.2.2 Estructura cristalina $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$

El compuesto $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$ cristaliza en el grupo espacial P 65. La unidad asimétrica corresponde a una molécula completa del complejo rodeada de 4 iones $(\text{ClO}_4)^-$ mientras que la celda unidad incluye 6 moléculas completas a lo largo del eje c. La molécula principal está formada por un complejo con carga +3, rodeado de tres aniones percloratos para balancear las cargas. Las posiciones axiales del Tb son ocupadas por moléculas de agua, y en el plano ecuatorial, se encuentra coordinado a los átomos de oxígeno del éter corona (Figura 3.18). Las distancias entre el Tb y las moléculas de agua no son equivalentes entre si varían entre (2.34 y 2.35 Å).

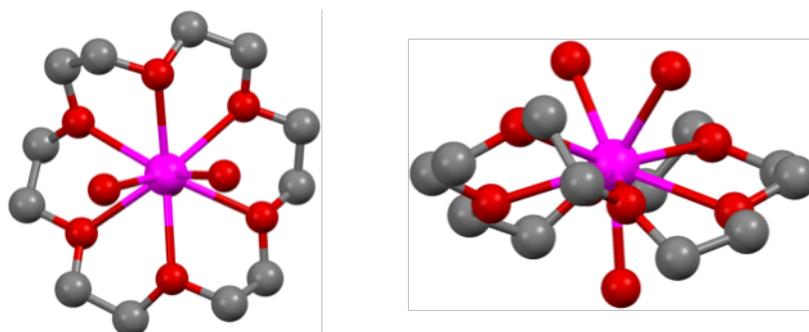


Figura 3.19 Estructura molecular del complejo $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$ en donde los átomos de carbono, oxígeno y terbio, se encuentran en gris, rojo, y violeta respectivamente, los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

3.5.2.3 Estructura cristalina $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$

El compuesto $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$ cristaliza en el grupo espacial $Pbcn$. La unidad asimétrica corresponde a una molécula rodeada de 3 iones ClO_4^- mientras que la celda unidad incluye 4 moléculas completas y 4 moléculas compartidas con celdas vecinas a lo largo del eje c a través de caras opuestas en plano ab . La molécula principal está formada por un complejo con carga +3, rodeado de tres aniones percloratos para balancear las cargas. Las posiciones axiales del Dy son ocupadas por moléculas de agua y en el plano ecuatorial se encuentra coordinado a los átomos de oxígeno del éter corona (Figura 3.20). Las distancias entre el Dy y los oxígenos de las moléculas de agua, no son equivalentes entre si varían entre (2.34 y 2.37 Å).

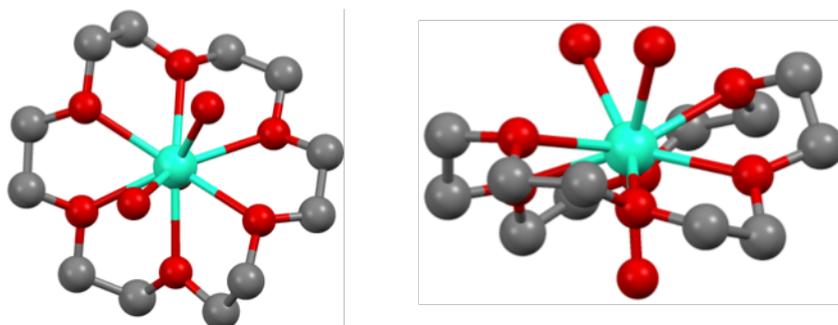


Figura 3.20 Estructura molecular del complejo $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$ en donde los átomos de carbono, oxígeno y disprosio, se encuentran en gris, rojo, y turquesa respectivamente, los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

3.5.2.4 Estructura cristalina $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$

El compuesto $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$ cristaliza en el grupo espacial $P 2_1/c$. La unidad asimétrica, es una unidad completa de molécula, mientras que la celda unidad incluye 4 moléculas completas. La molécula principal está formada por un complejo con carga +3, rodeado de tres aniones percloratos para balancear las cargas. Las posiciones axiales del Er son ocupadas por moléculas de agua, y en el plano ecuatorial, se encuentra coordinado a los átomos de oxígeno del

éter corona (Figura 3.21). Las distancias entre el Er y los átomos de oxígeno de las aguas, son equivalentes entre si (2.33 Å).

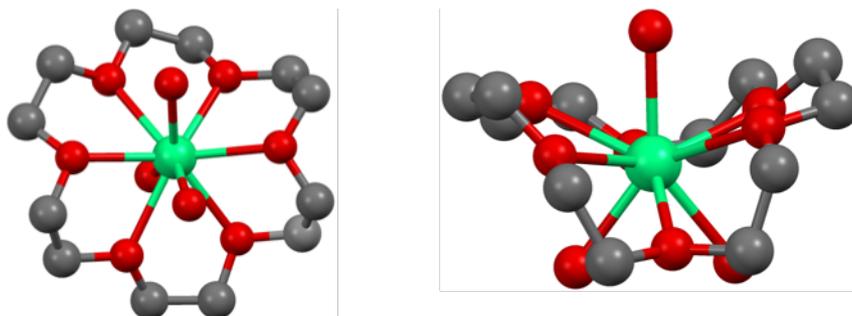


Figura 3.21 Estructura molecular del complejo $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$, en donde los átomos de carbono, oxígeno y erbio, se encuentran en gris, rojo, y verde respectivamente, los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

3.5.2.5 Estructura cristalina $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$

El compuesto $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$ cristaliza en el grupo espacial $P 2_1/c$. La unidad asimétrica, es una unidad completa de molécula, mientras que la celda unidad incluye 4 moléculas completas. La molécula principal está formada por un complejo con carga +3, rodeado de tres aniones percloratos para balancear las cargas. Las posiciones axiales del Er son ocupadas por moléculas de agua, y en el plano ecuatorial, se encuentra coordinado a los átomos de oxígeno del éter corona (Figura 3.22). Las distancias entre el Er y los átomos de oxígeno de las aguas, no son equivalentes entre si varían entre 2.29-2.31 Å.

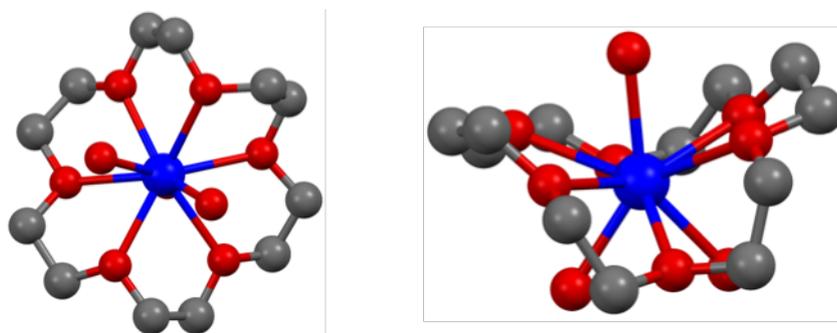


Figura 3.22 Estructura molecular del complejo $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-crown-6})](\text{ClO}_4)_3$ en donde los átomos de carbono, oxígeno y ytterbio, se encuentran en gris, rojo, y azul respectivamente, los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

Si se realiza una búsqueda en la base de datos de Cambridge (CSD) de los 86 compuestos en bibliografía con diferentes ligandos axiales, basados en 18-crown-6, 72 de ellos pertenecen a la primera parte de la serie de los lantánidos (La-Tb) y solo 14 estructuras de la segunda parte de la serie Dy-Lu, lo que puede ser indicativo, sobre la dificultad de sintetizar complejos con un radio menor al del Tb, esa diferencia puede estar ligada a la deformación del éter corona al coordinarse con el metal .

Es por esa razón que se estudio de manera cualitativa, la deformación del éter corona en los compuestos sintetizados en este capítulo. En la Figura 3.23, se observa el plegamiento que sufre el éter corona en función del ion coordinado, que a medida que el radio iónico decrece, el plegamiento se hace cada vez mayor

CAPITULO 3. IMANES UNIMOLECULARES CON LANTÁNIDOS Y ÉTERES CORONA

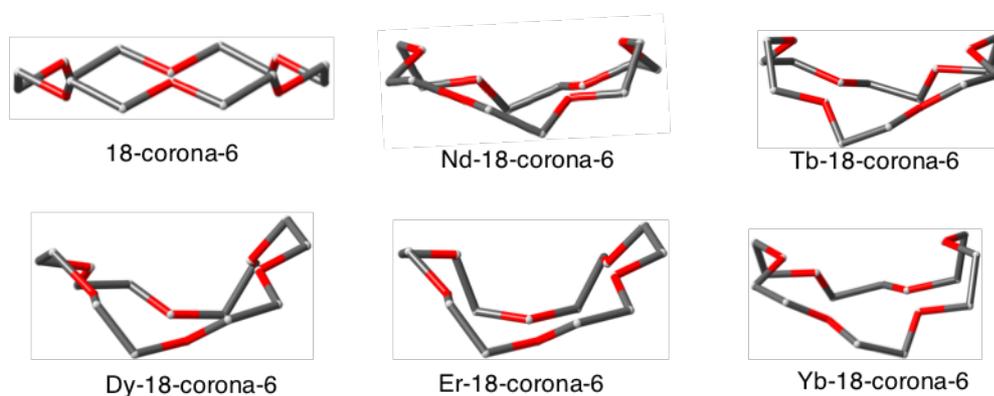


Figura 3.23 Deformación estructural del éter-corona, a medida que varía el metal de coordinación, (Se omite el metal para mejor visualización).

Para cuantificar la deformación del éter corona, y poder prever de cierta forma su estabilidad, se realiza un análisis conformacional del hexágono formado por los oxígenos del 18-corona-6. Se utiliza el programa SHAPE⁵⁴⁻⁵⁶ para realizar este análisis, el cual puede cuantificar cuando una conformación se desvía de su poliedro o polígono conformacional óptimo (Figura 3.24).

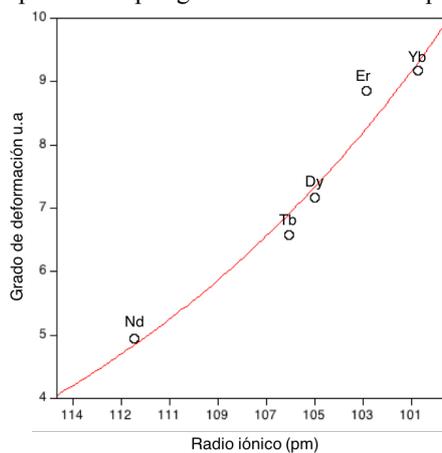


Figura 3.24 Grafico de grado de deformación del hexágono que forman los oxígenos del éter corona vs radio iónico.

3.6 Propiedades magnéticas de $[Ln(L)_3(18\text{-corona-6})](ClO_4)_3$

Las medidas magnéticas habituales, como lo son χT y M para todos los compuestos presentan el comportamiento esperado de sistemas basados en lantánidos. A bajas temperaturas el magnetismo no sigue el comportamiento que predice la ley de Curie. Estas desviaciones se observan debido a desdoblamiento de los niveles excitados m_J al bajar la temperatura se produce un descenso de la susceptibilidad magnética. Se realizaron medidas de las propiedades magnéticas con un magnetómetro tipo SQUID y las medidas a campos alternos con un campo de 4000 Oe.

3.6.1 Susceptibilidad y Magnetización de $[NdCl_3(18\text{-corona-6})]$

A temperatura ambiente el valor de χT no alcanza a saturar. Sólo se obtiene un valor máximo de χT de 1.61 ($\text{emu mol}^{-1}\text{K}$) respecto al valor calculado en aproximación a la de un ion aislado Nd ($1.64 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$). Al disminuir la temperatura (bajo 50 K), el valor de χT decrece llegando a un mínimo de $0.6 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ a 1.8 K. Este comportamiento es normal en estos compuestos, debido a que a bajas temperaturas los subniveles Stark comienzan a desdoblarse. La dependencia de la magnetización $M/N\mu_B$ con el campo H a 1.8 K, no presenta saturación debido posiblemente a la mezcla del estado fundamental con estados excitados. (ver Figura 3.25)

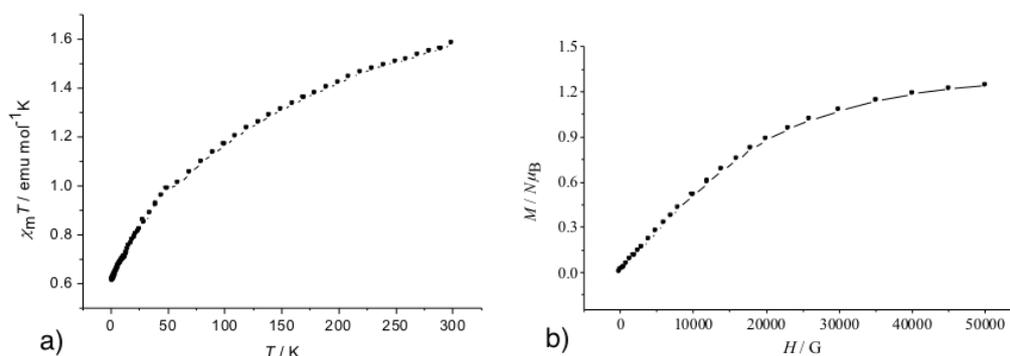


Figura 3.25 Medidas para el complejo $[NdCl_3(18\text{-corona-6})]$ a) Dependencia de χT con la temperatura medido a 3000 Oe. b) Dependencia de la magnetización con el campo medido a 1.8 K.

Se realizaron medidas de las propiedades magnéticas con un magnetómetro tipo SQUID con un campo alterno de 4 Oe y se observa una dependencia de la componente imaginaria de la susceptibilidad con la frecuencia (ver Anexo Figura A3.1).

3.6.2 Susceptibilidad y Magnetización de $[Tb(H_2O)_3(18\text{-corona-6})](ClO_4)_3$

A temperatura ambiente, el valor de χT permanece casi constante se obtiene un valor máximo de saturación de χT de 11.02 emu mol⁻¹K respecto al valor calculado en aproximación a la de un ion aislado Tb (11.82 emu mol⁻¹K). Al disminuir la temperatura (bajo 50 K), el valor de χT decrece llegando a un mínimo de 6 emu mol⁻¹K a 1.8 K. Este comportamiento es normal en estos compuestos, debido a la desdoblamiento de los subniveles Stark a bajas temperaturas. La dependencia de la magnetización $M/N\mu_B$ con el campo H a 1.8 K, no llega a saturación, sólo un máximo de 5, que está por debajo al número de electrones desapareados $S=3$ (ver Figura 3.26).

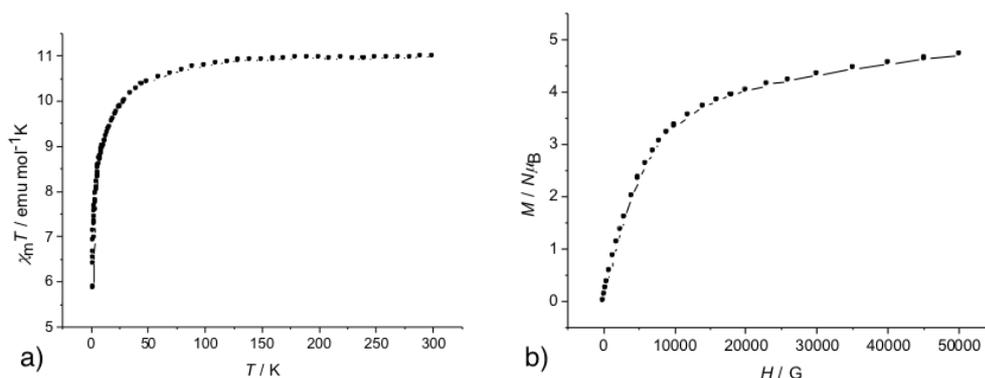


Figura 3.26 Medidas para el complejo $[Tb(H_2O)_3(18\text{-corona-6})](ClO_4)_3$. a) Dependencia de χT con la temperatura medido a 3000 Oe. b) Dependencia de la magnetización con el campo, medido a 1.8 K.

Se realizaron medidas de las propiedades magnéticas con un magnetómetro tipo SQUID con un campo alterno de 4 Oe y no observa una dependencia de la componente imaginaria de la susceptibilidad con la frecuencia (ver Anexo, Figura A3.2).

3.6.3 Susceptibilidad y Magnetización de $[Dy(H_2O)_3(18\text{-corona-6})](ClO_4)_3$

A temperatura ambiente, el valor de χT permanece casi constante se obtiene un valor máximo de saturación de χT de $13.1 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ respecto al valor calculado en aproximación a la de un ion aislado Dy ($14.17 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$). Al disminuir la temperatura (bajo 50 K), el valor de χT decrece llegando a un mínimo de $8 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ a 1.8 K debido al despoblamiento de los estados excitados que se encuentran cercanos al estado fundamental. La dependencia de la magnetización $M/N\mu_B$ con el campo H a 1.8 K, se observa una saturación con una leve pendiente llegando a un valor máximo de 4.8 correspondiente a el numero de electrones desapareados $S=5/2$. (ver Figura 3.27)

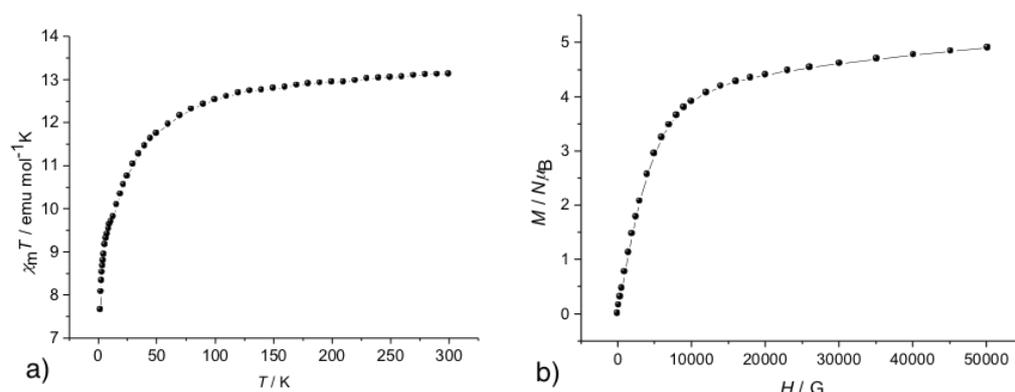


Figura 3.27 Medidas para el complejo $[Dy(H_2O)_3(18\text{-corona-6})](ClO_4)_3$. a) Dependencia de χT con la temperatura medido a 3000 Oe. b) Dependencia de la magnetización con el campo medido a 1.8 K.

3.6.4 Medidas con Campo Alterno de $[Dy(H_2O)_3(18\text{-corona-6})](ClO_4)_3$

Al igual que el compuesto anterior, se realizaron las medidas con un campo alterno de 4 Oe, en donde para este compuesto, si se observa una dependencia de la componente imaginaria χ'' con la frecuencia. En un principio, después de verificar que existe dependencia en donde para verificar se realiza una medida rápida a dos frecuencias distintas (10 y 1000 Hz), se procede a realizar un barrido a diferentes campos estáticos externos (Figura 3.28) donde se puede apreciar que a campo 0 Oe, no hay dependencia, esto significa que el mecanismo de efecto túnel, es preponderante en el estado fundamental. Para suprimir en cierta medida ese fenómeno, se utiliza un campo externo a diferentes intensidades con la finalidad de encontrar el campo que genere la mayor dependencia, y que nos permita estudiar los procesos de relajación del espín involucrados. Previamente los compuestos de éteres coronas con Nd^{III} y Tb^{III} no presentaban esta dependencia (ver Anexo,

CAPITULO 3. IMANES UNIMOLECULARES CON LANTÁNIDOS Y ÉTERES CORONA

Figuras 3.1 y 3.2), en el caso del disprosio si se observa una dependencia con la frecuencia aplicando un campo externo estático de 500 Oe para observar el máximo de dependencia.

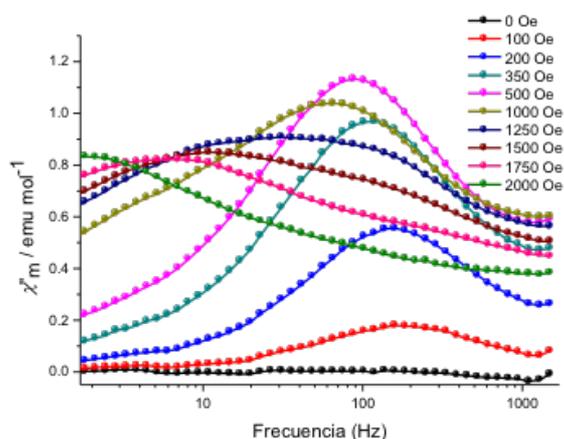


Figura 3.28 a) Dependencia de la susceptibilidad fuera de fase χ'' en función de la frecuencia, a distintos campos externos para el complejo [Dy(H₂O)₃(18-corona-6)](ClO₄)₃. b) Dependencia de la susceptibilidad fuera de fase χ'' en función de la frecuencia, a distintas temperaturas aplicadas a 500 Oe.

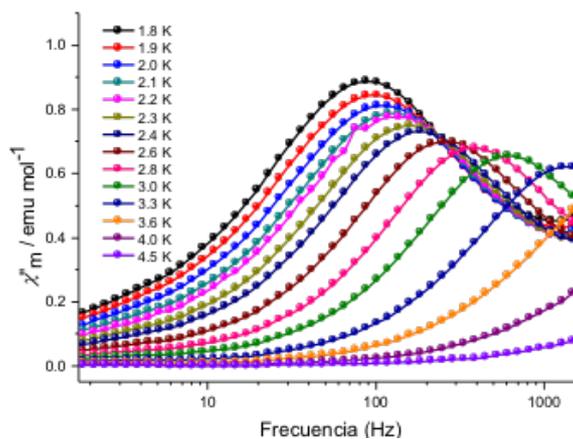


Figura 3.29 Dependencia de la susceptibilidad fuera de fase χ'' para el complejo [Dy(H₂O)₃(18-corona-6)](ClO₄)₃ en función de la frecuencia a distintas temperaturas aplicadas a un campo externo de 500 Oe.

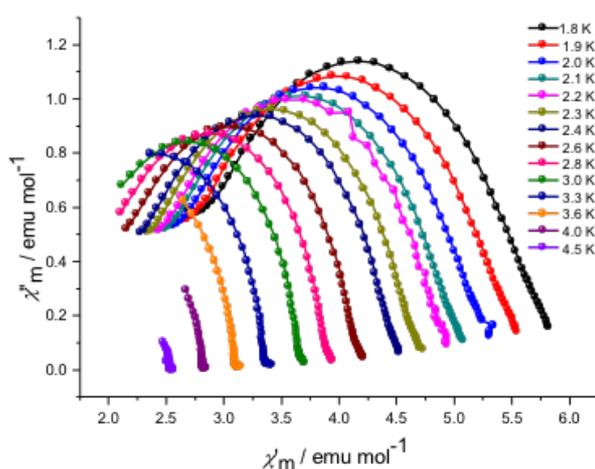


Figura 3.30 Diagrama de tipo Cole-Cole para el complejo $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$ medido con un campo externo de 500 Oe. Indicar temperatura.

De los datos obtenidos de los diagramas de Cole-Cole (figura 3.30) (ver Anexo Tabla A3.1-A3.2) se extraen los tiempos de relajación τ para cada temperatura medida como para distintos campos aplicados empleando el programa CCFIT. Para este compuesto, se utilizó un campo 500 Oe, ya que como se explicó anteriormente, a campo 0 Oe no presenta dependencia. Como se observa en la Figura 3.30 la deformación de la semicircunferencia indica que el compuesto una distribución en tiempos de relajación, por lo cual no posee un único mecanismo de relajación. Es por eso que debemos determinar en como varia τ^{-1} en función del campo (H) y temperatura (T) y ajustar los parámetros de la Ecuación 4.7. Al observar los dos gráficos, (ver Figura 3.31a) se observa que, τ^{-1} disminuye a medida que el campo aumenta eso indica que la relajación se cada vez es mas lenta, por lo cual podemos despreciar el término directo de la Ecuación 3.11 término que indica el comportamiento inverso. De la Figura 3.31b corresponde a la dependencia de τ^{-1} en función de la temperatura, generalmente el principal mecanismo para explicar la relajación del espín en función de la temperatura para estos sistemas es Orbach, mecanismo invalidado ya que la energía experimental de la barrera anisotropía 9.10 cm^{-1} cuya energía es menor a la energía del primer estado excitado calculado (46.6 cm^{-1}) para el compuesto $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$. Por lo tanto, la relajación del espín vía mecanismo de Raman es el único mecanismo que depende de la temperatura

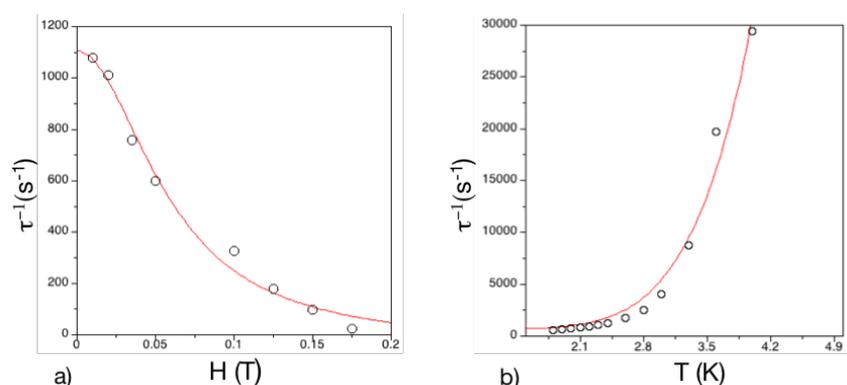


Figura 3.31 Medidas para el complejo $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$. a) Dependencia de χT con la temperatura medido a 3000 Oe. b) Dependencia de la magnetización con el campo medido a 1.8 K.

De acuerdo a lo comentado, los dos únicos términos que controlaran la relajación del espín del sistema es Raman y efecto túnel. De la dependencia con la temperatura (Figura 3.31b) se pueden extraer los parámetros, $C = 4.32 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-6.38}$, $n = 8.23$ y $\tau_{QTM}^{-1} = 579 \text{ s}^{-1}$. Asimismo, el ajuste con la dependencia del campo externo para una temperatura de 1.8 K (Figura 3.31a) permite determinar los tres parámetros del término de efecto túnel, $B_1 = 1041.2$, $B_2 = 563 \text{ s}^{-1}$ con un valor constante que depende de la temperatura $K(T) = 579 \text{ s}^{-1}$.

3.6.5 Susceptibilidad y Magnetización de $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$

Al aplicar un campo magnético de 3000 Oe, el valor de χT permanece casi constante a temperatura ambiente de igual forma que los compuestos anteriores, el valor máximo de χT alcanza $11.10 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ que con respecto al valor calculado para un ión aislado de Er ($11.48 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$) son muy similares. El valor de χT decrece a medida que disminuye la temperatura llegando a un mínimo de $8 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ a 1.8 K. También este compuesto sigue el comportamiento normal de los sistemas anteriores, debido al desdoblamiento de los estados excitados. La medida de magnetización a saturación ($M/N\mu_B$) no presenta una saturación completa, solo un máximo de 4.2, que se encuentra sobre el número electrones desapareados $S = 3/2$ (ver Figura 3.32).

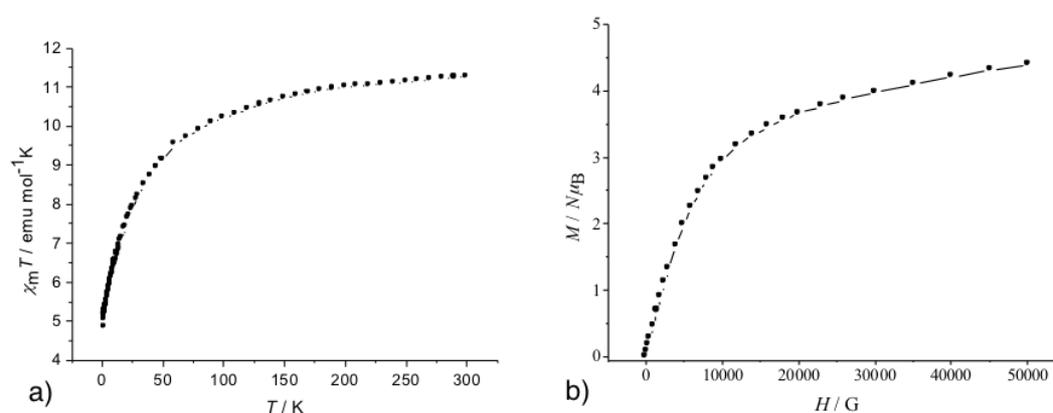


Figura 3.32 Medidas para el complejo $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$. a) Dependencia de χT con la temperatura medido a 3000 Oe. b) Dependencia de la magnetización con el campo medido a 1.8 K.

En las medidas a campo alterno (ac) se observa cierta dependencia, pero no un máximo en la curva de la componente imaginaria de la susceptibilidad con la frecuencia. En la medida se utilizaron campos hasta 3000 Oe, para anular el efecto túnel pero la relajación mediante este mecanismo en el estado fundamental es alta (ver Anexo, Figura A3.3).

3.6.6 Susceptibilidad y Magnetización de $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$

En este sistema la dependencia de χT presenta una curva sin un plato a temperaturas altas, por lo cual no presenta saturación, se puede deber principalmente a que los estados excitados, se encuentren muy altos en energía y la despoblación ocurra a temperaturas altas. El valor máximo obtenido de la curva es $2.4 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$ respecto al valor calculado el ión aislado ($2.88 \text{ emu mol}^{-1}\text{K}$). El valor de la magnetización ($M/N\mu_B$) en el punto de saturación a 1.8 K, presenta saturación por sobre los 3000 G a un valor de 1.8 el cual se encuentra sobre el número de electrones desapareados $S = 1/2$, existiendo algún fenómeno cooperativo a nivel intermolecular (ver Figura 3.33).

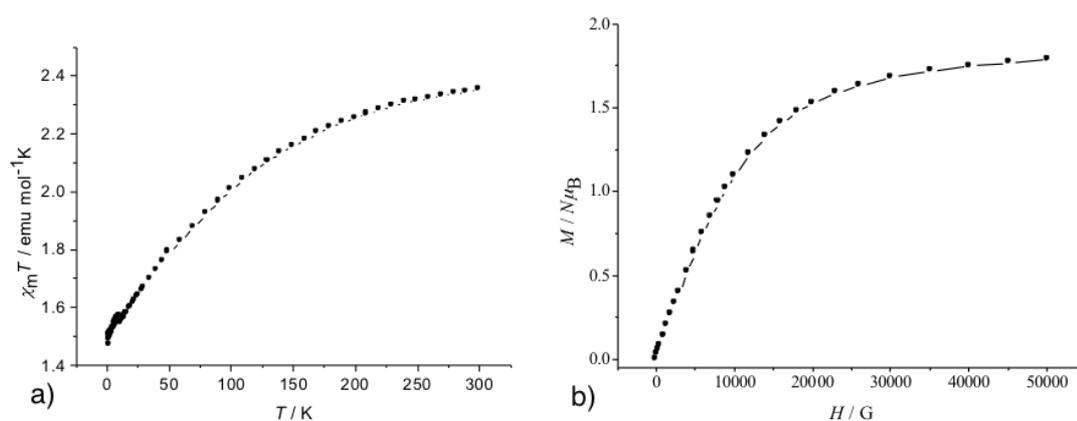


Figura 3.33 Medidas para el complejo $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$. a) Dependencia de χT con la temperatura medido a 3000 Oe. b) Dependencia de la magnetización con el campo medido a 1.8 K.

3.6.7 Medidas con Campo Alterno de $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$

Tras realizar una medida rápida a dos frecuencias diferentes, a un campo de 1000 Oe, se observó una dependencia clara de la segunda componente de la susceptibilidad χ'' . Se realizaron medidas a diferentes campos para obtener la máxima dependencia, ya que como se observa en la Figura 3.32, a campo 0 no hay dependencia, la relajación mediante efecto túnel en el estado fundamental, es bastante fuerte. La dependencia a distintos campos, indica que a 250 y 500 Oe la dependencia es máxima, aunque en este sistema utilizaremos un campo a 500 Oe para realizar comparaciones con el sistema basado en disprosio. (ver Figuras 3.34).

CAPITULO 3. IMANES UNIMOLECULARES CON LANTÁNIDOS Y ÉTERES CORONA

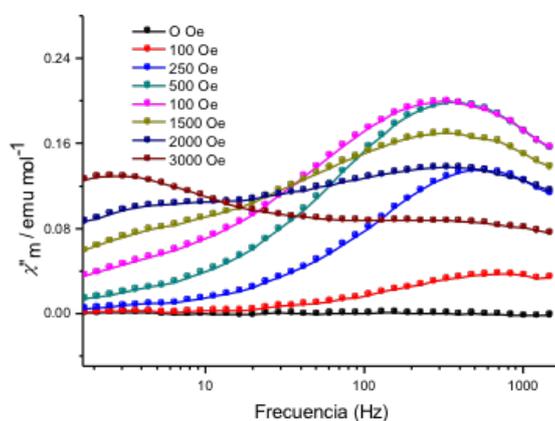


Figura 3.34 Dependencia de la susceptibilidad fuera de fase χ'' en función de la frecuencia a distintos campos aplicados para el complejo $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$.

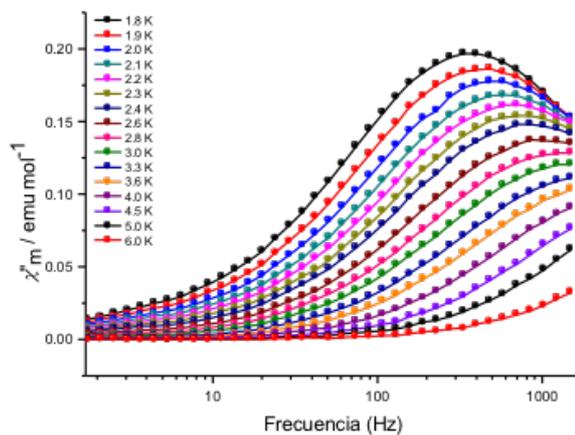


Figura 3.35 Dependencia de la susceptibilidad fuera de fase χ'' en función de la frecuencia, a distintas temperaturas aplicadas con un campo externo de 500 Oe para el complejo $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$.

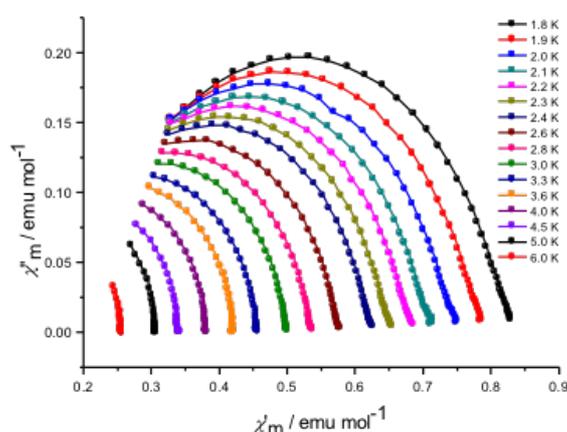


Figura 3.36 Diagrama de Cole-Cole para dieléctricos medido a 500 Oe para el complejo $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$.

De la Figura 3.35, podemos generar el diagrama de Cole-Cole para extraer los tiempos de relajación mediante el programa CCFIT. Si observamos la Figura 3.36, la forma del diagrama tiene una forma mas abierta que el sistema basado en disprosio (figura 3.29) esto indica que los tiempos de relajación se encuentran mas distribuidos, esto indica que coexisten varios mecanismos de relajación.

De los datos obtenidos de los diagramas de Cole-Cole ver tabla 3.3-3.4 del Anexo, se extraen los tiempos de relajación (τ) para cada temperatura medida como para distintos campos aplicados (ver Figuras 3.34-3.35). Se ha empleado un campo externo de 500 Oe. Debemos determinar la dependencia de τ^{-1} con las dos variables nombradas anteriormente (T y H) y ajustar los parámetros que se deducen de la Ecuación 4.7. Al observar los dos gráficos, (ver figura 3.35) se observa que en la dependencia con el campo, τ^{-1} disminuye al aumentar el campo y la relajación se va haciendo cada vez más lenta, por lo cual podemos negligir el término directo de la Ecuación 3.11. De la Figura 3.37b que corresponde a la dependencia de τ^{-1} con la temperatura, donde el principal mecanismo para explicar la relajación del espín en función de la temperatura para estos sistemas es Orbach, el cual queda invalidado ya que la energía experimental de la barrera anisotropía 9.10 cm^{-1} es menor a la energía del primer estado excitado (46.6 cm^{-1}) del compuesto $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$. De este modo, el único mecanismo que depende de la temperatura es mediante relajación vía Raman.

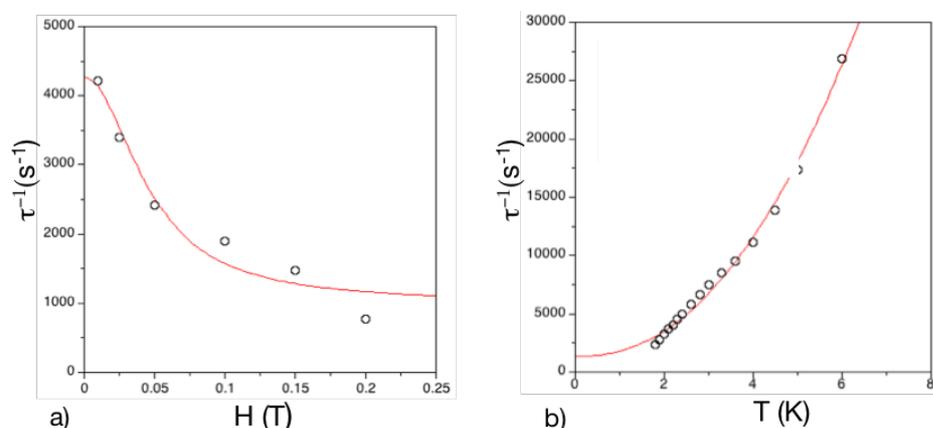


Figura 3.37 a) Curva de τ^{-1} vs campo. b) Curva de τ^{-1} vs temperatura. La línea continua representa el ajuste de los datos, con los términos de la ecuación 3.17 respectivamente.

Consecuentemente, los términos del mecanismo tipo Raman y efecto túnel de la Ecuación 4.7 controlarán la relajación del espín en este sistema. De la dependencia con la temperatura se pueden extraer los parámetros, $C= 4.311 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-6.38}$, $n=6.38$ y $\tau_{QTM}^{-1}= 667 \text{ s}^{-1}$. Asimismo, el ajuste con la dependencia del campo externo para una temperatura de 1.8 K (Figura 3.35a) permite determinar los tres parámetros del término de efecto túnel, $B_1= 1148.96$ $B_2= 29872 \text{ s}^{-1}$ con un valor constante que depende de la temperatura $K(T)= 10.76 \text{ s}^{-1}$

Tabla 3.6 Parámetros obtenidos a partir de los ajustes de las medidas experimentales de los tiempos de relajación del espín para los mecanismos de tipo Raman para los tres sistemas estudiados.

compuesto	campo (Oe)	B_1	$B_2 (\text{T}^{-2})$	$C (\text{s}^{-1} \text{K}^{-n})$	n	$K(T)$	$\tau_{QTM}^{-1} (\text{s}^{-1})$
Dy-18-EC	500	1041	563	0.432	8.23	129.7	579
Yb-18-EC	500	1148	29872	4.311	6.38	10.76	667

Se calcularon los estados incluyendo efecto espín-órbita utilizando el método CASSCF-RASSI implementado en el programa MOLCAS 8.0. Se empleó una base ANO_RCC con las siguientes contracciones: Ln [9s8p6d4f3g2h]; O [4s3p1d]; N [4s3p1d]; S [4s3p1d]; F [3s2p]; C [3s2p] and H

CAPITULO 3. IMANES UNIMOLECULARES CON LANTÁNIDOS Y ÉTERES CORONA

[2s]. Se calcularon los dos sistemas relajación lenta además son dobletes de Kramers en el estado fundamental (Dy^{III} y Yb^{III}) lo que permite extraer información con el módulo SINGLE_ANISO in MOLCAS 8.0. Los valores de g calculados para los dos sistemas son $g_x=0.10$, $g_y=0.40$ y $g_z=18.51$ (Dy^{III}) y $g_x=0.23$, $g_y=2.375$ y $g_z=5.488$ (Yb^{III}). Estos valores indican la mayor anisotropía del sistema de Dy^{III} con un claro carácter axial mientras que en el caso del Yb^{III} está en una situación intermedia entre carácter axial o tener la magnetización en un plano, ya que los valores de g_i están prácticamente equiespaciados. Esto se confirma en la Figura 3.36 en la que se representan las probabilidades de transición entre estados. Los valores indican que en el complejo de Dy^{III} el efecto túnel en el estado fundamental no es muy eficiente, y el mecanismo se mezclara con una desexcitación a través del primer estado excitado. Sin embargo, en el caso del Yb^{III} la relajación se produce vía efecto túnel del estado fundamental. La relativamente alta eficiencia del mecanismo de relajación mediante efecto túnel en ambos casos está de acuerdo con el resultado experimental de tener que aplicar un campo externo para eliminar el efecto túnel aplicando un campo externo para poder observar la relajación lenta del momento magnético.

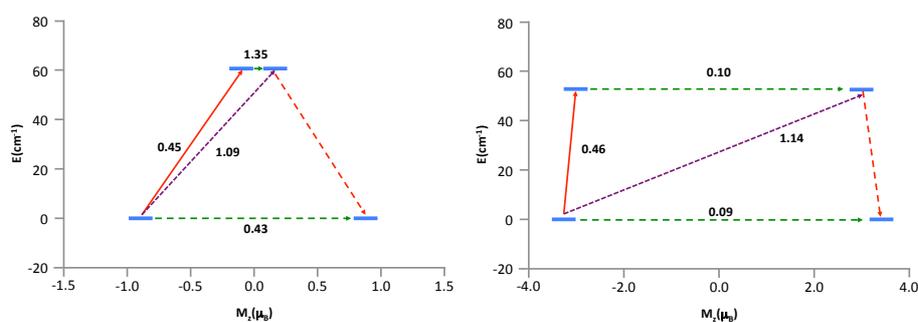


Figura 3.38 Representación de los estados de los sistemas de Dy^{III} y Yb^{III} y de las probabilidades de transición entre estados. Las flechas rojas indican excitaciones o desexcitaciones entre estados, las de color violeta transiciones relacionadas con el mecanismo de Orbach y las verdes con efecto túnel. Se asume que un valor superior a 0.1 implica un mecanismo eficiente.

3.7 Conclusiones

i) Se ha realizado la síntesis de cinco compuestos basados en $[\text{Ln}(\text{L})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$ y se ha caracterizado su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal. Con el Nd^{III} se sintetizó el complejo con ligando cloruro axiales mientras que para los otros cuatro cationes (Tb^{III} , Dy^{III} , Er^{III} y Yb^{III}) tienen tres moléculas de agua.

ii) La síntesis presenta problemas debido a la alta afinidad de los cationes lantánidos por las moléculas de agua. Realizando diferentes tipos de síntesis, diferentes precursores de los lantánidos, diferentes maneras de hacer la reacción. no se pudo concretar la formación de un complejo similar usando ligandos $(\text{NO}_3)^-$ y Cl^- para incrementar la anisotropía.

iii) Solo los compuestos basados en Dy^{III} y Yb^{III} presentan dependencia bajo un campo alterno, pero ninguno de los dos es un imán unimolecular mononuclear a campo cero. Los compuestos basados en Yb y Dy no presentan relajación de la magnetización mediante mecanismo de Orbach, ya que el primer estado excitado se encuentra bastante más alto en energía que el valor U_{eff} experimental.

iv) La relajación de la magnetización para los dos compuestos estudiados, tienen una dependencia distinta para cada catión. En el caso del Dy^{III} , los parámetros B_1 y B_2 , son de menor dimensión que para el Yb^{III} , esto se produce principalmente porque el Dy^{III} es un ion de Kramer y el Yb^{III} no lo es, esto se explica porque los iones de Kramer (iones con m_s o m_j impar) presentan menor mezcla de los estados y anulan en cierto grado el efecto túnel.

3.8 Bibliografía

- (1) Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Villain, J. *Molecular Nanomagnets*; 2007.
- (2) Bogani, L.; Wernsdorfer, W. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 179–186.
- (3) Leuenberger, M. N.; Loss, D. *Nature* **2001**, *410*, 789–793.
- (4) Wernsdorfer, W. *Science* **1999**, *284*, 133–135.
- (5) Manriquez, J. M.; Yee, G. T.; McLean, R. S.; Epstein, A. J.; Miller, J. S. *Science* **1991**, *252*, 1415–1417.
- (6) Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahès, R.; Veillet, P.; Verdaguer, M. *Nature* **1995**, *378*, 701–703.
- (7) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, a.; Novak, M. a. *Nature* **1993**, *365*, 141–143.
- (8) Novak, M. A.; Sessoli, R.; Caneschi, A.; Gatteschi, D. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *146*, 211–213.
- (9) Layfield, R. A. *Organometallics* **2014**, 1084–1099.
- (10) Frost, J. M.; Harriman, K. L. M.; Murugesu, M. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2470–2491.
- (11) Rinehart, J.; Long, J. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078.
- (12) Aubin, S. M. J.; Sun, Z.; Pardi, L.; Krzystek, J.; Foltling, K.; Brunel, L.-C.; Rheingold, A. L.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5329–5340.
- (13) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Lalioti, N.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Venturi, G.; Vindigni, A.; Rettori, A.; Pini, M. G.; Novak, M. A. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2001**, *40*, 1760–1763.
- (14) Rogez, G.; Donnio, B.; Terazzi, E.; Gallani, J. L.; Kappler, J. P.; Bucher, J. P.; Drillon, M. *Advanced Materials* **2009**, 4323–4333.
- (15) Abragam, A.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; 1970.
- (16) Khan. Olivier. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers: New York, 1993.
- (17) Pointillart, F.; Cador, O.; Le Guennic, B.; Ouahab, L. *Coord. Chem. Rev.* **2016**.
- (18) Murrie, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1986.
- (19) Gispert, J. R. *Química de Coordinación*; 2000.
- (20) Liddle, S. T.; van Slageren, J. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6655–6669.
- (21) Vallejo, J.; Castro, I.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; De Munno, G.; Wernsdorfer, W.; Pardo, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15704–15707.
- (22) Craig, G. A.; Marbey, J. J.; Hill, S.; Roubeau, O.; Parsons, S.; Murrie, M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 13–15.
- (23) Zadrozny, J. M.; Atanasov, M.; Bryan, A. M.; Lin, C.-Y.; Rekker, B. D.; Power, P. P.; Neese, F.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2013**, 125–138.
- (24) Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2003**, 268–297.
- (25) Sonnenberg, J. F.; Morris, R. H. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3426–3438.
- (26) Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341.

CAPITULO 3. IMANES UNIMOLECULARES CON LANTÁNIDOS Y ÉTERES CORONA

- (27) Weia, Y.-Z.; Sridhar, S. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3119–3124.
- (28) Vaz, M. G. F.; Cassaro, R. A. A.; Akpınar, H.; Schlueter, J. A.; Lahti, P. M.; Novak, M. A. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 5460–5467.
- (29) Sangregorio, C.; Ohm, T.; Paulsen, C.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4645–4648.
- (30) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Moggach, S.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2754–2755.
- (31) Moushi, E. E.; Stamatatos, T. C.; Wernsdorfer, W.; Nastopoulos, V.; Christou, G.; Tasiopoulos, A. J. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5049–5051.
- (32) Freedman, D. E.; Harman, W. H.; Harris, T. D.; Long, G. J.; Chang, C. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1224–1225.
- (33) Zadrozny, J. M.; Liu, J.; Piro, N. a.; Chang, C. J.; Hill, S.; Long, J. R. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3927.
- (34) Zadrozny, J. M.; Xiao, D. J.; Atanasov, M.; Long, G. J.; Grandjean, F.; Neese, F.; Long, J. R. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 577–581.
- (35) Nielsen, M. A.; Chuang, I. L. *Quantum Computation and Quantum Information*; 2010.
- (36) Morello, A. *Nanotechnology* **2015**, *26*, 502501.
- (37) Zadrozny, J. M.; Niklas, J.; Poluektov, O. G.; Freedman, D. E. *ACS Cent. Sci.* **2015**, *1*, 338.
- (38) Bonizzoni, C.; Ghirri, A.; Bader, K.; van Slageren, J.; Perfetti, M.; Sorace, L.; Lan, Y.; Fuhr, O.; Ruben, M.; Affronte, M. *Dalton. Trans.* **2016**, 16596–16603.
- (39) Jenkins, M. D.; Zueco, D.; Roubeau, O.; Aromí, G.; Majer, J.; Luis, F. *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 16682–16693.
- (40) Costes, J. P.; Nicodème, F. *Chem. - A Eur. J.* **2002**, *8*, 3442–3447.
- (41) Chilton, N. F. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2097–2099.
- (42) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S. Y.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694–8695.
- (43) Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14236–14239.
- (44) Ding, Y.-S.; Chilton, N. F.; Winpenny, R. E. P.; Zheng, Y.-Z. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**.
- (45) Gómez-Coca, S.; Aravena, D.; Morales, R.; Ruiz, E. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 379–392.
- (46) Chilton, N. F.; Goodwin, C.; Mills, D. P.; Winpenny, R. E. P. *Chem. Commun.* **2014**, *51*, 101–103.
- (47) Gavey, E. L.; Beldjoudi, Y.; Rawson, J. M.; Stamatatos, T. C.; Pilkington, M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3741–3743.
- (48) Blagg, R. J.; Muryn, C. A.; McInnes, E. J. L.; Tuna, F.; Winpenny, R. E. P. *Angew.*

CAPITULO 3. IMANES UNIMOLECULARES CON LANTÁNIDOS Y ÉTERES CORONA

Chemie - Int. Ed. **2011**, *50*, 6530–6533.

- (49) Ding, Y.-S.; Chilton, N. F.; Winpenny, R. E. P.; Zheng, Y.-Z. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *1–5*.
- (50) Liu, J.; Chen, Y. C.; Liu, J. L.; Vieru, V.; Ungur, L.; Jia, J. H.; Chibotaru, L. F.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Gao, S.; Chen, X. M.; Tong, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5441–5450.
- (51) AlDamen, M. A.; Cardona-Serra, S.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Ariño, A.; Martí-Gastaldo, C.; Luis, F.; Montero, O. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3467–3479.
- (52) Joan Ribas Gispert, *Química de Coordinación*; Universitat de Barcelona, 2000.
- (53) Banzli, J.-C. G.; Wessner, D. *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 1454–1461.
- (54) Pinsky, M, A. D. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5575.
- (55) Cirera, J, Ruiz, E, A. S. *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12*, 3162.
- (56) Casanova, D.; Cirera, J.; Llunell, M.; Alemany, P.; Avnir, D.; Alvarez, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1755–1763.

CAPÍTULO 4

**IMANES UNIMOLECULARES BASADOS EN
METALOCENOS**

Capítulo 4

4.1	Imanes unimoleculares con metales de transición	132
4.2	Anisotropía en compuestos con $S=1/2$	136
4.2.1	Metalocenos como imanes unimoleculares	138
4.3	Medida de las propiedades magnéticas de $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$ y CoCp_2	140
4.3.1	Análisis teórico de las propiedades magnéticas de $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$ y CoCp_2	145
4.4	Inclusión del $[\text{FeCp}_2]^+$ en ciclodextrinas	146
4.5	Síntesis y caracterización de los compuestos de inclusión de $[\text{FeCp}_2]^+$ en ciclodextrinas	148
4.6.	Propiedades magnéticas del complejo de inclusión $[\text{FeCp}_2]^+$ en β -ciclodextrina	153
4.7	Propiedades magnéticas del complejo de inclusión $[\text{FeCp}_2]^+$ en α -ciclodextrina	155
4.8	Conclusiones	159
4.9	Bibliografía	161

4.1 Imanes unimoleculares con metales de transición

El primer complejo con un metal de la primera serie de metales de transición fue publicado en 2010 por el Prof. Jeffrey R. Long, un complejo de Fe^{II} con coordinación de pirámide trigonal¹ (ver Figura 4.1). Este ejemplo es especialmente interesante ya que no contiene un lantánido como los descritos en el anterior capítulo, y el primer valor de D publicado para este complejo de Fe^{II} es -39.6 cm^{-1} . En el año 2010 el mismo grupo publicó un nuevo artículo otros complejos similares de Fe^{II} modificando ligeramente los ligandos (A-C en Figura 4.1).¹ Habría que resaltar que esta familia de complejos no presenta la típica dependencia de la parte imaginaria de la susceptibilidad magnética con la frecuencia en las medidas con campo alterno que era una de las “huellas dactilares” de un imán unimolecular. Es necesario aplicar un campo magnético estático de modo que rompa la degeneración de los estados a ambos lados de la barrera, de esta forma se desactiva el efecto túnel. Al desactivar el efecto túnel si que aparece una dependencia de la susceptibilidad con la frecuencia.

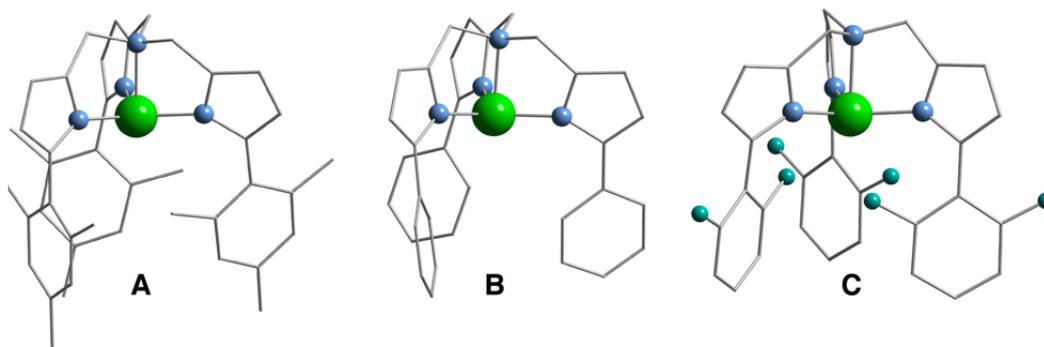


Figura 4.1. Complejos de Fe^{II} con coordinación de pirámide trigonal o sintetizados por el Prof. Jeffrey Long y colaboradores. (A) $[\text{Fe}(\text{tpa}^{\text{Mes}})]^+$ (tpa = tris(pirrolilmetil)amina; Mes = mesitil), (B) $[\text{Fe}(\text{tpa}^{\text{Ph}})]^+$ (Ph = fenil), (C) $[\text{Fe}(\text{tpa}^{\text{DFP}})]^+$ (DFP = 2,6-difluorofenil).

Los tres sistemas de Fe^{II} indicados en la Figura 4.1 están ordenados en orden decreciente de simetría y se produce una reducción del valor de desdoblamiento a campo cero D de -39.6 cm^{-1} para A, -26 cm^{-1} para B y -6.2 cm^{-1} para C (como se indicó previamente en el capítulo anterior la barrera energética que controla la inversión del espín vale $D \cdot S^2$ siendo S el espín total de la

molécula). Para analizar el motivo que hace que los valores de D sean tan grandes podemos recurrir a la estructura electrónica de estos complejos de Fe^{II} , que tienen el desdoblamiento de los orbitales d del metal que se muestra en la Figura 8. Debido a la configuración electrónica de espín alto del catión Fe^{II} en estos complejos aparece un efecto Jahn-Teller para romper la degeneración de los orbitales d_{xz} y d_{yz} causando una distorsión estructural que se observa en los complejos (ver Figura 4.2).

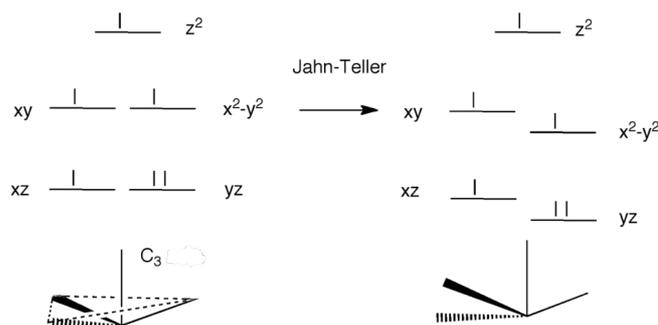


Figura 4.2. Desdoblamiento de los orbitales d para un complejo de Fe^{II} (d^6) con coordinación de pirámide trigonal no distorsionado (izquierda) y distorsionado (derecha).

Los valores de los parámetros de desdoblamiento a campo cero D y E se obtienen partir del tensor D diagonalizado (Ecuación 4.1) y sus tres componentes tienen en este caso una dependencia con las energías de los orbitales que se indica en las Ecuaciones 4.2-4.4. Para obtener un valor de D grande y negativo que es el requerimiento para ser un imán unimolecular con anisotropía axial interesa que el valor de D_{zz} sea lo más grande posible y negativo. La componente D_{zz} es inversamente proporcional a la diferencia de energía entre los orbitales d_{xz} y d_{yz} . Si analizamos el caso de los complejos de Fe^{II} estudiados la diferencia de energía entre estos dos orbitales será relativamente pequeña ya que son de tipo no enlazante, con lo cual la distorsión del complejo debido al efecto Jahn-Teller no modificará de un modo apreciable su energía. La diferencia de energía será pequeña y consecuentemente, los valores de D_{zz} y D muy grandes. Si por ejemplo lo comparamos con el caso del Mn^{III} que ha sido probablemente el catión más empleado para introducir anisotropía en complejos polinucleares, como por ejemplo en el Mn_{12} , para este catión con configuración d^4 el efecto Jahn-Teller se produce en los orbitales e_g antienlazantes, con lo cual la distorsión provoca relativamente grandes diferencias de energías entre los orbitales (en este caso D_{zz} es inversamente proporcional a la diferencia de energía entre los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy}). Debido a que la D es aproximadamente inversamente proporcional a la

CAPITULO 4. IMANES UNIMOLECULARES BASADOS EN METALOCENOS

diferencia de energía entre los orbitales que se separan en el Jahn-Teller o lo que es lo mismo, la diferencia de energía entre el estado fundamental y el primer excitado, en el caso de los complejos estudiados de Fe^{II} estas diferencias son del orden de 100 cm⁻¹ mientras que en los cationes Mn^{III} son aproximadamente 20000 cm⁻¹. Esto hace que el catión Mn^{III} no sea el más adecuado para introducir mucha anisotropía en un complejo, a pesar de haber sido muy empleado con este propósito.

$$D = D_{zz} - \frac{1}{2} (D_{xx} + D_{yy}) ; E = \frac{1}{2} (D_{xx} - D_{yy}) \quad (4.1)$$

$$D_{zz} \sim - (E_{yz} - E_{xz})^{-1} \quad (4.2)$$

$$D_{xx} \sim - (E_{yz} - E_{xy})^{-1} \quad (4.3)$$

$$D_{yy} \sim - (E_{yz} - E_{x^2-y^2})^{-1} \quad (4.4)$$

El análisis de la dependencia de los parámetros de desdoblamiento a campo nulo con la estructura del complejo y la naturaleza de los ligandos fue analizado previamente en nuestro grupo² con las siguientes conclusiones: (i) los valores más grandes de D (y más pequeños de E) corresponden al caso que el átomo de Fe^{II} se encuentra situado en el plano de los tres átomos de nitrógeno ecuatoriales. (ii) Sucede lo mismo (D grande y E pequeña) si el complejo presenta distancias similares Fe-N_{eq}. (iii) La disminución de la basicidad de los átomos de nitrógeno ecuatoriales produce una disminución del valor D (e incremento de E).³ Este hecho explica el valor de D relativamente pequeño observado en el complejo C debido a la presencia de grupos fluoruro en el ligando. Cabe recordar que el hecho de que E sea pequeña es una situación favorable ya que estamos reduciendo el efecto túnel que no es deseado para fijar el espín. Finalmente, podemos indicar que desde el punto de vista de las propiedades magnéticas interesaría obtener un complejo de Fe^{II} del tipo estudiado con la distorsión por efecto Jahn-Teller lo más pequeña posible, de modo que los dos orbitales d_{xz} y d_{yz} queden cuasi-degenerados, dando lugar a un valor de D muy grande y de E muy pequeño. A nivel teórico el cálculo de D (y E) para el complejo sin distorsión por efecto Jahn-Teller nos daría una estimación del valor máximo de D (y mínimo de E) de estos parámetros para los complejos de esa familia, aunque experimentalmente un complejo simétrico no puede existir ya que siempre se producirá la distorsión.

Previamente en nuestro grupo se realizó un estudio general para buscar los complejos (qué metales y modos de coordinación con los ligandos) dan lugar a anisotropías altas.³ un análisis más sistemático que permita hacer una búsqueda cuyo resultado incluya todos los posibles

complejos mononucleares que sean candidatos a presentar una anisotropía magnética axial grande, expresado en términos de los parámetros de desdoblamiento a campo nulo un valor de D grande y negativo.

$$D_{kl} = -\frac{\zeta_{eff}^2}{4S^2} \sum_{i,p} \frac{\langle \psi_i | l_k^{(M)} | \psi_p \rangle \langle \psi_p | l_l^{(M)} | \psi_i \rangle}{\varepsilon_p - \varepsilon_i} - \frac{\zeta_{eff}^2}{4S^2} \sum_{p,a} \frac{\langle \psi_p | l_k^{(M)} | \psi_a \rangle \langle \psi_a | l_l^{(M)} | \psi_p \rangle}{\varepsilon_a - \varepsilon_p} \quad (4.5)$$

La Ecuación 4.5 da un expresión general de las componentes del tensor D_{kl} en función de espín de sistema S, la constante de acoplamiento espín-órbita ζ_{eff} , $\{\psi\}$ es el conjunto de orbitales moleculares con energías $\{\varepsilon\}$ y los índices i, p y a indican orbitales doblemente ocupados, con un electrón y vacíos del estado fundamental.⁴ Finalmente, el operador $l_k^{(M)}$ es la componente k del operador momento angular. A partir de esta expresión general se pueden extraer una serie de reglas simples que permitan hacer una estimación de la anisotropía magnética: (i) Los elementos del final de la serie del bloque d tienen valores de la constante de acoplamiento espín-órbita ζ_{eff} más grande que los del inicio, ya que tienen más electrones y son más pequeños. Dando lugar a valores más grandes de la anisotropía magnética. (ii) La pérdida de degeneración orbital debido a la presencia de efecto Jahn-Teller da lugar a orbitales con energías muy próximas, favoreciendo anisotropías grandes. (iii) Para que la pérdida de degeneración sea lo más pequeña posible interesa que los orbitales implicados en el efecto Jahn-Teller no tengan mucho carácter antienlazante. (iv) Como se indicó previamente, para obtener un valor de D negativo interesa que un valor grande para la componente D_{zz} (Ecuaciones 4.1-4.4). El análisis de las integrales con las componentes del operador momento angular $l_z^{(M)}$ indican que la contribución D_{zz} será lo más grande posible si las parejas de orbitales que implicadas en la integral son el d_{xy} con el $d_{x^2-y^2}$ ó el d_{xz} con el d_{yz} . De este modo interesa que el efecto Jahn-Teller implique estas parejas de orbitales. Aplicando los tres últimos criterios hemos realizado una prospección de los valores esperados para la anisotropía magnética en función de la esfera de coordinación de los complejos y de la configuración electrónica del metal. Los resultados se recogen en la Tabla 4.1 publicados en 2013 han predicho correctamente las propiedades de más de 100 imanes unimoleculares mononucleares publicados durante los últimos años^{3,5,6} con la excepción de menos de unos 10 compuestos de Co^{II} con alta simetría en los cuales el estado fundamental está descrito por más de un determinante de Slater.^{7,8} Debido a que estas predicciones se basan en considerar un único determinante de Slater como estado fundamental han predicho erróneamente estos sistemas.

CAPITULO 4. IMANES UNIMOLECULARES BASADOS EN METALOCENOS

Tabla 4.1. Estimación de la anisotropía magnética en función del modo de coordinación del complejo y de la configuración electrónica del metal. Anisotropía axial ($D < 0$) fuerte y moderada indicada en color verde y azul, respectivamente. Los colores rojo y naranja indican los casos con una fuerte o moderada anisotropía con un plano de fácil imanación ($D > 0$). Se emplea esta notación a pesar que el parámetro D para sistemas con $S = \frac{1}{2}$ no está bien definido y la anisotropía para este tipo de sistema se cuantifica con el valor de g .⁴

	d^1 / d^6	d^2 / d^7	d^3 / d^8	d^4 / d^9
lineal-2	■	■	■	■
tetraedro divacante-2	■	■	■	■
octaedro tetravacante -2	■	■	■	■
plana trigonal-3	■	■	■	■
tetraedro vacante-3	■	■	■	■
fac-octaedro trivacante-3	■ ■	■ ■	■ ■	■ ■
mer-octaedro trivacante -3	■	■	■	■
cuadrado-4	■	■	■	■
tetraedro-4	■ ■	■ ■	■ ■	■ ■
balancín-4	■	■	■	■
pirámide trigonal-4	■	■	■	■
pentagonal-5	■	■	■	■
octaedro vacante-5	■	■	■	■
bipirámide trigonal-5	■	■	■	■
pirámide cuadrada-5	■	■	■	■
hexágono-6	■	■	■	■
pirámide pentagonal-6	■	■	■	■
octaedro-6	■ ■	■ ■	■ ■	■ ■
prisma trigonal-6	■	■	■	■
heptágono-7	■	■	■	■
pirámide hexagonal-7	■	■	■	■
bipirámide pentagonal-7	■	■	■	■
octaedro cofiado-7	■	■	■	■
prisma trigonal cofiado-7	■	■	■	■
octógono-8	■	■	■	■
pirámide heptagonal-8	■	■	■	■
bipirámide hexagonal-8	■	■	■	■
cubo-8	■	■	■	■
antiprisma cuadrado-8	■	■	■	■
dodecaedro-8	■	■	■	■
prisma trigonal biaumentado-8	■	■	■	■

4.2 Anisotropía en compuestos con $S=1/2$

Como se ha indicado en la sección anterior la manera más habitual de cuantificar la anisotropía magnética de un imán molecular es mediante el parámetro D de desdoblamiento a campo nulo para sistemas con espín $S > 1/2$. Sin embargo, para complejos con $S=1/2$ como se ha indica en la Tabla 4.1, el parámetro D no está definido al tener sólo dos estados y se utiliza la componente diagonal del tensor g . Como se explicó en el capítulo 3, cuando se perturba un sistema con un campo magnético según el efecto Zeeman según los ejes x , y y z , la respuesta es la misma en todas las direcciones para un sistema isotrópico, por consiguiente, habrá un único valor de g para todas las direcciones. Por otro lado, en un sistema anisotrópico, al perturbar el sistema con un campo magnético según los ejes x , y o z , la respuesta no es lo misma en todas las direcciones. De este modo, el valor de g será distinto en cada una de esas direcciones. Para sistemas monoeléctricos como el que estudiaremos en este capítulo, se pueden distinguir dos casos generales: (i) Sistemas con simetría axial (dos direcciones iguales y una diferente). Por lo tanto, habrá dos valores de g , llamados g_{\parallel} (según el eje z) y g_{\perp} (dirección x , y). Ello implica que la apertura de las componentes m_s será diferente según la dirección en que se aplique el campo magnético. (ii) Sistemas totalmente anisotrópicos ($x \neq y \neq z$). En este sistema, todos los valores de g serán diferentes. Podemos definir una expresión análoga a la Ecuación 4.1 que define el tensor D , pero aplicada al tensor g (que al diagonalizarlo proporciona los tres valores g_x , g_y y g_z):

$$g_{kl} = g_e + \frac{\zeta_{eff}}{2S} \sum_{i,p} \frac{\langle \varphi_i | l_k | \varphi_p \rangle \langle \varphi_p | l_i | \varphi_i \rangle}{\varepsilon_p - \varepsilon_i} - \frac{\zeta_{eff}}{2S} \sum_{i,p} \frac{\langle \varphi_p | l_k | \varphi_a \rangle \langle \varphi_a | l_i | \varphi_p \rangle}{\varepsilon_a - \varepsilon_p} \quad (4.6)$$

donde ζ_{eff} es la constante de acoplamiento spin-orbita, l_k es la componente k del operador de momento angular, φ son los orbitales moleculares (con energía ε) con subíndice i, p o a que indican una doble-ocupación, mono-ocupado o orbitales vacíos respectivamente. Como en el caso de la Ecuación 4.5, las integrales entre orbitales moleculares que darán un valor diferente de cero se pueden extraer del llamado “pentágono mágico” representado en la Figura 4.3.

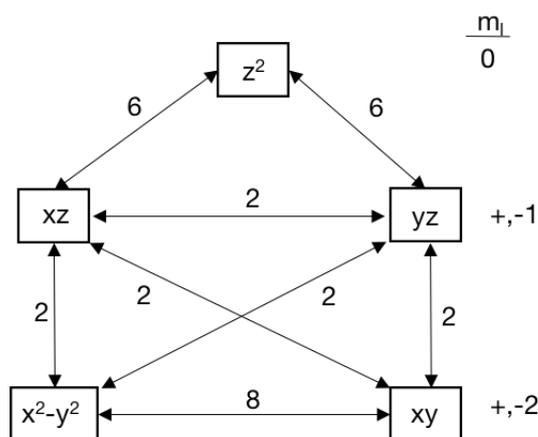


Figura 4.3 Esquema del llamado “pentágono mágico”. Las integrales del momento angular indicadas en la Ecuaciones 4.5 y 4.6 que son no nulas corresponden a los orbitales unidos mediante flechas en este esquema.

Finalmente, como se indicó en el capítulo anterior existe un interés creciente en sistemas con $S = 1/2$ para su empleo como *qubits*. En la actualidad, se buscan sistemas con tiempo de coherencia largo y por ese motivo hay una línea de investigación creciente en numerosos grupos buscando sistemas que cumplan este requisito. La relajación del espín en estos sistemas es diferente a la indicada en el capítulo 3 para sistemas con $S > 1/2$. En ese caso, como se indica en la Ecuación 3.16 la relajación es debida fundamente a cuatro mecanismos: directo, efecto túnel, Raman y Orbach. Sin embargo, en los sistemas con $S = 1/2$ debido a la presencia solo de dos estados $m_S = +1/2$ y $-1/2$, con lo cual puede definirse una barrera (haría falta al menos tres estados) con lo cual los términos de efecto túnel y Orbach no pueden ser considerados ya que implican la existencia de una barrera. Por este motivo, para la relajación del espín en sistemas $S=1/2$ se consideran sólo los mecanismos directo y Raman. En este segundo caso, se introduce un término dependiente del campo magnético externo aplicada propuesto por Brons y van Vleck⁹ (ver Ecuación 4.7) similar al efecto introducido por el efecto túnel en la Ecuación 3.18 del capítulo anterior.

$$\tau^{-1} = AH^4T + d \frac{1 + eH^2}{1 + eH^2} + CT^n \quad (4.7)$$

En el nuevo término para el mecanismo Raman dependiente del campo magnético externo el parámetro d corresponde a la relajación a campo cero (equivalente a la velocidad de túnel en sistemas con espín más alto), el parámetro e dependen de la densidad de centros paramagnéticos presentes en la muestra e introduce el efecto de relajación entre ellos y finalmente, el parámetro f incluye el efecto de supresión de la relajación del espín por la presencia de un campo externo.

4.2.1 Metalocenos como imanes unimoleculares

En el campo del Magnetismo Molecular, el procedimiento normal para construir un imán unimolecular es el uso de ligandos con átomos dadores como oxígeno y nitrógeno para coordinar el metal. Sin embargo, también se ha estudiado tal comportamiento magnético de algunos sistemas organometálicos con metales de transición, entre los cuales podemos mencionar el complejo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{iPr}_5\text{C}_5)(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$ uno de los primeros complejos mononucleares que presenta comportamiento de imán molecular en ser reportados, donde para este compuesto, la barrera efectiva es $U_{\text{eff}} = 40.3 \text{ K}$ y posee tiempo de relajación $\tau_{\sigma} = 6.0 \times 10^{-6} \text{ s}$ a 750 Oe, respectivamente.¹⁰

Si observamos la estructura electrónica del ferroceno (Figura 4.3) y consideramos que el ferricinio con un electrón menos posee un electrón desapareado en el orbital z^2 . Como se ha indicado anteriormente la fuente de la anisotropía para compuestos con $S=1/2$ viene dada por la diferencia entre g_x , g_y y g_z en combinación por las excitaciones de baja energía $\epsilon_p - \epsilon_i$ o $\epsilon_a - \epsilon_p$, que en el caso del ferricinio resultaría una transición entre el orbital z^2 con un electrón desapareado a un orbital vacío xz o yz . Si trasladamos esa transición al pentágono mágico, vemos que la anisotropía no se ve favorecida por esa transición, ya que conlleva un salto de una unidad de m_L y la energía entre los orbitales z^2 y xz o yz es grande, con lo cual la anisotropía será mínima por lo que de entrada deberíamos predecir que será un pésimo imán unimolecular.

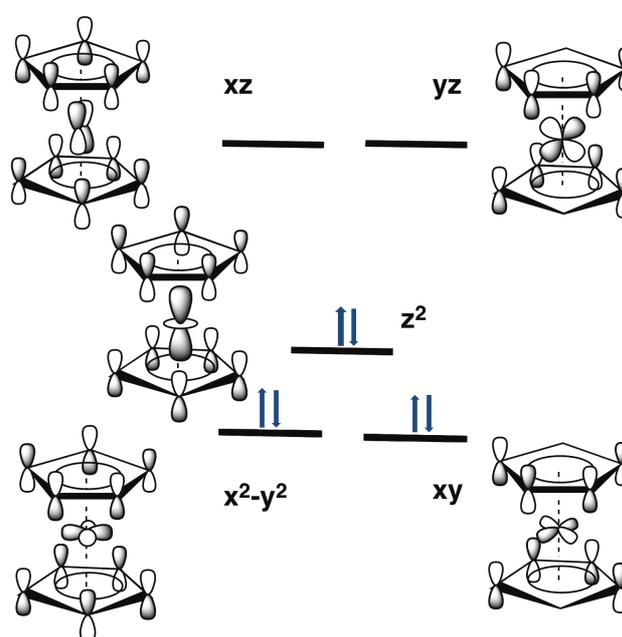


Figura 4.4 Diagrama de orbitales para la molécula de ferroceno.

Sin embargo, en el caso del cobaltoceno con una configuración electrónica d^7 en el metal (Figura 4.5) el electrón desapareado estará en uno de los dos orbitales degenerados d_{xz} o d_{yz} donde la distorsión de Jahn-Teller, rompe la degeneración de esos orbitales antienlazantes. La contribución más importante al tensor g será la que implique una transición entre los orbitales xz y yz . Esto provocará una anisotropía magnética alta sin embargo los orbitales involucrados son antienlazantes. Con lo cual la diferencia de energía entre ellos provocada por el efecto Jahn-Teller dependerá del grado de distorsión que tenga la molécula. De acuerdo a estas características, el cobaltoceno puede presentar propiedades de imán molecular en función de su grado de distorsión.

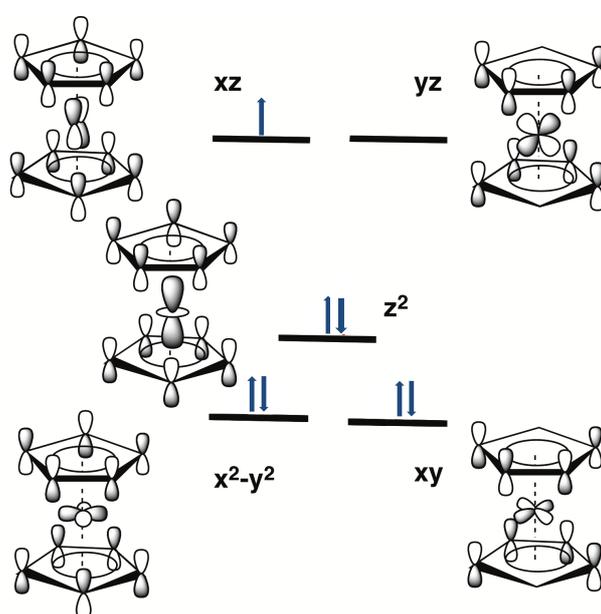


Figura 4.5 Diagrama de orbitales para la molécula de cobaltoceno.

4.3 Medida de las propiedades magnéticas de $[FeCp_2]PF_6$ y $CoCp_2$

Se realizaron medidas con el SQUID de muestras comerciales de los compuestos $[FeCp_2]PF_6$ y $CoCp_2$. Los resultados indicaron no dependencia de la susceptibilidad imaginaria con la frecuencia del campo con lo cual no muestran relajación lenta. A continuación, se realizaron en una solución en congelada de los metallocenos. Este procedimiento es habitual para aumentar la distancia entre los centros magnéticos y esto desactiva parcialmente la relajación del espín. Inicialmente se realizó un ensayo entre diferentes disolventes, para buscar la máxima solubilidad y estabilidad, ya que solubilizar 15 mg de ferricinio y cobaltoceno en 400 ug de disolvente es bastante difícil. El cobaltoceno resultó ser soluble y estable en todos los disolventes, sin embargo, el ferricinio que es de un color azul intenso en diversos disolventes se reduce para dar una solución o un precipitado de color naranja-ocre del ferroceno. Como se indica en la Tabla 4.2, el único disolvente que cumple los requisitos de estabilidad y de no formar precipitados es la acetona.

CAPITULO 4. IMANES UNIMOLECULARES BASADOS EN METALOCENOS

Tabla 4.2 Solubilidad y estabilidad del complejo $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$.

Disolvente	Estabilidad	Solubilidad	Precipitado
agua	si	si	si
metanol	no	si	no
etanol	no	si	no
acetona	si-30 min	si	no
dietil-éter	no	si	no



Figura 4.6 Tubo sellado para medidas magnéticas del ferricinio en solución de acetona.

Cabe destacar que para obtener una solución homogénea y estable, se decidió preparar la muestra y congelarla con nitrógeno líquido para luego ser medida inmediatamente. El procedimiento para preparar la muestra, se basa en sellar un lado del tubo de plástico (Figura 4.6) y luego agregar 15 mg de muestra y 400 μg de disolución se hace pasar una corriente de argón con una cánula de

plástico mientras se introduce un baño de ultrasonidos para solubilizar la muestra. Finalmente, el tubo se sella en el otro extremo y se introduce en un baño de N₂ líquido.

Las medidas de las propiedades magnéticas del ferricinio en solución congelada de acetona se recogen en las Figuras 4.7-4.9 y muestra una dependencia de la frecuencia del campo externo pero es necesario aplicar un campo externo de 3000 Oe para reducir y ralentizar la relajación del espín. Esto nos indica que este compuesto en solución presenta relajación lenta mientras las mismas medidas realizadas para el cobaltoceno (Figura A4.1) no muestran la presencia de un máximo que pueda permitir analizar la relajación lenta del espín.

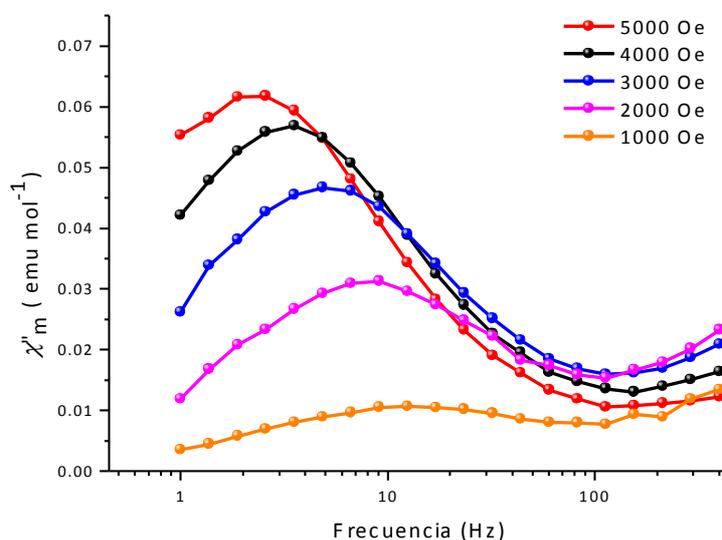


Figura 4.7 Dependencia de la susceptibilidad fuera de fase χ'' en función de la frecuencia a distintos campos externos estáticos aplicados para la solución de ferricinio en una solución congelada con acetona mediante un baño de nitrógeno líquido.

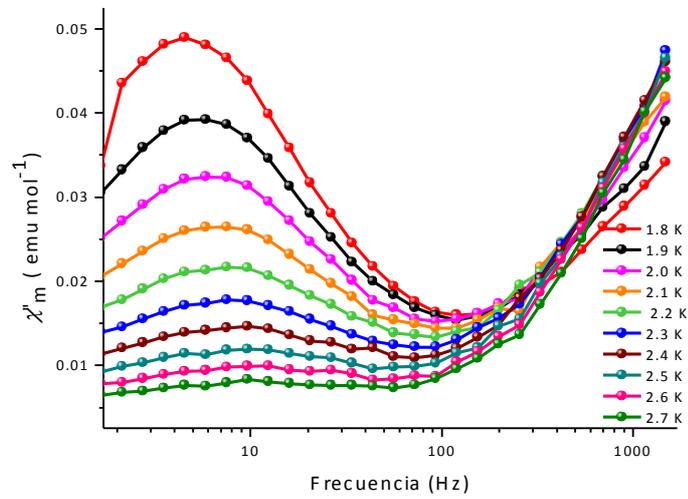


Figura 4.8 Dependencia de la susceptibilidad fuera de fase χ'' en función de la frecuencia con un campo externo de 3000 Oe a distintas temperaturas para la solución de ferricinio en una solución congelada con acetona como disolvente.

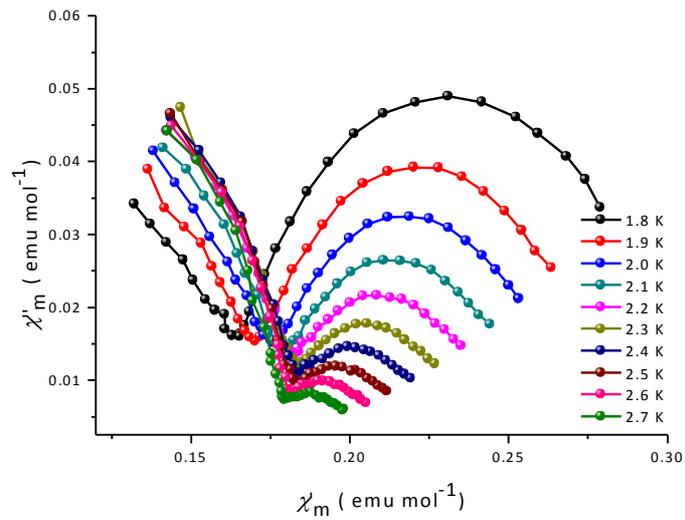


Figura 4.9 Diagrama de Cole-Cole para dieléctricos con un campo externo de 3000 Oe a distintas temperaturas para la solución de ferricinio en una solución congelada con acetona como disolvente. A partir de estos datos se ha procedido a extraer los datos del parámetro τ de relajación del espín

para los diferentes campos externos y temperaturas medidas empleando el programa CC-Fit (Tabla A4.1-A4.2) Debemos examinar la dependencia de τ^{-1} con las dos variables (ver Figura 4.10) indicadas anteriormente y ajustar los parámetros que se deducen de la Ecuación 4.7.

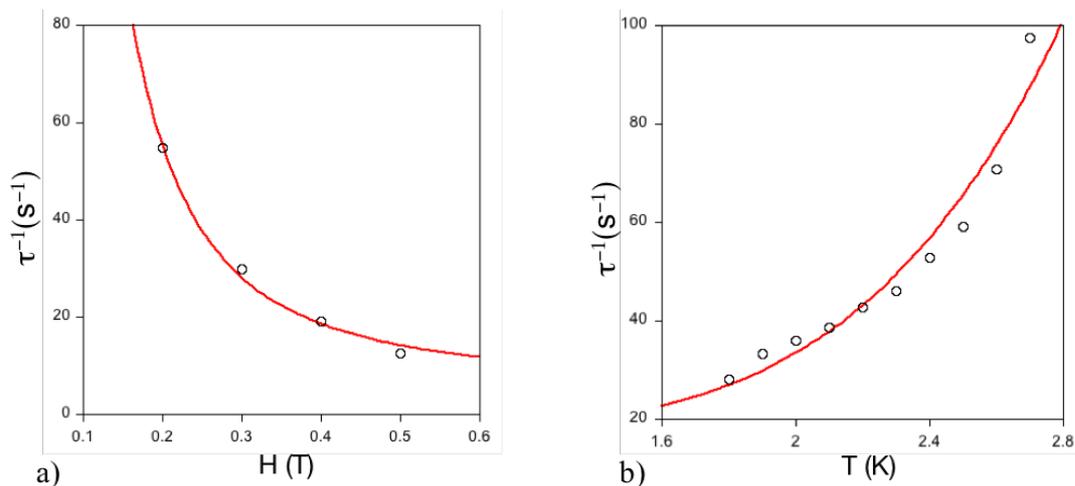


Figura 4.10 a) Curva de τ^{-1} vs campo externo y b) Curva de τ^{-1} vs temperatura para la solución de ferricinio congelada con acetona. La línea continua representa el ajuste de los datos con los términos de las Ecuaciones 4.8 y 4.9.

Al observar las dos gráficas, vemos que en el primer caso con la dependencia del campo, τ^{-1} disminuye al aumentar el campo y la relajación se va haciendo cada vez más lenta, por lo cual podemos concluir que el termino directo no es importante en la relajación de este sistema ya que el comportamiento debería ser el inverso. Este hecho nos indica que tanto la relajación con el campo como con la temperatura son debidos a los dos términos del efecto Raman propuestos en la Ecuación 4.7. Para realizar el ajuste de los parámetros es mejor empezar por la variación con la temperatura para no tener un número muy elevado de variables en el ajuste con el campo externo. Empleando la Ecuación 4.8:

$$\tau^{-1} = \tau_{FDM}^{-1} + CT^n \quad (4.8)$$

se obtienen unos valores $C= 0.003 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-9.7}$, $n=9.7$ y $\tau_{QTM}^{-1}= 1341 \text{ s}^{-1}$ (ajuste Figura 4.10b) a partir de estos valores se determina un término constante dependiente de la temperatura $K(T)$ de 1.20 s^{-1} que se empleará con la Ecuación 4.9 para hacer el ajuste con el campo magnético. El parámetro n del Raman tiene un valor alto esto hace que este tipo de relajación predomine especialmente a medida que vamos aumentando la temperatura. Si se ajusta la dependencia del campo con la Ecuación 4.9:

$$\tau^{-1} = d \frac{1+eH^2}{1+fH^2} + K(T) \quad (4.9)$$

obteniendo de ajuste los tres siguientes parámetros, $d= 161.1 \text{ s}^{-1}$, $e= -0.04 \text{ T}^{-2}$ y $f= 52.8 \text{ T}^{-2}$ (ver Figura 4.10a). Se aprecia lógicamente un valor muy pequeño del parámetro e debido a la alta dilución de las moléculas en el disolvente y el valor elevado del parámetro f resalta la efectividad del campo externo para bloquear la relajación del espín.

4.3.1 Análisis teórico de las propiedades magnéticas de $[FeCp_2]PF_6$ y $CoCp_2$

Para entender el inesperado comportamiento magnético de los dos metallocenos estudiados, en contra de las predicciones que se realizaron en la sección 4.2. Se realizaron en nuestro grupo cálculos teóricos empleando el método CASPT2 (el método CASSCF proporciona un valor de spin erróneo del estado fundamental) combinado con la inclusión de los efectos espín-orbita (método RASSI) usando el programa MOLCAS 8.0 con la base ANO-RCC (contracciones {6s5p4d2f} para Fe y Co, {4s3p1d} para C y {2s} para H). Las componentes de g calculadas a nivel CASPT2-RASSI son para el ferricinio $g_z = 5.72$ y $g_x = g_y = 0.70$ mientras que para el cobaltoceno son $g_z = 1.27$, $g_x = 2.07$ y $g_y = 1.86$. Estos valores confirman los resultados experimentales con una anisotropía axial relativamente elevada en el ferricinio mientras el cobaltoceno presenta una anisotropía muy pequeña. El análisis del estado fundamental para el ferricinio indica un fuerte carácter multireferencial con gran peso de dos determinantes con d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} y d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} . Esta ocupación de los orbitales en estos dos determinantes de más baja energía no coincide con la derivada de la Figura 4.4 que es la habitual en cualquier libro de Química Organometálica con el orbital z^2 situado a más alta energía que los orbitales xy y x^2-y^2 . Para aclarar esta discrepancia se realizaron cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad usando el funcional B3LYP tanto para el ferroceno como para el ferricinio mostrando que en ambos casos, el orbital z^2 es el más estable en concordancia con los cálculos CASPT2 y en

contra del desdoblamiento energético de los orbitales d habitualmente indicado en la bibliografía para estos sistemas. Con esta descripción, la estructura electrónica del ferricinio y del cobaltoceno son muy similares con un electrón desapareareado en dos orbitales degenerados no enlazantes (xy y x^2-y^2 en el ferricinio) y en dos orbitales antienlazantes (xz y yz en el cobaltoceno). Debido a la distorsión Jahn-Teller ambas moléculas presentan distorsión. En el caso del ferricinio al tratarse de orbitales no enlazantes, la diferencia de energía calculada entre los orbitales xy y x^2-y^2 a nivel B3LYP es de 300 cm^{-1} mientras que el cobaltoceno que son antienlazantes (xz y yz) la diferencia de energía es 1200 cm^{-1} . Como hemos visto previamente la diferencia de energía entre los dos orbitales involucrados en el efecto Jahn-Teller es crucial para la existencia de anisotropía magnética (Ecuación 4.6), siendo lógicamente más grande la anisotropía para el ferricinio como se ha encontrado experimentalmente.

4.4 Inclusión del $[FeCp_2]^+$ en ciclodextrinas

Debido a la alta dependencia de las propiedades magnéticas del ferricinio con su entorno. Se ha realizado un estudio de la variación de las propiedades magnéticas al encapsular el ferricinio con ciclodextrinas. En el campo de la Química Supramolecular, las ciclodextrinas son ampliamente utilizadas para la encapsulación de diversas moléculas.^{11,12,13} Las ciclodextrinas son oligosacáridos cíclicos producidos enzimáticamente por el almidón. Están compuestas por un número variable de unidades D-glucopiranososa formando una estructura toroidal. Se pueden unir 6, 7 u 8 unidades de D-glucopiranososa y se denominan α -, β - y γ -ciclodextrinas respectivamente generando estructuras con cavidades de tamaño variable (ver Figura. 4.11)

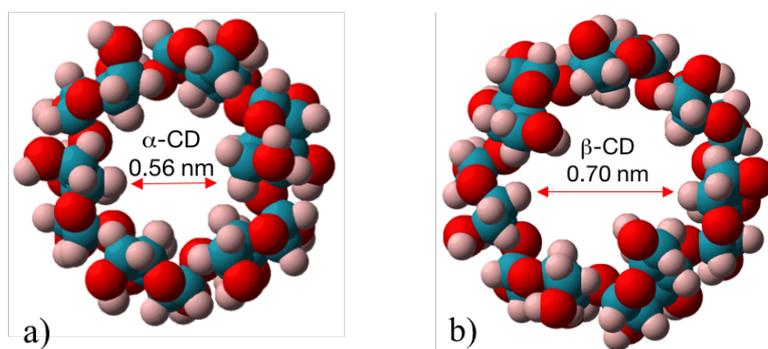


Figura 4.11 Estructura cíclica y dimensiones de dos ciclodextrinas usadas en este trabajo. a) α -ciclodextrina con 6 unidades d-glucopiranososa y b) β -ciclodextrina con 7 unidades d-glucopiranososa.

CAPITULO 4. IMANES UNIMOLECULARES BASADOS EN METALOCENOS

La inclusión del ferroceno en ciclodextrinas ha sido previamente estudiada con diferentes técnicas de caracterización y también en algunos casos, aunque con menor frecuencia la del ferricinio. Teniendo en cuenta el tamaño de estas moléculas alrededor de 4 Å parecería de entrada que la β -ciclodextrina es la más adecuada. Mediante difracción de rayos X se ha caracterizado la inclusión del ferroceno en la β -ciclodextrina pero no está descrita con ferricinio.¹² Debido a que el diámetro interno de la β -ciclodextrina es de 7.0 Å y el espesor de la molécula de ferroceno también es de 7.0 Å (teniendo en cuenta los contactos intermoleculares) se ha sugerido una estequiometría 1:1.¹⁴ Sin embargo, en el año 2005 se publicó el análisis estructural de la inclusión de ferroceno en ciclodextrina en una proporción 4:5 como se aprecia en la Figura 4.12. A pesar de que la estequiometría usada en la reacción de formación de este complejo fue de 1:2, $[\text{FeCp}_2]/\beta$ -ciclodextrina. Existen tres tipos de moléculas de ferroceno, unas con una inclusión grande en la ciclodextrina (A y D en la Figura 4.12), otras parcialmente encapsuladas (B y C) y finalmente, moléculas libres (en Figura 4.12 molécula central). Esta información estructural sólo puede tomarse como un indicio ya que en el caso del ferricinio que es el que nos interesa la presencia de contraniones puede modificar complementa la disposición relativa de las moléculas.

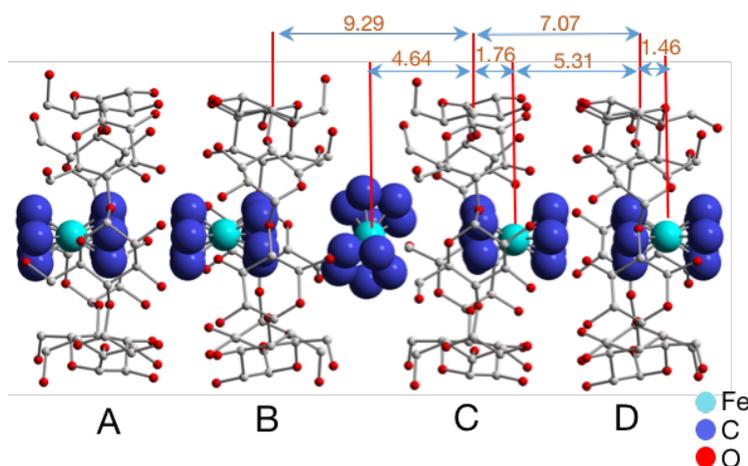


Figura 4.12 Estructura obtenida mediante difracción de rayos X de la inclusión del ferroceno en β -ciclodextrina. Perspectiva en columna donde se aprecia la composición 4:5 ciclodextrina/ferroceno. Distancias entre planos (en Å) de ciclodextrinas y también entre el metal del ferroceno y el centro de la β -ciclodextrina. Los átomos de carbono del ferroceno se representan en color azul para distinguirlos mejor de los átomos de carbono de la β -ciclodextrina.

En el caso de la α -ciclodextrina a pesar que *a priori* parece que es de un tamaño insuficiente para la inclusión del metaloceno, la estructura previamente publicada nos indica que es un caso más interesante para nuestro propósito. En este caso, la estructura publicada sí que corresponde al caso del ferricinio, y aparece un sólo tipo de moléculas encapsulado entre dos α -ciclodextrinas (ver Figura 4.13).

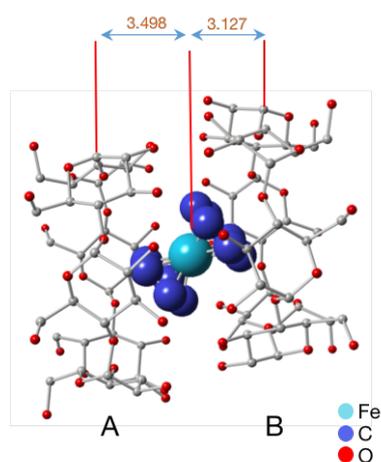


Figura 4.13 Estructura mediante difracción de rayos X de la inclusión tipo “sandwich” del ferricinio en α -ciclodextrina. Se indica en Å la distancia del átomo de hierro al centro de las ciclodextrinas.

4.5 Síntesis y Caracterización de los compuestos de inclusión de $[FeCp_2]^+$ en ciclodextrinas

Para el complejo con β -ciclodextrina se disuelven 301 mg (1.0 mmol) de $[FeCp_2]PF_6$ en 30ml agua a 80 °C. De manera paralela, se disuelven 1.13 gr (1.0 mmol) β -ciclodextrina, en 20 ml de agua a 90 °C. La disolución de la β -ciclodextrina se agrega sobre la solución de $[FeCp_2]PF_6$ y se deja agitar durante 15 minutos. Posteriormente, la solución resultante es filtrada y se deja enfriar a temperatura ambiente. Aparece un precipitado azul que corresponde a la especie “encapsulada” de ferricinio.¹⁵

En el caso del complejo con α -ciclodextrina se solubilizan 301 mg (1.0 mmol) de $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$ en 30ml agua a 80 °C. De manera paralela, se solubilizan 2.14 gr (2.2 mmol) α -ciclodextrina, en 20 ml de agua a 90 °C. La disolución de la α -ciclodextrina se agrega sobre la solución de $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$ y se deja agitar durante 15 minutos. Posteriormente la solución resultante es filtrada, y se deja enfriar a temperatura ambiente. Después de tres días, se produce la formación de cristales amarillos, que corresponden a la especie reducida del ferricinio (ferroceno) y un precipitado azul que corresponde a la especie “encapsulada” de ferricinio.¹⁶

Espectroscopía Infrarroja

Las frecuencias características (ver Tabla 4.3) observadas para la β -ciclodextrina son 3383, 2923, 1156 y 1028 cm^{-1} que corresponden al estiramiento simétrico y antisimétrico de $\nu[\text{OH}]$, $\nu[\text{CH}_2]$, $\nu[\text{C-C}]$ y vibración de flexión $\nu[\text{OH}]$ respectivamente. En el caso de la α -ciclodextrina son 3399, 2927, 1154 y 1031 cm^{-1} que corresponden al estiramiento simétrico y antisimétrico de $\nu[\text{OH}]$, $\nu[\text{CH}_2]$, $\nu[\text{C-C}]$ y vibración de flexión $\nu[\text{OH}]$ respectivamente.

Tabla 4.3 Frecuencias de vibración (en cm^{-1}) en el infrarrojo de las ciclodextrinas con y sin inclusión del ferricinio.

compuesto	frecuencias
$\beta\text{-CD}$	3383, 2923, 1644, 1415, 1156, 1079, 1028, 943, 859, 757, 578
$[\text{Fe}(\text{Cp})_2\text{-}\beta\text{-CD}]$	3379, 2928, 1643, 1417, 1156, 1028, 945, 842, 705, 557
$\alpha\text{-CD}$	3399, 2927, 1639, 1408, 1365, 1154, 1077, 1031, 758, 573
$[\text{Fe}(\text{Cp})_2\text{-}(\alpha\text{-CD})_2]$	3381, 2930, 1633, 1411, 1332, 1153, 1077, 842, 704, 574

Asimismo, en la Tabla 4.4 se recogen las variaciones de las frecuencias más características con el proceso de inclusión del ferricinio. Como se puede observar en las dos Tablas 4.3 y 4.4 existen incrementos y decrecimientos en las frecuencias de algunos modos vibracionales. El incremento es debido a la inserción del anillo Cp en la cavidad rica en electrones de la cavidad interior de la β -ciclodextrina y α -ciclodextrina lo cual producto de esto incrementará la densidad electrónica lo que conducirá a un aumento de la frecuencia.¹⁷ La disminución de la frecuencia es debido a los cambios del entorno lo que conduce a la formación de enlaces de hidrógeno y la presencia de fuerzas de van der Waals durante la inclusión del huésped $[\text{FeCp}_2]^+$.¹⁸ Un punto importante es la diferencia entre la vibración de flexión $[\text{OH}]$ del complejo entre la β -ciclodextrina- FeCp_2 y la

CAPITULO 4. IMANES UNIMOLECULARES BASADOS EN METALOCENOS

$(\alpha\text{-ciclodextrina})_2\text{-FeCp}_2$, esto nos da a entender que la interacción entre el huésped ($[\text{FeCp}_2]^+$) y el anfitrión ($\beta\text{-ciclodextrina}$ o $\alpha\text{-ciclodextrina}$) es más fuerte en la $\alpha\text{-ciclodextrina}$, ya que el tamaño de su cavidad es menor que la de la $\beta\text{-ciclodextrina}$ y parece forzar un mayor cambio con la inclusión.

Tabla 4.4 Comparación entre vibraciones de la $\beta\text{-}\alpha\text{-ciclodextrinas}$ y de los complejos de inclusión con ferricinio.

grupo funcional	número de onda (cm^{-1})		cambio (cm^{-1})
	$\beta\text{-ciclodextrina}$	$\beta\text{-CD-FeCp}_2$	
$\nu[\text{OH}]$	3383	3379	-4
$\nu[\text{CH}_2]$	2923	2928	+5
$\nu[\text{C-C}]$	1156	1156	0
$\nu[\text{OH}]$ flexión	1028	1028	0

grupo funcional	número de onda (cm^{-1})		cambio (cm^{-1})
	$\alpha\text{-ciclodextrina}$	$\alpha\text{-CD}_2\text{-FeCp}_2$	
$\nu[\text{OH}]$	3399	3381	-8
$\nu[\text{CH}_2]$	2927	2930	+3
$\nu[\text{C-C}]$	1154	1153	-1
$\nu[\text{OH}]$ flexión	1031	1077	+46

Difracción de rayos X con muestras en fase polvo

Se realizó esta caracterización para comprobar si la muestra en polvo obtenida tenía el mismo difractograma que la estructura resuelta del monocristal. La preparación de la muestra se realizó mediante prensado manual de parte del material en polvo en medio de una placa de vidrio para obtener una superficie plana en soportes de muestra estándar rectangulares de 20 milímetros de longitud, 15 milímetros de ancho y 1 milímetro de altura. El equipo usado es un *Panalytical X'Pert PRO MPD θ/θ Bragg-Brentano powder diffractometer* of 240 millímetros de radio. Se usó una longitud de onda de $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) con una fuente de poder de 45 kV – 40 [mA]. Un monocromador de cristal plano de grafito *X'Celerator*: longitud activa = $2.122^\circ \theta/2\theta$ escaneado desde 4 a $60^\circ 2\theta$ con pasos de 0.017° y un tiempo de medida de 80 segundos por paso. El espectro obtenido para la muestra en polvo, ver Figura 4.14, para el compuesto de inclusión con la $\alpha\text{-ciclodextrina}$ coincide con el esperado a partir de la estructura ya publicada.

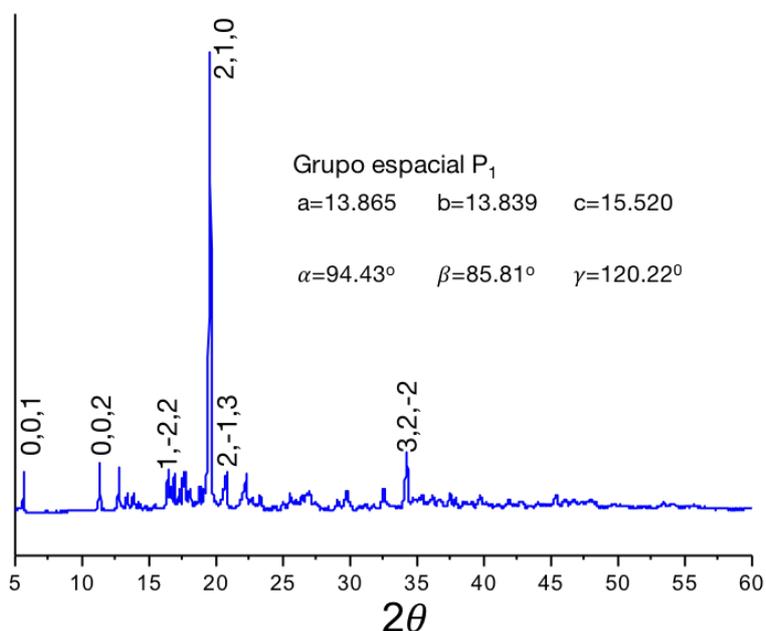


Figura 4.14 Difractograma de rayos X de polvo del complejo formado $[(\alpha\text{-ciclodextrina})_2\text{FeCp}_2]$.¹⁶

Resonancia Magnética Nuclear

Debido a la imposibilidad de realizar un estudio comparativo mediante difracción de rayos X como con la inclusión en la α -ciclodextrina, en el caso de la β -ciclodextrina el proceso de inclusión fue seguido mediante por Resonancia Magnética Nuclear (RMN). La estructura de la β -ciclodextrina (Figura 4.15) en la que se puede apreciar que los grupos hidróxido en las posiciones 2 y 3 (HO2 y HO3 están localizados en el borde más ancho de la cavidad de la ciclodextrina, donde el protón H2) se encuentra dirigido hacia fuera de la cavidad y el protón H3 hacia el interior. El protón H4 está localizado hacia el exterior de la molécula. El extremo más estrecho de la cavidad está constituido por grupos hidróxido primarios OH6 con H5 que está dirigido hacia el interior. La característica estructural más simple con respecto a la inclusión de la ciclodextrina es que si sólo el protón H3 sufre un cambio importante en el desplazamiento químico, entonces la inclusión será parcial, mientras que si H5 también sufre un cambio, entonces la penetración será aún más profunda. Este comportamiento en el desplazamiento y ensanchamiento de las señales es inducido por el paramagnetismo del catión Fe^{III} efecto antes

CAPITULO 4. IMANES UNIMOLECULARES BASADOS EN METALOCENOS

reportado en el trabajo de Davies. et al.¹⁵ sobre la inclusión de ferricinio en ciclodextrinas y también en el trabajo de B. Perly sobre la relajación del protón en solución de β -ciclodextrina con el compuesto tetrakis(4-sulfonatofenil) de hierro^{III} (Fe^{III} TSPP).¹⁹

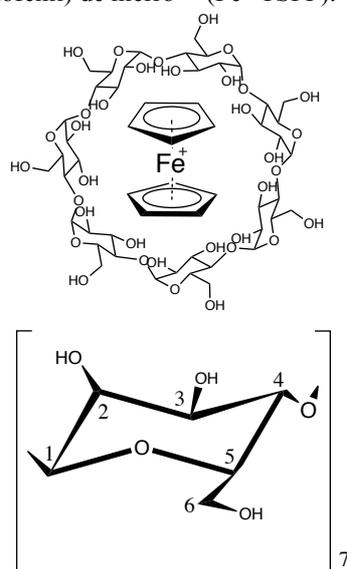


Figura 4.15 Complejo de inclusión de ferricinio β -ciclodextrina y las posiciones de los protones (no se tiene información de la orientación del ferricinio, el dibujo es simplemente ilustrativo).

Tabla 4.5 Desplazamientos químicos (en ppm) de β -ciclodextrina y la β -ciclodextrina- con el ferricinio, β -CD-Fe .

Compuesto	H3	H5	H2	H4
β -CD	3.85-3.83-3.80	3.71	3.54-3.53-3.51	3.48-3.45-3.43
β -CD-Fe	3.99-3.97-3.95	3.67	3.56-3.54	3.50-3.48-3.46

La comparación de los espectros (ver Apéndice, Figuras A4.1-A4.2 y Tabla 4.5) indica que exhiben un ensanchamiento de las señales y además de un desplazamiento en los protones H3 hacia campos más bajos. desde 3.83 ppm (β -CD) a 3.97 ppm (β -CD-Fe), y en el caso del H5 ocurre lo inverso, el desplazamiento ocurre hacia campos más altos 3.71 ppm (β -CD) a 3.67 ppm

(β -CD-Fe) lo que es indicativo de una inclusión bastante profunda del complejo de ferricinio dentro de la β -ciclodextrina, mientras que los protones H2 y H4 permanecen casi inalterados en función del desplazamiento.

4.6 Propiedades Magnéticas del complejo de inclusión $[\text{FeCp}_2]^+$ en β -ciclodextrina

Se realizaron medidas de las propiedades magnéticas con un magnetómetro tipo SQUID y se observó una dependencia de la componente imaginaria de la susceptibilidad con la frecuencia para el complejo de inclusión del ferricinio en β -ciclodextrina. Es remarcable que en el caso visto previamente del ferricinio en solución congelada de acetona era necesario aplicar un campo de 3000 Oe para lograr apreciar un máximo en la dependencia que nos permite hacer un estudio de los procesos de relajación del espín involucrados, mientras en este caso con un campo de 250 Oe sería suficiente. Este hecho indica que la relajación del espín está más bloqueada en el complejo de inclusión que en la solución congelada.

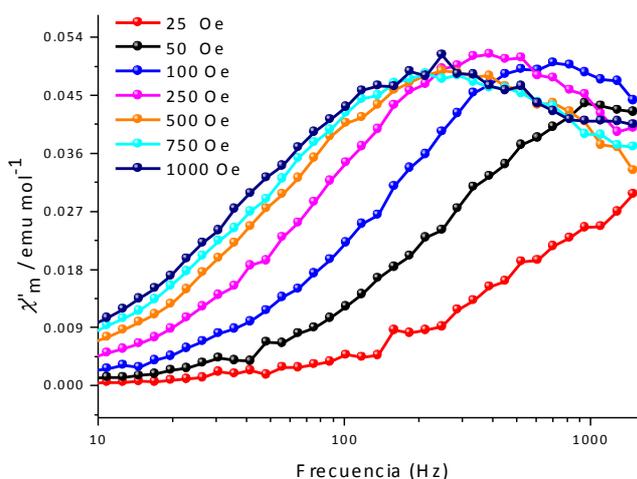


Figura 4.16 Dependencia de la susceptibilidad fuera de fase χ'' en función de la frecuencia a distintos campos aplicados para el complejo de inclusión del ferricinio con la β -ciclodextrina.

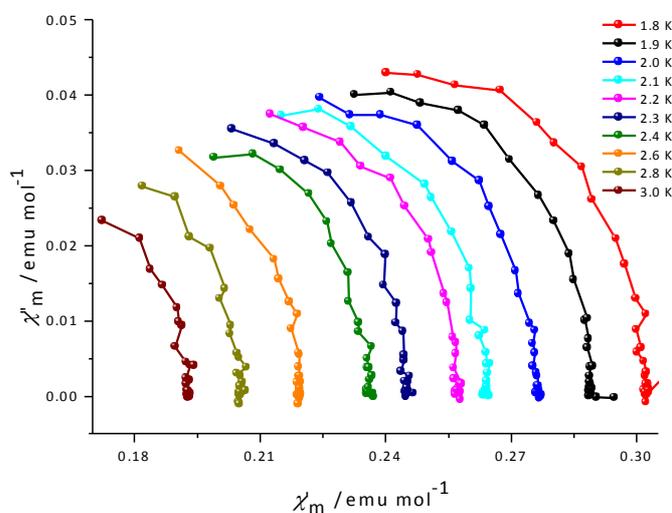


Figura 4.17 Diagrama de Cole Cole para el complejo de inclusión del ferricinio con la β -ciclodextrina con un campo externo de 500 Oe.

De los datos obtenidos de los diagramas de Cole-Cole se extraen los tiempos de relajación (τ) para cada temperatura medida como para distintos campos aplicados (ver Figuras 4.16-4.17 y ver Anexo Tablas A4.3 y A4.4). De esta forma, se puede analizar los mecanismos de relajación del sistema estudiado. Para estudiar los mecanismos de relajación que ocurren en nuestros sistemas, debemos recordar que estos pueden depender, tanto de la temperatura como del campo aplicado respectivamente. Por cuanto, debemos examinar la dependencia de τ^{-1} con las dos variables nombradas anteriormente y ajustar los parámetros que se deducen de la Ecuación 4.7 (empleando las Ecuaciones 4.8 y 4.9 indicadas previamente para extraer los parámetros).

Al observar los dos gráficos, de nuevo como en el caso de la solución congelada (ver Figura 4.18) se observa que en la dependencia con el campo, τ^{-1} disminuye al aumentar el campo y la relajación se va haciendo cada vez más lenta, por lo cual podemos negligir el término directo de la Ecuación 4.7. De modo que de nuevo, los términos del mecanismo tipo Raman de la Ecuación 4.7 controlará la relajación del espín en este sistema. De la dependencia con la temperatura (Figura 4.18b) se pueden extraer los parámetros, $C= 480 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2.2}$, $n=2.2$ y $\tau_{QTM}^{-1}= 1341 \text{ s}^{-1}$ para una temperatura de 1.8 K. Asimismo, el ajuste con la dependencia del campo externo proporciona los tres parámetros del término de Brons-van Vleck, $d= 3098 \text{ s}^{-1}$, $e= 781.5 \text{ T}^{-2}$ y $f= 1749 \text{ s}^{-1}$. De entrada, se aprecian variaciones importantes respecto al caso de la solución congelada que se discutirán con más

detalle, en la siguiente sección junto con los resultados para el complejo de inclusión del ferricinio en la α -ciclodextrina.

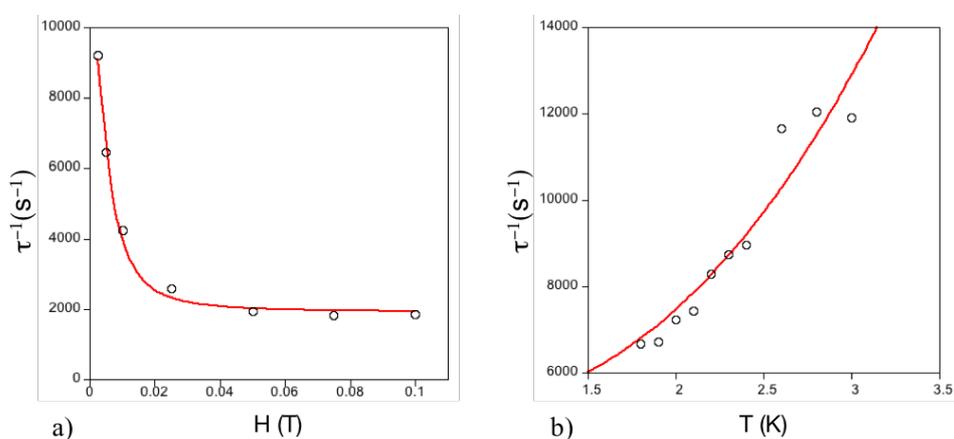


Figura 4.18 a) Curva de τ^{-1} vs campo externo y b) Curva de τ^{-1} vs temperatura para el compuesto de inclusión de ferricinio en β -ciclodextrina. La línea continua representa el ajuste de los datos con los términos de las Ecuaciones 4.8 y 4.9.

4.7 Propiedades Magnéticas del complejo de inclusión $[FeCp_2]^+$ en α -ciclodextrina

Se midieron las propiedades magnéticas del compuesto de inclusión del ferricinio en α -ciclodextrina (ver estructura en Figura 4.13) en un magnetómetro SQUID con un campo alterno. De la dependencia de la componente imaginaria de la susceptibilidad se observa una dependencia con la frecuencia (ver Figura 4.19). Si ya en el compuesto de inclusión con la β -ciclodextrina se apreciaba un máximo con un campo externo de 250 Oe en comparación con los 3000 Oe necesarios para el caso de la solución congelada. En este caso es todavía más remarkable que con un campo de sólo 50 Oe es suficiente para conseguir que se pueda determinar la relajación de espín del ferricinio. Indicando que la relajación del espín está más bloqueada que en los dos casos anteriores.

CAPITULO 4. IMANES UNIMOLECULARES BASADOS EN METALOCENOS

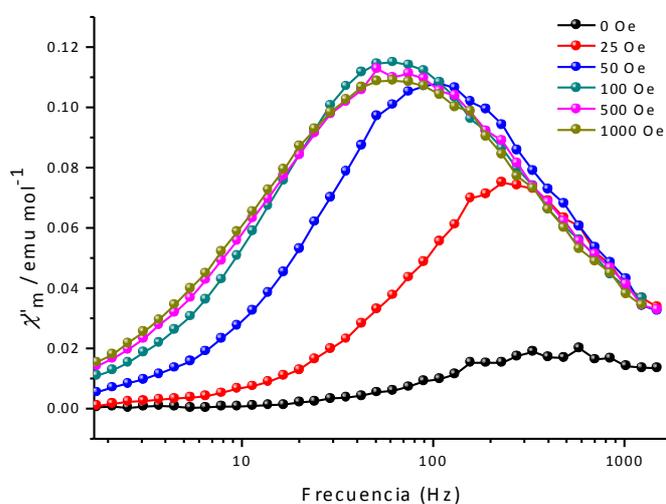


Figura 4.19 Dependencia de la susceptibilidad fuera de fase χ'' en función de la frecuencia a distintos campos aplicados para el complejo de inclusión del ferricinio con la α -ciclodextrina.

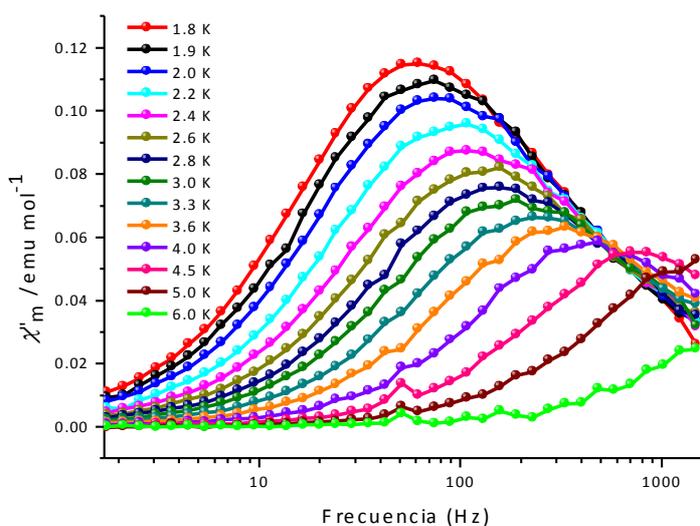


Figura 4.20 Dependencia de la susceptibilidad fuera de fase χ'' en función de la frecuencia con un campo externo de 500 Oe a distintas temperaturas para el complejo de inclusión del ferricinio con la α -ciclodextrina.

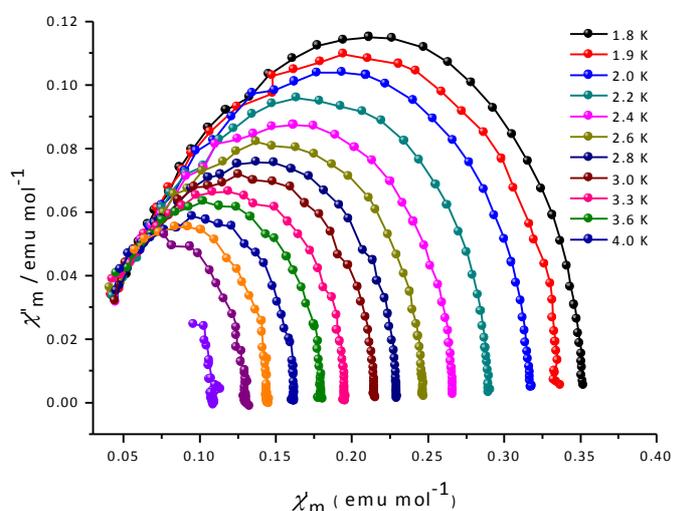


Figura 4.17 Diagrama de Cole-Cole para el complejo de inclusión del ferricinio con la α -ciclodextrina con un campo externo de 500 Oe.

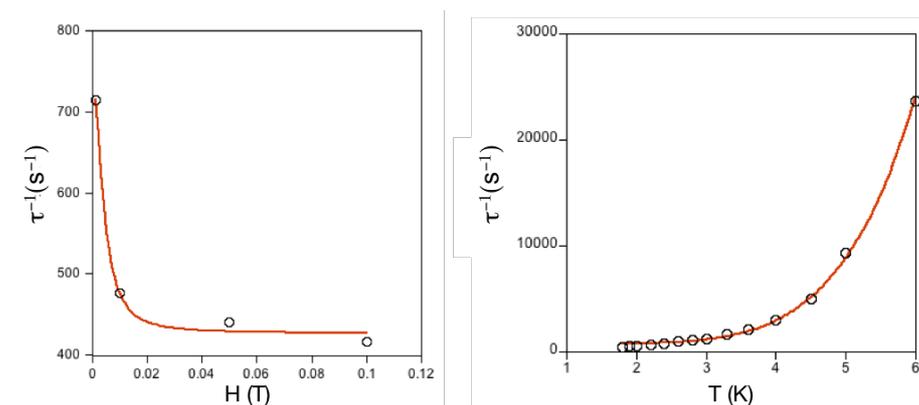


Figura 4.21 Diagrama de Cole-Cole para dieléctricos con un campo externo de 500 Oe a distintas temperaturas para el complejo de inclusión del ferricinio con la α -ciclodextrina.

De los datos obtenidos de los diagramas de Cole-Cole se extraen los tiempos de relajación (τ) para cada temperatura medida como para distintos campos aplicados empleando el programa CCFIT (ver Figuras 4.19-4.21 y ver Anexo Tablas A4.5 y A4.6)). Se ha empleado un campo externo de

500 Oe (aunque no era necesario emplear un campo tan grande, son 50 Oe sería suficiente) para que sea el mismo que el que se utilizó para el caso de la β -ciclodextrina. De esta forma, se pueden comparar directamente los mecanismos de relajación entre los dos sistemas de inclusión. Debemos determinar la dependencia de τ^{-1} con las dos variables nombradas anteriormente y ajustar los parámetros que se deducen de la Ecuación 4.7 (empleando las dos Ecuaciones 4.8 y 4.9 indicadas previamente para extraer los parámetros de los dos términos de relajación de espín de tipo Raman).

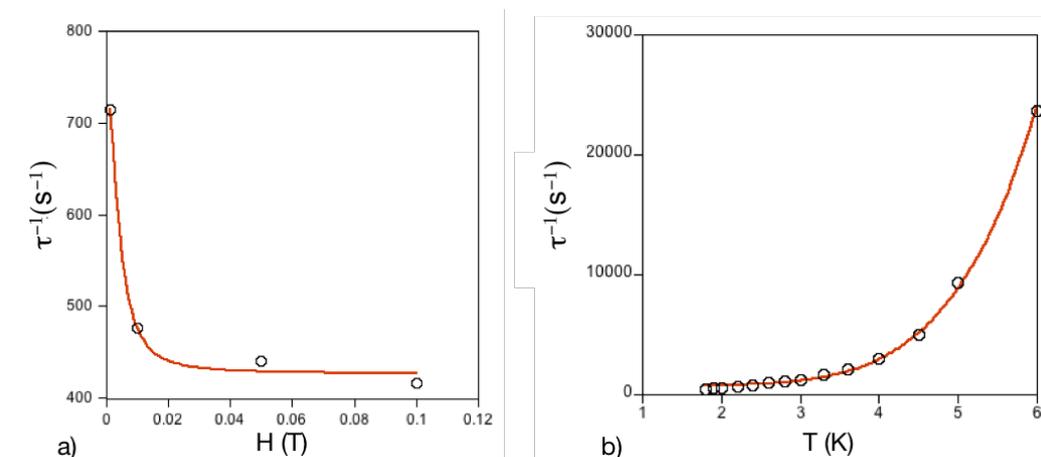


Figura 4.22 a) Curva de τ^{-1} vs campo externo y b) Curva de τ^{-1} vs temperatura para el compuesto de inclusión de ferricinio en α -ciclodextrina. La línea continua representa el ajuste de los datos con los términos de las Ecuaciones 4.8 y 4.9.

Como en los dos casos anteriores (ver Figuras 4.10 y 4.18) se observa una disminución en el valor de τ^{-1} con el campo externo (ver Figura 4.22). Consecuentemente, los términos del mecanismo tipo Raman de la Ecuación 4.7 controlarán la relajación del espín en este sistema. De la dependencia con la temperatura (Figura 4.22b) se pueden extraer los parámetros, $C=0.719 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-5.8}$, $n=5.8$ y $\tau_{QTM}^{-1}=738 \text{ s}^{-1}$. Asimismo, el ajuste con la dependencia del campo externo para una temperatura de 1.8 K (Figura 4.22a) permite determinar los tres parámetros del término de Brons-van Vleck, $d=723.0 \text{ s}^{-1}$, $e=29872 \text{ T}^{-2}$, $f=53292 \text{ s}^{-1}$ con un valor constante que dependiente de la temperatura $K(T)=21.74 \text{ s}^{-11}$. En la Tabla 4.6 se recogen los diferentes parámetros de los mecanismos de la relajación del espín para los tres sistemas estudiados. Los valores son muy

diferentes entre los tres sistemas y no se aprecia una tendencia similar al valor del campo externo necesario para provocar la relajación lenta.

Tabla 4.6 Parámetros obtenidos a partir de los ajustes de las medidas experimentales de los tiempos de relajación del espín para los mecanismos de tipo Raman para los tres sistemas estudiados.

compuesto	campo (Oe)	d (s ⁻¹)	e (T ⁻²)	f (T ⁻²)	C (s ⁻¹ K ⁻ⁿ)	n	$K(T)$	τ_{FDM}^{-1} s ⁻¹
Fe-solución	3000	167	-0.04	52.8	0.003	9.7	1.2	4000
β -CD-Fe	500	8795	643	31575	121	3.8	1140	5429
α -CD-Fe	500	723	29872	53292	0.719	5.8	21.7	738

4.8 Conclusiones

i) El cobaltoceno y ferricinio, no presentan relajación lenta de la magnetización en fase sólida. En solución congelada (acetona como disolvente), el cobaltoceno no presenta relajación lenta de la magnetización. Sin embargo, el ferricinio si presenta una dependencia de la susceptibilidad imaginaria con la frecuencia indicando relajación lenta, pero aplicando un campo externo de 3000 Oe. Este cambio en el comportamiento se debe principalmente al distanciamiento de los centros magnéticos debido a la dilución y a la solvatación de la molécula de ferricinio.

ii) Desde el punto de vista teórico, se encontró que la configuración orbital de los dos compuestos indica que el orbital z^2 , se encuentra situado a menor energía que los orbitales xy y x^2-y^2 . Esta ocupación genera que el orbital magnético se encuentre degenerado para ambos compuestos. Debido a la distorsión Jahn-Teller se rompe la degeneración, en el caso del ferricinio en orbitales no enlazantes, con una diferencia de energía entre los orbitales xy y x^2-y^2 de 300 cm⁻¹ y en el caso del cobaltoceno en orbitales antienlazantes (xz y yz) con una diferencia de energía es 1200 cm⁻¹. Este desdoblamiento de los orbitales d , que no es el habitualmente propuesto para el ferroceno y ferricinio, fue corroborado tanto con cálculos DFT como CASPT2.

(iii) La diferencia de energía entre los dos orbitales producto de la distorsión de Jahn Teller, el ferricinio presenta una mayor anisotropía magnética que el cobaltoceno. La mayor anisotropía del ferricinio también ha sido confirmada por cálculos de tipo CASPT2.

iv) Para mejorar las propiedades magnéticas, se sintetizaron dos complejos de inclusión el primero de ellos con β -ciclodextrina, cuya inclusión se siguió por RMN, y un segundo complejo usando α -ciclodextrina que fue caracterizado por difracción de rayos X en polvo.

v) Las propiedades magnéticas se mejoraron sustancialmente en los complejos de inclusión de ferricinio en β - y α -ciclodextrina en comparación con el compuesto en solución de acetona congelada. Solo se necesitaron campos externos de 250 y de 50 Oe para observar relajación lenta en comparación con el compuesto en solución congelada en el cual dicho comportamiento aparece con campos de 2000-3000 Oe. Es de remarcar que previamente no se ha publicado ningún trabajo mostrando que la encapsulación de la molécula magnética produce una mejora considerable de sus propiedades.

4.9 Bibliografía

- (1) 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.
- (2) Cremades, E.; Ruiz, E. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4016.
- (3) Gómez-Coca, S.; Cremades, E.; Aliaga-Alcalde, N.; Ruiz, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7010.
- (4) Neese, F. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 164112.
- (5) Frost, J. M.; Harriman, K. L. M.; Murugesu, M. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2470.
- (6) Craig, G. A.; Murrie, M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2135.
- (7) Shao, F.; Cahier, B.; Rivière, E.; Guillot, R.; Guihéry, N.; Campbell, V. E.; Mallah, T. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1104.
- (8) Zhang, Y.-Z.; Gómez-Coca, S.; Brown, A. J.; Saber, M.; Zhang, X.; Dunbar, K. *Chem. Sci.* **2016**, *2*, 1.
- (9) Van Vleck, J. H. *Phys. Rev.* **1940**, *57*, 426.
- (10) Weismann, D.; Sun, Y.; Lan, Y.; Wolmersh, G.; Powell, A. K.; Sitzmann, H. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 4700.
- (11) Gidwani, B.; Vyas, A. *Biomed Res. Int.* **2015**, 198268.
- (12) Liu, Y.; Zhong, R.-Q.; Zhang, H.-Y.; Song, H.-B. *Chem. Commun.* **2005**, 2211.
- (13) Klingert, B.; Rihs, G. *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1991**, *10*, 255.
- (14) Harada, A.; Hu, Y.; Yamamoto, S.; Takahashi, S. *J. Chem. Soc.; Dalton. Trans.* **1988**, 729.
- (15) Moozyckine, A. U.; Bookham, J. L.; Deary, M. E.; Davies, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 1858.
- (16) Rihs, G. K. B. *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1991**, *10*, 255.
- (17) Tang, B.; Zhang, J.; Chen, Z. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2003**, *59*, 2519.
- (18) Hamdi, H.; Abderrahim, R.; Meganem, F. *Spectrochim. Acta Part A-Molecular Biomol. Spectrosc.* **2010**, *75*, 32.
- (19) Mosseri, S.; Mialocq, J. C.; Perly, B.; Hambright, P. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4659.

ANEXO

Instrumental de Caracterización

Análisis Elemental (C,H,N)

Los análisis elementales de algunos compuestos se realizaron en el servicio de Microanálisis del Centro Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de Barcelona. El instrumento utilizado fue un analizador elemental (AS) Thermo Finnigan con analizador CHN, modelo Flash 1112 y catalizador de V_2O_5+Sn .

Espectrometría de masas

Los espectros de masas se han realizado en la unidad de espectrometría de masas de caracterización molecular del CCiT-UB con un espectrómetro LC/MSD-TOF (2006) de Agilent Technologies con fuente de doble nebulizador. La técnica empleada fue electrospray (ESI-MS).

Espectrometría de Infrarrojos

Los espectros infrarrojos se han registrado en una pastilla de KBr en el espectrofotómetro con transformada de Fourier Nicolet 5700 y se han tratado con el programa OMNIC.

Espectroscopía de Ultravioleta-Visible

Los espectros hechos para las longitudes de ultravioleta y visible se hicieron con instrumentación Varian, modelo Cary 100scan.

Fotoluminiscencia

El instrumental empleado fue un equipo Horiba-Jovim Yvon modelo NANOLOG con detector IHR320. Se ha usado para la adquisición de datos el programa Spectrac.

Medidas Magnéticas

Las medidas magnéticas se realizaron en la unidad de Medidas Magnéticas de la Universidad de Barcelona (Dra. Núria Clos). Se ha utilizado el Magnetómetro SQUID modelo MPMP (*Magnetic Properties Measurement System*) de *Quantum Design*. Especificaciones 23 ml de capacidad, 150°C T. máxima, 1200 psig (lb/in²). El campo oscilante para medir susceptibilidad fuera de fase tiene una magnitud de 0.3 T.

Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN se han realizados con el espectrómetro Varian Mercury 400 MHz (2003), en la unidad de RMN de la Universidad de Barcelona, con Imán AS de 400MHz (9.39 Teslas) y equipado con un sistema de gradientes en el eje Z.

Técnicas de difracción

Los experimentos de difracción, se llevaron a cabo en un difractoro Bruker-AXS Kappa Mach3 APEX-II, con espejos INCOATEC a 100K con un microfoco de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Técnicas de adsorción

El análisis BET se realizó con un analizador de Miromeritics, modelo Tristar 3000. El gas de adsorción utilizado es nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido (77.2K)

Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico, se utilizó una termobalanza Mettler-Toledo TGA-851e. Las Condiciones experimentales: Crisol de alúmina de 70 microL de volumen, atmósfera de nitrógeno seco con caudal de 50 mL / min, y una velocidad de calentamiento de 10°C / min.

ANEXO

Reactivos

Todos los reactivos empleados en este trabajo, fueron usados como se recibieron desde la compañía comercial sin mayor purificación.

Urea: Sigma Aldrich; PM: 60 gr/mol, FM: CH₄N₂O

PCl₅: Sigma Aldrich PM: 208.23 gr/mol

KOH: Panreac PM: 56 gr/mol

2-2` Dipiridilamina: Sigma Aldrich, PM:129.5 gr/mol, FM:C₆H₁₁NO₂

piperidina-4-ácido carboxílico:CHESS fine organics, PM:129.5 gr/mol;C₆H₁₁NO₂

CuCl₂·2H₂O: Aldrich, PM: 170.48 gr/mol

Cu(ClO₄)₂·6H₂O: Sigma Aldrich, PM: 370.53 gr/mol

Cu(NO₃)₂: Sigma Aldrich, PM: 370.53 gr/mol

NdCl₃ (anhidro): Sigma Aldrich, PM: 250.59.53 gr/mol

Tb(ClO₄)₃ (ac) 50% p/p: Strem Chemical Inc. PM:457.27 gr/mol

Dy(ClO₄)₃ (ac) 50% p/p: Strem Chemical Inc. PM: 460.85 gr/mol

Er(ClO₄)₃ (ac) 50% p/p: Strem Chemical Inc. PM: 465..61 gr/mol

Yb(ClO₄)₃ (ac) 50% p/p: Strem Chemical Inc. PM: 471.29 gr/mol

18-corona-6: Sigma Aldrich, PM:264.32 gr/mol, C₁₂H₂₄O₆

ANEXO

Capítulo 1

Tabla A1.1 Datos cristalográficos y refinamiento estructural de complejo trinuclear sintetizado $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tdpah})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{CH}_3\text{OH}$.

Fórmula	$\text{C}_{80.5}\text{H}_{82}\text{Cl}_6\text{Cu}_3\text{N}_{32}\text{O}_{27.5}$
Peso Molecular	2341
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2/c
Dimensiones celda unidad	$a=27.022(5)\text{Å}$ $b=16.378(3)\text{Å}$ $c=25.655(5)\text{Å}$ $\alpha=90^\circ$ $\beta=114.21(5)^\circ$ $\gamma=90^\circ$
Volumen	$10355(3)\text{Å}^3$
Z	2
Densidad calculada	1.502 Mg/m^3
F(000)	4792
Temperatura (K)	100(2) K
Θ rango ($^\circ$)	0.83 a 19.82°
F^2	1.033
R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0867, w R2 = 0.1845
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1556, w R2 = 0.2237
Diferencia picos, hueco (e Å^{-3})	0.950 y -0.750 e Å^{-3}

ANEXO

Capítulo 2

Las medidas termogravimétrica se realizó bajo atmósfera de N₂ 50 ml/min con una rampla de temperatura de 30 a 300 °C con un aumento de 10 °C//min.

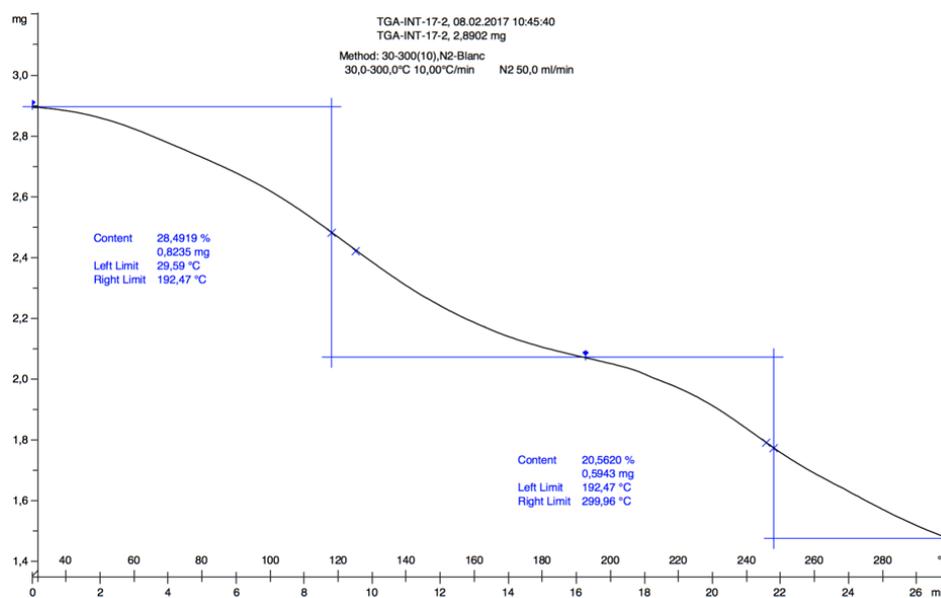


Figura A2.1 Diagrama termogravimétrico del compuesto [Cu₁₂(htpac)₈(H₂O)₁₂]

ANEXO

Capítulo 3

Como se explicó en el capítulo 3, la síntesis de complejos de lantánidos basados en éteres coronas tiene una gran dificultad para encontrar las condiciones óptimas de síntesis. A continuación se observan las estructuras que resultaron de las síntesis preliminares a la síntesis final de los compuestos tipo $[M(L)_3-18\text{-corona-6}]$ ($L=(NO_3)^- - (Cl)^-$) (Figuras A3.1 a A3.3).

HABRIA QUE EXPLICAR ALGO MAS DE LA TRES SINTESIS DE LAS TRES FIGURAS SIGUIENTES. ALMENOS PONER UE REACTIVOS Y COMO SE HIZO SINO NO MERECE LA PENA YA QUE NO HAY INFORMACION.

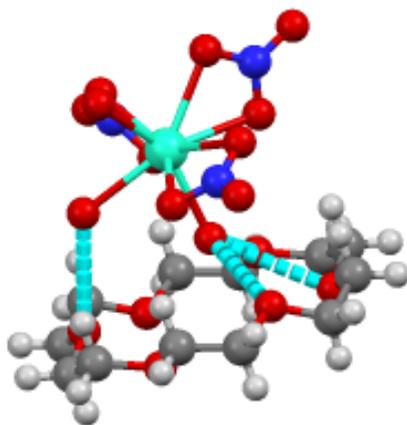


Figura A3.1 Estructura resultante de la síntesis de $Dy(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ y éter 18-corona-6. La generación de enlaces intermoleculares entre los hidrógenos del agua coordinada al lantánido y el oxígeno del éter pueden impedir la coordinación del Dy al éter corona.

ANEXO

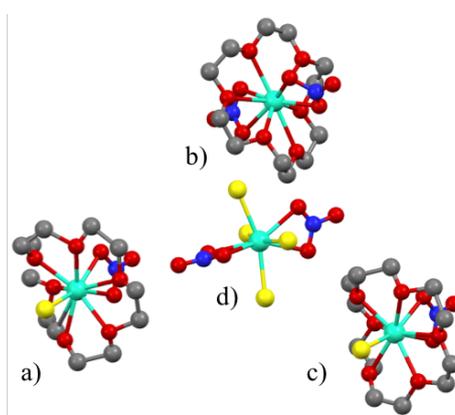


Figura A3.2 Estructuras moleculares de varias conformaciones en un mismo cristal. a) $[\text{DyCl}(\text{NO}_3)(18\text{-corona-6})]^+$, b) $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(18\text{-corona-6})]^+$, c) $[\text{DyCl}(\text{NO}_3)(18\text{-corona-6})]^+$, d) $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_3]^{-3}$, en donde los átomos de carbono, oxígeno, nitrógeno, cloro y disprosio, se encuentran en gris, rojo, azul, amarillo y celeste respectivamente, los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

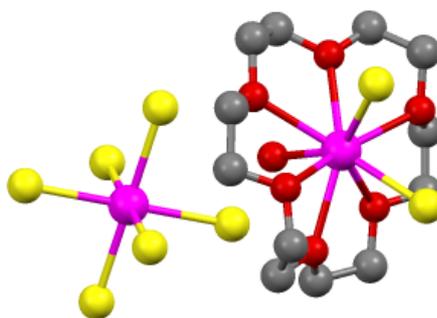


Figura 3.3 Estructura molecular del complejo $[\text{TbCl}_2(\text{H}_2\text{O})(18\text{-corona-6})]^+ \cdot \text{TbCl}_6$, en donde los átomos de carbono, oxígeno, cloro y terbio, se encuentran en gris, rojo, amarillo y violeta respectivamente.

Como se explicó en la introducción del capítulo 3, las medidas magnéticas a campo alternos una de las herramientas que se utilizan para observar la relajación lenta de la magnetización e identificar un comportamiento de imán molecular en una molécula dada. Los compuestos basados en Nd, Tb y Er no presentan una relajación lenta de la magnetización, lo cual se puede corroborar

ANEXO

en las Figuras A3.4 a A3.6 las cuales no presentan un máximo en la susceptibilidad fuera de fase χ'' o dependencia con la frecuencia.

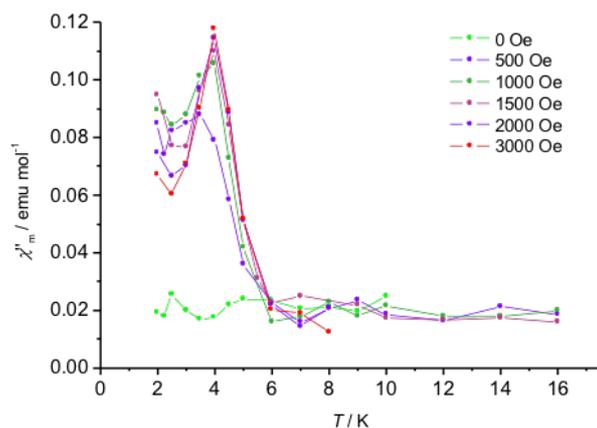


Figura A3.4 Dependencia de la susceptibilidad fuera de fase χ'' en función de la temperatura, a distintos campos aplicados del compuesto $[\text{NdCl}_3(18\text{-corona-6})]$.

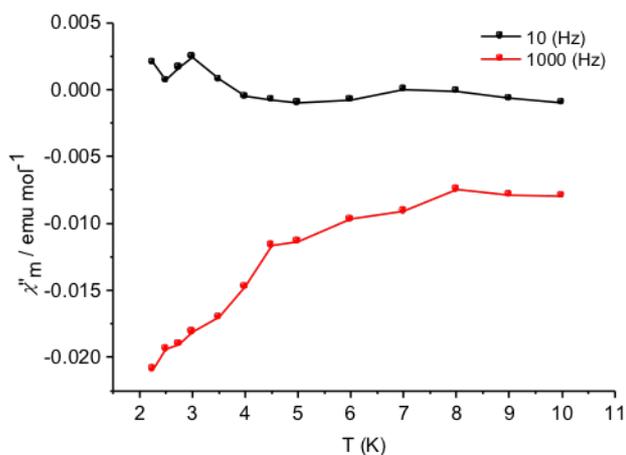


Figura A3.5 Dependencia de la susceptibilidad fuera de fase χ'' en función de la temperatura, a distintas frecuencias (10-1000 Hz) aplicadas a un campo de 3000 Oe del compuesto $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$.

ANEXO

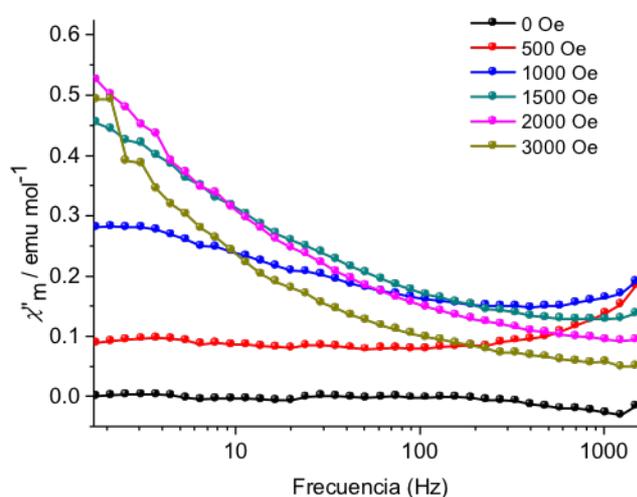


Figura 3.6 Dependencia de la susceptibilidad fuera de fase χ'' en función de la frecuencia, a distintos campos externos aplicados para el compuesto $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$.

Tabla A3.1 Tiempos de relajación a distintos campos a 1.8 K $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$

Campo (Oe)	tau (s)	1/tau (s ⁻¹)
0	0.0003	3349
100	0.0009	1079
200	0.0010	1012
350	0.0013	760
500	0.0017	599
1000	0.0031	327
1250	0.0056	179
1500	0.0101	99
1750	0.0394	25
2000	3.5462	0.28

ANEXO

Tabla A3.2. Tiempos de relajación a distintas temperaturas a 500 Oe compuesto $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$

Temperatura (K)	Tau (s)	1/tau (s^{-1})
1.8	0.00168	595
1.9	0.00153	653
2.0	0.00137	731
2.1	0.00120	833
2.2	0.00111	903
2.3	0.00094	1065
2.4	0.00081	1238
2.6	0.00057	1740
2.8	0.00039	2571
3.0	0.00025	4026
3.3	0.00011	8804
3.6	0.00005	19729
4.0	0.00003	29394
4.5	0.00004	25911

Tabla A3.3 Tiempos de relajación a distintos campos a 1.8 K compuesto $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$

Campo (Oe)	tau (s)	1/tau (s^{-1})
100	0.00023	4347
250	0.00029	3448
500	0.00041	2439
1000	0.00046	2173
1500	0.00067	1492
2000	0.00129	775
3000	0.16074	6.22

ANEXO

Tabla A3.4 Tiempos de relajación a distintas temperaturas a 500 0e compuesto $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$

Temperatura (K)	Tau (s)	1/tau (s^{-1})
1.8	0.00041	2390.0
1.9	0.00035	2800.0
2.0	0.00030	3270.0
2.1	0.00027	3700.0
2.2	0.00024	4090.0
2.3	0.00022	4520.0
2.4	0.00020	4960.0
2.6	0.00017	5790.0
2.8	0.00015	6640.0
3.0	0.00013	7470.0
3.3	0.00011	8520.0
3.6	0.00010	9520.0
4.0	0.00008	11100
4.5	0.00007	13900
5.0	0.00005	17400
6.0	0.00003	26900

ANEXO

Tabla A3.5 Tabla de datos cristalográficos y refinamiento de la estructura [NdCl₃(18-corona-6)]

Fórmula	C ₁₂ H ₂₄ Cl ₃ Nd O ₆		
Peso Molecular	514.90		
Sistema cristalino	Monoclínico		
Grupo espacial	P 21/c		
Dimensiones celda unidad	a = 7.3945(4) Å	α = 90°.	
	b = 13.5673(9) Å	β = 92.090(2)°.	
	c = 18.1703(12) Å	β = 90°.	
Volumen	1821.7(2) Å ³		
Z	4		
Densidad calculada	1.877 Mg/m ³		
F(000)	1020		
Temperatura (K)	100(2) K		
Θ rango (°)	2.243 to 28.728°.		
F ²	1.093		
R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0161, wR2 = 0.0337		
Indíces R (todos los datos)	R1 = 0.0205, wR2 = 0.0345		
Diferencia picos, hueco (e Å ⁻³)	0.755 and -0.656 e.Å ⁻³		
Átomos	Distancia/Å	Átomos	Distancia/Å
Nd(1)-O(6)	2.5523(12)	C(1)-H(23)	0.9900
Nd(1)-O(2)	2.5904(12)	C(2)-H(22)	0.9900
Nd(1)-O(5)	2.5986(12)	C(2)-H(21)	0.9900
Nd(1)-O(1)	2.6184(12)	C(3)-C(4)	1.500(3)
Nd(1)-O(4)	2.6245(12)	C(3)-H(1)	0.9900
Nd(1)-O(3)	2.6327(12)	C(3)-H(20)	0.9900
Nd(1)-Cl(2)	2.7601(4)	C(4)-H(18)	0.9900
Nd(1)-Cl(1)	2.7698(4)	C(4)-H(19)	0.9900
Nd(1)-Cl(3)	2.7770(4)	C(5)-C(6)	1.494(2)
O(1)-C(12)	1.434(2)	C(5)-H(17)	0.9900
O(1)-C(1)	1.437(2)	C(5)-H(2)	0.9900
O(2)-C(3)	1.423(2)	C(6)-H(16)	0.9900
O(2)-C(2)	1.439(2)	C(6)-H(15)	0.9900
O(3)-C(4)	1.443(2)	C(7)-C(8)	1.498(2)
O(3)-C(5)	1.444(2)	C(7)-H(13)	0.9900
O(4)-C(6)	1.437(2)	C(7)-H(14)	0.9900
O(4)-C(7)	1.440(2)	C(8)-H(12)	0.9900
O(5)-C(9)	1.431(2)	C(8)-H(11)	0.9900
O(5)-C(8)	1.438(2)	C(9)-C(10)	1.503(3)
O(6)-C(11)	1.448(2)	C(9)-H(10)	0.9900
O(6)-C(10)	1.449(2)	C(9)-H(3)	0.9900
C(1)-C(2)	1.500(2)	C(10)-H(9)	0.9900
C(1)-H(24)	0.9900	C(10)-H(8)	0.9900

ANEXO

Átomos	Distancia/Å		
C(11)-C(12)	1.493(3)	C(12)-H(4)	0.9900
C(11)-H(6)	0.9900	C(12)-H(5)	0.9900
C(11)-H(7)	0.9900		

Átomos	Ángulos/	Átomos	Ángulos/
O(6)-Nd(1)-O(2)	123.82(4)	C(4)-O(3)-Nd(1)	113.96(9)
O(6)-Nd(1)-O(5)	63.46(4)	C(5)-O(3)-Nd(1)	116.60(10)
O(2)-Nd(1)-O(5)	148.30(4)	C(6)-O(4)-C(7)	110.49(12)
O(6)-Nd(1)-O(1)	62.81(4)	C(6)-O(4)-Nd(1)	117.26(9)
O(2)-Nd(1)-O(1)	61.47(4)	C(7)-O(4)-Nd(1)	117.79(10)
O(5)-Nd(1)-O(1)	111.73(4)	C(9)-O(5)-C(8)	114.37(13)
O(6)-Nd(1)-O(4)	125.56(4)	C(9)-O(5)-Nd(1)	118.19(10)
O(2)-Nd(1)-O(4)	103.83(4)	C(8)-O(5)-Nd(1)	117.96(10)
O(5)-Nd(1)-O(4)	62.14(4)	C(11)-O(6)-C(10)	112.46(13)
O(1)-Nd(1)-O(4)	143.85(4)	C(11)-O(6)-Nd(1)	118.29(10)
O(6)-Nd(1)-O(3)	162.65(4)	C(10)-O(6)-Nd(1)	116.03(10)
O(2)-Nd(1)-O(3)	61.47(4)	O(1)-C(1)-C(2)	106.84(14)
O(5)-Nd(1)-O(3)	122.17(4)	O(1)-C(1)-H(24)	110.4
O(1)-Nd(1)-O(3)	121.92(4)	C(2)-C(1)-H(24)	110.4
O(4)-Nd(1)-O(3)	62.11(4)	O(1)-C(1)-H(23)	110.4
O(6)-Nd(1)-Cl(2)	92.12(3)	C(2)-C(1)-H(23)	110.4
O(2)-Nd(1)-Cl(2)	75.90(3)	H(24)-C(1)-H(23)	108.6
O(5)-Nd(1)-Cl(2)	72.92(3)	O(2)-C(2)-C(1)	106.32(13)
O(1)-Nd(1)-Cl(2)	70.28(3)	O(2)-C(2)-H(22)	110.5
O(4)-Nd(1)-Cl(2)	74.15(3)	C(1)-C(2)-H(22)	110.5
O(3)-Nd(1)-Cl(2)	105.21(3)	O(2)-C(2)-H(21)	110.5
O(6)-Nd(1)-Cl(1)	83.43(3)	C(1)-C(2)-H(21)	110.5
O(2)-Nd(1)-Cl(1)	73.73(3)	H(22)-C(2)-H(21)	108.7
O(5)-Nd(1)-Cl(1)	136.26(3)	O(2)-C(3)-C(4)	105.68(14)
O(1)-Nd(1)-Cl(1)	72.16(3)	O(2)-C(3)-H(1)	110.6
O(4)-Nd(1)-Cl(1)	138.91(3)	C(4)-C(3)-H(1)	110.6
O(3)-Nd(1)-Cl(1)	82.70(3)	O(2)-C(3)-H(20)	110.6
Cl(2)-Nd(1)-Cl(1)	139.683(13)	C(4)-C(3)-H(20)	110.6
O(6)-Nd(1)-Cl(3)	85.43(3)	H(1)-C(3)-H(20)	108.7
O(2)-Nd(1)-Cl(3)	135.92(3)	O(3)-C(4)-C(3)	110.20(14)
O(5)-Nd(1)-Cl(3)	71.35(3)	O(3)-C(4)-H(18)	109.6
O(1)-Nd(1)-Cl(3)	138.52(3)	C(3)-C(4)-H(18)	109.6
O(4)-Nd(1)-Cl(3)	75.97(3)	O(3)-C(4)-H(19)	109.6
O(3)-Nd(1)-Cl(3)	81.66(3)	C(3)-C(4)-H(19)	109.6
Cl(2)-Nd(1)-Cl(3)	141.102(12)	H(18)-C(4)-H(19)	108.1
Cl(1)-Nd(1)-Cl(3)	78.669(12)	O(3)-C(5)-C(6)	106.70(14)
C(12)-O(1)-C(1)	112.93(13)	O(3)-C(5)-H(17)	110.4
C(12)-O(1)-Nd(1)	116.14(9)	C(6)-C(5)-H(17)	110.4
C(1)-O(1)-Nd(1)	119.20(10)	O(3)-C(5)-H(2)	110.4
C(3)-O(2)-C(2)	116.11(13)	C(6)-C(5)-H(2)	110.4
C(3)-O(2)-Nd(1)	123.95(10)	H(17)-C(5)-H(2)	108.6
C(2)-O(2)-Nd(1)	118.65(10)	O(4)-C(6)-C(5)	107.06(14)
C(4)-O(3)-C(5)	112.81(13)	O(4)-C(6)-H(16)	110.3

ANEXO

<u>Átomos</u>	<u>Ángulos/</u>	<u>Átomos</u>	<u>Ángulos/</u>
C(5)-C(6)-H(16)	110.3	O(5)-C(9)-H(3)	110.7
O(4)-C(6)-H(15)	110.3	C(10)-C(9)-H(3)	110.7
C(5)-C(6)-H(15)	110.3	H(10)-C(9)-H(3)	108.8
H(16)-C(6)-H(15)	108.6	O(6)-C(10)-C(9)	109.55(14)
O(4)-C(7)-C(8)	108.80(13)	O(6)-C(10)-H(9)	109.8
O(4)-C(7)-H(13)	109.9	C(9)-C(10)-H(9)	109.8
C(8)-C(7)-H(13)	109.9	O(6)-C(10)-H(8)	109.8
O(4)-C(7)-H(14)	109.9	C(9)-C(10)-H(8)	109.8
C(8)-C(7)-H(14)	109.9	H(9)-C(10)-H(8)	108.2
H(13)-C(7)-H(14)	108.3	O(6)-C(11)-C(12)	107.31(14)
O(5)-C(8)-C(7)	105.99(13)	O(6)-C(11)-H(6)	110.3
O(5)-C(8)-H(12)	110.5	C(12)-C(11)-H(6)	110.3
C(7)-C(8)-H(12)	110.5	O(6)-C(11)-H(7)	110.3
O(5)-C(8)-H(11)	110.5	C(12)-C(11)-H(7)	110.3
C(7)-C(8)-H(11)	110.5	H(6)-C(11)-H(7)	108.5
H(12)-C(8)-H(11)	108.7	O(1)-C(12)-C(11)	106.43(14)
O(5)-C(9)-C(10)	105.20(14)	O(1)-C(12)-H(4)	110.4
O(5)-C(9)-H(10)	110.7	C(11)-C(12)-H(4)	110.4
C(10)-C(9)-H(10)	110.7	O(1)-C(12)-H(5)	110.4
		C(11)-C(12)-H(5)	110.4
		H(4)-C(12)-H(5)	108.6

ANEXO

Tabla A3.2 Tabla de datos cristalográficos y refinamiento de la estructura [Tb(H₂O)₃(18-corona-6)](ClO₄)₃

Fórmula	C ₁₂ H ₃₀ Cl ₃ Tb O ₂₁		
Peso Molecular	775.63		
Sistema cristalino	Hexagonal		
Grupo espacial	P 65		
Dimensiones celda unidad	a = 9.8570(7) Å α = 90°.		
	b = 9.8570(7) Å β = 90°.		
	c = 44.929(3) Å γ = 120°.		
Volumen	3780.4(6) Å ³		
Z	6		
Densidad calculada	2.044 Mg/m ³		
F(000)	2316		
Temperatura (K)	100(2) K		
Θ rango (°)	2.386 to 30.610°.		
F ²	1.069		
R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0198, wR2 = 0.0455		
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0211, wR2 = 0.0458		
Diferencia picos, hueco (e Å ⁻³)	1.650 y -0.871 e.Å ⁻³		
Átomo	Distancia/Å	Átomo	Distancia/Å
Tb(1)-O(7)	2.347(3)	O(9)-H(9OB)	0.813(14)
Tb(1)-O(9)	2.352(3)	C(1)-C(2)	1.499(7)
Tb(1)-O(8)	2.353(3)	C(1)-H(1A)	0.9900
Tb(1)-O(5)	2.428(3)	C(1)-H(1B)	0.9900
Tb(1)-O(3)	2.454(3)	C(2)-H(2A)	0.9900
Tb(1)-O(6)	2.494(3)	C(2)-H(2B)	0.9900
Tb(1)-O(2)	2.494(3)	C(3)-C(4)	1.497(7)
Tb(1)-O(1)	2.495(3)	C(3)-H(3A)	0.9900
Tb(1)-O(4)	2.542(3)	C(3)-H(3B)	0.9900
O(1)-C(1)	1.446(5)	C(4)-H(4A)	0.9900
O(1)-C(12)	1.449(5)	C(4)-H(4B)	0.9900
O(2)-C(3)	1.435(5)	C(5)-C(6)	1.487(6)
O(2)-C(2)	1.439(5)	C(5)-H(5A)	0.9900
O(3)-C(4)	1.449(5)	C(5)-H(5B)	0.9900
O(3)-C(5)	1.451(5)	C(6)-H(6A)	0.9900
O(4)-C(6)	1.438(5)	C(6)-H(6B)	0.9900
O(4)-C(7)	1.448(4)	C(7)-C(8)	1.495(6)
O(5)-C(9)	1.434(5)	C(7)-H(7A)	0.9900
O(5)-C(8)	1.444(5)	C(7)-H(7B)	0.9900
O(6)-C(11)	1.443(5)	C(8)-H(8A)	0.9900
O(6)-C(10)	1.445(5)	C(8)-H(8B)	0.9900
O(7)-H(7OA)	0.821(14)	C(9)-C(10)	1.511(6)
O(7)-H(7OB)	0.825(14)	C(9)-H(9A)	0.9900
O(8)-H(8OA)	0.825(14)	C(9)-H(9B)	0.9900
O(8)-H(8OB)	0.824(15)	C(10)-H(10A)	0.9900
O(9)-H(9OA)	0.817(14)	C(10)-H(10B)	0.9900

ANEXO

Átomo	Distancia/Å	Átomo	Distancia/Å
C(11)-C(12)	1.486(6)	Cl(2)-O(14)	1.414(4)
C(11)-H(11A)	0.9900	Cl(2)-O(15)	1.422(4)
C(11)-H(11B)	0.9900	Cl(2)-O(16)	1.431(4)
C(12)-H(12A)	0.9900	Cl(2)-O(17)	1.455(4)
C(12)-H(12B)	0.9900	Cl(3)-O(20)	1.424(3)
Cl(1)-O(12)	1.406(5)	Cl(3)-O(21)	1.428(4)
Cl(1)-O(10)	1.419(4)	Cl(3)-O(18)	1.434(4)
Cl(1)-O(11)	1.420(4)	Cl(3)-O(19)	1.471(3)
Cl(1)-O(13)	1.440(3)		

Átomos	Ángulos/	Átomos	Ángulos/
O(7)-Tb(1)-O(9)	72.49(10)	C(2)-O(2)-Tb(1)	116.5(2)
O(7)-Tb(1)-O(8)	143.47(10)	C(4)-O(3)-C(5)	112.0(3)
O(9)-Tb(1)-O(8)	141.89(10)	C(4)-O(3)-Tb(1)	116.9(2)
O(7)-Tb(1)-O(5)	132.61(9)	C(5)-O(3)-Tb(1)	123.4(2)
O(9)-Tb(1)-O(5)	75.99(10)	C(6)-O(4)-C(7)	111.4(3)
O(8)-Tb(1)-O(5)	79.49(10)	C(6)-O(4)-Tb(1)	117.0(2)
O(7)-Tb(1)-O(3)	82.12(9)	C(7)-O(4)-Tb(1)	119.4(2)
O(9)-Tb(1)-O(3)	78.41(10)	C(9)-O(5)-C(8)	115.7(3)
O(8)-Tb(1)-O(3)	92.49(10)	C(9)-O(5)-Tb(1)	125.6(2)
O(5)-Tb(1)-O(3)	124.71(9)	C(8)-O(5)-Tb(1)	118.4(2)
O(7)-Tb(1)-O(6)	76.51(9)	C(11)-O(6)-C(10)	110.6(3)
O(9)-Tb(1)-O(6)	79.30(10)	C(11)-O(6)-Tb(1)	118.3(2)
O(8)-Tb(1)-O(6)	114.65(10)	C(10)-O(6)-Tb(1)	114.1(2)
O(5)-Tb(1)-O(6)	63.45(9)	Tb(1)-O(7)-H(7OA)	125(3)
O(3)-Tb(1)-O(6)	152.84(9)	Tb(1)-O(7)-H(7OB)	123(3)
O(7)-Tb(1)-O(2)	70.98(9)	H(7OA)-O(7)-H(7OB)	110(4)
O(9)-Tb(1)-O(2)	130.70(9)	Tb(1)-O(8)-H(8OA)	122(4)
O(8)-Tb(1)-O(2)	74.05(9)	Tb(1)-O(8)-H(8OB)	125(3)
O(5)-Tb(1)-O(2)	152.43(10)	H(8OA)-O(8)-H(8OB)	112(4)
O(3)-Tb(1)-O(2)	64.87(9)	Tb(1)-O(9)-H(9OA)	127(3)
O(6)-Tb(1)-O(2)	121.66(9)	Tb(1)-O(9)-H(9OB)	126(3)
O(7)-Tb(1)-O(1)	80.50(10)	H(9OA)-O(9)-H(9OB)	107(2)
O(9)-Tb(1)-O(1)	138.79(10)	O(1)-C(1)-C(2)	108.0(3)
O(8)-Tb(1)-O(1)	74.80(9)	O(1)-C(1)-H(1A)	110.1
O(5)-Tb(1)-O(1)	102.24(10)	C(2)-C(1)-H(1A)	110.1
O(3)-Tb(1)-O(1)	128.41(9)	O(1)-C(1)-H(1B)	110.1
O(6)-Tb(1)-O(1)	64.29(9)	C(2)-C(1)-H(1B)	110.1
O(2)-Tb(1)-O(1)	63.55(10)	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.4
O(7)-Tb(1)-O(4)	135.55(9)	O(2)-C(2)-C(1)	106.4(3)
O(9)-Tb(1)-O(4)	74.32(9)	O(2)-C(2)-H(2A)	110.4
O(8)-Tb(1)-O(4)	68.71(9)	C(1)-C(2)-H(2A)	110.4
O(5)-Tb(1)-O(4)	63.41(9)	O(2)-C(2)-H(2B)	110.4
O(3)-Tb(1)-O(4)	62.80(9)	C(1)-C(2)-H(2B)	110.4
O(6)-Tb(1)-O(4)	124.70(8)	H(2A)-C(2)-H(2B)	108.6
O(2)-Tb(1)-O(4)	112.37(9)	O(2)-C(3)-C(4)	105.4(3)
O(1)-Tb(1)-O(4)	142.52(9)	O(2)-C(3)-H(3A)	110.7
C(1)-O(1)-C(12)	108.1(3)	C(4)-C(3)-H(3A)	110.7
C(1)-O(1)-Tb(1)	121.1(2)	O(2)-C(3)-H(3B)	110.7
C(12)-O(1)-Tb(1)	119.5(2)	C(4)-C(3)-H(3B)	110.7
C(3)-O(2)-C(2)	112.2(3)	H(3A)-C(3)-H(3B)	108.8
C(3)-O(2)-Tb(1)	118.3(2)	O(3)-C(4)-C(3)	107.6(3)

ANEXO

Átomos	Ángulos/	Átomos	Ángulos/
O(3)-C(4)-H(4A)	110.2	O(6)-C(10)-C(9)	108.8(3)
C(3)-C(4)-H(4A)	110.2	O(6)-C(10)-H(10A)	109.9
O(3)-C(4)-H(4B)	110.2	C(9)-C(10)-H(10A)	109.9
C(3)-C(4)-H(4B)	110.2	O(6)-C(10)-H(10B)	109.9
H(4A)-C(4)-H(4B)	108.5	C(9)-C(10)-H(10B)	109.9
O(3)-C(5)-C(6)	107.0(3)	H(10A)-C(10)-H(10B)	108.3
O(3)-C(5)-H(5A)	110.3	O(6)-C(11)-C(12)	108.0(3)
C(6)-C(5)-H(5A)	110.3	O(6)-C(11)-H(11A)	110.1
O(3)-C(5)-H(5B)	110.3	C(12)-C(11)-H(11A)	110.1
C(6)-C(5)-H(5B)	110.3	O(6)-C(11)-H(11B)	110.1
H(5A)-C(5)-H(5B)	108.6	C(12)-C(11)-H(11B)	110.1
O(4)-C(6)-C(5)	106.8(3)	H(11A)-C(11)-H(11B)	108.4
O(4)-C(6)-H(6A)	110.4	O(1)-C(12)-C(11)	108.1(3)
C(5)-C(6)-H(6A)	110.4	O(1)-C(12)-H(12A)	110.1
O(4)-C(6)-H(6B)	110.4	C(11)-C(12)-H(12A)	110.1
C(5)-C(6)-H(6B)	110.4	O(1)-C(12)-H(12B)	110.1
H(6A)-C(6)-H(6B)	108.6	C(11)-C(12)-H(12B)	110.1
O(4)-C(7)-C(8)	106.6(3)	H(12A)-C(12)-H(12B)	108.4
O(4)-C(7)-H(7A)	110.4	O(12)-Cl(1)-O(10)	113.4(4)
C(8)-C(7)-H(7A)	110.4	O(12)-Cl(1)-O(11)	107.9(3)
O(4)-C(7)-H(7B)	110.4	O(10)-Cl(1)-O(11)	109.0(3)
C(8)-C(7)-H(7B)	110.4	O(12)-Cl(1)-O(13)	109.4(3)
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.6	O(10)-Cl(1)-O(13)	107.9(2)
O(5)-C(8)-C(7)	106.3(3)	O(11)-Cl(1)-O(13)	109.2(3)
O(5)-C(8)-H(8A)	110.5	O(14)-Cl(2)-O(15)	110.8(3)
C(7)-C(8)-H(8A)	110.5	O(14)-Cl(2)-O(16)	107.5(3)
O(5)-C(8)-H(8B)	110.5	O(15)-Cl(2)-O(16)	112.2(3)
C(7)-C(8)-H(8B)	110.5	O(14)-Cl(2)-O(17)	108.0(3)
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.7	O(15)-Cl(2)-O(17)	108.4(3)
O(5)-C(9)-C(10)	106.2(3)	O(16)-Cl(2)-O(17)	109.9(2)
O(5)-C(9)-H(9A)	110.5	O(20)-Cl(3)-O(21)	109.5(2)
C(10)-C(9)-H(9A)	110.5	O(20)-Cl(3)-O(18)	110.0(2)
O(5)-C(9)-H(9B)	110.5	O(21)-Cl(3)-O(18)	111.3(3)
C(10)-C(9)-H(9B)	110.5	O(20)-Cl(3)-O(19)	108.22(18)
H(9A)-C(9)-H(9B)	108.7	O(21)-Cl(3)-O(19)	109.2(2)
		O(18)-Cl(3)-O(19)	108.7(2)

ANEXO

Tabla 3.3 Tabla de datos cristalográficos y refinamiento de la estructura
[Dy(H₂O)₃(18-corona-6)](ClO₄)₃

Fórmula	C ₁₂ H ₃₀ Cl ₃ Dy O ₂₁
Peso Molecular	779.21
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P b c n
Dimensiones celda unidad	a = 13.4493(3) Å α = 90°. b = 22.3844(5) Å β = 90°. c = 16.9153(4) Å γ = 90°.
Volumen	5092.4(2) Å ³
Z	8
Densidad calculada	2.033 Mg/m ³
F(000)	3096
Temperatura (K)	100(2) K
Θ rango (°)	2.138 to 30.522°.
F ²	1.097
R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0416, wR2 = 0.1331
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0740, wR2 = 0.1690
Diferencia picos, hueco (e Å ⁻³)	1.488 and -2.027 e.Å ⁻³

Átomo	Distancia/Å	Átomo	Distancia/Å
Dy(01)-O(9)	2.342(4)	O(8)-H(8OA)	0.896(10)
Dy(01)-O(8)	2.356(3)	O(8)-H(8OB)	0.898(10)
Dy(01)-O(7)	2.372(3)	O(9)-H(9OA)	0.898(10)
Dy(01)-O(6)	2.431(4)	O(9)-H(9OB)	0.896(10)
Dy(01)-O(2)	2.454(3)	C(1)-C(2)	1.502(8)
Dy(01)-O(3)	2.455(4)	C(1)-H(1A)	0.9900
Dy(01)-O(4)	2.462(3)	C(1)-H(1B)	0.9900
Dy(01)-O(1)	2.463(4)	C(2)-H(2A)	0.9900
Dy(01)-O(5)	2.486(3)	C(2)-H(2B)	0.9900
O(1)-C(3)	1.440(6)	C(3)-C(4)	1.464(9)
O(1)-C(2)	1.454(7)	C(3)-H(3A)	0.9900
O(2)-C(5)	1.444(7)	C(3)-H(3B)	0.9900
O(2)-C(4)	1.457(7)	C(4)-H(4A)	0.9900
O(3)-C(6)	1.434(6)	C(4)-H(4B)	0.9900
O(3)-C(7)	1.452(6)	C(5)-C(6)	1.490(8)
O(4)-C(9)	1.451(6)	C(5)-H(5A)	0.9900
O(4)-C(8)	1.472(6)	C(5)-H(5B)	0.9900
O(5)-C(10)	1.439(6)	C(6)-H(6A)	0.9900
O(5)-C(11)	1.450(6)	C(6)-H(6B)	0.9900
O(6)-C(1)	1.439(6)	C(7)-C(8)	1.500(7)
O(6)-C(12)	1.454(6)	C(7)-H(7A)	0.9900
O(7)-H(7OA)	0.893(10)	C(7)-H(7B)	0.9900
O(7)-H(7OB)	0.895(10)	C(8)-H(8A)	0.9900

ANEXO

Átomo	Distancia/Å	Átomo	Distancia/Å
C(8)-H(8B)	0.9900	Cl(4)-O(23)	1.476(15)
C(9)-C(10)	1.490(7)	Cl(4)-O(21)#2	1.504(14)
C(9)-H(9A)	0.9900	Cl(4)-O(21)	1.504(14)
C(9)-H(9B)	0.9900	O(20')-O(22)	1.17(3)
C(10)-H(10A)	0.9900	O(20')-O(20)	1.20(4)
C(10)-H(10B)	0.9900	O(20')-O(21)#2	1.54(3)
C(11)-C(12)	1.496(7)	O(20')-O(23)	1.78(4)
C(11)-H(11A)	0.9900	O(20)-O(20)#2	1.52(5)
C(11)-H(11B)	0.9900	O(20)-O(22)	1.55(3)
C(12)-H(12A)	0.9900	O(20)-O(21)#2	1.71(3)
C(12)-H(12B)	0.9900	O(21)-O(20')#2	1.54(3)
Cl(2)-O(14)#1	1.420(5)	O(21)-O(22)	1.56(2)
Cl(2)-O(14)	1.420(5)	O(21)-O(20)#2	1.71(3)
Cl(2)-O(15)	1.428(6)	O(22)-O(23)	1.275(19)
Cl(2)-O(15)#1	1.428(6)	O(23)-O(23)#2	1.51(2)
Cl(4)-O(22)	1.271(12)	Cl(1)-O(13)	1.432(4)
Cl(4)-O(22)#2	1.271(12)	Cl(1)-O(11)	1.437(4)
Cl(4)-O(20)	1.42(3)	Cl(1)-O(10)	1.449(4)
Cl(4)-O(20)#2	1.42(3)	Cl(1)-O(12)	1.458(4)
Cl(4)-O(20')#2	1.43(3)	Cl(3)-O(19)	1.426(4)
Cl(4)-O(20')	1.43(3)	Cl(3)-O(18)	1.428(4)
Cl(4)-O(23)#2	1.476(15)	Cl(3)-O(17)	1.428(4)
		Cl(3)-O(16)	1.441(5)

Átomos	Ángulos/°	Átomos	Ángulos/°
O(9)-Dy(01)-O(8)	71.84(13)	O(4)-Dy(01)-O(1)	149.20(11)
O(9)-Dy(01)-O(7)	142.00(13)	O(9)-Dy(01)-O(5)	138.96(12)
O(8)-Dy(01)-O(7)	145.79(13)	O(8)-Dy(01)-O(5)	78.50(12)
O(9)-Dy(01)-O(6)	132.67(14)	O(7)-Dy(01)-O(5)	69.70(12)
O(8)-Dy(01)-O(6)	76.95(13)	O(6)-Dy(01)-O(5)	63.17(12)
O(7)-Dy(01)-O(6)	77.68(13)	O(2)-Dy(01)-O(5)	142.82(11)
O(9)-Dy(01)-O(2)	76.19(12)	O(3)-Dy(01)-O(5)	109.08(12)
O(8)-Dy(01)-O(2)	135.67(12)	O(4)-Dy(01)-O(5)	64.28(11)
O(7)-Dy(01)-O(2)	73.38(12)	O(1)-Dy(01)-O(5)	125.59(12)
O(6)-Dy(01)-O(2)	104.84(13)	C(3)-O(1)-C(2)	111.9(4)
O(9)-Dy(01)-O(3)	72.07(13)	C(3)-O(1)-Dy(01)	118.9(3)
O(8)-Dy(01)-O(3)	129.83(12)	C(2)-O(1)-Dy(01)	114.4(3)
O(7)-Dy(01)-O(3)	74.37(13)	C(5)-O(2)-C(4)	109.7(4)
O(6)-Dy(01)-O(3)	151.85(13)	C(5)-O(2)-Dy(01)	121.6(3)
O(2)-Dy(01)-O(3)	63.85(12)	C(4)-O(2)-Dy(01)	118.5(3)
O(9)-Dy(01)-O(4)	81.34(13)	C(6)-O(3)-C(7)	113.4(4)
O(8)-Dy(01)-O(4)	76.30(12)	C(6)-O(3)-Dy(01)	117.3(3)
O(7)-Dy(01)-O(4)	100.05(12)	C(7)-O(3)-Dy(01)	121.4(3)
O(6)-Dy(01)-O(4)	124.43(12)	C(9)-O(4)-C(8)	110.9(4)
O(2)-Dy(01)-O(4)	128.06(12)	C(9)-O(4)-Dy(01)	120.6(3)
O(3)-Dy(01)-O(4)	64.82(12)	C(8)-O(4)-Dy(01)	116.2(3)
O(9)-Dy(01)-O(1)	75.02(13)	C(10)-O(5)-C(11)	109.4(4)
O(8)-Dy(01)-O(1)	77.74(12)	C(10)-O(5)-Dy(01)	118.2(3)
O(7)-Dy(01)-O(1)	110.74(12)	C(11)-O(5)-Dy(01)	121.9(3)
O(6)-Dy(01)-O(1)	64.09(12)	C(1)-O(6)-C(12)	114.5(4)
O(2)-Dy(01)-O(1)	64.75(12)	C(1)-O(6)-Dy(01)	124.3(3)
O(3)-Dy(01)-O(1)	123.73(12)	C(12)-O(6)-Dy(01)	119.6(3)

ANEXO

Átomos	Ángulos/°	Átomos	Ángulos/°
Dy(01)-O(7)-H(7OA)	127(3)	O(4)-C(8)-H(8B)	110.1
Dy(01)-O(7)-H(7OB)	128(3)	C(7)-C(8)-H(8B)	110.1
H(7OA)-O(7)-H(7OB)	103.4(15)	H(8A)-C(8)-H(8B)	108.4
Dy(01)-O(8)-H(8OA)	123(3)	O(4)-C(9)-C(10)	107.9(4)
Dy(01)-O(8)-H(8OB)	130(3)	O(4)-C(9)-H(9A)	110.1
H(8OA)-O(8)-H(8OB)	102.6(15)	C(10)-C(9)-H(9A)	110.1
Dy(01)-O(9)-H(9OA)	123(4)	O(4)-C(9)-H(9B)	110.1
Dy(01)-O(9)-H(9OB)	125(4)	C(10)-C(9)-H(9B)	110.1
H(9OA)-O(9)-H(9OB)	102.6(15)	H(9A)-C(9)-H(9B)	108.4
O(6)-C(1)-C(2)	104.9(4)	O(5)-C(10)-C(9)	107.3(4)
O(6)-C(1)-H(1A)	110.8	O(5)-C(10)-H(10A)	110.3
C(2)-C(1)-H(1A)	110.8	C(9)-C(10)-H(10A)	110.3
O(6)-C(1)-H(1B)	110.8	O(5)-C(10)-H(10B)	110.3
C(2)-C(1)-H(1B)	110.8	C(9)-C(10)-H(10B)	110.3
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.8	H(10A)-C(10)-H(10B)	108.5
O(1)-C(2)-C(1)	108.4(4)	O(5)-C(11)-C(12)	108.4(4)
O(1)-C(2)-H(2A)	110.0	O(5)-C(11)-H(11A)	110.0
C(1)-C(2)-H(2A)	110.0	C(12)-C(11)-H(11A)	110.0
O(1)-C(2)-H(2B)	110.0	O(5)-C(11)-H(11B)	110.0
C(1)-C(2)-H(2B)	110.0	C(12)-C(11)-H(11B)	110.0
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.4	H(11A)-C(11)-H(11B)	108.4
O(1)-C(3)-C(4)	107.6(5)	O(6)-C(12)-C(11)	105.7(4)
O(1)-C(3)-H(3A)	110.2	O(6)-C(12)-H(12A)	110.6
C(4)-C(3)-H(3A)	110.2	C(11)-C(12)-H(12A)	110.6
O(1)-C(3)-H(3B)	110.2	O(6)-C(12)-H(12B)	110.6
C(4)-C(3)-H(3B)	110.2	C(11)-C(12)-H(12B)	110.6
H(3A)-C(3)-H(3B)	108.5	H(12A)-C(12)-H(12B)	108.7
O(2)-C(4)-C(3)	107.9(4)	O(14)#1-C1(2)-O(14)	110.0(4)
O(2)-C(4)-H(4A)	110.1	O(14)#1-C1(2)-O(15)	108.7(3)
C(3)-C(4)-H(4A)	110.1	O(14)-C1(2)-O(15)	108.8(4)
O(2)-C(4)-H(4B)	110.1	O(14)#1-C1(2)-O(15)#1	108.8(4)
C(3)-C(4)-H(4B)	110.1	O(14)-C1(2)-O(15)#1	108.7(3)
H(4A)-C(4)-H(4B)	108.4	O(15)-C1(2)-O(15)#1	111.8(6)
O(2)-C(5)-C(6)	108.6(4)	O(22)-C1(4)-O(22)#2	170.7(15)
O(2)-C(5)-H(5A)	110.0	O(22)-C1(4)-O(20)	70.3(12)
C(6)-C(5)-H(5A)	110.0	O(22)#2-C1(4)-O(20)	118.3(13)
O(2)-C(5)-H(5B)	110.0	O(22)-C1(4)-O(20)#2	118.3(14)
C(6)-C(5)-H(5B)	110.0	O(22)#2-C1(4)-O(20)#2	70.3(12)
H(5A)-C(5)-H(5B)	108.3	O(20)-C1(4)-O(20)#2	65(2)
O(3)-C(6)-C(5)	106.4(4)	O(22)-C1(4)-O(20)#2	130.6(11)
O(3)-C(6)-H(6A)	110.5	O(22)#2-C1(4)-O(20)#2	51.1(12)
C(5)-C(6)-H(6A)	110.5	O(20)-C1(4)-O(20)#2	114(2)
O(3)-C(6)-H(6B)	110.5	O(20)#2-C1(4)-O(20)#2	50.0(15)
C(5)-C(6)-H(6B)	110.5	O(22)-C1(4)-O(20)	51.1(12)
H(6A)-C(6)-H(6B)	108.6	O(22)#2-C1(4)-O(20)	130.6(11)
O(3)-C(7)-C(8)	104.2(4)	O(20)-C1(4)-O(20)	50.0(15)
O(3)-C(7)-H(7A)	110.9	O(20)#2-C1(4)-O(20)	114(2)
C(8)-C(7)-H(7A)	110.9	O(20)#2-C1(4)-O(20)	164(3)
O(3)-C(7)-H(7B)	110.9	O(22)-C1(4)-O(23)#2	116.0(10)
C(8)-C(7)-H(7B)	110.9	O(22)#2-C1(4)-O(23)#2	54.7(8)
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.9	O(20)-C1(4)-O(23)#2	161.4(12)
O(4)-C(8)-C(7)	108.1(4)	O(20)#2-C1(4)-O(23)#2	120.0(12)
O(4)-C(8)-H(8A)	110.1	O(20)#2-C1(4)-O(23)#2	75.8(14)
C(7)-C(8)-H(8A)	110.1	O(20)-C1(4)-O(23)#2	118.7(14)

ANEXO

Átomos	Ángulos ^o	Átomos	Ángulos ^o
O(22)-Cl(4)-O(23)	54.7(8)	O(20)#2-O(20)-O(22)	97.2(18)
O(22)#2-Cl(4)-O(23)	116.0(10)	O(20')-O(20)-O(21)#2	60.9(17)
O(20)-Cl(4)-O(23)	120.0(12)	Cl(4)-O(20)-O(21)#2	56.5(10)
O(20)#2-Cl(4)-O(23)	161.4(12)	O(20)#2-O(20)-O(21)#2	78.9(17)
O(20')#2-Cl(4)-O(23)	118.7(14)	O(22)-O(20)-O(21)#2	91.2(17)
O(20')-Cl(4)-O(23)	75.8(14)	Cl(4)-O(21)-O(20')#2	55.9(13)
O(23)#2-Cl(4)-O(23)	61.6(10)	Cl(4)-O(21)-O(22)	49.1(6)
O(22)-Cl(4)-O(21)#2	114.3(8)	O(20')#2-O(21)-O(22)	104.8(15)
O(22)#2-Cl(4)-O(21)#2	67.6(8)	Cl(4)-O(21)-O(20)#2	51.8(12)
O(20)-Cl(4)-O(21)#2	71.7(12)	O(22)-O(21)-O(20)#2	89.7(14)
O(20)#2-Cl(4)-O(21)#2	89.8(12)	O(20')-O(22)-Cl(4)	71.4(15)
O(20')#2-Cl(4)-O(21)#2	113.4(11)	O(20')-O(22)-O(23)	93.6(19)
O(20')-Cl(4)-O(21)#2	63.3(12)	Cl(4)-O(22)-O(23)	70.9(9)
O(23)#2-Cl(4)-O(21)#2	90.1(8)	O(20')-O(22)-O(20)	50.0(18)
O(23)-Cl(4)-O(21)#2	108.8(8)	Cl(4)-O(22)-O(20)	59.2(11)
O(22)-Cl(4)-O(21)	67.6(8)	O(23)-O(22)-O(20)	124.5(14)
O(22)#2-Cl(4)-O(21)	114.3(8)	O(20')-O(22)-O(21)	127(2)
O(20)-Cl(4)-O(21)	89.8(12)	Cl(4)-O(22)-O(21)	63.3(8)
O(20)#2-Cl(4)-O(21)	71.7(12)	O(23)-O(22)-O(21)	95.8(13)
O(20')#2-Cl(4)-O(21)	63.3(12)	O(20)-O(22)-O(21)	83.1(14)
O(20')-Cl(4)-O(21)	113.4(12)	O(22)-O(23)-Cl(4)	54.5(9)
O(23)#2-Cl(4)-O(21)	108.8(8)	O(22)-O(23)-O(23)#2	113.4(9)
O(23)-Cl(4)-O(21)	90.1(8)	Cl(4)-O(23)-O(23)#2	59.2(5)
O(21)#2-Cl(4)-O(21)	158.3(12)	Cl(4)-O(23)-O(20')	50.9(11)
O(22)-O(20')-O(20)	82(3)	O(23)#2-O(23)-O(20')	98.2(11)
O(22)-O(20')-Cl(4)	57.5(16)	O(13)-Cl(1)-O(11)	110.0(2)
O(20)-O(20')-Cl(4)	65(2)	O(13)-Cl(1)-O(10)	110.2(2)
O(22)-O(20')-O(21)#2	118(2)	O(11)-Cl(1)-O(10)	109.4(2)
O(20)-O(20')-O(21)#2	76(2)	O(13)-Cl(1)-O(12)	109.1(2)
Cl(4)-O(20')-O(21)#2	60.7(12)	O(11)-Cl(1)-O(12)	109.2(2)
O(22)-O(20')-O(23)	45.5(15)	O(10)-Cl(1)-O(12)	108.9(2)
O(20)-O(20')-O(23)	113(3)	O(19)-Cl(3)-O(18)	109.9(3)
Cl(4)-O(20')-O(23)	53.3(12)	O(19)-Cl(3)-O(17)	110.3(3)
O(21)#2-O(20')-O(23)	93.2(16)	O(18)-Cl(3)-O(17)	109.4(3)
O(20')-O(20)-Cl(4)	65(2)	O(19)-Cl(3)-O(16)	108.6(3)
O(20')-O(20)-O(20)#2	122(2)	O(18)-Cl(3)-O(16)	108.8(3)
Cl(4)-O(20)-O(20)#2	57.4(11)	O(17)-Cl(3)-O(16)	109.8(3)
O(20')-O(20)-O(22)	48.4(19)		
Cl(4)-O(20)-O(22)	50.5(12)		

ANEXO

Tabla 3.4 Tabla de datos cristalográficos y refinamiento de la estructura
 $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$

Fórmula	$\text{C}_{12} \text{H}_{30} \text{Cl}_3 \text{Er} \text{O}_{21}$
Peso Molecular	783.97
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/c
Dimensiones celda unidad	$a = 9.7457(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$.
	$b = 17.8732(5) \text{ \AA}$ $\beta = 100^\circ$.
	$c = 14.7928(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$2537.1(3) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densidad calculada	2.052 Mg/m^3
F(000)	1556
Temperatura (K)	100(2) K
Θ rango ($^\circ$)	2.279 to 30.710°.
F^2	1.257
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0346$, $wR2 = 0.0919$
Índices R (todos los datos)	$R1 = 0.0368$, $wR2 = 0.0979$
Diferencia picos, hueco ($e \text{ \AA}^{-3}$)	2.336 and $-2.094 e.\text{\AA}^{-3}$

Átomo	Distancia/Å	Átomo	Distancia/Å
Er(1)-O(8)	2.320(3)	O(2)-C(3)	1.453(5)
Er(1)-O(7)	2.330(3)	O(3)-C(5)	1.434(6)
Er(1)-O(9)	2.334(3)	O(3)-C(4)	1.444(6)
Er(1)-O(4)	2.392(3)	O(4)-C(7)	1.442(6)
Er(1)-O(6)	2.406(3)	O(4)-C(6)	1.449(6)
Er(1)-O(3)	2.414(3)	O(5)-C(9)	1.428(7)
Er(1)-O(1)	2.447(3)	O(5)-C(8)	1.437(7)
Er(1)-O(2)	2.451(3)	O(6)-C(10)	1.429(7)
Er(1)-O(5)	2.460(3)	O(6)-C(11)	1.438(6)
Cl(1)-O(13)	1.377(5)	O(7)-H(7OA)	0.829(10)
Cl(1)-O(12)	1.418(5)	O(7)-H(7OB)	0.832(10)
Cl(1)-O(11)	1.438(5)	O(8)-H(8OA)	0.831(10)
Cl(1)-O(10)	1.444(5)	O(8)-H(8OB)	0.829(10)
Cl(2)-O(14)	1.422(3)	O(9)-H(9OA)	0.827(10)
Cl(2)-O(17)	1.423(4)	O(9)-H(9OB)	0.827(10)
Cl(2)-O(16)	1.449(4)	C(1)-C(2)	1.493(8)
Cl(2)-O(15)	1.458(4)	C(1)-H(1A)	0.9900
Cl(3)-O(21)	1.427(4)	C(1)-H(1B)	0.9900
Cl(3)-O(19)	1.430(4)	C(2)-H(2A)	0.9900
Cl(3)-O(18)	1.432(4)	C(2)-H(2B)	0.9900
Cl(3)-O(20)	1.444(4)	C(3)-C(4)	1.502(6)
O(1)-C(1)	1.430(5)	C(3)-H(3A)	0.9900
O(1)-C(12)	1.444(6)	C(3)-H(3B)	0.9900
O(2)-C(2)	1.446(6)	C(4)-H(4A)	0.9900

ANEXO

Átomo	Distancia/Å	Átomo	Distancia/Å
C(4)-H(4B)	0.9900	C(9)-C(10)	1.511(10)
C(5)-C(6)	1.488(8)	C(9)-H(9A)	0.9900
C(5)-H(5A)	0.9900	C(9)-H(9B)	0.9900
C(5)-H(5B)	0.9900	C(10)-H(10A)	0.9900
C(6)-H(6A)	0.9900	C(10)-H(10B)	0.9900
C(6)-H(6B)	0.9900	C(11)-C(12)	1.485(7)
C(7)-C(8)	1.486(10)	C(11)-H(11A)	0.9900
C(7)-H(7A)	0.9900	C(11)-H(11B)	0.9900
C(7)-H(7B)	0.9900	C(12)-H(12A)	0.9900
C(8)-H(8A)	0.9900	C(12)-H(12B)	0.9900
C(8)-H(8B)	0.9900		

Átomos	Ángulos ^o	Átomo	Distancia/Å
O(8)-Er(1)-O(7)	143.07(11)	O(13)-Cl(1)-O(12)	111.7(4)
O(8)-Er(1)-O(9)	72.84(11)	O(13)-Cl(1)-O(11)	110.3(4)
O(7)-Er(1)-O(9)	142.19(11)	O(12)-Cl(1)-O(11)	111.6(3)
O(8)-Er(1)-O(4)	79.05(11)	O(13)-Cl(1)-O(10)	113.0(6)
O(7)-Er(1)-O(4)	78.22(11)	O(12)-Cl(1)-O(10)	104.0(4)
O(9)-Er(1)-O(4)	133.26(11)	O(11)-Cl(1)-O(10)	106.0(3)
O(8)-Er(1)-O(6)	74.91(11)	O(14)-Cl(2)-O(17)	110.8(2)
O(7)-Er(1)-O(6)	96.34(12)	O(14)-Cl(2)-O(16)	108.3(2)
O(9)-Er(1)-O(6)	80.59(13)	O(17)-Cl(2)-O(16)	109.5(2)
O(4)-Er(1)-O(6)	126.82(13)	O(14)-Cl(2)-O(15)	108.9(2)
O(8)-Er(1)-O(3)	78.69(11)	O(17)-Cl(2)-O(15)	111.2(3)
O(7)-Er(1)-O(3)	116.67(11)	O(16)-Cl(2)-O(15)	108.1(2)
O(9)-Er(1)-O(3)	72.88(11)	O(21)-Cl(3)-O(19)	110.6(3)
O(4)-Er(1)-O(3)	65.41(12)	O(21)-Cl(3)-O(18)	109.1(3)
O(6)-Er(1)-O(3)	146.99(11)	O(19)-Cl(3)-O(18)	110.1(3)
O(8)-Er(1)-O(1)	128.69(10)	O(21)-Cl(3)-O(20)	111.3(3)
O(7)-Er(1)-O(1)	74.74(11)	O(19)-Cl(3)-O(20)	108.6(3)
O(9)-Er(1)-O(1)	69.72(10)	O(18)-Cl(3)-O(20)	107.0(3)
O(4)-Er(1)-O(1)	151.60(11)	C(1)-O(1)-C(12)	113.0(3)
O(6)-Er(1)-O(1)	65.50(11)	C(1)-O(1)-Er(1)	118.7(3)
O(3)-Er(1)-O(1)	120.34(12)	C(12)-O(1)-Er(1)	118.4(3)
O(8)-Er(1)-O(2)	142.35(11)	C(2)-O(2)-C(3)	112.8(3)
O(7)-Er(1)-O(2)	69.79(10)	C(2)-O(2)-Er(1)	119.9(3)
O(9)-Er(1)-O(2)	83.50(10)	C(3)-O(2)-Er(1)	118.2(2)
O(4)-Er(1)-O(2)	97.83(12)	C(5)-O(3)-C(4)	116.5(4)
O(6)-Er(1)-O(2)	130.20(11)	C(5)-O(3)-Er(1)	118.9(3)
O(3)-Er(1)-O(2)	66.37(11)	C(4)-O(3)-Er(1)	116.4(3)
O(1)-Er(1)-O(2)	64.71(10)	C(7)-O(4)-C(6)	115.1(4)
O(8)-Er(1)-O(5)	76.08(12)	C(7)-O(4)-Er(1)	119.2(3)
O(7)-Er(1)-O(5)	67.93(11)	C(6)-O(4)-Er(1)	121.0(3)
O(9)-Er(1)-O(5)	138.31(12)	C(9)-O(5)-C(8)	111.1(5)
O(4)-Er(1)-O(5)	64.27(13)	C(9)-O(5)-Er(1)	117.8(3)
O(6)-Er(1)-O(5)	64.84(13)	C(8)-O(5)-Er(1)	120.8(3)
O(3)-Er(1)-O(5)	126.81(12)	C(10)-O(6)-C(11)	110.4(5)
O(1)-Er(1)-O(5)	112.02(12)	C(10)-O(6)-Er(1)	121.9(3)
O(2)-Er(1)-O(5)	136.56(10)	C(11)-O(6)-Er(1)	117.1(3)

ANEXO

Átomo	Distancia/Å	Átomo	Distancia/Å
Er(1)-O(7)-H(7OA)	125(3)	C(6)-C(5)-H(5B)	109.8
Er(1)-O(7)-H(7OB)	131(3)	H(5A)-C(5)-H(5B)	108.3
H(7OA)-O(7)-H(7OB)	103.0(16)	O(4)-C(6)-C(5)	105.2(3)
Er(1)-O(8)-H(8OA)	130(3)	O(4)-C(6)-H(6A)	110.7
Er(1)-O(8)-H(8OB)	127(3)	O(5)-C(9)-C(10)	107.0(4)
H(8OA)-O(8)-H(8OB)	103.0(16)	O(5)-C(9)-H(9A)	110.3
Er(1)-O(9)-H(9OA)	121(3)	C(10)-C(9)-H(9A)	110.3
Er(1)-O(9)-H(9OB)	133(3)	O(5)-C(9)-H(9B)	110.3
H(9OA)-O(9)-H(9OB)	103.9(16)	C(10)-C(9)-H(9B)	110.3
O(1)-C(1)-C(2)	106.7(4)	H(9A)-C(9)-H(9B)	108.6
O(1)-C(1)-H(1A)	110.4	O(6)-C(10)-C(9)	107.4(4)
C(2)-C(1)-H(1A)	110.4	O(6)-C(10)-H(10A)	110.2
O(1)-C(1)-H(1B)	110.4	C(9)-C(10)-H(10A)	110.2
C(2)-C(1)-H(1B)	110.4	O(6)-C(10)-H(10B)	110.2
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.6	C(9)-C(10)-H(10B)	110.2
O(2)-C(2)-C(1)	108.2(4)	H(10A)-C(10)-H(10B)	108.5
O(2)-C(2)-H(2A)	110.1	O(6)-C(11)-C(12)	107.6(4)
C(1)-C(2)-H(2A)	110.1	O(6)-C(11)-H(11A)	110.2
O(2)-C(2)-H(2B)	110.1	C(12)-C(11)-H(11A)	110.2
C(1)-C(2)-H(2B)	110.1	O(6)-C(11)-H(11B)	110.2
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.4	C(12)-C(11)-H(11B)	110.2
O(2)-C(3)-C(4)	107.2(3)	H(11A)-C(11)-H(11B)	108.5
O(2)-C(3)-H(3A)	110.3	O(1)-C(12)-C(11)	104.9(4)
C(4)-C(3)-H(3A)	110.3	O(1)-C(12)-H(12A)	110.8
O(2)-C(3)-H(3B)	110.3	C(11)-C(12)-H(12A)	110.8
C(4)-C(3)-H(3B)	110.3	O(1)-C(12)-H(12B)	110.8
H(3A)-C(3)-H(3B)	108.5	C(11)-C(12)-H(12B)	110.8
O(3)-C(4)-C(3)	107.4(3)	H(12A)-C(12)-H(12B)	108.8
O(3)-C(4)-H(4A)	110.2		
C(3)-C(4)-H(4A)	110.2		
C(5)-C(6)-H(6A)	110.7		
O(4)-C(6)-H(6B)	110.7		
C(5)-C(6)-H(6B)	110.7		
H(6A)-C(6)-H(6B)	108.8		
O(4)-C(7)-C(8)	106.5(4)		
O(4)-C(7)-H(7A)	110.4		
C(8)-C(7)-H(7A)	110.4		
O(4)-C(7)-H(7B)	110.4		
C(8)-C(7)-H(7B)	110.4		
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.6		
O(5)-C(8)-C(7)	108.5(4)		
O(5)-C(8)-H(8A)	110.0		
C(7)-C(8)-H(8A)	110.0		
O(5)-C(8)-H(8B)	110.0		
C(7)-C(8)-H(8B)	110.0		
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.4		
O(3)-C(5)-C(6)	109.3(4)		
O(3)-C(5)-H(5A)	109.8		
C(6)-C(5)-H(5A)	109.8		
H(4A)-C(4)-H(4B)	108.5		
O(3)-C(5)-H(5B)	109.8		
C(3)-C(4)-H(4B)	110.2		

ANEXO

Tabla 3.4 Tabla de datos cristalográficos y refinamiento de la estructura

[Yb(H₂O)₃(18-corona-6)](ClO₄)₃

Fórmula	C ₁₂ H ₃₀ Cl ₃ Yb O ₂₁
Peso Molecular	783.70
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/c
Dimensiones celda unidad	a = 9.7261(4) Å α = 90°.
	b = 17.8273(5) Å β = 100°.
	c = 14.7514(4) Å γ = 90°.
Volumen	2519.3(3) Å ³
Z	4
Densidad calculada	2.066 Mg/m ³
F(000)	1540
Temperatura (K)	100(2) K
Θ rango (°)	2.285 to 30.592°.
F ²	1.192
R [I>2σ(I)]	R1 = 0.0504, wR2 = 0.0891
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0678, wR2 = 0.0935
Diferencia picos, hueco (e Å ⁻³)	1.633 and -2.094 e.Å ⁻³

Tabla 3.4 Distancias de enlace del compuesto [Yb(H₂O)₃(18-corona-6)](ClO₄)₃

Átomo	Distancia/Å	Átomo	Distancia/Å
Yb(1)-O(9)	2.304(4)	C(1)-H(1B)	0.9900
Yb(1)-O(8)	2.316(4)	C(2)-H(2A)	0.9900
Yb(1)-O(6)	2.368(4)	C(2)-H(2B)	0.9900
Yb(1)-O(4)	2.388(4)	C(3)-C(4)	1.490(10)
Yb(1)-O(1)	2.417(4)	C(3)-H(3A)	0.9900
Yb(1)-O(2)	2.438(4)	C(3)-H(3B)	0.9900
Yb(1)-O(3)	2.440(4)	C(4)-H(4A)	0.9900
Yb(1)-O(5)	2.448(4)	C(4)-H(4B)	0.9900
O(1)-C(1)	1.432(8)	C(5)-C(6)	1.497(9)
O(1)-C(12)	1.435(8)	C(5)-H(5A)	0.9900
O(2)-C(3)	1.441(8)	C(5)-H(5B)	0.9900
O(2)-C(2)	1.448(7)	C(6)-H(6A)	0.9900
O(3)-C(4)	1.427(7)	C(6)-H(6B)	0.9900
O(3)-C(5)	1.436(8)	C(7)-C(8)	1.506(14)
O(4)-C(7)	1.421(10)	C(7)-H(7A)	0.9900
O(4)-C(6)	1.438(9)	C(7)-H(7B)	0.9900
O(5)-C(9)	1.429(8)	C(8)-H(8A)	0.9900
O(5)-C(8)	1.432(9)	C(8)-H(8B)	0.9900
O(6)-C(11)	1.446(8)	C(9)-C(10)	1.480(13)
O(6)-C(10)	1.449(8)	C(9)-H(9A)	0.9900
C(1)-C(2)	1.508(9)	C(9)-H(9B)	0.9900
C(1)-H(1A)	0.9900	C(10)-H(10A)	0.9900

ANEXO

Átomo	Distancia/Å
C(10)-H(10B)	0.9900
Cl(2)-O(17)	1.427(5)
Cl(2)-O(15)	1.433(5)
Cl(2)-O(16)	1.437(5)
Cl(3)-O(21)	1.393(6)
Cl(3)-O(20)	1.423(5)
Cl(3)-O(19)	1.431(6)
Cl(3)-O(18)	1.440(6)

Átomos	Ángulos/°	Átomos	Ángulos/°
O(7)-Yb(1)-O(9)	143.07(15)	C(2)-O(2)-Yb(1)	118.3(3)
O(7)-Yb(1)-O(8)	73.03(15)	C(4)-O(3)-C(5)	112.7(4)
O(9)-Yb(1)-O(8)	141.79(14)	C(4)-O(3)-Yb(1)	118.5(4)
O(7)-Yb(1)-O(6)	79.54(15)	C(5)-O(3)-Yb(1)	118.5(4)
O(9)-Yb(1)-O(6)	78.30(15)	C(7)-O(4)-C(6)	110.3(6)
O(8)-Yb(1)-O(6)	133.55(15)	C(7)-O(4)-Yb(1)	122.6(5)
O(7)-Yb(1)-O(4)	75.07(15)	C(6)-O(4)-Yb(1)	117.3(4)
O(9)-Yb(1)-O(4)	95.68(15)	C(9)-O(5)-C(8)	111.7(6)
O(8)-Yb(1)-O(4)	80.68(17)	C(9)-O(5)-Yb(1)	121.0(4)
O(6)-Yb(1)-O(4)	127.23(17)	C(8)-O(5)-Yb(1)	117.9(5)
O(7)-Yb(1)-O(1)	77.94(15)	C(11)-O(6)-C(10)	114.5(5)
O(9)-Yb(1)-O(1)	118.11(14)	C(11)-O(6)-Yb(1)	122.1(4)
O(8)-Yb(1)-O(1)	72.19(15)	C(10)-O(6)-Yb(1)	119.4(4)
O(6)-Yb(1)-O(1)	65.81(16)	O(1)-C(1)-C(2)	107.8(5)
O(4)-Yb(1)-O(1)	146.20(15)	O(1)-C(1)-H(1A)	110.1
O(7)-Yb(1)-O(2)	142.16(14)	C(2)-C(1)-H(1A)	110.1
O(9)-Yb(1)-O(2)	70.00(13)	O(1)-C(1)-H(1B)	110.1
O(8)-Yb(1)-O(2)	83.58(15)	C(2)-C(1)-H(1B)	110.1
O(6)-Yb(1)-O(2)	96.89(16)	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.5
O(4)-Yb(1)-O(2)	130.56(15)	O(2)-C(2)-C(1)	106.9(5)
O(1)-Yb(1)-O(2)	66.61(14)	O(2)-C(2)-H(2A)	110.4
O(7)-Yb(1)-O(3)	128.86(14)	C(1)-C(2)-H(2A)	110.4
O(9)-Yb(1)-O(3)	74.40(14)	O(2)-C(2)-H(2B)	110.4
O(8)-Yb(1)-O(3)	69.45(14)	C(1)-C(2)-H(2B)	110.4
O(6)-Yb(1)-O(3)	151.06(14)	H(2A)-C(2)-H(2B)	108.6
O(4)-Yb(1)-O(3)	65.72(15)	O(2)-C(3)-C(4)	108.5(5)
O(1)-Yb(1)-O(3)	120.02(15)	O(2)-C(3)-H(3A)	110.0
O(2)-Yb(1)-O(3)	64.86(14)	C(4)-C(3)-H(3A)	110.0
O(7)-Yb(1)-O(5)	76.10(15)	O(2)-C(3)-H(3B)	110.0
O(9)-Yb(1)-O(5)	67.76(14)	C(4)-C(3)-H(3B)	110.0
O(8)-Yb(1)-O(5)	138.55(15)	H(3A)-C(3)-H(3B)	108.4
O(6)-Yb(1)-O(5)	64.36(16)	O(3)-C(4)-C(3)	106.4(5)
O(4)-Yb(1)-O(5)	64.98(17)	O(3)-C(4)-H(4A)	110.4
O(1)-Yb(1)-O(5)	126.85(16)	C(3)-C(4)-H(4A)	110.4
O(2)-Yb(1)-O(5)	136.36(14)	O(3)-C(4)-H(4B)	110.4
O(3)-Yb(1)-O(5)	112.44(16)	C(3)-C(4)-H(4B)	110.4
C(1)-O(1)-C(12)	116.6(5)	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.6
C(1)-O(1)-Yb(1)	116.0(4)	O(3)-C(5)-C(6)	104.6(5)
C(12)-O(1)-Yb(1)	117.9(4)	O(3)-C(5)-H(5A)	110.8
C(3)-O(2)-C(2)	112.8(5)	C(6)-C(5)-H(5A)	110.8
C(3)-O(2)-Yb(1)	119.8(4)	O(3)-C(5)-H(5B)	110.8

ANEXO

Átomos	Ángulos/°	Átomos	Ángulos/°
C(6)-C(5)-H(5B)	110.8	O(6)-C(11)-C(12)	104.7(5)
H(5A)-C(5)-H(5B)	108.9	O(6)-C(11)-H(11A)	110.8
O(4)-C(6)-C(5)	107.5(5)	C(12)-C(11)-H(11A)	110.8
O(4)-C(6)-H(6A)	110.2	O(6)-C(11)-H(11B)	110.8
C(5)-C(6)-H(6A)	110.2	C(12)-C(11)-H(11B)	110.8
O(4)-C(6)-H(6B)	110.2	H(11A)-C(11)-H(11B)	108.9
C(5)-C(6)-H(6B)	110.2	O(1)-C(12)-C(11)	110.0(5)
H(6A)-C(6)-H(6B)	108.5	O(1)-C(12)-H(12A)	109.7
O(4)-C(7)-C(8)	107.7(6)	C(11)-C(12)-H(12A)	109.7
O(4)-C(7)-H(7A)	110.2	O(1)-C(12)-H(12B)	109.7
C(8)-C(7)-H(7A)	110.2	C(11)-C(12)-H(12B)	109.7
O(4)-C(7)-H(7B)	110.2	H(12A)-C(12)-H(12B)	108.2
C(8)-C(7)-H(7B)	110.2	O(11)-Cl(1)-O(13)	111.1(3)
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.5	O(11)-Cl(1)-O(12)	109.1(3)
O(5)-C(8)-C(7)	107.2(7)	O(13)-Cl(1)-O(12)	108.6(3)
O(5)-C(8)-H(8A)	110.3	O(11)-Cl(1)-O(10)	112.1(3)
C(7)-C(8)-H(8A)	110.3	O(13)-Cl(1)-O(10)	108.3(3)
O(5)-C(8)-H(8B)	110.3	O(12)-Cl(1)-O(10)	107.5(3)
C(7)-C(8)-H(8B)	110.3	O(14)-Cl(2)-O(17)	108.9(3)
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.5	O(14)-Cl(2)-O(15)	110.1(4)
O(5)-C(9)-C(10)	108.7(6)	O(17)-Cl(2)-O(15)	110.9(4)
O(5)-C(9)-H(9A)	109.9	O(14)-Cl(2)-O(16)	108.0(4)
C(10)-C(9)-H(9A)	109.9	O(17)-Cl(2)-O(16)	110.9(4)
O(5)-C(9)-H(9B)	109.9	O(15)-Cl(2)-O(16)	108.0(3)
C(10)-C(9)-H(9B)	109.9	O(21)-Cl(3)-O(20)	110.6(4)
H(9A)-C(9)-H(9B)	108.3	O(21)-Cl(3)-O(19)	110.7(6)
O(6)-C(10)-C(9)	106.3(6)	O(20)-Cl(3)-O(19)	106.3(4)
O(6)-C(10)-H(10A)	110.5	O(21)-Cl(3)-O(18)	110.3(5)
C(9)-C(10)-H(10A)	110.5	O(20)-Cl(3)-O(18)	111.5(3)
O(6)-C(10)-H(10B)	110.5	O(19)-Cl(3)-O(18)	107.3(4)
C(9)-C(10)-H(10B)	110.5		
H(10A)-C(10)-H(10B)	108.7		

Capítulo 4

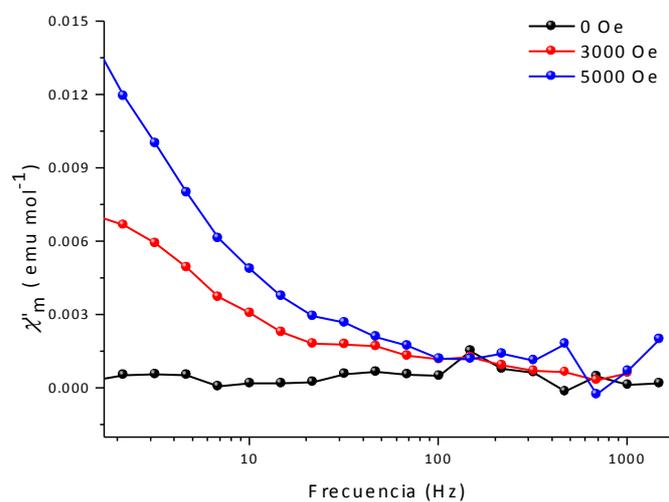


Figura A4.1 Espectro de RMN ¹H del compuesto β -ciclodextrina libre.

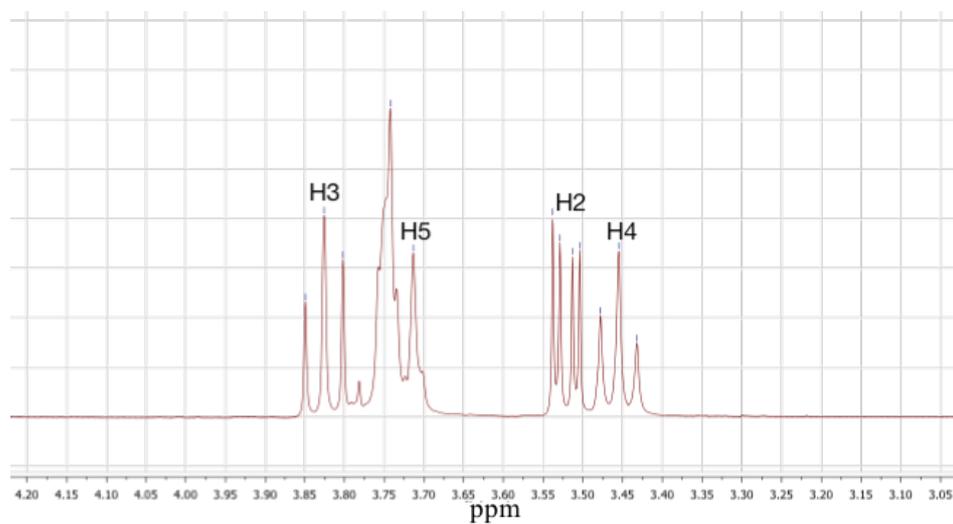


Figura A4.2 Espectro de RMN ¹H del compuesto β -ciclodextrina libre.

ANEXO

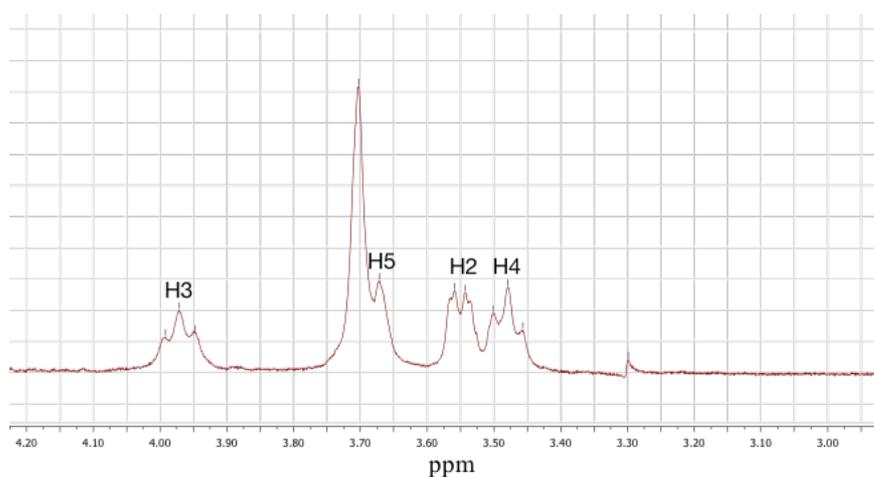


Figura A4.3 Espectro de RMN¹H del compuesto β -ciclodextrina después de la inclusión del complejo ferricinio.

Tabla A4.1 Tiempos de relajación del ferricinio en solución de acetona congelada a distintos campos a 1.8 K.

Campo (Oe)	Tau (s)	1/tau (s ⁻¹)
1000	0.0034	294
2000	0.0182	54
3000	0.0330	30
4000	0.0524	19
5000	0.0789	1

Tabla A4.2 Tiempos de relajación del ferricinio en solución de acetona a distintas temperaturas a 3000 Oe .

Temperatura (K)	Tau (s)	1/tau (s ⁻¹)
1.8	0.0355	28
1.9	0.0301	33
2.0	0.0278	37
2.1	0.0258	40
2.2	0.0233	43
2.3	0.0216	47
2.4	0.0189	55
2.5	0.0169	62
2.6	0.0141	71
2.7	0.0102	100

ANEXO

Tabla A4.3 Tiempos de relajación a distintos campos a 1.8 K del compuesto de inclusión del ferricinio con b-ciclodextrina

Campo (Oe)	tau (s)	1/tau (s ⁻¹)
25	0.00010	10000
50	0.00015	6666
100	0.00023	4347
250	0.00038	2631
500	0.00051	1960
750	0.00055	1818
1000	0.00053	1886

Tabla A4.4 Tiempos de relajación a distintos campos a 1.8 K del compuesto de inclusión del ferricinio con b-ciclodextrina.

Temperatura (K)	Tau (s)	1/tau (s ⁻¹)
1.8	0.00015	595
1.9	0.00014	653
2.0	0.00013	731
2.1	0.00012	833
2.2	0.00011	903
2.3	0.00011	1065
2.4	0.00008	1238
2.6	0.00008	1740
2.8	0.00008	2571
3.0	0.00008	4026

Tabla A4.5 Tiempos de relajación a distintos campos a 1.8 K del compuesto de inclusión del ferricinio con a-ciclodextrina.

Campo (Oe)	tau (s)	1/tau (s ⁻¹)
0	0.00004	25000
25	0.00060	1666
50	0.00140	714
100	0.00216	462
500	0.00217	460
1000	0.00235	425

ANEXO

Tabla A4.6 Tiempos de relajación a distintas temperaturas a 500 0e del compuesto de inclusión del ferricinio con α -ciclodextrina.

Temperatura (K)	Tau (s)	1/tau (s ⁻¹)
1.8	0.00215	465
1.9	0.00191	523
2.0	0.00174	574
2.2	0.00145	689
2.4	0.00123	813
2.6	0.00104	961
2.8	0.00090	1111
3.0	0.00077	1298
3.3	0.00061	1639
3.6	0.00047	2127
4.0	0.00033	3030
4.5	0.00019	5263
5.0	0.00010	10000
6.0	0.00004	23809

