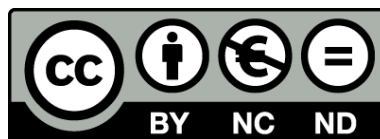




UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Síntesi assistida per microones de molècules imant i nanoestructuració en sistemes híbrids amb nanopartícules d'òxid de ferro

Lidia Rosado Piquer



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – SenseObraDerivada 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – SinObraDerivada 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 4.0. Spain License.**

Programa de Doctorat en Nanociències

**Síntesi assistida per microones de
molècules imant i nanoestructuració
en sistemes híbrids amb
nanopartícules d'òxid de ferro**

Lidia Rosado Piquer

Tesi presentada per optar al títol de Doctor per la Universitat de Barcelona

Directora: Dra. E. Carolina Sañudo Zotes

Tutor: Dr. Guillem Aromí Bedmar

Departament de Química Inorgànica i Orgànica: Secció de Química Inorgànica

Institut de Nanociència i Nanotecnologia



Institut de Nanociència
i Nanotecnologia



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

“En mi habitación hay nubes de gas,
moléculas y polvo estelar...”

Marc Ros (Sidonie)

Als meus pares, l'Eli i la Bohr.

Agraïments

Els primers que mereixen sortir aquí son els meus pares, l'Eli, la Bohr i el meu avi. Tots m'heu aguantat, ajudat, animat, preguntat, insistit... i encara que tu iaio no ho puguis veure acabar sé que estaries molt orgullós, com deies tu: Doctora Rosado! (com si fos la teva doctora del CAP). Sense vosaltres no hauria arribat fins aquí, gràcies per estimar-me de la mateixa manera o més que jo ho faig.

També al que queda de família i als suegrs, tot i anar-me preguntant de tant en tant ho han vist passar de lluny i ho han patit menys.

Voldria agrair a la Carolina tot el que he après aquests anys. Gràcies per haver-me portat tot aquest temps i aguantar-me. Per entendre'm quan decidia posar-me a fer un altre màster a mitja tesi o buscava feina com a professora, per les converses sobre muntanyes i neu, i per ajudar-me a comprar esquís de muntanya. També al Guillem, el tutor de la tesi i cap de grup, pel recolzament i deixar-me formar part del GMMF.

On trobaré jo una companya de laboratori com la Mariona? Cinc anys compartint laboratori, línies de buit, experiències, altres companys de lab (tant bons com peculiars) i llistes de música infinites. Per mi sempre seràs la companya perfecta, per moltes coses que pugui escriure aquí les paraules sempre quedaran curtes per tu. Et trobo molt a faltar.

La Mariona petita també es mereix unes paraules, perquè ara "és" física...però per nosaltres és com si encara formés part del grup, gràcies per aguantar-me, ajudar-me i venir de visita de tant en tant.

Sobreviure a la tesi sense uns bons companys de viatge, que estan patint igual o més que tu, és difícil. Tenir un "nucleo duro" ja des del Màster i fins el final del procés és totalment necessari oi? Berta, Eli A., Fran i Guillem. No m'oblido de tu Aina, també sempre present des de que vam fer el Màster i disposada a escoltar-me sempre que ho necessito.

Caldria tenir una llista de tots els alumnes de TFG i Màster que heu anat passant pel laboratori aquests anys, la veritat és que us recordo a la gran majoria però pot ser que me'n deixi alguns. Joaquin, Joan, Martí, Lluís, Saul, Andrés, Adri, Sergi, Guillem, Anna, Sara, Ricard, Albert, Francesca, tots m'heu aportat coses a la vida encara que a vosaltres no us ho sembli. I tu Ignasi també tens un gran mèrit perquè m'has hagut d'aguantar en la pitjor fase, la final!

Anar a menjar calçots, d'excursió a la muntanya, fer algun room escape o inclús algun partit de futbol amb el teu grup d'investigació son coses que haurien de passar sovint. Gràcies Guillem, Leo, Vero, Mengxi, Ivana, Carlos, Marta, Mohanad i gent de fora que ha anat passant pel grup, mi vecino David (intentaré que vingui Antònia Font per celebrar el final de tesi), Albert que tot i no ser la teva doctoranda et preocupes per mi sovint i que sàpigues que tinc bons records de quan vaig ser la teva alumna de TFG.

Sé que us estàveu ofenent per no sortir en el paràgraf anterior, no m'estic oblidant de vosaltres. Raúl perquè a tu et conec des de fa uns anys, 10?, els dos hem canviat moltíssim (sobretot físicament) però espero que d'aquí 10 anys més encara estiguem recordant els moments a plataforma o parlant dels nostres alumnes. A part del futbol hem compartit (les orelles i jo) moltes hores amb tu Rosa, respecte el congrés a Canàries penso que hauríem de tornar però sense orals pel mig. Ara que em veuràs molt poquet espero que no oblidis que existeixo, pensa que quan vulguis et preparo uns seitons.

Anar a dinar, a fer el cafè o les birres dels divendres son dels millors moments per desconnectar i fer vida social. En tots aquests anys he compartit aquests moments amb gent diversa, però en aquest últim tram han aparegut a la meva vida l'Andrea i l'Ari, gràcies per les vostres alegries i els vostres drames.

Resulta complicat recordar a tota la gent del departament amb la que he compartit moments, però també us ho voldria agrair, encara que només sigui pel sol fet de saludar-nos pel passadís. Saskia (definitivament ja ens has abandonat a la hora de dinar), Beltzane, Júlia, Alberts, Arnald i als teòrics (sobretot al Jordi, pel futbol i per tot tipus de converses que arribem a tenir). Que apareguis aquí al final no vol dir res, al contrari, no tothom te les inicials LRP, fa relativament poc que et conec però podria omplir moltes línies amb anècdotes teves, per no ser pesada crec que em quedaré només amb algunes com el teu poder de doblegar els quàdriceps o alguns records de "dilsexia" teus, però el més important Laia... no t'oblidis mai del gif dels monos, gràcies per estar sempre allà.

Agustí i Marina, m'heu acompanyat i ajudat durant tota la vida en tots els entorns possibles, i ara tot i no saber res del tema de la tesi vosaltres em pregunteu i us interesseu. Espero que em seguiu acompanyant sempre, des d'aquí o des d'Austràlia. Tu Gabi portes amb mi des dels 3 anys, fa un temps que et veig només tres cops l'any però per sort res no canvia, gràcies per escriure'm gairebé cada setmana preguntant com vaig. Marta i Mire sou increïbles, és com si fóssim família (en realitat la Marta és la meva cosina/germana/jo mateixa), gràcies per estar sempre allà. Gràcies també a totes les que heu compartit moments de futbol amb mi, és vital tenir-los cada setmana.

Marta i Meiu, el meu monyo i jo estem molt contents de tenir-vos a la vida. Des de que vam acabar la carrera les tres hem fet coses diferents però sempre ens acabem trobant i fent uns riures com si fos fa 7 anys. Sé que les dos teniu moltes ganes de que acabi la tesi, quan llegiu això voldrà dir que ja gairebé està! Alberto no se como lo haces pero al final siempre estás presente (y que así sea durante muchos años), gracias por tus consejos sobre la tesis y por estar muchos viernes allí. Gràcies a la resta de químics de la promoció i parelles amb els que encara ens veiem, segur que sense vosaltres jo no estaria aquí, Leti, Joan, David, Júlia, Pol, Clara, Jan, Omar, Lucas, Lorens (gran i petit), Narcís i a algú que segur que em deixo.

Baixar a la platja cada dia i trobar-nos tots allà és un record que sempre tindrà. Des de fa uns anys això passa poquet, però hem evolucionat a dinars, calçotades, esquíades, curses,... Alguns sempre us rieu perquè porto molts anys a la universitat, d'altres heu hagut d'escoltar molts cops que no podia sortir perquè estava fent alguna cosa de la uni,

podreu estar contents perquè això ja s'acaba. Oriol, Marta, Albert, Maria, Lluís, Andrea, Núria, Víctor, Bea, Oliver... gràcies per estar allà.

Moltes gràcies a les persones que m'han ajudat amb diverses tècniques de caracterització a donar-li sentit als meus resultats. Sobretot a la Núria pel magnetisme, al Jordi per l'AFM i al Joan pel TEM.

I no vull deixar de donar les gràcies als profes del cole d'aquest any i a totes les persones que s'han creuat a la meua vida que no surten esmentades en aquest text, no us ofengueu si us plau.

Qui millor que tu, **Eli**, per sortir dues vegades als agraïments i tancar-los? Gràcies per existir.

Índex

Resum	15
Abstract	19
Acrònims	23
Recull d'Esquemes, Figures i Taules	25
Introducció general	35
i. Magnetisme molecular	35
ii. Síntesi assistida per microones	43
iii. Nanoestructuració	46
iv. Objectius generals	49
v. Bibliografia	50
BLOC I Sistemes moleculars	
1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones	57
1.1. Introducció	59
1.2. Objectius	61
1.3. Part experimental	62
1.4. Resultats i discussió	65
1.4.1. Síntesi i reactivitat	65
1.4.2. Descripció de les estructures cristal·lines	70
1.4.2.1. Compostos homonuclears de níquel	70
1.4.2.2. Compostos heteronuclears de níquel i el compost polimèric de cobalt	76
1.4.3. Propietats magnètiques	81
1.5. Conclusions	87
1.6. Bibliografia	88

2. Compostos heterometal·lics Ni₄Ln obtinguts per síntesi assistida per microones	91
2.1. Introducció	93
2.2. Objectius	95
2.3. Part experimental	96
2.4. Resultats i discussió	98
2.4.1. Síntesi i reactivitat	98
2.4.2. Descripció de les estructures cristal·lines	101
2.4.3. Propietats magnètiques	106
2.5. Conclusions	114
2.6. Bibliografia	115
3. Compostos heterometal·lics Co₄Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones	119
3.1. Introducció	121
3.2. Objectius	125
3.3. Part experimental	126
3.4. Resultats i discussió	129
3.4.1. Síntesi i reactivitat	129
3.4.2. Descripció de les estructures cristal·lines	134
3.4.2.1. Família de compostos Co ₄ Ln	134
3.4.2.2. Família de compostos Co ₂ Ln ₂	138
3.4.3. Propietats magnètiques	142
3.4.3.1. Família de compostos Co ₄ Ln	142
3.4.3.1.1. Càlculs teòrics	153
3.4.3.2. Família de compostos Co ₂ Ln ₂	157
3.5. Conclusions	159
3.6. Bibliografia	160

BLOC II Nanoestructuració	
4. Deposició de molècules magnètiques en superfícies	165
4.1. Introducció	167
4.2. Objectius	170
4.3. Materials i mètodes	171
4.4. Resultats i discussió	172
4.4.1. Nanoestructuració en HOPG	172
4.4.1.1. Compost 5 : Ni ₃ Tb	172
4.4.1.2. Compost 12 : Ni ₄ Tb	177
4.4.1.3. Compost 22 : Dy ₁₂	183
4.4.1.4. Compost 23 : SymL-Yb ₂	185
4.4.1.5. Compost 24 : Azo-Yb ₃	188
4.4.2. Nanoestructuració en substrats conductors	190
4.5. Conclusions	190
4.6. Bibliografia	191
5. Sistemes híbrids nanopartícula-molècula imant	193
5.1. Introducció	195
5.2. Objectius	198
5.3. Experimental	199
5.4. Resultats i discussió	201
5.4.1. Nanopartícules amb dopamina i sistema híbrid 26 : NP-Ni ₄ Tb. Síntesi, morfologia i caracterització	202
5.4.2. Nanopartícules amb dopamina i sistema híbrid 26 : NP-Ni ₄ Tb. Magnetisme i dicroisme circular magnètic de raig X (XMCD)	204
5.4.3. Nanopartícules amb oleat i sistemes híbrids 27 : NP-Dy ₂ , 28 : NP-Dy ₁₂ , 29 : NP-Co ₄ Dy, 30 : NP-Co ₄ Gd. Síntesi, morfologia i caracterització	213
5.4.4. Nanopartícules amb oleat i sistemes híbrids 27 : NP-Dy ₂ , 28 : NP-Dy ₁₂ , 29 : NP-Co ₄ Dy, 30 : NP-Co ₄ Gd. Magnetisme i dicroisme circular magnètic de raig X (XMCD)	225
5.4.5. Deposició del sistema híbrid 28 : NP-Dy ₁₂ en Au	242
5.5. Conclusions	244

5.6. Bibliografia	245
Conclusions generals	249
Mètodes de caracterització i instrumentació	251
Annex	255
Llistat de publicacions	263

Resum

L'obtenció de dispositius per aplicacions tecnològiques a la nanoescala implica l'ús de molècules que permeten la miniaturització d'aquests, aconseguint així més eficiència en menys espai. Les molècules que s'utilitzen tenen propietats magnètiques interessants, com per exemple les molècules imant que com bé diu el seu nom es comporten com un imant a certa temperatura. En general, aquesta temperatura sovint és molt baixa i això suposa un inconvenient. Per tal d'augmentar dita temperatura, els investigadors en la matèria volem obtenir compostos de coordinació amb espín i anisotropia elevades ja que son bons candidats per actuar com a molècules imant. Les molècules imant han de tenir un estat fonamental d'espín elevat i un eix d'anisotropia fàcil, quelcom que es pot aconseguir amb compostos de coordinació d'elevada nuclearitat. Una de les aproximacions consisteix en aprofitar l'espín dels metalls 3d i l'anisotropia dels lantànids, obtenint així compostos heterometàl·lics 3d-4f. Un inconvenient és que aquests compostos no sempre s'obtenen de manera previsible i reproducible, per tant cal trobar un mètode que aporti control en la síntesi. El mètode que es proposa és la síntesi assistida per microones en estat fos, ja que és més ràpida, neta i s'obtenen els productes de manera pura i reproducible. Per poder fabricar els dispositius cal que aquestes molècules estiguin dipositades en una superfície, és a dir, nanoestructurades i mantinguin la seva estructura i propietats. Així doncs, cal sintetitzar de manera controlada compostos que actuïn com a molècules imant a temperatures més elevades i tenir-les ordenades en substrats mantenint les seves propietats.

Aquesta tesi es divideix en dos blocs, per una banda l'obtenció de molècules imant mitjançant la síntesi assistida per microones en estat fos (Capítols 1, 2 i 3), i en segon lloc la nanoestructuració d'aquestes molècules en superfícies (Capítols 4 i 5).

En el primer capítol es valida el mètode de la síntesi assistida per microones en estat fos amb l'optimització de l'obtenció d'un compost heptanuclear de níquel **3**: Ni₇ obtingut prèviament de manera impura. A partir d'aquí, vist que s'aconsegueix una síntesi més ràpida, reproducible i neta ja que gairebé no s'utilitzen dissolvents orgànics, es proposa l'obtenció de nous compostos de coordinació heterolèptics homo- i heteronuclears amb el mateix mètode. La idea inicial era substituir un dels níquels per un lantànid, no es va aconseguir però sí es van sintetitzar nous compostos heteronuclears: **7**: Ni₆Tb₂ i **8**: Ni₅Dy₃. En segon lloc, el fet d'introduir nous lligands porta a l'obtenció de nous compostos homonuclears heterolèptics: **5**: Ni₃tBu i **6**: Ni₃iPr. Finalment, l'intent d'obtenir el compost heteronuclear **7**: Ni₆Tb₂ amb cobalt(II) ens porta a una estructura polimèrica homonuclear **9**: Co₄. L'estudi del comportament magnètic dels diferents compostos mostra que **3**: Ni₇ té relaxació lenta de la magnetització degut a la frustració d'espín que presenta i que **8**: Ni₅Dy₃ és l'únic que té comportament de molècula imant activada amb un camp magnètic dc. L'ajust de les propietats magnètiques dels compostos **5**: Ni₃tBu i **6**: Ni₃iPr revela acoblaments ferromagnètics però un valor

d'anisotropia positiu, justificant així l'absència de relaxació lenta de la magnetització necessària per les molècules imant.

Donats els bons resultats obtinguts amb el mètode de síntesi assistida per microones, en el segon capítol es sintetitzen nous compostos heteronuclears amb nucli Ni_4Ln . El lantànid correspon a La(III), Gd(III), Tb(III) o Dy(III), triats per les diferents característiques magnètiques que tenen. El La(III) és diamagnètic, el Gd(III) no té anisotropia però aporta un espín elevat de $S = 7/2$, i el Tb(III) i el Dy(III) tenen electrons desaparellats i són anisotròpics. S'obtenen els quatre compostos **10**: Ni_4La , **11**: Ni_4Gd , **12**: Ni_4Tb i **13**: Ni_4Dy , i s'estudien les seves propietats magnètiques. La caracterització magnètica dels quatre compostos revela que **12**: Ni_4Tb és un nou exemple de molècula imant en presència de camp. L'ajust de les propietats magnètiques del compost **10**: Ni_4La dona constants d'acoblament ferromagnètiques però valors d'anisotropia positius, tot indicant que la unitat de quatre níquel per si sola no té l'anisotropia perquè el complex sigui molècula imant.

En el tercer capítol es substitueix a la síntesi l'ió Ni(II) per un metall 3d anisotròpic amb acoblament espín-òrbita, el Co(II). Mitjançant la síntesi assistida per microones en estat fos, que s'anomena mètode A, s'obtenen els nous compostos de la sèrie Co_4Ln . La mateixa síntesi duta a terme amb agitació a temperatura ambient anomenada mètode C, dona compostos de fórmula Co_2Ln_2 que només s'obtenen en els casos de **20**: Co_2Dy_2 i **21**: Co_2Tb_2 . Altrament, la síntesi assistida per microones amb dissolvent o mètode B, dona una barreja dels productes obtinguts amb el mètode A i el mètode C. L'excepció és l'iterbi(III), que al realitzar la síntesi amb el mètode A dona el producte del mètode C, **18**: Co_2Yb_2 . Es realitza la caracterització magnètica dels quatre compostos **14**: Co_4La , **15**: Co_4Gd , **16**: Co_4Tb i **17**: Co_4Dy , revelant el comportament de molècula imant de tots ells. El que presenta millors propietats és **15**: Co_4Gd , tot i tenir un lantànid isotròpic té un elevat estat fonamental d'espín que li concedeix dites propietats. A partir de càlculs teòrics realitzats pel Dr. Rajaraman (IIT Bombay), es confirma la presència de túnel quàntic de la magnetització en el compost **17**: Co_4Dy que provoca processos de relaxació ràpids en absència de camp.

En el segon bloc de la tesi, al Capítol 4, es realitza la deposició de molècules magnètiques en superfície i s'estudia per microscòpia de forces atòmiques (AFM). Es dipositen les molècules **5**: Ni_3tBu i **12**: Ni_4Tb obtingudes en els Capítols 1 i 2, i altres compostos obtinguts prèviament al grup **22**: Dy_{12} , **23**: Yb_2 i **24**: Yb_3 en grafit pirolític altament orientat (HOPG), seguint la metodologia general desenvolupada prèviament al GMMF. Per altra banda, es comenta l'intent de deposició en un substrat conductor de Ta/Co (10 mm) proporcionat pel Dr. Tyagi (UDC Washington). Els compostos que tenen *tert*-butils provinents d'un lligand derivat de l'àcid salicílic, **5**: Ni_3tBu , **12**: Ni_4Tb i **22**: Dy_{12} , es dipositen al substrat hidrofòbic mitjançant interaccions de VDW. En canvi, **23**: Yb_2 i **24**: Yb_3 , que tenen anells aromàtics interaccionen amb el substrat per interaccions d'apilament π - π .

A l'últim capítol de la tesi es dipositen les molècules imant **12**: Ni₄Tb, **17**: Co₄Dy i **15**: Co₄Gd dels Capítols 2 i 3, i dos compostos obtinguts prèviament al grup, **22**: Dy₁₂ i **25**: Dy₂ en la superfície de nanopartícules d'òxid de ferro. D'aquesta manera s'obtenen els sistemes híbrids nanopartícula-molècula **26**: NP-Ni₄Tb, **27**: NP-Dy₂, **28**: NP-Dy₁₂, **29**: NP-Co₄Dy i **30**: NP-Co₄Gd. Per obtenir el sistema **26**: NP-Ni₄Tb s'utilitzen nanopartícules funcionalitzades amb dopamina i per als altres sistemes nanopartícules funcionalitzades amb àcid oleic, quelcom que determina la interacció entre molècula i substrat. Els sistemes es caracteritzen per microscòpia electrònica de transmissió (TEM), energia dispersiva de raig X (EDX), anàlisi termogravimètric (TGA), magnetisme, espectroscòpia de fotoelectrons emesos per raigs X (XPS), en els casos que ha estat possible per espectroscòpia d'absorció de raigs X (XAS) i dicroisme circular magnètic de raigs X (XMCD). En tots els casos s'obtenen nanopartícules d'entre 6 i 20 nm, monodisperses i cristal·lines. Els espectres d'EDX i XPS ens permeten confirmar la presència de les molècules imant a la superfície de la nanopartícula. La magnetització de saturació i la histèresi que s'obté pel sistema híbrid és diferent que per les nanopartícules soles, indicant que s'ha format el sistema híbrid. Aquest fet es confirma per XAS i XMCD amb els sistemes **26**: NP-Ni₄Tb, **28**: NP-Dy₁₂ i **29**: NP-Co₄Dy. En el sistema **26**: NP-Ni₄Tb i **29**: NP-Co₄Dy existeix acoblament magnètic dèbil entre el complex i la nanopartícula d'òxid de ferro, en canvi en el sistema **28**: NP-Dy₁₂ no s'observa acoblament entre complex i NP però si existeix una sinergia entre les dues entitats que fa canviar les propietats magnètiques del sistema. Les tècniques de XAS i XMCD també ens permeten assegurar que les molècules imant estan intactes a la superfície de la nanopartícula. Amb el sistema **27**: NP-Dy₂ s'han realitzat càlculs teòrics en col·laboració amb el Dr. Echeverria (UB) i un membre del grup que feia el TFM, per saber si la interacció entre cadenes d'oleic i els anells aromàtics del compost és favorable, confirmant interaccions de VDW entre el compost i les cadenes. Així mateix, els sistemes **28**: NP-Dy₁₂, **29**: NP-Co₄Dy i **30**: NP-Co₄Gd que s'obtenen també amb les nanopartícules amb oleat, es donen interaccions de VDW entre els tert-butils i les cadenes. En canvi les nanopartícules amb dopamina del sistema **26**: NP-Ni₄Tb interaccionen amb la molècula per un enllaç d'hidrogen entre el nitrogen de la dopamina i una molècula d'aigua que està coordinada al complex. Els resultats indiquen que és possible dipositar de manera controlada molècules amb estructures complexes. La capa autoensablada (SAM) d'oleat que s'ha fet servir als sistemes híbrids NP-SMM és clau perquè tant la molècula com la superfície mantinguin la seva entitat magnètica. Capes o submonocapes de molècules amb un elevat espín i elevada anisotropia com el **22**: Dy₁₂ poden afectar les propietats del material que conforma la superfície, com mostro al Capítol 5 amb **28**: NP-Dy₁₂. Si les molècules dipositades contenen metalls de transició, inclús amb una capa d'oleat entre la superfície del material magnètic i la molècula, es pot detectar per XMCD una interacció magnètica amb el substrat, com mostro al Capítol 5 amb el sistema **29**: NP-Co₄Dy.

En resum, en aquesta tesi s'obtenen molècules imant mitjançant la síntesi assistida per microones en estat fos, d'una manera ràpida, neta, controlada i reproduïble, podent canviar els metalls i lligands dels compostos de coordinació. Posteriorment aquestes molècules es dipositen en la superfície de nanopartícules d'òxid de ferro, amb l'objectiu d'entendre la interacció que es dona entre les dues entitats i saber si les molècules es dipositen mantenint la seva estructura. Això permet predir el que passaria al dipositar aquestes molècules en elèctrodes magnètics per a la fabricació de dispositius d'espíntrònica molecular.

Abstract

The use of molecules for technological applications at the nanoscale is crucial, it leads to the miniaturization of the devices achieving more efficiency in less area. These molecules have interesting magnetic properties such as single molecule magnets (SMMs), that act as a magnet below certain temperature. Usually this temperature is very low and this is an inconvenience. In order to increase this temperature, researchers in the field want to obtain coordination compounds with high spin and anisotropy since they are good candidates to act as SMMs. SMMs have a high spin ground state and an easy axis of anisotropy, something that can be achieved with high nuclearity coordination compounds. One of the approaches is to take advantage of the spin of the 3d metals and the anisotropy of the lanthanides, thus obtaining 3d-4f heterometallic compounds. One drawback is that these compounds are not always obtained in a predictable and reproducible way, therefore a method to provide control in the synthesis must be found. The proposed method is the use of solvent-free microwave assisted synthesis, as it is faster, cleaner and the products are obtained purely and in a reproducible manner. To be able to make the devices, these molecules must be deposited on a surface, that is, nanostructured and maintaining their structure and properties. Therefore, it is necessary to synthesize compounds in a controlled fashion, that act as SMMs at higher temperatures and have them arranged in substrates while maintaining their properties.

This thesis is divided into two blocks, on the one hand, the obtaining of SMMs by microwave assisted synthesis (Chapters 1, 2 and 3), and secondly, the nanostructuring of these molecules on surfaces (Chapters 4 and 5).

In the first chapter, the microwave assisted synthesis method is validated with the obtention of an heptanuclear nickel complex **3**: Ni₇ previously obtained with impurities. From here, given that faster, reproducible and cleaner synthesis, since organic solvents are practically not used, new homogeneous and heteronuclear heteroleptic coordination compounds are proposed using the same method. The initial idea was to replace one of the nickels for a lanthanide, it was not achieved but new heteronuclear compounds were synthesized: **7**: Ni₆Tb₂ and **8**: Ni₅Dy₃. Secondly, the fact of introducing new ligands leads to the obtention of new heteroleptic homonuclear compounds: **5**: Ni₃tBu and **6**: Ni₃iPr. Finally, the attempt to obtain the heteronuclear compound **7**: Ni₆Tb₂ with cobalt (II) leads to a homonuclear polymeric structure **9**: Co₄. The study of the magnetic behavior of the different compounds shows that **3**: Ni₇ has a slow relaxation of the magnetization due to the spin frustration and **8**: Ni₅Dy₃ is the only example of field induced SMM. The fitting of the magnetic properties of **5**: Ni₃tBu and **6**: Ni₃iPr reveals ferromagnetic couplings but positive values of anisotropy, explaining the absence of slow relaxation of the magnetization required by SMMs.

Given the good results obtained with the microwave assisted synthesis method, new heteronuclear compounds with Ni₄Ln core are synthesized in the second chapter. The lanthanide corresponds to La(III), Gd(III), Tb(III) or Dy(III), chosen by the different magnetic nature. La(III) is diamagnetic, Gd(III) has no anisotropy but provides a high spin of $S = 7/2$, Tb(III) and Dy(III) have unpaired electrons and are anisotropic. The compounds **10**: Ni₄La, **11**: Ni₄Gd, **12**: Ni₄Tb and **13**: Ni₄Dy are obtained and their magnetic properties are studied. The magnetic characterization of the four compounds reveals that **12**: Ni₄Tb is a new example of field induced SMM. The fitting of the magnetic properties of compound **10**: Ni₄La gives ferromagnetic coupling constants but positive anisotropy values, indicating that the unit of four nickels by itself does not have anisotropy so that the complex behaves as SMM.

In the third chapter Ni(II) ion is replaced by Co(II), an anisotropic 3d metal with spin-orbit coupling. By using the solvent-free microwave assisted synthesis, which is called method A, new compounds of the Co₄Ln series are obtained. The same synthesis carried out with agitation at room temperature, called method C, gives compounds with the formula Co₂Ln₂, but only in the cases of **20**: Co₂Dy₂ and **21**: Co₂Tb₂. Otherwise, microwave assisted synthesis with solvent, or method B, gives a mixture of the products obtained with method A and method C. Yterbium(III) is an exception, when performing the synthesis with method A it gives the product of method C **18**: Co₂Yb₂. The magnetic characterization of the four compounds **14**: Co₄La, **15**: Co₄Gd, **16**: Co₄Tb and **17**: Co₄Dy is performed, revealing SMM behaviour for all of them. The one with the best properties is **15**: Co₄Gd, although having an isotropic lanthanide it has a high spin ground state that grants these properties. Based on theoretical calculations made by Dr. Rajaraman (IIT Bombay) it confirms the presence of quantum tunneling of the magnetization in compound **17**: Co₄Dy that causes rapid relaxation processes in the absence of a field.

In the second part of the thesis, in Chapter 4, the deposition of SMMs in surfaces is studied by atomic force microscopy (AFM). Complexes **5**: Ni₃tBu and **12**: Ni₄Tb obtained in Chapters 1 and 2, and other compounds obtained before in the group **22**: Dy₁₂, **23**: Yb₂ and **24**: Yb₃, are deposited on Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) following the general method developed at the GMMF. On the other hand, the attempt of deposition in a Ta/Co (10 nm) conducting substrate provided by Dr. Tyagi (UDC Washington) was commented. Compounds that have *tert*-butyls from the salicylic acid derivative ligand, **5**: Ni₃tBu, **12**: Ni₄Tb and **22**: Dy₁₂, are deposited on the hydrophobic substrate through VDW interactions. In contrast, **23**: Yb₂ and **24**: Yb₃, which have aromatic rings interact with the substrate by π - π stacking interactions.

In the last chapter of the thesis, the SMMs **12**: Ni₄Tb, **17**: Co₄Dy and **15**: Co₄Gd of Chapters 2 and 3, and two compounds previously obtained in the group, **22**: Dy₁₂ and **25**: Dy₂ are deposited on the surface of iron oxide nanoparticles. In this way, the hybrid systems nanoparticle-molecule are obtained **26**: NP-Ni₄Tb, **27**: NP-Dy₂, **28**: NP-Dy₁₂, **29**: NP-Co₄Dy and **30**: NP-Co₄Gd. To obtain the **26**: NP-Ni₄Tb system dopamine functionalized nanoparticles are used, for the rest of the systems oleic acid

functionalized nanoparticles are used, which determines the interaction between the molecule and the substrate. The systems are characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray Dispersive Energy (EDX), Thermogravimetric Analysis (TGA), magnetism, X-ray emitted Photoelectron Spectroscopy (XPS), and in the cases that have been possible with X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) and X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD). In all cases nanoparticles between 6 and 20 nm are obtained, they are monodispersed and crystalline. EDX and XPS spectra allow us to confirm the presence of the SMM on the nanoparticle surface. The saturation magnetization and hysteresis obtained for the hybrid system is different than for single nanoparticles, indicating the formation of the hybrid system. This fact is confirmed by XAS and XMCD with **26**: NP-Ni₄Tb, **28**: NP-Dy₁₂ and **29**: NP-Co₄Dy systems. For **26**: NP-Ni₄Tb and **29**: NP-Co₄Dy systems there is a weak magnetic coupling between the complex and the iron oxide nanoparticle, however, in **28**: NP-Dy₁₂ system there is no coupling between the complex and the nanoparticle but it exists a synergy between the two entities that changes the magnetic properties of the system. XAS and XMCD techniques also allow us to ensure that SMMs are intact on the nanoparticle surface. With **27**: NP-Dy₂, theoretical calculations have been done in collaboration with Dr. Echeverria (UB) and a TFM member in the group. Calculations were done in order to know if the interaction between oleic chains and the aromatic rings of the complex are energetically favourable, confirming VDW interactions between the molecule and the chains. Likewise, **28**: NP-Dy₁₂, **29**: NP-Co₄Dy and **30**: NP-Co₄Gd systems, obtained also with oleate nanoparticles, have VDW interactions with the chains through the *tert*-butyls. In contrast, **26**: NP-Ni₄Tb dopamine system interact with the molecule by a hydrogen bond between the nitrogen from dopamine and a coordinated water molecule of the complex. These results indicate the possibility to deposit big molecules on surfaces in a controlled way. The Self Assembled Monolayer (SAM) used in the hybrid systems is a key point for both the molecule and the surface to maintain its magnetic entity. Layers or submonolayers of molecules with a high spin and high anisotropy such as **22**: Dy₁₂ can affect the properties of the material that conforms the surface, as shown in Chapter 5 with **28**: NP-Dy₁₂. If the deposited molecules contain transition metals, even with a layer between the surface of the magnetic material and the molecule, a magnetic interaction with the substrate can be detected by XMCD, as shown in Chapter 5 with **29**: NP-Co₄Dy.

In summary, in this thesis SMMS are obtained by solvent-free microwave assisted synthesis in a fast, clean, controlled and reproducible manner, allowing us to change the metals and ligands of the coordination compounds. Subsequently, these molecules are deposited on the iron oxide nanoparticles surface, to understand the interaction between the two entities and to know if the molecules are maintaining their structure while deposited. This allows us to predict what would happen when depositing these molecules in magnetic electrodes for the fabrication of molecular spintronics devices.

Acrònims

AFM	Microscòpia de forces atòmiques, <i>Atomic Force Microscopy</i>
BVS	Suma de valència, <i>Bond Valence Sum</i>
cAFM	Microscòpia de forces atòmiques conductiva, <i>Conductive Atomic Force Microscopy</i>
chp	6-cloro-2-hidroxipiridina desprotonada
CN	Condicions de nanoestructuració
DLS	Dispersió dinàmica de la llum, <i>Dynamic Light Scattering</i>
EDX	Energia dispersiva de raig X, <i>X-Ray Dispersive Energy</i>
GIXRD	Difracció de raig X d'angle incident, <i>Grazing Incidence X-Ray Diffraction</i>
Hc	Camp coercitiu, <i>Coercive field</i>
HE	Camp de biaix d'intercanvi, <i>Exchange bias field</i>
HOPG	Grafit pirolític altament orientat, <i>Highly Oriented Pyrolytic Graphite</i>
IPrSALOH	Àcid 3,5-di-isopropilsalicílic monodesprotonat
IR	Infraroig
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i>
Ms	Magnetització de saturació
NP	Nanopartícula
QTM	Túnel quàntic de la magnetització, <i>Quantum Tunneling Magnetization</i>
RSD	Coefficient de variació, <i>Relative Standard Deviation</i>
SAM	Capa autoensablada, <i>Self Assembled Monolayer</i>
SAPF	<i>Scan Assyst Peak Force</i>
SMM	Molècula imant, <i>Single Molecule Magnet</i>
STM	Microscòpia d'efecte túnel, <i>Scanning Tunneling Microscopy</i>
TEM	Microscòpia electrònica de transmissió, <i>Transmission Electron Microscopy</i>
T _B	Temperatura de bloqueig

tBuSALOH	Àcid 3,5-di-tert-butilsalicílic monodesprotonat
TJMD	<i>Tunnel Junction Based Molecular Device</i>
TGA	Anàlisi termogravimètric, <i>Thermogravimetric Analysis</i>
U_{eff}	Barrera energètica d'inversió de la magnetització
VDW	Van der Waals
XAS	Espectroscòpia d'absorció de raig X, <i>X-Ray Absorption Spectroscopy</i>
XMCD	Dicroisme circular magnètic de raig X, <i>X-Ray Magnetic Circular Dichroism</i>
XPS	Espectroscòpia de fotoelectrons emesos per raig X, <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>

Recull d'Esquemes, Figures i Taules

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones

Esquema 1.1. Distribució d'orbitals per un ió d^8 .

Esquema 1.2. Desdoblament dels orbitals de l'ió Ni(II) en un entorn octaèdric.

Esquema 1.3. Procediment general de la reacció de microones.

Esquema 1.4. Reaccions dutes a terme al microones fent servir la síntesi en estat fos amb $M(OH)_2$.

Esquema 1.5. Modes de coordinació dels lligands utilitzats.

Esquema 1.6. Triangle de níquel amb frustració d'espín.

Figura 1.1. Estructura del compost $[Ni_7(C_5H_3ClNO)_{12}(OH)_2(CH_3OH)_6]$ amb el seu nucli metàl·lic. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en lila clar, els clors en verd i els níquel en groc.¹⁰

Figura 1.2. Espectre d'XPS de les mostres A i B de **2**: $Co(OH)_2$ amb els pics principals dels elements marcats amb un requadre.

Figura 1.3. Estructura cristal·lina del compost **3**: Ni_7 i el seu nucli metàl·lic amb els metalls numerats. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els clors en verd fosc i els níquel en verd clar.

Figura 1.4. Estructura cristal·lina del compost **4**: Ni_1 i els ponts d'hidrogen que forma amb estructures de monòmer veïnes. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els clors en verd fosc i els níquel en verd clar.

Figura 1.5. Estructures cristal·lines dels compostos **5**: Ni_3tBu i **6**: Ni_3iPr amb els seus corresponents nuclis metàl·lics. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els clors en verd fosc i els níquel en verd clar.

Figura 1.6. Estructura cristal·lina del compost **7**: Ni_6Tb_2 , el seu nucli M-O amb els àtoms numerats i el poliedre de coordinació del lantànid (l'experimental de color verd i el poliedre ideal de color gris). Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els clors en verd fosc, els níquel en verd clar i els terbis en lila-rosa.

Figura 1.7. Nucli metàl·lic del compost **8**: Ni_5Dy_3 amb els metalls numerats. Els oxígens es mostren en vermell, els níquel en verd clar i els disprosis en granat.

Figura 1.8. Estructura polimèrica del compost **9**: Co_4 amb els cobalts de la unitat asimètrica numerats. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els clors en verd fosc i els cobalts en blau fosc.

Figura 1.9. Corba de χT en funció de T pel compost **3**: Ni_7 amb dos camps aplicats per sota de 25 K.

Figura 1.10. Corba de M en funció de H pel compost **3**: Ni_7 a 2 K. En el requadre es mostra el cicle d'histèresi a 2 K.

Figura 1.11. Corbes de χ'' en funció de T a diferents freqüències i el corresponent ajust d'Arrhenius pel compost **3**:Ni₇.

Figura 1.12. Corbes de χT en funció de T pels compostos **5**: Ni₃tBu i **6**: Ni₃iPr. Les línies sòlides corresponen a l'ajust magnètic realitzat amb el programa PHI. L'esquema mostra les constants d'intercanvi magnètic del compost utilitzades per l'ajust.

Figura 1.13. Corbes de M en funció de H pels compostos **5**: Ni₃tBu i **6**: Ni₃iPr a 2 K. Les línies sòlides corresponen a l'ajust magnètic realitzat amb el programa PHI.

Figura 1.14. Corbes de χ'' en funció de T pel compost **8**: Ni₅Dy₃ a dues freqüències.

Taula 1.1. Punts de fusió dels lligands utilitzats.

Taula 1.2. Àrees dels elements presents a l'XPS.

Taula 1.3. Valors de X, Y i Z per la fórmula (Co(OH)₂)_x(NaCl)_y(Co₂(OH)₃Cl)_z.

Taula 1.4. Dades cristal·logràfiques dels compostos **3-6**.

Taula 1.5. Suma de valència (BVS) dels metalls dels compostos **3-6**.

Taula 1.6. Distàncies d'enllaç pels compostos **5** i **6**.

Taula 1.7. Dades cristal·logràfiques dels compostos **7-9**.

Taula 1.8. Suma de valència (BVS) dels metalls dels compostos **7** i **9**.

Taula 1.9. Distàncies d'enllaç pel compost **7**: Ni₆Tb₂.

2. Compostos heterometàl·lics Ni₄Ln obtinguts per síntesi assistida per microones

Esquema 2.1. Reacció general duta a terme.

Esquema 2.2. Modes de coordinació dels lligands utilitzats.

Esquema 2.3. Model de **10**: Ni₄La utilitzat en l'ajust, amb les constants d'intercanvi corresponents.

Figura 2.1. Espectres d'XPS dels compostos **10-13** amb els pics característics assenyalats

Figura 2.2. Estructures cristal·lines dels compostos **10**: Ni₄La, **12**: Ni₄Tb i **13**: Ni₄Dy amb els tres dissolvents coordinats ressaltats en color, i el nucli metàl·lic Ni₄Ln numerat. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els clors en verd fosc, els níquel en verd clar i els lantànids en tons rosats-granats.

Figura 2.3. Poliedres de coordinació de l'ió lantànid pels compostos **10**: Ni₄La, **12**: Ni₄Tb i **13**: Ni₄Dy, en gris es mostra el poliedre ideal d'un antiprisma apicat quadrat.

Figura 2.4. Estructura cristal·lina dels compostos Ni₄Ln amb els lligands chp de color groc i els lligands tBuSALOH de color verd. Els àtoms del nucli i dels dissolvents coordinats es mostren en el color original, els oxígens en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els níquel en verd clar i el lantànid en lila-granat.

Figura 2.5. Corbes de χT vs. T pels compostos **10-13**. La línia sòlida correspon a l'ajust magnètic.

Figura 2.6. Corbes de M en funció de H pels compostos **10-13** a 2 K. La línia sòlida correspon a l'ajust magnètic.

Figura 2.7. Corbes resultants de la resta de la susceptibilitat de M₄Ln-M₄La pels compostos **11**: Ni₄Gd, **12**: Ni₄Tb i **13**: Ni₄Dy.

Figura 2.8. Susceptibilitat magnètica AC per al compost **12**: Ni₄Tb a 100 Hz i camps externs aplicats d'entre 1000 i 2500 G.

Figura 2.9. Magnetització en funció del camp magnètic a 0.03 K i diferents velocitats d'escaneig pel compost **12**: Ni₄Tb.

Figura 2.10. Magnetització en funció del camp magnètic a una velocitat d'escaneig de 0.14 T/s i diferents temperatures pel compost **12**: Ni₄Tb.

Taula 2.1. Exemples de molècules imant formades per Ni-Ln amb $U_{\text{eff}} > 15$ K.

Taula 2.2. Punts de fusió dels lligands utilitzats.

Taula 2.3. Dades cristal·logràfiques dels compostos **10-13**.

Taula 2.4. BVS dels metalls dels compostos **10**, **12** i **13**.

Taula 2.5. Angles Ni-O-Ni i Ni-O-Ln pels compostos **10**, **12** i **13** (°).

Taula 2.6. Valors del producte de χT a 300 K ($\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$).

Taula 2.7. Valors de la resta de χT de Ni₄Ln-Ni₄La.

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

Esquema 3.1. Distribució d'orbitals més comú pels ions Co(II) i Co(III) .

Esquema 3.2. Desdoblament dels orbitals de l'ió Co(II) en un entorn octaèdric.

Esquema 3.3. Reaccions dutes a terme amb els diferents mètodes de síntesi.

Esquema 3.4. Procediment general de la reacció de microones pel mètode A i la posterior recristal·lització.

Esquema 3.5. Modes de coordinació dels lligands.

Figura 3.1. Espectres d'XPS per la pasta de **15** i el compost cristal·lí

Figura 3.2. Espectres d'IR per la pasta de **15**, el compost cristal·lí i l'àcid tBuSALOH lliure. A la dreta es mostra la zona ampliada entre 2000 i 1000 cm^{-1} .

Figura 3.3. Espectres d'XPS pels compostos **14-17** amb zones ampliades per una millor visualització dels pics.

Figura 3.4. Estructures cristal·lines dels compostos **14-17** amb els tres dissolvents coordinats ressaltats en color i el nucli $\text{M-O Co}_4\text{Ln}$ numerat. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els clors en verd fosc, els cobalts en blau fosc i els lantànids en tons granats.

Figura 3.5. Estructura cristal·lina dels compostos Co_4Ln amb els lligands tBuSALOH de color verd i els lligands chp de color groc.

Figura 3.6. Poliedres de coordinació de l'ió lantànid pels compostos **14**: Co_4La , **15**: Co_4Gd i **15a**: Co_4Gd , **16**: Co_4Tb i **17**: Co_4Dy , en gris es mostra el poliedre ideal d'un antiprisma apicat quadrat.

Figura 3.7. Nucli $\text{M-O Co}_2\text{Ln}_2$ dels compostos **18-21**. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els cobalts en blau fosc i el lantànid en rosa fosc.

Figura 3.8. Estructura cristal·lina del compost **20**: Co_2Dy_2 . Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els cobalts en blau fosc i el disprosi en rosa fosc. Els lligands tBuSALOH es mostren de color verd i els lligands chp de color groc.

Figura 3.9. Estructura cristal·lina del compost **21**: Co_2Tb_2 . Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els cobalts en blau fosc i el terbi en lila-rosa. Els lligands tBuSALOH es mostren de color verd i els lligands chp de color groc.

Figura 3.10. Corbes de χT en funció de T pels compostos **14-17**. Les línies sòlides corresponen a l'ajust magnètic.

Figura 3.11. Resta de les corbes de χT de $\text{Co}_4\text{Ln-Co}_4\text{La}$.

Figura 3.12. Corbes de M en funció de H pels compostos **14-17** a 2 K .

Figura 3.13. Corbes de susceptibilitat fora de fase front temperatura a diferents freqüències i sense camp aplicat, pel compost **14**: Co_4La i pel reactiu de partida Co(OH)_2 .

Figura 3.14. Corbes de susceptibilitat fora de fase front temperatura a diferents freqüències i sense camp aplicat, pel compost **15**: Co_4Gd i el corresponent ajust d'Arrhenius.

Figura 3.15. Gràfiques de Cole-Cole pel compost **15**: Co₄Gd a diferents temperatures.

Figura 3.16. Gràfica de la susceptibilitat fora de fase front la temperatura a diferents freqüències i a un camp aplicat de 2000 Oe **16**: Co₄Tb.

Figura 3.17. Corbes de susceptibilitat fora de fase front temperatura a diferents freqüències i amb un camp aplicat de 2000 Oe pel compost **17**: Co₄Dy i el corresponent ajust d'Arrhenius.

Figura 3.18. Gràfiques de Cole-Cole pel compost **17**: Co₄Dy a diferents temperatures.

Figura 3.19. Model utilitzat pel càlcul de **14**: Co₄La amb les constants d'intercanvi que s'han considerat. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els nitrògens en blau, els cobalts en blau-gris i el lantà en verd.

Figura 3. 20. Tensor Dzz pels quatre cobalts. Els oxígens es mostren en vermell, els nitrògens en blau, els clors en verd, els cobalts en rosa i el disprosi en magenta. Els hidrògens no es mostren per facilitar la visió.

Figura 3.21. Model de l'estructura de **17**: Co₄Dy amb l'eix g_{zz} del Dy. Els oxígens es mostren en vermell, els nitrògens en blau, els clors en verd, els cobalts en blau clar i el disprosi en rosa. Els hidrògens no es mostren per facilitar la visió. A la dreta es mostra el mecanisme de relaxació del disprosi. Les línies negres indiquen els doblets de Kramer en funció del moment magnètic, les línies vermelles representen el túnel quàntic de la magnetització i el túnel quàntic de la magnetització activat tèrmicament via estats excitats, i la línia puntejada indica possibles processos d'Orbach.

Figura 3.22. Corbes de χT en funció de T pels compostos **18**: Co₂Yb₂ i **20**: Co₂Dy₂.

Figura 3.23. Corbes de M en funció de H pels compostos **18**: Co₂Yb₂ i **20**: Co₂Dy₂ a 2 K.

Taula 3.1. Exemples de molècules imant formades per Co-Ln amb U_{eff} > 15 K.

Taula 3.2. Dades cristal·logràfiques dels compostos **14-17**.

Taula 3.3. Molècules de dissolvent coordinat.

Taula 3.4. BVS dels metalls dels compostos **14, 15, 15a, 16 i 17**.

Taula 3.5. Angles Ni-O-Ni i Ni-O-Ln pels compostos **14, 15, 15a, 16 i 17** (°).

Taula 3.6. Dades cristal·logràfiques dels compostos **18-21**.

Taula 3.7. Radi atòmic del Ln (pm) i distància mitjana (Å) Ln-X dels diferents compostos que contenen Tb, Dy i Yb.

Taula 3.8. Valor de χT a 300 K.

Taula 3.9. Valors de la resta de χT de Co₄Ln-Co₄La.

Taula 3.10. Valors de l'ajust d'Argand pel compost **15**: Co₄Gd.

Taula 3.11. Valors de l'ajust d'Argand pel compost **17**: Co₄Dy.

Taula 3.12. Constants d'intercanvi calculades (cm⁻¹) pel compost **14**: Co₄La, amb els lligands que uneixen els àtoms de Co(II), les distàncies d'enllaç (Å) i els angles (°).

Taula 3.13. Constants d'intercanvi calculades (cm⁻¹) pel compost **15**: Co₄Gd, amb els lligands que uneixen els àtoms de Co(II), les distàncies d'enllaç (Å) i els angles (°).

Taula 3.14. Paràmetres ròmbic i axial a camp nul pels centres de Co.

4. Deposició de molècules magnètiques en superfícies

Esquema 4.1. Parts del microscopi de forces atòmiques.²

Esquema 4.2. Model d'un dispositiu d'espíntrònica.

Esquema 4.3. Estructura del lligand Azo.

Figura 4.1. Exemple dels resultats que s'obtenen de les mesures AFM. La imatge amb els perfils d'alçades marcats amb línies, la gràfica amb el perfil i la taula amb les alçades corresponents.

Figura 4.2. Estructura del compost **5**: Ni₃tBu en "spacefilling" amb les mesures corresponents dels costats. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en lila, els clors en verd clar i els níquel en verd.

Figura 4.3. Imatge d'AFM d'1 µm de **5**: Ni₃tBu obtinguda amb les condicions CN1, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes. A la part inferior es mostra la imatge en 3D amb l'escala de color de l'alçada corresponent.

Figura 4.4. Imatge d'AFM de 500 nm de **5**: Ni₃tBu obtinguda amb les condicions CN1, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

Figura 4.5. Imatge d'AFM de 250 nm de **5**: Ni₃tBu obtinguda amb les condicions CN1, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

Figura 4.6. Imatge d'AFM de 5 µm de **5**: Ni₃tBu obtinguda amb les condicions CN2, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

Figura 4.7. Imatges d'AFM de **5**: Ni₃tBu obtingudes amb les condicions CN3 i CN4 respectivament.

Figura 4.8. Estructura del compost **12**: Ni₄Tb en "spacefilling" en dues posicions possibles de la molècula amb les mesures corresponents dels costats. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els clors en verd clar, els níquel en verd i el terbi en rosa.

Figura 4.9. Imatge d'AFM de 5 µm de **12**: Ni₄Tb obtinguda amb les condicions CN5, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

Figura 4.10. Imatge d'AFM d'1 µm de **12**: Ni₄Tb obtinguda amb les condicions CN5, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

Figura 4.11. Imatge d'AFM de 2.4 µm de **12**: Ni₄Tb obtinguda amb les condicions CN6, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

Figura 4.12. Imatge d'AFM de 500 nm de **12**: Ni₄Tb obtinguda amb les condicions CN6, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes. A la part inferior es mostra la imatge en 3D amb l'escala de color de l'alçada corresponent.

Figura 4.13. Imatge d'AFM de 3.9 µm de **12**: Ni₄Tb obtinguda amb les condicions CN7, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

Figura 4.14. Imatge d'AFM d'1 µm de **12**: Ni₄Tb obtinguda amb les condicions CN8.

Figura 4.15. Estructura del compost **12**: Ni₄Tb en "spacefilling" en dues posicions possibles de la molècula amb les mesures corresponents dels costats. Els oxígens es mostren en vermell, els

carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els clors en verd clar, els níquels en verd clar i el disprosi en blau cel.

Figura 4.16. Imatge d'AFM d'1 μm de **22**: Dy_{12} , els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

Figura 4.17. Imatge d'AFM de 500 nm de **22**: Dy_{12} , els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

Figura 4.18. Estructura del compost **23**: SymL-Yb_2 en "spacefilling" amb les mesures corresponents dels costats. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en lila i els iterbis en blau cel.

Figura 4.19. Imatge d'AFM de 2 μm de **23**: SymL-Yb_2 , els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

Figura 4.202. Imatge d'AFM de 400 nm de **23**: SymL-Yb_2 , els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes. A la part inferior es mostra la imatge en 3D amb l'escala de color de l'alçada corresponent.

Figura 4.21. Imatge d'AFM de 500 nm de **24**: Azo-Yb_3 , els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

Figura 4.22. Imatge d'AFM de 233 nm de **24**: Azo-Yb_3 , els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

Taula 4.1. Condicions de la nanoestructuració de **5**: Ni_3tBu en HOPG.

Taula 4.2. Condicions de la nanoestructuració de **12**: Ni_4Tb en HOPG.

5. Sistemes híbrids nanopartícula-molècula imant

Esquema 5.1. Espectre d'absorció d'un compost heterometàl·lic. Font modificada de.³⁹

Esquema 5.2. Bandes dels metalls 3d i 4f en XAS i XMCD. Font modificada.⁴⁰

Esquema 5.3. Estructura de la magnetita i espectre XMCD dels tres tipus d'ions Fe presents.

Esquema 5.4. Sistemes híbrids obtinguts amb els dos mètodes.

Esquema 5.5. Reacció d'obtenció del sistema híbrid **26**: NP-Ni₄Tb.

Esquema 5.6. Desplaçament del cicle d'histeresi a camps negatius.

Esquema 5.7. Alineació dels espins dels metalls del sistema **26**: NP-Ni₄Tb.

Esquema 5.8. Model de la interacció entre cadenes d'oleic i els possibles grups reactius A, B, C i D de les cadenes d'oleic i del compost **25**: Dy₂.

Esquema 5.9. Reacció d'obtenció del sistema híbrid **29**: NP-Co₄Dy.

Figura 5.1. Imatge TEM i histograma de les NP-dopamina.

Figura 5.2. Imatges TEM, espectre EDX i histograma del sistema híbrid **26**: NP-Ni₄Tb.

Figura 5.3. Magnetització per gram en funció del camp magnètic aplicat a 2 K per les NP-dopamina (vermell) i pel sistema híbrid **26**: NP-Ni₄Tb (blau).

Figura 5.4. Magnetització per gram en funció del camp magnètic aplicat a 2 K ampliada entre -4000 i 4000 Oe, per les NP-dopamina (vermell) i pel sistema híbrid **26**: NP-Ni₄Tb (blau).

Figura 5.5. Magnetització en funció del camp aplicat al refredar la mostra pel sistema híbrid **26**: NP-Ni₄Tb.

Figura 5.6. Susceptibilitat fora de fase en funció de la temperatura a 10 Hz i sense camp aplicat per les NP-dopamina (vermell) i pel sistema híbrid **26**: NP-Ni₄Tb (blau).

Figura 5.7. Espectres de XAS i XMCD de **12**: Ni₄Tb (negre) i **26**: NP-Ni₄Tb (blau). A l'esquerra les bandes del Tb(III) i la dreta les bandes del Ni(II). La corba vermella correspon a la simulació realitzada amb el programa CTM4XAS.

Figura 5.8. Magnetització específica dels tres metalls en funció del camp. La del Tb(III) en cercles negres, la del Ni(II) en cercles blancs i la del Fe(III) tetraèdric en triangles negres.

Figura 5.9. NPs precipitades amb un imant.

Figura 5.10. Imatges TEM de les NPs amb oleic i els corresponents histogrames. (a) NP-A, (b) NP-B, (c) NP-C, (d) NP-D, (e) NP-E.

Figura 5.11. Imatge TEM d'alta resolució de les NPs i transformada de Fourier de la difracció d'un agregat de NPs.

Figura 5.12. Estructura cristal·lina de **25**: Dy₂. El disprosi es mostra en lila, l'oxigen en vermell, el nitrogen en blau, el carboni en gris i els hidrògens de color blanc.

Figura 5.13. Imatges TEM i espectre EDX pel sistema híbrid **27**: NP-Dy₂.

Figura 5.14. Imatges TEM del sistema híbrid, histogrames i espectre EDX. A la part esquerra (a, b i c) es mostren els resultats obtinguts amb NP-C, a la part dreta (d, e i f) els obtinguts amb NP-B.

Figura 5.15. Espectres XPS de **22**: Dy₁₂ (color verd) i de **28**: NP-Dy₁₂ (color blau).

Figura 5.16. Imatges TEM del sistema híbrid, histogrames i espectre EDX. A la part esquerra (a, b i c) es mostren els resultats obtinguts amb NP-D, a la part dreta (d, e i f) els obtinguts amb NP-B.

Figura 5.17. Espectres XPS de les NPs (color vermell), de **17**: Co₄Dy (color verd) i de **29**: NP-Co₄Dy (color blau).

Figura 5.18. Imatges TEM del sistema híbrid, histogrames i espectre EDX. A la part esquerra (a, b i c) es mostren els resultats obtinguts amb NP-B, a la part dreta (d, e i f) els obtinguts amb NP-E.

Figura 5.19. Espectres XPS de **15**: Co₄Gd (color verd) i de **30**: NP-Co₄Gd (color blau).

Figura 5.20. Magnetització per gram en funció del camp magnètic aplicat a 2 K per les NP-A (vermell) i pel sistema híbrid **27**: NP-Dy₂ (blau). La imatge inserida mostra la gràfica de la susceptibilitat fora de fase en funció de la temperatura de **25**: Dy₂.

Figura 5.21. Estructura cristal·lina de **22**: Dy₁₂ amb els eixos d'anisotropia de color verd i la histèresi del compost mesurada per sota de 2 K.

Figura 5.22. Gràfiques de magnetització en funció del camp pel sistema híbrid **28**: NP-Dy₁₂. A la part superior es compara la magnetització de les NPs i del sistema híbrid. A les gràfiques del mig es mostra la magnetització de les NPs a diferents temperatures i a les de baix la magnetització del sistema híbrid a diferents temperatures.

Figura 5.23. Gràfiques de magnetització en funció del camp aplicat al refredar la mostra pel sistema híbrid **28**: NP-Dy₁₂.

Figura 5.24. Gràfiques de susceptibilitat fora de fase a camp zero i 10 Hz per les NPs i pel sistema híbrid **28**: NP-Dy₁₂.

Figura 5.25. Espectres XAS i XMCD del sistema híbrid **28**: NP-Dy₁₂ a 6.8 T i 0.0 T. A l'esquerra les bandes del Fe (a i c) i a la dreta les bandes del Dy (b i d).

Figura 5.26. Gràfiques de magnetització en funció del camp pel sistema híbrid **29**: NP-Co₄Dy. A la part superior es compara la magnetització de les NPs i del sistema híbrid. A les gràfiques del mig es mostra la magnetització de les NPs a diferents temperatures i a les de baix la magnetització del sistema híbrid a diferents temperatures.

Figura 5.27. Gràfiques de susceptibilitat fora de fase a camp zero i 10 Hz per les NPs i pel sistema híbrid **29**: NP-Co₄Dy.

Figura 5.28. Espectres XAS i XMCD del compost **17**: Co₄Dy a 6.5 T. A l'esquerra es mostren les bandes del Co i a la dreta les bandes del Dy.

Figura 5.29. Espectres XAS i XMCD del sistema **29**: NP-Co₄Dy a 6.5 T. A l'esquerra es mostren les bandes del Co i a la dreta les bandes del Dy. A la dreta es mostren els espectres de XAS superposats pel compost (color blau) i pel sistema híbrid (color vermell).

Figura 5.30. Espectres XMCD a diferents camps aplicats i de remanència pel compost **17**: Co₄Dy i pel sistema **29**: NP-Co₄Dy.

Figura 5.31. Espectres XAS i XMCD de les bandes del Fe en el sistema **29**: NP-Co₄Dy a 6.5 T i a 0.0 T.

Figura 5.32. Gràfiques de magnetització en funció del camp pel sistema híbrid **30**: NP-Co₄Gd. A la part superior es compara la magnetització de les NPs i del sistema híbrid. A les gràfiques del mig es mostra la magnetització de les NPs a diferents temperatures i a les de baix la magnetització del sistema híbrid a diferents temperatures.

Figura 5.33. Gràfiques de susceptibilitat fora de fase a camp zero i 10 Hz per les NPs i pel sistema híbrid **30**: NP-Co₄Gd.

Figura 5.34. Imatges d'AFM i el perfil d'alçades obtingut en la deposició de **28**: NP-Dy₁₂.

Taula 5.1. Valors de camp coercitiu per les NP-dopamina i **26**: NP-Ni₄Tb.

Taula 5.2. Valors de HE per **26**: NP-Ni₄Tb.

Taula 5.3. Valors obtinguts en la regla de la suma pel compost i pel sistema híbrid.

Taula 5.4. Diàmetre de les NPs.

Taula 5.5. Espaiats de la NP comparats amb els de la magnetita.

Taula 5.6. Energies pels adductes dels grups reactius.

Taula 5.7. Diàmetre de NP i % de matèria orgànica perduda a la TGA.

Taula 5.8. Valors de camp coercitiu i magnetització de saturació per gram de mostra i per gram d'òxid de ferro.

Taula 5.9. Valors de HE per **28**: NP-Dy₁₂.

Taula 5.10. Valors de la relació Mrem/Msat i de la relació superfície/volum pel sistema híbrid **28**: NP-Dy₁₂.

Taula 5.11. Valors de camp coercitiu, magnetització de saturació per gram de material i per gram d'òxid de ferro i % de matèria orgànica perdut a la TGA.

Taula 5.12. Valors del moment magnètic del Dy obtinguts amb la regla de la suma.

Taula 5.13. Valors de camp coercitiu, magnetització de saturació a 2 K per gram de material i per gram d'òxid de ferro i % de matèria orgànica perdut a la TGA.

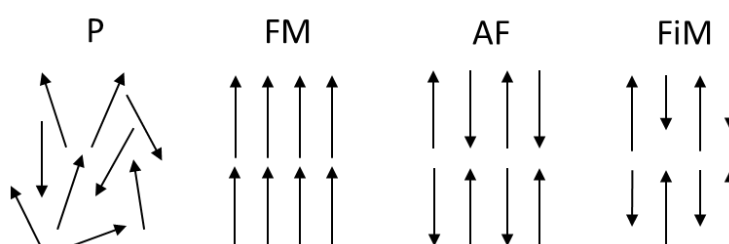
Taula 5.14. Diàmetre, magnetització de saturació per gram de mostra i per gram d'òxid de ferro pels diferents sistemes obtinguts amb les NPs amb àcid oleic.

Introducció general

La síntesi de compostos de coordinació d'elevada nuclearitat ha crescut en els darrers anys i cada vegada es busquen rutes de síntesi més previsibles, controlades, reproduïbles, ràpides i que es puguin englobar en la química verda, com és la síntesi assistida per microones. Les propietats magnètiques que deriven d'aquests materials moleculars s'estan estudiant per poder-los utilitzar en aplicacions tecnològiques a la nanoescala, sent un punt clau la seva nanoestructuració en substrats, donant molta importància a entendre la interacció que es dóna entre les dues entitats. És per això que la introducció es divideix en els blocs de (i) magnetisme molecular, (ii) síntesi assistida per microones i (iii) nanoestructuració, que finalment ens porten a definir els (iv) objectius generals d'aquest treball.

i. Magnetisme molecular

La matèria està formada per electrons (espins) que al moure's provoquen camps magnètics. Depenent de la quantitat i orientació dels espins existeixen diversos tipus de substàncies. Les substàncies diamagnètiques tenen tots els electrons aparellats de manera que el moment magnètic net és nul i repelen el camp magnètic. Per altra banda, els materials que tenen electrons desaparellats poden donar a quatre situacions d'espins: si els moments magnètics (o espins) estan orientats aleatòriament i el material sent una atracció molt feble per un camp magnètic, tenim una substància paramagnètica (P); quan tots els espins estan alineats paral·lelament el material és ferromagnètic (FM); si estan disposats antiparal·lelament i amb la mateixa magnitud es dóna l'antiferromagnetisme (AF), i si les magnituds son diferents el material és ferrimagnètic (FiM). A l'Esquema i. 1 es mostren de manera simplificada els espins dels diversos materials amb electrons desaparellats.¹



Esquema i. 1. Espins d'un material paramagnètic (P), ferromagnètic (FM), antiferromagnètic (AF) i ferrimagnètic (FiM).

El magnetisme de les substàncies es mesura en termes de susceptibilitat magnètica (χ). Quan una mostra es sotmet a un camp magnètic homogeni (H_0), el camp magnètic que es mesura a l'interior de la mostra s'anomena inducció magnètica (B) i ve donada per la fórmula $B = H_0 + 4\pi M$. La susceptibilitat magnètica per volum mesura la magnitud de la magnetització induïda a un cos que es troba dins del camp H_0 i es pot expressar com $\chi = M/H_0$. La χ és adimensional i generalment es treballa amb la susceptibilitat molar (χ_M) que es troba mitjançant la fórmula $\chi_M = \chi (Mw/\rho)$ on es multiplica la susceptibilitat pel quocient entre el pes molecular i la densitat. La χ_M té la component paramagnètica i la diamagnètica, aquesta última es calcula amb les constants de Pascal² i es resta a la susceptibilitat mesurada. Aquesta propietat es relaciona amb l'espín d'un sistema mononuclear mitjançant la llei de Curie³ que es mostra a l'equació i.1.

$$\text{Equació i.1} \quad \chi_M = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3k_B T} S(S+1)$$

On N és el nombre d'Avogadro, μ_B el magnetó de Bohr, k_B és la constant de Boltzmann, T és la temperatura i S és l'espín del sistema. El factor g en els casos de no tenir contribució orbital correspon al de l'electró lliure (g_e) i quan si que hi ha contribució es treballa amb el factor de Landé (g_j) que es definirà més endavant. A l'hora de fer les mesures de susceptibilitat al SQUID es treballa amb el producte de la susceptibilitat per la temperatura ($\chi_M T$) quedant així la nova fórmula que es mostra a l'equació i.2.

$$\text{Equació i.2} \quad \chi_M T = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3k_B} S(S+1)$$

El magnetisme molecular, que va en augment des dels seus inicis al 1930, involucra el disseny, la síntesi i la investigació de les propietats magnètiques de materials moleculars.^{4,5} Els sistemes moleculars que son objecte d'aquesta tesi son compostos de coordinació homonuclears amb metalls 3d i heteronuclears afegint també metalls lantànids (o 4f).

Els ions metàl·lics quan es troben en un entorn de coordinació pateixen repulsions interelectròniques i de camp cristal·lí dels lligands que els rodegen. A més, poden tenir altres perturbacions com l'acoblament espín-òrbita, que ve donat per la interacció entre el moment magnètic d'espín (S) i el moment angular orbital (L), o l'efecte Zeeman que apareix al aplicar camp, tal com es mostra a la Figura i. 1b per un ió Dy(III). En la majoria de metalls 3d el moment magnètic orbital (L) s'anul·la pel camp elèctric que es genera al voltant de l'ió com seria el cas del Ni(II) que es descriu al Capítol 1, en canvi el Co(II) que es descriu al Capítol 3 presenta acoblament espín-òrbita degut a que $L \neq 0$.⁶

Els lantànids tenen configuracions electròniques $[\text{Xe}]4f^n6s^2$ i $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^16s^2$ on n va de l'1 al 14 i en general quan formen part de compostos de coordinació tenen la valència

+3. Els orbitals 4f tenen una forta dependència angular i estan molt propers a la densitat electrònica del nucli ja que els orbitals 5s i 5p que son més externs els aïllen de l'exterior. És per això que presenten moment angular orbital i acoblament espín-orbita que dona lloc a la seva anisotropia, son una excepció el Gd(III) i el Lu(III) que tenen la capa 4f semiplena ($4f^7$) i plena ($4f^{14}$) respectivament, de manera que manquen de dites propietats.

Per descriure l'estructura electrònica dels lantànids s'utilitza l'esquema d'acoblements L-S o Russell-Saunders que es mostra a la Figura i. 1 per un Dy(III), els multiplets de la qual venen donats per $^{2S+1}L_J$ ($|L - S| \leq J \leq |L + S|$), on J ve de la suma del moment orbital total (L) i del moment d'espín total (S). Les energies dels multiplets $^{2S+1}L_J$ venen donades per l'equació i.3, on λ és la constant d'acoblament espín-òrbita.

$$\text{Equació i.3} \quad E(^{2S+1}L_J) = (\lambda/2)[J(J + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)]$$

Els diferents desdoblaments de l'ió Dy(III) en l'esquema d'acoblements L-S s'originen per la repulsió electrònica, l'acoblament espín-òrbita i el camp cristal·lí, ja que aquí no es considera el camp del lligand, resultant en un elevat nombre d'estats energètics. En cas de considerar la teoria camp-lligand s'obté l'esquema d'acoblements de la Figura i. 1b, que mostra també un elevat nombre d'estats energètics. L'estat fonamental multiplet per un Dy(III) és el de J major, on J pot tenir valors des de (L - S), (L - S + 1) a (L + S - 1), (L + S), i és el que ens permet descriure les propietats magnètiques dels ions lantànids. Generalment està notablement separat en energia dels estats excitats d'igual multiplet a causa de l'acoblament espín-òrbita, tal i com s'observa a la Figura i. 1.

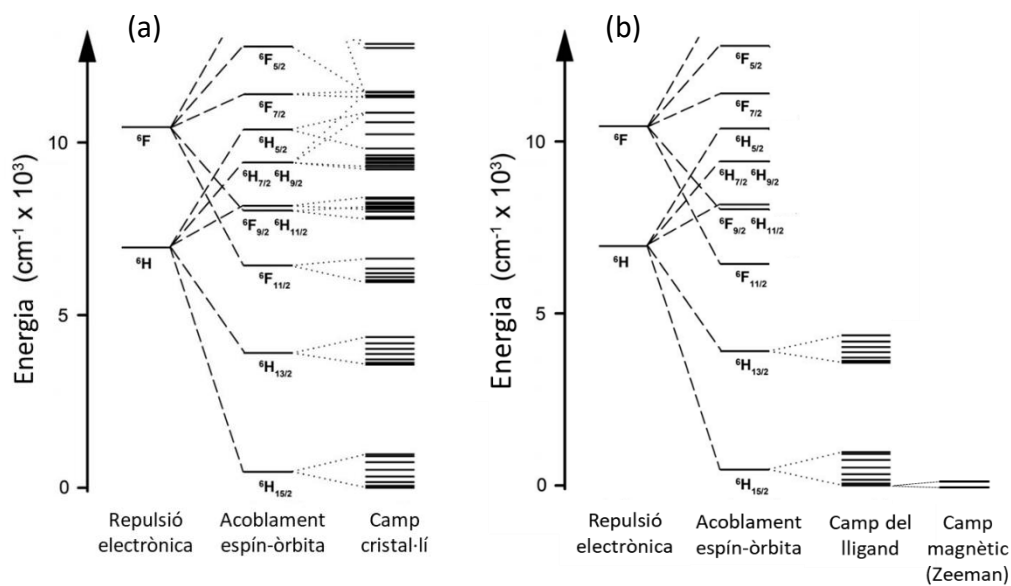


Figura i. 1. (a) Esquema d'acoblements L-S per un ió Dy(III) amb els desdoblaments originats per l'acoblament espín-òrbita i pel camp cristal·lí. (b) Desdoblaments per un ió Dy(III) originats per la repulsió electrònica, l'acoblament espín-òrbita, el camp dels lligands i l'efecte Zeeman.

Cada estat fonamental d'un ió lantànid lliure té $2J + 1$ nivells degenerats caracteritzats pel nombre magnètic m_J .⁷ Per trobar l'estat fonamental, ja sigui pels ions 3d o pels lantànids s'han de seguir les regles de Hund:⁸

- El terme de menor energia és el que té major espín total (S) respectant la regla de Pauli.
- El valor del moment orbital total (L) màxim és el de menor energia.
- Per ions amb capes semiplenes: si la capa està menys que semiplena s'utilitza el valor de J menor ($J = |L - S|$), si està més que semiplena com en el cas del Dy(III) el de J ($J = |L + S|$) major.

El factor de Landé (g_J) descriu els components L i S al llarg de la direcció del camp i determina la separació de nivells energètics en el camp magnètic, es defineix amb l'equació i.4:

$$\text{Equació i.4} \quad g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Els compostos formats pels metalls anomenats anteriorment de la sèrie 3d i lantànids són materials moleculars que presenten propietats magnètiques interessants, i tenen diverses aplicacions dins del magnetisme molecular tal com es mostra a la Figura i. 2, com per exemple l'espintrònica molecular,⁹⁻¹¹ la computació quàntica,^{12,13} la nanomedicina,¹⁴⁻¹⁶ la refrigeració magnètica^{17,18} o l'emmagatzematge d'informació d'elevada densitat. Tot això implica un gran avenç ja que es podrien substituir els materials magnètics que s'utilitzen avui en dia per molècules, implicant una miniaturització de les peces i per tant major eficiència en menys espai. Però abans d'entrar en algunes d'aquestes aplicacions cal introduir el concepte de les molècules imant.

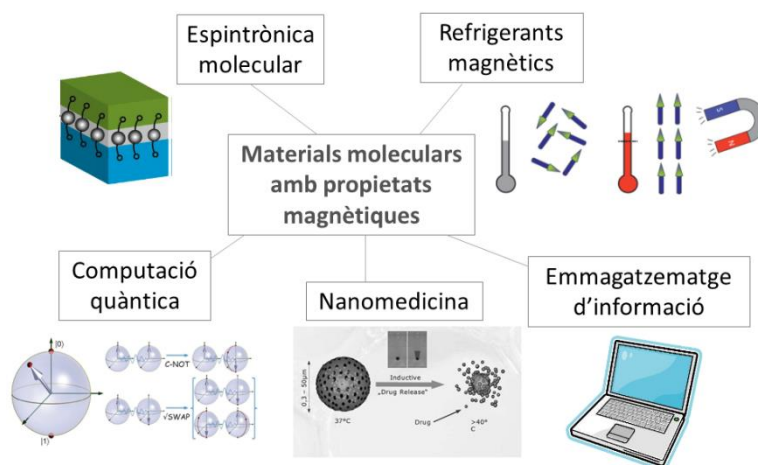
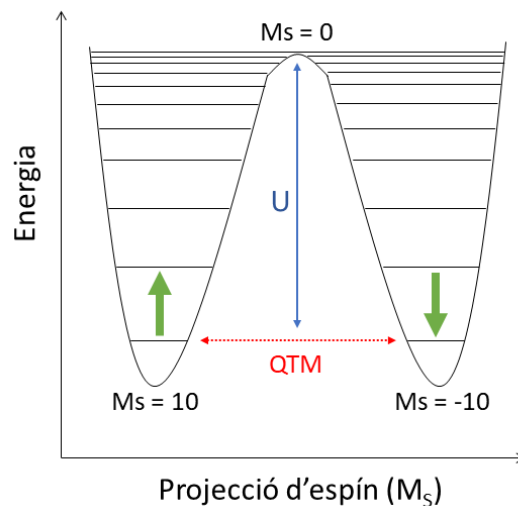


Figura i. 2. Aplicacions dins del magnetisme molecular.

Els imants a escala molecular o d'àtoms individuals amb un ric comportament quàntic son capaços d'emmagatzemar informació. Aquestes molècules imant, o altrament conegudes com "Single-molecule magnets" (SMMs), tenen una barrera per a la relaxació lenta de la magnetització per sota de la temperatura de bloqueig, és a dir, es comporten com a imants per sota d'aquesta temperatura. Des d'un punt de vista físic les molècules imant combinen les propietats clàssiques d'un imant amb les propietats quàntiques pròpies de la nanoescala. A la dècada dels 90 Christou¹⁹ i Gatteschi²⁰ van descobrir la primera molècula imant formada per dotze ions manganés, de fórmula $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCOO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, amb alguns Mn amb estat d'oxidació +3 i altres +4. Des de llavors s'han sintetitzat nombroses molècules imant que contenen metalls 3d com el ferro, el níquel, el cobalt o el vanadi.²¹ La idea és poder substituir els materials ferromagnètics convencionals per molècules imant en aplicacions tecnològiques, com l'emmagatzematge d'informació, aconseguint a més un augment de la velocitat i miniaturització.

Les característiques principals que presenten les molècules imant son que tenen un moment magnètic elevat que es tradueix en un estat fonamental d'espín elevat i una anisotropia elevada o eix d'anisotropia fàcil,²² i això comporta que:

- Tenen una barrera energètica d'inversió d'espín (U), tal com es mostra a l'Esquema i. 2, que ve donada per $U_{\text{eff}} = S^2|D|$ (espins enters) i $U_{\text{eff}} = (S^2 - \frac{1}{4})|D|$ (espins semienters).
- Retenen la magnetització per sota de la temperatura de bloqueig (T_B).
- Presenten túnel quàntic de la magnetització (QTM).



Esquema i. 2. Nivells energètics M_s d'una molècula imant amb $S = 10$. El terme U representa la barrera energètica d'inversió de la magnetització (color blau). En vermell es representa el fenomen del túnel quàntic de la magnetització.

La barrera energètica U de relaxació de la magnetització és el que els permet l'emmagatzematge de la informació, l'espín ha de superar-la passant pels diferents nivells energètics. Ara bé, en molts casos es dona el fenomen del túnel quàntic de la magnetització, representat en vermell a l'Esquema i. 2, que és una via alternativa de relaxació entre nivells d'igual energia fent que es doni una relaxació molt ràpida. Així doncs, quan l'objectiu és utilitzar les molècules imant per a l'emmagatzematge d'informació, el QTM s'intenta suprimir ja que el que es vol és tenir estats de espín cap a dalt i espín cap a baix (anàlegs al 0 i 1 d'un bit) ben diferenciats.

La caracterització de les molècules imant es fa seguint dos criteris, la temperatura de bloqueig (T_B) i la barrera d'inversió de la magnetització o barrera d'anisotropia (U_{eff}), no existeix un consens globalitzat sobre quin és millor utilitzar. La T_B és la màxima temperatura a la que la molècula imant és funcional i s'observa en mesures d'histèresi en funció del camp, com les de la Figura i. 3 (a). La U_{eff} , que s'utilitza més, és l'energia necessària per transformar la molècula imant en un material paramagnètic i es troba mitjançant les mesures de susceptibilitat fora de fase en funció de la temperatura com les de la Figura i. 3 (b). Donat que molts cops s'observa histèresi per sota d'1.8 K, temperatura límit a la que treballen els SQUIDS convencionals, és més pràctic parlar de U_{eff} ja que les mesures de susceptibilitat estan més a l'abast dels investigadors. A partir del pic observat a la susceptibilitat fora de fase, mitjançant l'equació d'Arrhenius que es mostra a l'equació i.5, es troba el valor de la barrera d'anisotropia.

Equació i.5
$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{U_{eff}}{K_B T}\right)$$

Al fer les mesures de susceptibilitat fora de fase en ocasions s'aplica un camp extern a la mostra per tal de minimitzar el QTM, a les mesures d'histèresi aquest no es minimitza i es manifesta en forma de graons, com els de la Figura i. 3 (a).

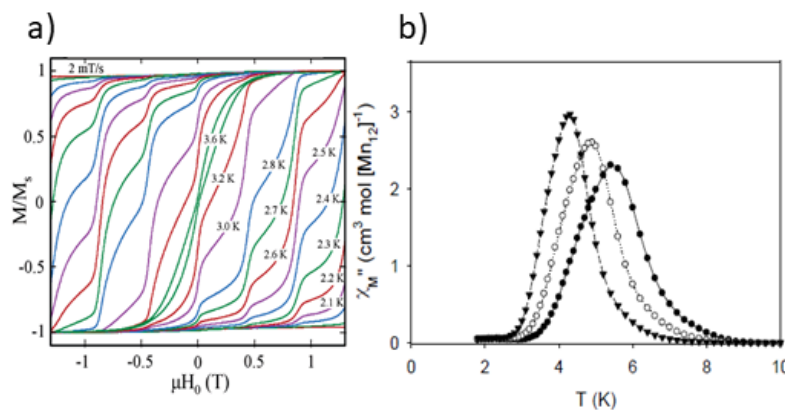


Figura i. 3. Mesures d'histèresi en funció del camp (a)⁹⁷ i mesures de susceptibilitat fora de fase en funció de la temperatura per una molècula imant.

Hi ha dos inconvenients que els investigadors en la matèria intenten suplir. Les temperatures de bloqueig de les molècules imant son massa baixes, obligant a treballar amb heli líquid i per tant inhabilitant aquestes molècules a treballar en dispositius de memòria. En segon lloc, cal tenir les molècules dipositades de forma ordenada en superfícies (nanoestructurades) i que aquestes mantinguin la seva estructura i propietats.²³

Per millorar la temperatura de bloqueig, al llarg d'aquests anys s'han proposat noves estratègies per augmentar l'estat fonamental d'espín amb acoblaments ferromagnètics més forts, i l'anisotropia dels diferents compostos. El fet de tenir un S molt elevat no dona garanties de tenir molècules imant, com en el cas del Mn_{19} ,²⁴ amb $S = 83/2$. S'ha explicat anteriorment que els lantànids presenten acoblament espín-òrbita que els porta a tenir forta anisotropia, de manera que a part de les molècules imant amb metalls 3d se'n obtenen moltes amb metalls 4f, l'inconvenient és que tenen QTM i altres processos de relaxació.²⁵⁻²⁷ Al 2003 es va obtenir la primera molècula imant mononuclear i va ser amb un lantànid. La ftalocianina de lantànid o també coneguda com a $[Ln(Pc)_2]$ sintetitzada per Ishikawa i els seus col·laboradors,²⁸ amb pics a la susceptibilitat fora de fase de fins a 40 K i valors de $U_{\text{eff}} = 230$ K (amb Tb) i $U_{\text{eff}} = 28$ K (amb Dy). Al 2011 Long i Rinehart van proposar una manera de dissenyar molècules imant amb un únic ió lantànid, on diuen que per ions obllats (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy i Ho) la densitat electrònica del lligand s'ha de concentrar a sobre i a sota del pla xy, mentre que per ions prolats (Pm, Sm, Er, Tm i Yb) la geometria ha de ser equatorial.²⁹ Moltes de les molècules imant amb metalls 4f reportades segueixen aquesta norma, però si el compost té altres metalls la relació entre la forma de l'ió i el lligand perd força. Al 2017 Layfield va reportar un metal·locè de Dy amb histèresi als 60 K i una barrera energètica de 1807 K.³⁰ Al mateix any, Reta i Chilton van fer els càlculs teòrics també d'un metal·locè de Dy que relacionaven la forta histèresi amb l'acoblament dels fonons vibracionals de l'estructura.³¹ Al 2018, Layfield, en base al metal·locè obtingut l'any anterior, va aconseguir el rècord fins el moment també amb un metal·locè de Dy amb histèresi als 80 K i una barrera de 2217 K.³²

Per aprofitar l'anisotropia dels lantànids es va proposar una nova estratègia, la síntesi de compostos heteronuclears 3d-4f. No va ser fins el 2004 que es van reportar les primeres molècules imant amb metalls 3d-4f.³³⁻³⁵ Des de llavors se n'han sintetitzat nombrosos exemples on predominen el Tb(III) i el Dy(III),³⁶ així com els que es reporten en aquesta Tesi també amb Gd(III).

Fins ara s'ha parlat de les aplicacions de les molècules imant per a l'emmagatzematge d'informació ja que gràcies a la seva barrera d'inversió de la magnetització poden treballar anàlogament als bits que funcionen amb 0 i 1 però utilitzant la configuració de espín cap a baix i espín cap a dalt. Ara bé, les molècules imant també es poden utilitzar per a dispositius de processat d'informació en computació quàntica quan presenten el fenomen del túnel quàntic de la magnetització, observable experimentalment quan hi ha graons en el cicle d'histèresi com passa amb l'exemple de la Figura i. 3a. Això implica

que el procés de relaxació es doni molt ràpid i es pugui tenir superposició d'estats donant lloc als qubits.^{37,38} En computació quàntica s'utilitzen els qubits, aquests tenen microestats quàntics que poden ser 0, 1 o qualsevol superposició arbitrària d'aquests dos que és el que els fa tenir el gran potencial per al processat d'informació. En aquests materials s'ha de controlar el temps de decoherència, és el que limita el temps que un qubit pot guardar la informació abans de perdre-la per interaccions amb l'entorn. Hi ha diversos candidats a ser utilitzats com a qubits a part de les molècules imant,³⁹ com per exemple les trampes iòniques, els fotons, els circuits superconductors, "quantum dots" o compostos de coordinació amb dos ions paramagnètics amb interaccions fàcilment commutables, com el sistema que es mostra a la Figura i. 4.¹³

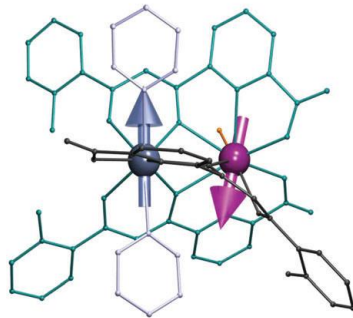


Figura i. 4. Compost de coordinació amb dos ions Tb(III) amb els eixos d'anisotropia ben diferenciats.¹³

L'espíntrònica molecular lliga l'espíntrònica amb el magnetisme molecular, és a dir, la incorporació de molècules magnètiques en dispositius que permeten el transport de càrrega i espín. L'espíntrònica té diversos usos com per exemple dispositius electrònics d'emmagatzematge d'elevada densitat o com a transductors en discs durs. Un dels objectius de l'espíntrònica molecular és incorporar molècules imant donat el seu elevat temps de relaxació de la magnetització a temperatures baixes. Dins de l'espíntrònica molecular es poden trobar transistors d'espín, on la molècula imant es diposita entre dos elèctrodes magnètics i es juga amb l'espín cap a dalt o l'espín cap a baix propi de les molècules imant, a diferència dels transistors comuns que funcionen amb corrent elèctric aquests es basen en el moviment dels electrons de la molècula.⁹ Més concretament, existeixen els dispositius moleculars que es basen en unions túnel magnètiques (Tunnel Junction Based Molecular Devices, TJMDs), on es col·loca una molècula imant entre dos elèctrodes magnètics, i a diferència dels transistors entre ells hi ha una capa de material aïllant. El material aïllant fa de barrera contra la difusió i minimitza la difusió d'àtoms que es podria donar utilitzant un altre tipus de separador, i la molècula fa de canal de transport de càrrega i espín. A la Figura i. 5 es mostra el dispositiu de dos elèctrodes ferromagnètics amb el material aïllant al mig i les diferents configuracions d'espín que s'obtenen un cop afegida la molècula imant.

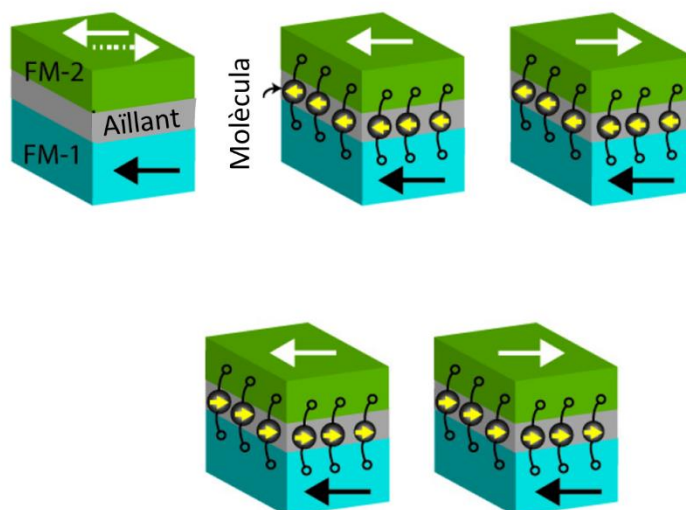


Figura i. 5. Dispositiu TJMD amb les diferents orientacions d'espín un cop afegida la molècula.¹¹

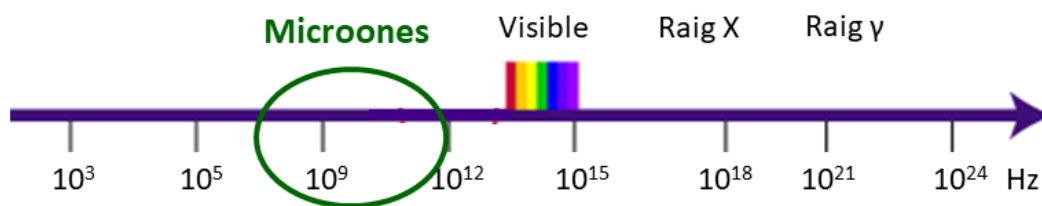
El poder controlar la direcció de magnetització de les molècules dependrà de la natura i la força d'acoblament entre la molècula i els elèctrodes, donant molta importància a entendre i dominar les interaccions de les molècules imant amb substrats magnètics abans de poder fabricar aquests dispositius.¹¹

ii. Síntesi assistida per microones

Sovint les molècules imant són compostos de coordinació d'elevada nuclearitat i la seva síntesi és difícil de preveure i controlar, requereix molt de temps i sovint es dona de manera imprevista o per serendipia.⁴⁰ És per això que es busquen alternatives a la síntesi convencional aplicant temperatura (determinada pel punt d'ebullició del dissolvent) i a pressió atmosfèrica. Una de les alternatives és la síntesi solvotermal, que consisteix en escalfar una mescla dins d'un recipient tancat anomenat autoclau a temperatures majors que el punt d'ebullició del dissolvent, tenint així un dissolvent super-escalfat que provoca una difusió més elevada dels ions. A més, aquest sobreescalfament dels dissolvents els dona diferents propietats solubilitzadores, aconseguint així que alguns reactius insolubles en condicions normals, es solubilitzin.⁴¹ La síntesi solvotermal s'ha utilitzat molt per preparar zeolites,⁴² i ha anat creixent en la síntesi de compostos de coordinació, MOF's (Metal-Organic Framework)⁴³ i materials magnètics.⁴⁴ Tot i això la síntesi solvotermal requereix de llargs temps de reacció.

L'escalfament per microones es va descobrir per casualitat al 1946, quan l'enginyer P. L. Spencer treballava amb magnetrons, que són dispositius que transformen l'energia elèctrica en electromagnètica en forma de microones, i se li va desfer una barreta de xocolata que duia a la butxaca.⁴⁵ Més endavant al 1954 ja existien els forns microones convencionals i també es van començar a utilitzar per aplicacions industrials.⁴⁶ Al 1980 es va començar a aplicar la radiació microones a la síntesi orgànica, descobrint així els avantatges de l'escalfament dielèctric produït per la radiació microones.^{47,48}

La radiació microones és un tipus de radiació electromagnètica que es dona en el rang d'entre aproximadament 10^8 i 10^{12} Hz, per sota del rang del visible, tal com es mostra a l'Esquema ii. 1.



Esquema ii. 1. Rang de freqüències de l'espectre electromagnètic.

Els microones de casa i els de laboratori treballen a 2.54 GHz per evitar interferències amb les freqüències del mòbil, televisió i altres telecomunicacions.

L'energia es transfereix al material mitjançant la interacció amb el camp electromagnètic a nivell molecular, fent que les propietats dielèctriques de dit material siguin determinants. Les microones interaccionen amb els dipols de les molècules fent que aquests rotin i la resistència que oposen a la rotació la dissipin en forma de calor. La quantitat de calor generada es relaciona amb l'habilitat del material d'alinear-se amb la freqüència del camp aplicat, si el dipol no té temps de reorientar-se no hi haurà escalfament. Com el camp aplicat va oscil·lant, aquesta reorientació serà continua mantenint les molècules en un desequilibri constant, però mai deixant que els dipols arribin a seguir el camp totalment ja que sinó la resistència seria molt baixa.⁴⁹

El reactor microones ofereix un entorn únic que permet pressions i temperatures elevades. La transferència d'energia a la mescla de reacció es dona a través de les espècies involucrades fent que sigui més eficient i ràpida que per escalfament convencional, i a més l'escalfament és igual tant pels components que es troben a prop de les parets com pels que es troben al mig del vial, tal com mostren els gradients de temperatura de la Figura ii. 1. Reaccions que requereixen hores de reflux es poden dur a terme mitjançant el reactor microones en 10 minuts.⁵⁰

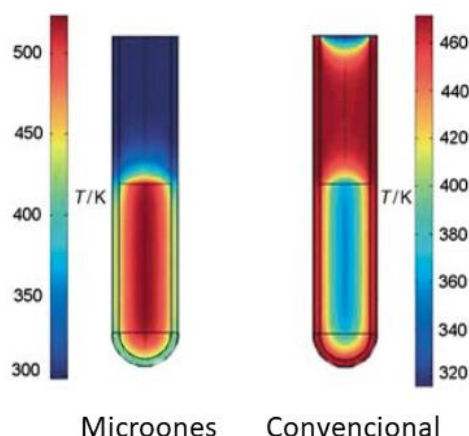


Figura ii. 1. Gradient de temperatura en l'escalfament convencional i en l'escalfament per microones.

En els darrers anys, la síntesi assistida per microones ha estat útil en la química orgànica per sintetitzar compostos que no es podien obtenir d'altres maneres i per evitar barreges de productes difícils de separar que s'obtidrien per síntesi convencional.⁵¹ El primer compost inorgànic sintetitzat amb microones és del 2006 i està format per un nucli M-O de $[\text{Mn}_6\text{O}_2]$, es va obtenir en MeOH en només 5 minuts de reacció deixant refredar la barreja 24 hores i amb un rendiment del 80%. El mateix complex s'obtenia mitjançant síntesi convencional al cap d'una setmana i amb un rendiment del 30%.⁵² A partir d'aquí es van obrir noves vies d'obtenció de compostos d'elevada nuclearitat que sovint son difícils de separar o purificar, i requereixen elevats temps de reacció.⁵³ Hi ha nombrosos exemples a la literatura que reporten complexos de coordinació homonuclears obtinguts amb síntesi assistida per microones, per exemple de $[\text{Ni}_7]$ i $[\text{Ni}_8]$,⁵⁴ de $[\text{Ni}_8]$ i $[\text{Ni}_9]$,⁵⁵ de $[\text{Ni}_6]$, $[\text{Co}_3]$ i $[\text{Mn}_6]_n$,⁵⁶ o compostos amb nucli $[\text{Ni}_{12}]$.⁵³ En el Capítol 1 d'aquesta tesi es reporten nous compostos homonuclears de $[\text{Co}_4]$, i de $[\text{Ni}_7]$ i $[\text{Ni}_3]$, estant aquests dos últims ja publicats.⁵⁷ Altrament es troben compostos amb un sol nucli metàl·lic de Mn(II),⁵⁸ de Co(II)⁵⁹ o la coneguda ftalocianina de terbi.⁶⁰ En canvi no és tant fàcil trobar compostos heteronuclears obtinguts per microones com els que es mostren al Capítol 1, 2 i 3 amb nuclis $[\text{Ni}_6\text{Tb}_2]$, $[\text{Ni}_4\text{Ln}]$, $[\text{Co}_4\text{Ln}]$ i $[\text{Co}_2\text{Ln}_2]$, els casos concrets de $[\text{Ni}_4\text{La}]$ i $[\text{Ni}_4\text{Tb}]$ ja han estat reportats.⁶¹

A l'hora de realitzar compostos de coordinació de tres dimensions com son els MOF's també s'està aprofitant aquest nou mètode de síntesi per obtenir els compostos sense subproductes i estalviant molt de temps.⁶²⁻⁶⁴ També s'utilitza per obtenir derivats de pirimidina amb sulfonamides que s'investiguen per al tractament de l'Alzheimer.⁶⁵ Així mateix el mètode de microones s'empra en l'obtenció de nanoestructures com poden ser nanocintes per tractar el Parkinson,⁶⁶ nanopartícules magnètiques amb alginat

sintetitzades amb un sol pas de reacció i amb precursors no contaminants⁶⁷ o nanopartícules d'òxid de ferro amb àcid cítric per aplicacions d'hipertèrmia.⁶⁸

El creixement exponencial en els últims anys del mètode de la síntesi assistida per microones és degut a que els temps de reacció son molt més curts, les temperatures de treball son més baixes requerint menys consum d'electricitat, reaccions que requerien de molts passos de síntesis es poden fer amb un de sol, l'ús de dissolvents orgànics és nul o en molt poca quantitat i generalment s'obtenen els productes desitjats sense subproductes.^{69,70} Per totes aquestes raons, la síntesi assistida per microones s'inclou en la química verda.⁷¹⁻⁷³

El control de la síntesi dels compostos de coordinació d'elevada nuclearitat amb propietats de molècules imant s'assoleix mitjançant la síntesi assistida per microones, però falta anar un pas més enllà i tenir control sobre la deposició d'aquestes molècules en superfícies, i entendre la interacció que es dona entre les molècules i els substrats.

iii. Nanoestructuració

L'organització de les molècules imant en superfícies, també anomenada nanoestructuració, està en el punt de mira dels investigadors que treballen amb materials magnètics.²³ L'objectiu en l'espintrònica molecular és poder combinar els elèctrodes magnètics amb materials moleculars com son les molècules imant.⁷⁴ Però no només és combinar-los, cal que la deposició sigui controlada, que la molècula imant no perdi ni la seva estructura ni les seves propietats, i cal entendre la interacció que es dona entre la molècula i el substrat.⁷⁵ Per aquest motiu, en les últimes dècades molts grups d'investigació estudien la nanoestructuració i caracterització de molècules imant en diferents tipus de superfícies.⁷⁶

Al 1998 es va intentar nanoestructurar per primera vegada la molècula imant de Mn₁₂, es va fer mitjançant la tècnica de Langmuir-Blodgett i rodejant la molècula de lípids, el Mn₁₂ es trobava a la superfície però no en forma de monocapa i la histèresi obtinguda era menor que la de la molècula.⁷⁷ Al 2008, Gatteschi, Sessoli i els seus col·laboradors van nanoestructurar la molècula imant de Mn₁₂ en un substrat d'or i van caracteritzar el sistema per absorció de raig X (XAS) i dicroisme circular magnètic de raig X (XMCD), on van veure que les molècules imant s'oxidaven.⁷⁸

També s'ha reportat la deposició de la molècula imant Fe₄ en or, demostrant la presència de la molècula a la superfície mantenint la seva estructura i senyal d'histèresi.⁷⁹⁻⁸¹ Carretta i Winpenny van dipositar també en or el compost Cr₇Ni mitjançant sublimació en ultrabuit (UHV). En un dels casos funcionalitzaven la molècula amb un tiol per afavorir la interacció amb l'or i obtenien una monocapa desordenada, en canvi sense funcionalitzar la molècula es formava una monocapa ordenada. En ambdós casos la molècula mantenia l'estructura i les propietats magnètiques.^{82,83} D'altra banda, es va estudiar la deposició d'una molècula imant formada per l'ió Er(III) amb lligands aromàtics formant una mena de trípede, en or i en Ni/Cu. En or el compost s'unia

dèbilment mitjançant interaccions dipolars estàtiques i s'orientava de manera aleatòria respecte els eixos d'anisotropia. En Ni/Cu la molècula s'unia més fortament amb un enllaç $p_{\pi} - d_{\pi}$ entre el níquel i un dels anells aromàtics, posant-se aquest gairebé paral·lel a la superfície de níquel. L'acoblament Ni-molècula és antiferromagnètic i dèbil, i a més, creien que el moment magnètic de l'Er s'estabilitzava amb l'acoblament amb el níquel ja que es suprimia el tuneleig quàntic de la magnetització.⁸⁴ També s'ha estudiat la deposició del compost de coordinació $[\text{Ni}_{12}]$ en una superfície de mica (un fil·losilicat) aprofitant interaccions electrostàtiques. Emprant la difracció de raig X d'angle incident (GIXRD) es va demostrar que la molècula estava intacte a la superfície de mica.⁵³ Al 2014, al grup vam dipositar una molècula imant fluorescent formada per dos ions Co(II) i lligands aromàtics amb bases de Schiff a un substrat de HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Mitjançant XAS i XMCD s'observava com el compost romaní intacte a la superfície mantenint l'estructura i els acoblaments ferromagnètics que presentava inicialment.⁸⁵

En nombroses ocasions s'ha estudiat la deposició de la coneguda molècula imant formada per la ftalocianina de terbi TbPc_2 . A part de les propietats magnètiques que presenta, la seva estructura en forma de sandvitx planar i amb anells aromàtics la fa ser bona candidata per formar capes. Funcionalitzada amb grups alcoxi la van dipositar en HOPG i van veure molècules individuals amb el pla molecular orientat en paral·lel a la superfície, podent així controlar la direcció de l'eix d'anisotropia de TbPc_2 .⁸⁶ Ruben i col·laboradors van estudiar els orbitals que intervenien en la interfase TbPc_2 i una superfície ferromagnètica de cobalt.⁸⁷ Ells mateixos van investigar el biaix d'intercanvi (Exchange bias) en la deposició de la molècula imant en substrats antiferromagnètics de CoO i Mn .⁸⁸ També van fer un dispositiu d'una vàlvula d'espín amb nanotubs de carboni no magnètics connectats a elèctrodes no magnètics acoblats a la TbPc_2 . Els moments magnètics localitzats porten a una dependència entre el camp magnètic i el transport d'electrons a través del nanotub, obtenint una elevada magneto-resistència.⁸⁹ Gambardella i col·laboradors van demostrar al 2011 que al fer la deposició en un substrat de Ni, la molècula imant estava acoblada a la superfície però es comportava com una unitat magnètica aïllada i amb major remanència.⁹⁰ Més endavant l'estudi d'altres ftalocianines en substrats magnètics va demostrar forts acoblaments ferromagnètics que es podien modular afegint una capa de grafè entre la molècula i el substrat.⁹¹ Al 2016, Dreiser i Ruben van demostrar com una capa d'òxid de magnesi entre la molècula i el substrat de plata permetia que la molècula conservés les propietats magnètiques, tal i com s'observa a la Figura iii. 1, degut a que la capa fa de barrera aïllant la molècula dels fonons de la superfície i controla el fenomen del túnel quàntic entre molècula i superfície.⁹²

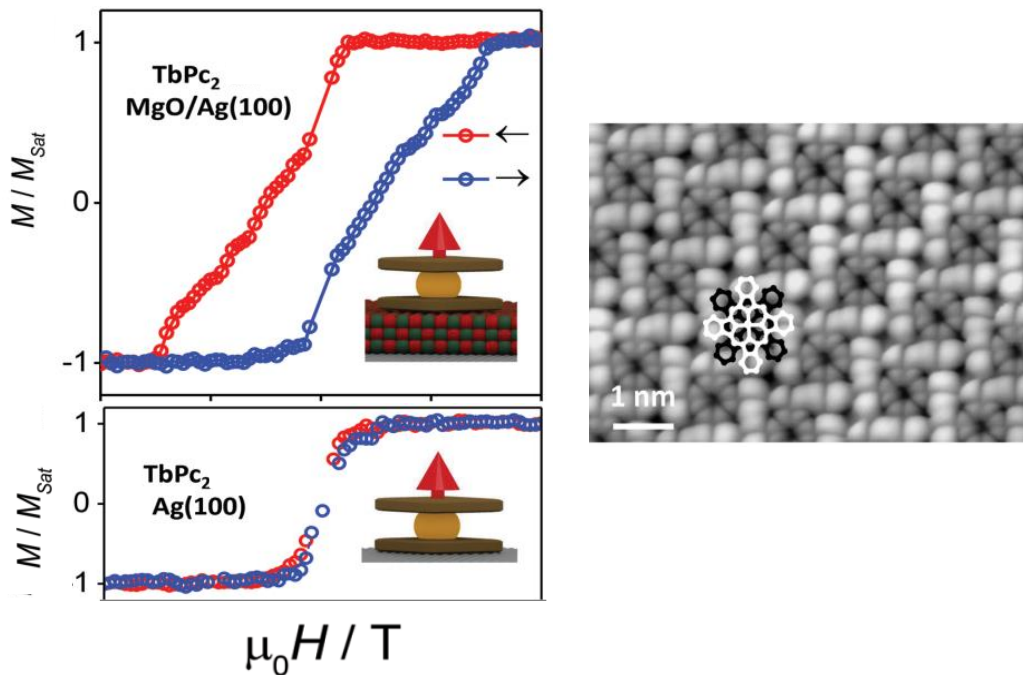


Figura iii. 1. Mesures de la magnetització en funció del camp per la $TbPc_2$ en MgO/Ag i per la $TbPc_2$ en Ag . A la dreta es mostra la imatge de microscopi d'efecte túnel (STM, scanning tunneling microscope) de les molècules dipositades a la superfície.⁹²

Aquests resultats demostren com una capa entre el substrat i la molècula té un paper molt important a l'hora de dissenyar dispositius per espintrònica. No només es dona en superfícies planes, al 2013 van demostrar com una molècula imant de disprosi canviava les seves propietats magnètiques quan s'unia covalentment a nanopartícules d'or sense canviar les propietats d'aquestes.⁹³ Hi ha molts pocs exemples a la literatura de sistemes híbrids amb nanopartícules on existeix una influència sobre la molècula imant o sobre el substrat donada per l'acoblament. Alguns exemples es mostren al Capítol 5, com ara el sistema híbrid nanopartícula- Ni_4Tb ,⁹⁴ nanopartícula- Dy_2 ⁹⁵ o nanopartícula- Dy_{12} ⁹⁶ ja publicats, i també d'altres com el sistema nanopartícula- Co_4Dy i Co_4Gd .

Així doncs, la síntesi assistida per microones permet obtenir compostos de coordinació d'elevada nuclearitat homo- i heteronuclears, que en ocasions poden actuar com a molècules imant, tal com es veurà en el Capítol 1, 2 i 3. Per poder dissenyar dispositius amb aplicacions tecnològiques és essencial nanoestructurar aquestes molècules imant en superfícies i que mantinguin estructura i propietats. Per altra banda, per obtenir els dispositius cal entendre la interacció entre les dues entitats, per això en els Capítols 4 i 5 es dipositen les molècules obtingudes en la superfície plana de HOPG i en un substrat magnètic com son les nanopartícules d'òxid de ferro per després estudiar dites interaccions. Tot això ens porta a definir els objectius generals de la tesi.

iv. Objectius generals

D'una banda, la síntesi de nous compostos polinuclears amb metalls 3d i 4f que presentin propietats magnètiques interessants mitjançant la síntesi assistida per microones que ofereix més rapidesa, reproductibilitat i menys consum de dissolvents orgànics, per tant un mètode més net.

Per l'altre, la posterior nanoestructuració de les molècules magnètiques en superfícies planes o en nanopartícules per poder fabricar dispositius tecnològics miniaturitzats d'emmagatzematge d'informació d'elevada densitat o d'espintrònica molecular.

v. Bibliografia

- (1) Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F. *Química Inorganica*; 2008.
- (2) Bain, G. A.; Berry, J. F. *J. Chem. Educ.* **2009**, *85* (4), 532–536.
- (3) Van Vleck, J. H. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*; 1932.
- (4) Kahn, O. *Molecular magnetism*; VCH Publishers: New York, 1993; Vol. 103.
- (5) Gatteschi, D.; Bogani, L.; Cornia, A.; Mannini, M.; Sorace, L.; Sessoli, R. *Solid State Sci.* **2008**, *10* (12), 1701–1709.
- (6) Ribas, J. *Coordination Chemistry*; 2008.
- (7) Tang, J.; Zhang, P. *Lanthanide Single Molecule Magnets*; 2015.
- (8) Getzlaff, M. *Fundamentals of Magnetism*; Springer, 2008.
- (9) Bogani, L.; Wernsdorfer, W. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 179–186.
- (10) Camarero, J.; Coronado, E.; Epstein, A. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1678–1684.
- (11) Tyagi, P.; Friebe, E.; Baker, C. *Nano* **2015**, *10* (4), 1530002–1.
- (12) Ardavan, A.; Blundell, S. J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (12), 1754–1760.
- (13) Aromí, G.; Aguilà, D.; Gamez, P.; Luis, F.; Roubeau, O.; Aromí, G. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (2), 537–546.
- (14) Wagner, V.; Dullaart, A.; Bock, A.-K.; Zweck, A. *Nat. Biotechnol.* **2006**, *24* (10), 1211–1217.
- (15) Jong, W. H. De; Borm, P. J. *Int. J. Nanomedicine* **2008**, *3* (2), 133–149.
- (16) Sekhon, B. S.; Kamboj, S. R. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **2010**, *6* (4), 516–522.
- (17) Evangelisti, M.; Candini, A.; Ghirri, A.; Affronte, M.; Brechin, E. K.; McInnes, E. J. L. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87* (7), 072504.
- (18) Montero, O.; Evangelisti, M.; Luis, F.; Sesé, J.; Cardona-serra, S.; Coronado, E. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4301–4305.
- (19) Sessoli, R.; Tsai, H.-L.; Schake, A. R.; Wang, S.; Vincent, J. B.; Folting, K.; Gatteschi, D.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (6), 1804–1816.
- (20) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Nature* **1993**, *365* (6442), 141–143.
- (21) Aromí, G.; Brechin, E. K. *Struct. Bond.* **2006**, *122* (January), 1–67.
- (22) Christou, G.; Gatteschi, D.; Hendrickson, D. N.; Sessoli, R. *Mrs Bull.* **2000**, No. November, 66–71.
- (23) Gomez-Segura, J.; Veciana, J.; Ruiz-molina, D. *Chem. Commun.* **2007**, 3699–3707.

- (24) Ako, A. M.; Hewitt, I. J.; Mereacre, V.; Clérac, R.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45* (30), 4926–4929.
- (25) Sessoli, R.; Powell, A. K. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2328–2341.
- (26) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. a. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (7), 5110–5148.
- (27) Sorace, L.; Benelli, C.; Gatteschi, D. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (6), 3092–3104.
- (28) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694–8695.
- (29) Rinehart, J. D.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2011**, *2* (11), 2078–2085.
- (30) Guo, F.; Day, B. M.; Chen, Y.; Tong, M.; Mansikkamäki, A.; Layfield, R. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1–6.
- (31) Goodwin, C. A. P.; Ortu, F.; Reta, D.; Chilton, N. F.; Mills, D. P. *Nature* **2017**, *548* (7668), 439–442.
- (32) Guo, F.-S.; Day, B. M.; Chen, Y.-C.; Tong, M.-L.; Mansikkamäki, A.; Layfield, R. A. *Science (80-.)*. **2018**, *362* (6421), 1400–1403.
- (33) Osa, S.; Kido, T.; Matsumoto, N.; Re, N.; Pochaba, A.; Mrozinski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (2), 420–421.
- (34) Zaleski, C. M.; Depperman, E. C.; Kampf, J. W.; Kirk, M. L.; Pecoraro, V. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43* (30), 3912–3914.
- (35) Mishra, A.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (48), 15648–15649.
- (36) Rosado Piquer, L.; Sañudo, E. C. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (19), 8771–8780.
- (37) Leuenberger, M. N.; Loss, D. *Nature* **2001**, *410* (6830), 789–793.
- (38) Hernandez, J. M.; Tejada, J.; Barco, E. del; Chudnovsky, E. M.; Spiller, T. P. *Nanotechnology* **2001**, *12*, 181–186.
- (39) Hill, S.; Edwards, R. S.; Aliaga-Alcalde, N.; Christou, G. *Science (80-.)*. **2003**, *302* (5647), 1015–1018.
- (40) Ledezma-gairaud, M.; Grangel, L.; Aromí, G.; Fujisawa, T.; Yamaguchi, A.; Sumiyama, A.; Sañudo, E. C. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5878–5880.
- (41) Laye, R. H.; McInnes, E. J. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, No. 14, 2811–2818.
- (42) Demazeau, G. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9* (1), 15–18.
- (43) Yaghi, O. M.; Li, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401–10402.
- (44) Gutschke, S. O. H.; Price, D. J.; Powell, A. K.; Wood, P. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (10), 1920–1923.
- (45) Klinowski, J.; Paz, F. a A.; Silva, P.; Rocha, J. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (2), 321–330.

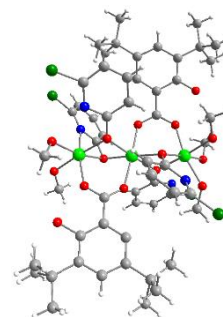
- (46) Hayes, B. L. *Microwave synthesis: Chemistry at the speed of light*; 2002.
- (47) Galema, S. A. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26 (3), 233–238.
- (48) Gabriel, C.; Gabriel, S.; H. Grant, E.; H. Grant, E.; S. J. Halstead, B.; Michael P. Mingos, D. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27 (3), 213–223.
- (49) Thostenson, E. T.; Chou, T.-W. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **1999**, 30, 1055–1071.
- (50) Kappe, C. O. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, 43 (46), 6250–6284.
- (51) Oliver Kappe, C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (6), 1127–1139.
- (52) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Whittaker, a G.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Perlepes, S. P.; Brechin, E. K. *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (14), 5272–5274.
- (53) Pons-Balagué, A.; Piligkos, S.; Teat, S. J.; Sánchez Costa, J.; Shiddiq, M.; Hill, S.; Castro, G. R.; Ferrer-Escorihuela, P.; Sañudo, E. C. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19 (27), 9064–9071.
- (54) Ledezma-Gairaud, M.; Pineda, L. W.; Aromí, G.; Sañudo, E. C. *Polyhedron* **2013**, 64, 45–51.
- (55) Pons-Balague, A.; Ioanidis, N.; Wernsdorfer, W.; Yamaguchi, A.; Sanudo, E. C. *Dalt. Trans.* **2011**, 40 (44), 11765–11769.
- (56) Pons-Balagué, A.; Ojea, M. J. H.; Ledezma-Gairaud, M.; Mañeru, D. R.; Teat, S. J.; Costa, J. S.; Aromí, G.; Sañudo, E. C. *Polyhedron* **2013**, 52, 781–787.
- (57) Rosado Piquer, L.; Sañudo, E. C. *Polyhedron* **2019**, 169, 195–201.
- (58) Sousa, J.; Oliveira, D. R.; Lomonaco, D.; Correia, A. N.; Sousa, C. P.; de Lima Neto, P.; Paulo, T. F.; Mazzetto, S. E.; Clemente, C. S.; Mele, G. *J. Mol. Struct.* **2019**, 1181, 279–286.
- (59) Díaz-Torres, R.; Menelaou, M.; Roubeau, O.; Sorrenti, A.; Brandariz-De-Pedro, G.; Sañudo, E. C.; Teat, S. J.; Fraxedas, J.; Ruiz, E.; Aliaga-Alcalde, N. *Chem. Sci.* **2016**, 7 (4), 2793–2803.
- (60) Fuhr, O.; Branzoli, F.; Brink, S.; Galan-Mascaros, J. R.; Ruben, M.; Filibian, M.; Zoppellaro, G.; Carretta, P.; Graf, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (12), 4387–4396.
- (61) Rosado Piquer, L.; Jiménez, E.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Aromi, G.; Sañudo, E. C. *Inorg. Chem. Front.* **2017**, 4, 595–603.
- (62) Klinowski, J.; Paz, A. A. **2011**, 321–330.
- (63) Bag, P. P.; Wang, X. S.; Cao, R. *Dalt. Trans.* **2015**, 44 (26), 11954–11962.
- (64) Firmino, A. D. G.; Mendes, R. F.; Antunes, M. M.; Barbosa, P. C.; Vilela, S. M. F.; Valente, A. A.; Figueiredo, F. M. L.; Tomé, J. P. C.; Paz, F. A. A. *Inorg. Chem.* **2017**, 56 (3), 1193–1208.
- (65) Rehman, T. U.; Khan, I. U.; Ashraf, M.; Tarazi, H.; Riaz, S.; Yar, M. *Arch. Pharm.*

- (Weinheim). **2017**, 350 (3–4), 1–11.
- (66) Sun, C. L.; Su, C. H.; Wu, J. J. *Biosens. Bioelectron.* **2015**, 67, 334–341.
- (67) Valdez, J.; Gómez, I. J. *Nanomater.* **2016**, 1–7.
- (68) Blanco-Andujar, C.; Ortega, D.; Southern, P.; Pankhurst, Q. A.; Thanh, N. T. K. *Nanoscale* **2015**, 7 (5), 1768–1775.
- (69) Nüchter, M.; Ondruschka, B.; Bonrath, W.; Gum, A. *Green Chem.* **2004**, 6 (3), 128–141.
- (70) Roberts, B. A.; Strauss, C. R. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38 (8), 653–661.
- (71) Horváth, I. T.; Anastas, P. T. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (6), 2169–2173.
- (72) Ravichandran, S. *Int. J. ChemTech Res.* **2011**, 3 (4), 1882–1885.
- (73) Amrutkar, S. V.; Chikhale, H. U.; Dandagvahal, K. R. *Int. J. Eng. Sci. Invent.* **2018**, 7, 51–53.
- (74) Rocha, A. R.; García-suárez, V. M.; Bailey, S. W.; Lambert, C. J.; Ferrer, J.; Sanvito, S. *Nature* **2005**, 4, 335–339.
- (75) Cornia, A.; Mannini, M. In *Molecular Nanomagnets and Related Phenomena*; 2015; Vol. 164, pp 294–320.
- (76) Gatteschi, D.; Cornia, A.; Mannini, M.; Sessoli, R. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3408–3419.
- (77) Clemente-Leon, M.; Soyer, H.; Coronado, E.; Mingotaud, C.; Gomez-Garcia, C. J.; Delhae, P. *Angew. Chem. -Int. Ed.* **1998**, 37 (20), 2842–2845.
- (78) Mannini, M.; Sainctavit, P.; Sessoli, R.; Cartier dit Moulin, C.; Pineider, F.; Arrio, M.-A.; Cornia, A.; Gatteschi, D. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14 (25), 7530–7535.
- (79) Mannini, M.; Pineider, F.; Sainctavit, P.; Danieli, C.; Otero, E.; Sciancalepore, C.; Talarico, A. M.; Arrio, M.-A.; Cornia, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Nat. Mater.* **2009**, 8 (3), 194–197.
- (80) Mannini, M.; Pineider, F.; Danieli, C.; Totti, F.; Sorace, L.; Sainctavit, P.; Arrio, M.; Otero, E.; Joly, L.; Cezar, J. C.; Cornia, A.; Sessoli, R. *Nature* **2010**, 468 (7322), 417–421.
- (81) Malavolti, L.; Lanzilotto, V.; Ninova, S.; Poggini, L.; Cimatti, I.; Cortigiani, B.; Margheriti, L.; Chiappe, D.; Otero, E.; Sainctavit, P.; Totti, F.; Cornia, A.; Mannini, M.; Sessoli, R. *Nano Lett.* **2015**, 15, 535–541.
- (82) Ghirri, A.; Corradini, V.; Bellini, V.; Biagi, R.; del Pennino, U.; De Renzi, V.; Cezar, J. C.; Muryn, C. A.; Timco, G. A.; Winpenny, R. E. P.; Affronte, M. *ACS Nano* **2011**, 5 (9), 7090–7099.
- (83) Corradini, V.; Ghirri, a; Garlatti, E.; Biagi, R.; De Renzi, V.; del Pennino, U.; Bellini, V.; Carretta, S.; Santini, P.; Timco, G.; Winpenny, R. E. P.; Affronte, M. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 3706–3713.

- (84) Dreiser, J.; Wäckerlin, C.; Ali, M. E.; Piamonteze, C.; Donati, F.; Singha, A.; Pedersen, K. S.; Rusponi, S.; Bendix, J.; Oppeneer, P. M.; Jung, T. A.; Brune, H. *ACS Nano* **2014**, *8* (5), 4662–4671.
- (85) Heras-Ojea, M. J.; Mañeru, D. R.; Rosado, L.; Zuazo, J. R.; Castro, G. R.; Tewary, S.; Rajaraman, G.; Aromí, G.; Jiménez, E.; Sañudo, E. C. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (33), 10439–10445.
- (86) Gómez-Segura, J.; Díez-Pérez, I.; Ishikawa, N.; Nakano, M.; Veciana, J.; Ruiz-Molina, D. *Chem. Commun.* **2006**, No. 27, 2866–2868.
- (87) Schwöbel, J.; Fu, Y.; Brede, J.; Dilullo, A.; Hoffmann, G.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Wiesendanger, R. *Nat. Commun.* **2012**, *3*.
- (88) Ruben, M.; Stepanow, S.; Gambardella, P.; Lodi Rizzini, A.; Krull, C.; Balashov, T.; Mugarza, A.; Nistor, C.; Yakhov, F.; Sessi, V.; Klyatskaya, S. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5703–5707.
- (89) Urdampilleta, M.; Klyatskaya, S.; Cleuziou, J.-P.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. *Nat. Mater.* **2011**, *10* (7), 502–506.
- (90) Lodi Rizzini, A.; Krull, C.; Balashov, T.; Kavich, J. J.; Mugarza, A.; Miedema, P. S.; Thakur, P. K.; Sessi, V.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Stepanow, S.; Gambardella, P. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107* (17), 1–5.
- (91) Avisati, G.; Cardoso, C.; Varsano, D.; Ferretti, A.; Gargiani, P.; Betti, M. G. *Nano Lett.* **2018**, *18* (4), 2268–2273.
- (92) Wäckerlin, C.; Donati, F.; Singha, A.; Baltic, R.; Rusponi, S.; Diller, K.; Patthey, F.; Pivetta, M.; Lan, Y.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Brune, H.; Dreiser, J. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 5195–5199.
- (93) Holmberg, R. J.; Hutchings, A. J.; Habib, F.; Korobkov, I.; Scaiano, J. C.; Murugesu, M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (24), 14411–14418.
- (94) Rosado Piquer, L.; Jiménez Romero, E.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Aromí, G.; Sañudo, E. C. *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *4* (4), 595–603.
- (95) Piquer, L. R.; Sánchez, R. R.; Sañudo, E. C.; Echeverría, J. *Molecules* **2018**, *23* (6), 1–15.
- (96) Rosado Piquer, L.; Escoda-Torroella, M.; Ledezma Gairaud, M.; Carneros, S.; Daffé, N.; Studniarek, M.; Dreiser, J.; Wernsdorfer, W.; Carolina Sañudo, E. *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6* (3), 705–714.
- (97) Chakov, N. E.; Lee, S.-C.; Harter, A. G.; Kuhns, P. L.; Reyes, A. P.; Hill, S. O.; Dalal, N. S.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6975–6989.

Bloc I Sistemes moleculars

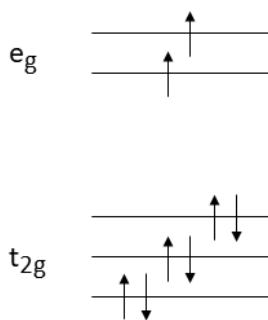
1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones



1.1. Introducció	59
1.2. Objectius	61
1.3. Part experimental	62
1.4. Resultats i discussió	65
1.4.1. Síntesi i reactivitat	65
1.4.2. Descripció de les estructures cristal·lines	70
1.4.2.1. Compostos homonuclears de níquel	70
1.4.2.2. Compostos heteronuclears de níquel i el compost polimèric de cobalt	76
1.4.3. Propietats magnètiques	81
1.5. Conclusions	87
1.6. Bibliografia	88

1.1. Introducció

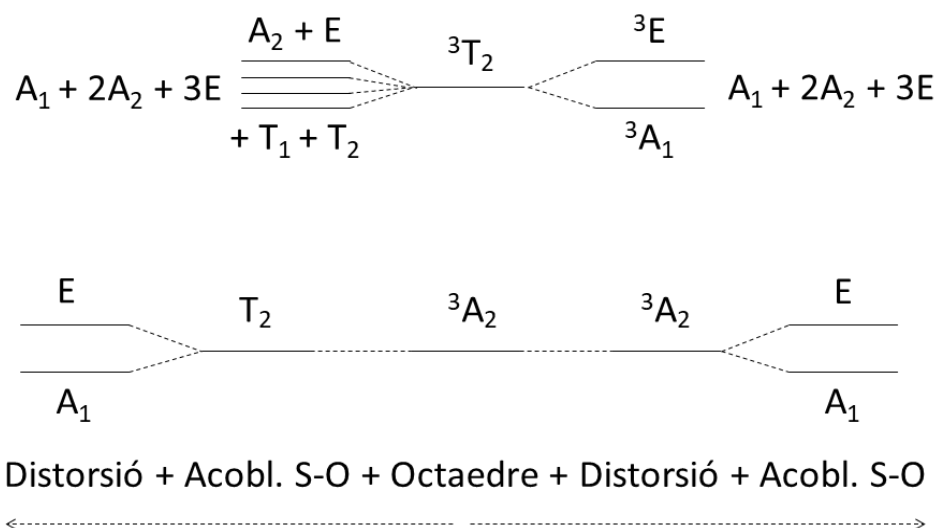
El níquel és un dels metalls de transició utilitzat en compostos moleculars amb propietats magnètiques interessants, ja que com altres metalls 3d pot presentar electrons desaparellats. El níquel pot tenir diversos estats d'oxidació, però el més utilitzat en compostos de coordinació i el protagonista d'aquest capítol i el següent és el níquel amb estat d'oxidació 2+. Es tracta d'un ió amb configuració d^8 que en entorns octaèdrics té dos electrons desaparellats tal com es mostra a la distribució d'orbitals de l'Esquema 1. 1, i per tant és paramagnètic amb un estat fonamental d'espín $S = 1$.



Esquema 1. 1. Distribució d'orbitals per un ió d^8 .

Existeixen diversos estudis de molècules homometàl·liques formades per un ió Ni(II) on es demostra que quan aquest presenta entorns de coordinació axial, l'anisotropia magnètica de l'ió és major.¹ Aquesta és representada pel paràmetre D o desdoblament a camp zero. A l'Esquema 1. 2 es mostra el desdoblament dels orbitals per l'ió Ni(II) en un entorn octaèdric. Partint de que l'estat fonamental té un terme 3A_2 i que els estats excitats són 3T_1 i 3T_2 , es fa una aproximació agafant el terme excitat de menor energia que és el 3T_2 . Si ens fixem en l'estat fonamental, veiem que quan se li aplica una sola pertorbació, ja sigui l'acoblament espín-orbita o la distorsió, la seva degeneració no canvia. Tanmateix, si apliquem les dues pertorbacions a la vegada el resultat sí que canvia, aconseguint una degeneració de l'estat fonamental, és a dir, desdoblament a camp zero. Quan es parla de distorsió, aquesta es refereix al canvi en la geometria de l'entorn de l'ió, que passa de ser octaèdric a trigonal, és a dir, hi ha una distorsió axial que vindrà donada per l'entorn de coordinació de l'ió.² Si es coordinen els lligands adequats a l'ió Ni(II) es pot promoure l'anisotropia d'aquest i que presenti propietats de molècula imant, és a dir, relaxació lenta de la magnetització.

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones



Esquema 1. 2. Desdoblament dels orbitals de l'ió Ni(II) en un entorn octaèdric.

La primera molècula imant formada per ions Ni(II) es va sintetitzar el 1994 pel grup de R.E.P. Winpenny i presenta la fórmula $[Ni_{12}(chp)_{12}(O_2CMe)_{12}(thf)_6(H_2O)_6]$.³ Aquesta va aparèixer pocs anys després de la primera molècula imant $Mn_{12}Ac$.^{4,5} Té un estat fonamental d'espín elevat ($S=12$) i un eix d'anisotropia fàcil però amb un valor petit ($D=-0.05 \text{ cm}^{-1}$). Les mesures de susceptibilitat fora de fase mostren pics entre 0.25 i 0.55 K amb un valor de la barrera energètica de 9.6 K.^{6,7} Per tal de millorar l'anisotropia es pot variar l'entorn de l'ió metàl·lic amb els lligands que l'envolten, tal i com s'ha explicat en el paràgraf anterior, o bé es poden afegir ions lantànid per formar compostos 3d-4f augmentant així l'anisotropia del compost.⁸

Hi ha altres compostos de coordinació d'elevada nuclearitat formats per ions Ni(II), com és el cas del complex heptanuclear $[Ni_7(C_5H_3ClNO)_{12}(OH)_2(CH_3OH)_6]$, que es va sintetitzar per primera vegada el 1997 pel grup de R. E. P. Winpenny⁹ i el seu magnetisme és encara estudiat per altres grups.¹⁰

A la Figura 1. 1 es mostra l'estructura del compost heptanuclear de níquel i el seu nucli M-O, que consta de dos tetraedres que comparteixen vèrtex, i aquest és el centre d'inversió de la molècula. El compost presenta relaxació lenta de la magnetització degut a la frustració d'espín, fenomen que apareix en unitats triangulars amb acoblaments antiferromagnètics. Aquest es dona quan l'energia magnètica no es pot minimitzar simultàniament per tots els termes individuals d'interacció d'espín. La frustració pot portar a grans degeneracions de l'estat fonamental i a paramagnetisme cooperatiu.¹¹

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones

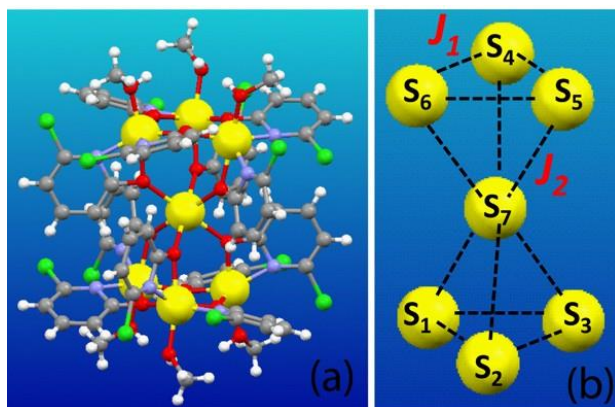


Figura 1. 1. Estructura del compost $[\text{Ni}_7(\text{C}_5\text{H}_3\text{ClNO})_{12}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{OH})_6]$ amb el seu nucli metàl·lic. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en lila clar, els clors en verd i els níquels en groc.¹⁰

En el Ni_7 la frustració geomètrica és elevada, de manera que els models de Heisenberg antiferromagnètics tant clàssics com quàntics romanen desordenats a temperatures molt baixes. La presència de molts estats degenerats de mínima energia fa que costi invertir la barrera energètica ja que tots els ions volen invertir l'espín a la vegada. Una de les possibles propietats d'aquest material amb grans aplicacions es l'efecte magnetocalòric, que es basa en la resposta tèrmica d'un sistema magnètic a una variació adiabàtica del camp aplicat. S'investiga sobretot per tal d'aconseguir elevades velocitats de refredament a temperatures molt baixes.¹²

1.2. Objectius

Els objectius que es proposen per aquest capítol son:

- La validació del nou mètode de síntesi assistida per microones en estat fos com a nou mètode per obtenir compostos d'elevada nuclearitzat reduint l'ús de dissolvents orgànics i els temps de reacció.
- L'obtenció del compost heptanuclear de níquel, que ja s'havia sintetitzat en un altre grup d'investigació, provant el nou mètode de la síntesi assistida per microones. Per aconseguir una síntesi totalment reproduïble amb productes purs i cristal·lins.
- La síntesi de nous compostos homo- i heteronuclears amb níquel i cobalt amb propietats de molècula imant mitjançant la síntesi assistida per microones.
- La caracterització magnètica i estructural dels nous materials sintetitzats, avaluant la possibilitat d'obtenir noves molècules imant.

1.3. Experimental

Tots els reactius i dissolvents van ser adquirits de fonts comercials i es van utilitzar com es van rebre. Les reaccions assistides per microones es van dur a terme en un reactor CEM Discover. La nomenclatura del lligand *chp* representa la 6-cloro-2-hidroxi-piridina desprotonada (C₅H₃ClNO), la del lligand *tBuSALOH* és per l'àcid 3,5-di-tert-butilsalicílic monodesprotonat (C₁₅H₂₁O₃) i la del lligand *iPrSALOH* és per l'àcid 3,5-di-isopropilsalicílic monodesprotonat.

En els espectres IR: forta (f), mitjana (m), dèbil (d), ample (a).

[Ni(OH)₂] \cdot xH₂O (1): una solució de NiCl₂·6H₂O (2.59 g, 10.88 mmol) i NaOH en 50 ml d'aigua s'agita durant 10 minuts. El precipitat verd obtingut es filtra i s'asseca al buit durant aproximadament 8 hores. El rendiment de la reacció és quantitatiu. Selecció de les dades d'IR (KBr, cm⁻¹): 3488 (f, a), 1645 (m), 1462 (m), 1369 (m), 655 (f, a), 416 (f).

[Co(OH)₂] \cdot xH₂O (2): una solució de CoCl₂·6H₂O (2.56 g, 10,76 mmol) i NaOH en 50 ml d'aigua s'agita durant 10 minuts. El precipitat blau-verd fosc obtingut es filtra i s'asseca al buit durant aproximadament 8 hores. El rendiment de la reacció és quantitatiu. Selecció de les dades d'IR (KBr, cm⁻¹): 3629 (f), 3481 (f, a), 1652 (m), 1635 (m), 1616 (m), 1558 (m), 1506 (m), 1473 (m), 1457 (m), 850 (m, a), 668 (f, a), 501 (f, a).

[Ni₇(chp)₁₂(OH)₂(CH₃OH)₆] (3) (Ni₇)

El compost **1** acabat de preparar (0.4 g, 4.3 mmol) i la 6-cloro-2-hidroxi-piridina (0.562 g, 4.3 mmol) s'afegeixen al reactor microones. S'aplica una potència de microones de 150 W durant 10 minuts a 150°C. Es deixa refredar el sòlid resultant i s'asseca al buit durant 2 hores. Finalment es dissol en la mínima quantitat de MeOH/MeCN (1:1 en volum), tot seguit es filtra en calent i s'obté una solució de color verd. En 15 dies creixen cristalls de color verd clar per evaporació lenta. El complex **3** es caracteritza per difracció de raigs X de monocristall.

El rendiment de la reacció, basat en el Ni(OH)₂, és del 8% (52 mg obtinguts). Anàlisi elemental calculat per C₆₆H₆₂Cl₁₂N₁₂Ni₇O₂₀: C, 36.54%; N, 7.75%; H, 2.88%. Anàlisi elemental trobat experimentalment: C, 35.82%; N, 7.76%; H, 2.68%. Selecció de les dades d'IR (KBr, cm⁻¹): 3092 (m, a), 2791 (m, a), 1596 (f), 1539 (f), 1447 (f), 1341 (f), 1248 (m), 1172 (m), 1002 (f), 937 (m), 788 (f), 731 (m), 701 (m).

[Ni(H₂O)₂(chp)₂] (4) (Ni₁)

El compost **1** acabat de preparar (0.78 g, 8.4 mmol) es fa reaccionar amb 6-cloro-2-hidroxi-piridina (1.088 g, 8.4 mmol) i la barreja sòlida s'escalfa sota N₂ fins a 130°C durant 2 hores. El sòlid resultant es dissol en la mínima quantitat de MeCN/MeOH (1:1), tot

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones

seguit es filtra en calent i s'obté una solució verda. En 25 dies creixen cristalls de color verd fosc per evaporació lenta. El complex **4** es caracteritza per difracció de raigs X de monocristall.

El rendiment de la reacció, basat en el NiCl₂, és del <5% (55 mg obtinguts). Anàlisi elemental calculat per C₁₀H₁₀Cl₂N₂NiO₄: C, 34.3%; N, 8.0%; H, 2.8%. Anàlisi elemental trobat experimentalment: C, 34.6%; N, 7.9%; H, 2.8%. Selecció de les dades d'IR (KBr, cm⁻¹): 3214 (f,a), 1602 (f), 1537 (f), 1453 (f), 1345 (f), 1241 (m), 1167 (f), 1003 (f), 936 (f), 856 (m), 789 (f), 734 (f), 702 (m), 667 (m), 608 (m).

[Ni₃(chp)₄(tBuSALOH)₂(MeOH)₅] (5) (Ni₃tBu)

El compost **1** acabat de preparar (0.203 g, 2.176 mmol), la 6-cloro-2-hidroxipiridina (0.281 g, 2.176 mmol) i l'àcid 3,5-di-tert-butilsalicilic (181.7 mg, 0.726 mmol) s'afegeixen al reactor microones. S'apliquen potències de microones de 150 W o 300 W durant 10 minuts a 170°C. El sòlid resultant es dissol en la mínima quantitat de MeOH/MeCN (1:1 en volum), tot seguit es filtra en calent i s'obté una solució de color verd clar. En 3 dies creixen cristalls de color verd per evaporació lenta. El complex **5** es caracteritza per difracció de raigs X de monocristall a temperatura ambient.

El rendiment de la reacció, basat en el Ni(OH)₂, és del 44% (0.214 g obtinguts). Anàlisi elemental calculat per C₅₅H₇₄Cl₄N₄Ni₃O₁₅: C, 49.0%; N, 4.2%; H, 5.6%. Anàlisi elemental trobat experimentalment: C, 49.1%; N, 4.2%; H, 5.6%. Selecció de les dades d'IR (KBr, cm⁻¹): 3339 (m,a), 2956 (f), 2522 (m,a), 1596 (f), 1539 (f), 1435 (f), 1386 (f), 1331 (f), 1292 (f), 1244 (f), 1219 (m), 1202 (m), 1170 (f), 1151 (m), 1023 (f), 998 (f), 923 (f), 814 (m), 784 (f), 748 (m), 727 (m), 704 (m).

[Ni₃(chp)₄(iPrSALOH)₂(MeOH)₆] (6) (Ni₃iPr)

El compost **1** acabat de preparar (0.203 g, 2.176 mmol), la 6-cloro-2-hidroxipiridina (0.281 g, 2.176 mmol) i l'àcid 3,5-diisopropilsalicilic (161.38 mg, 0.726 mmol) s'afegeixen al reactor microones. S'aplica una potència de microones de 150 W durant 10 minuts a 150°C. El sòlid resultant es dissol en la mínima quantitat de MeOH/MeCN (1:1 en volum), tot seguit es filtra en calent i s'obté una solució de color verd clar. En 4 dies creixen cristalls de color verd per evaporació lenta. El complex **6** es caracteritza per difracció de raigs X de monocristall.

El rendiment de la reacció, basat en el Ni(OH)₂, és del 27% (0.130 g obtinguts). Anàlisi elemental calculat per C₅₂H₇₀Cl₄N₄Ni₃O₁₆: C, 47.1%; N, 4.2%; H, 5.3%. Anàlisi elemental trobat experimentalment: C, 47.1%; N, 4.2%; H, 5.0%. Selecció de les dades d'IR (KBr, cm⁻¹): 3332 (m, a), 2956 (f), 2522 (m, a), 1596 (f), 1538 (f), 1437 (f), 1392 (f), 1330 (f), 1243 (f), 1169 (f), 1072 (m), 1022 (f), 998 (f), 923 (f), 872 (d), 813 (f), 785 (f), 753 (m), 704 (m), 638 (d), 617 (m), 478 (m), 424 (m).

[Ni₆Tb₂(OH)₂(chp)₁₀(MeCO₂)₄(OMe)₂(MeOH)₆] (7) (Ni₆Tb₂)

El compost **1** acabat de preparar (0.203 g, 2.176 mmol), la 6-cloro-2-hidroxipiridina (0.281 g, 2.176 mmol) i l'acetat de terbi(III) (59.2 mg, 0.181 mmol) s'afegeixen al reactor microones. S'aplica una potència de microones de 300 W durant 10 minuts a 150°C. El sòlid resultant es dissol en la mínima quantitat de MeOH/MeCN (1:1 en volum), tot seguit es filtra en calent i s'obté una solució de color verd. En 20 dies creixen cristalls de color verd per difusió lenta líquid-líquid amb dietilèter. El complex **7** es caracteritza per difracció de raigs X de monocristall.

El rendiment de la reacció és < 5%.

[Ni₅Dy₃(OH)₆(MeO)₂(chp)₄(tBuSALOH)₆(MeOH)₄(H₂O)₄]Cl (8) (Ni₅Dy₃)

El compost **1** acabat de preparar (0.203 g, 2.176 mmol), la 6-cloro-2-hidroxipiridina (0.281 g, 2.176 mmol), el clorur de disprosi(III) (136.8 mg, 0.363 mmol) i l'àcid 3,5-di-tert-butilsalicilic (181.7 mg, 0.726 mmol) s'afegeixen al reactor microones. S'aplica una potència de microones de 300 W durant 10 minuts a 170°C. El sòlid resultant es dissol en la mínima quantitat de MeOH/MeCN (1:1 en volum), tot seguit es filtra en calent i s'obté una solució de color verd. En 2 mesos creixen cristalls de color verd per difusió lenta líquid-líquid amb dietilèter. El complex **8** es caracteritza per difracció de raigs X de monocristall.

El rendiment de la reacció, basat en el DyCl₃, és del 10% (40 mg obtinguts). Anàlisi elemental calculat per C₁₇₅H₂₄₉Cl₇Dy₃N₈Ni₅O₄₉: C, 48.9%; N, 2.6%; H, 5.9%. Anàlisi elemental trobat experimentalment: C, 48.9%; N, 2.8%; H, 5.5%. Selecció de les dades d'IR (KBr, cm⁻¹): 3620 (m), 2958 (f), 2869 (m), 1653 (m), 1593 (f), 1559 (f), 1445 (f), 1392 (f), 1361 (m), 1295 (m), 1244 (f), 1202 (d), 1172 (d), 1008 (d), 943 (d), 897 (d), 814 (m), 795 (m), 743 (d), 724 (d), 668 (d), 644 (d), 541 (d).

[Co₄(chp)₃(MeCO₂)₃(MeOH)₃]_n (9) (Co₄)

El compost **9** es va obtenir com a producte no desitjat al intentar sintetitzar un compost anàleg al **7**, però amb cobalt: Co₆Tb₂. En aquesta síntesi la quantitat de reactius és estequiomètrica per tal d'afavorir l'obtenció del producte.

El compost **2** acabat de preparar (100 mg, 1.076 mmol), la 6-cloro-2-hidroxipiridina (231.9 mg, 1.79 mmol) i l'acetat de terbi(III) (120.65 mg, 0.359 mmol) s'homogeneïtzen i s'afegeixen al reactor microones amb 2ml/2ml de MeOH/MeCN. S'aplica una potència de microones de 300 W durant 10 minuts a 120°C. S'obté una solució lila amb precipitat. La solució lila es filtra. En 30 dies creixen cristalls de color lila-rosa per evaporació lenta. El complex **9** es caracteritza per difracció de raigs X de monocristall i s'obté una estructura preliminar.

El rendiment de la reacció és < 5%.

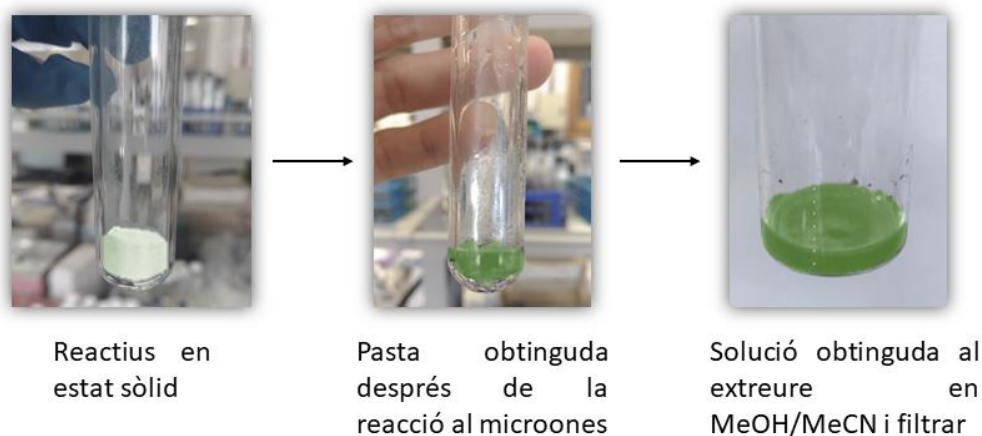
1.4. Resultats i discussió

1.4.1. Síntesi i reactivitat

En l'intent de sintetitzar el compost heptanuclear de níquel $[\text{Ni}_7(\text{C}_5\text{H}_3\text{ClNO})_{12}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{OH})_6]$ obtingut pel grup de R. E. P. Winpenny,⁹ que va ser obtingut de manera poc reproducible mitjançant una síntesi utilitzant excés de lligand com a dissolvent en estat fos, va sorgir un nou mètode de síntesi: la síntesi assistida per microones. El complex $[\text{Ni}_7(\text{C}_5\text{H}_3\text{ClNO})_{12}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{OH})_6]$, que a partir d'ara anomenaré compost **3**: Ni_7 , està format per un nucli de set ions Ni(II) enllaçats per àtoms d'oxigen. Els ions metàl·lics formen dos tetraedres que comparteixen un vèrtex, aquest està al centre de la molècula i és el centre d'inversió cristal·logràfic. Degut al seu interès magnètic ja ha estat estudiat i sintetitzat pel grup de recerca, i el seu magnetisme ha estat investigat pel grup dels físic M. Affronte i P. Santini.¹⁰ Primerament es va intentar la síntesi amb el mètode reportat per R. E. P. Winpenny, on per obtenir el compost es forma hidròxid de níquel i in situ es dona una reacció en estat fos amb 2.1 equivalents del lligand 6-cloro-2-hidroxipiridina (chp) a elevada temperatura i en atmosfera inert. La pasta verda resultant s'asseca al buit i posteriorment es cristal·litza amb MeOH/MeCN en proporció (1:1). Segons l'article reportat, creixen cristalls verds en 2 dies i el rendiment de la reacció és del 30%. Aquesta síntesi s'havia fet anteriorment al grup i sovint s'obtenia el compost desitjat amb un rendiment molt baix. Al provar nosaltres la síntesi els cristalls van créixer en 25 dies i aquests eren de color verd fosc perquè no eren del producte desitjat, sinó d'un monòmer de níquel, el compost **4**: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{ClNO})_2]$. Després d'intentar dissoldre la pasta en MeOH/MeCN, com no tot el sòlid es va dissoldre, es va filtrar en calent i es va analitzar el precipitat restant. L'anàlisi per espectroscòpia d'infraroig del precipitat mostra bandes amples i intenses entre 400 i 600 cm^{-1} corresponents a òxids metàl·lics¹³ que inhibeixen la formació del compost desitjat. Els òxids de níquel es formen quan els hidròxids, carbonats, oxalats o nitrats d'aquest s'escalfen.¹⁴ Si mirem la ràtio níquel/ligand pels dos compostos veiem que pel **3**: Ni_7 és de (7:12) mentre que pel **4**: Ni_1 és (1:2), sent en aquesta última menor la quantitat de níquel que reacciona amb el lligand. El més probable és que durant la reacció en estat fos amb el lligand chp, part de l'hidròxid de níquel s'hagi transformat en òxid de níquel, eliminant part del reactiu necessari per obtenir el compost.

La poca puresa i reproductibilitat de la síntesi reportada per Winpenny va portar a l'optimització d'aquesta amb nous mètodes, provant així la síntesi assistida per microones. En la nova síntesi adaptada es prepara l'hidròxid de níquel com en el cas anterior i es fa reaccionar in situ amb el lligand chp però mitjançant l'ús del reactor microones. Segueix sent una reacció en estat fos i del microones se'n extreu una pasta que posteriorment es dissol també en MeOH/MeCN (1:1). S'utilitza la mínima quantitat possible de dissolvents, es filtra en calent i els cristalls creixen per evaporació lenta, però en aquest cas gairebé no s'obté el precipitat que correspondria als òxids de níquel.

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones



Esquema 1. 3. Procediment general de la reacció de microones.

La síntesi assistida per microones ens permet controlar el temps de reacció, la temperatura i la potència aplicada. A l'Esquema 1. 3 es mostren els diferents passos emprats en aquest tipus de síntesi, on primer es tenen els reactius en estat sòlid, després de la reacció de microones s'obté una pasta i finalment aquesta s'extreu amb dissolvent i es filtra. El temps de reacció que es va provar va ser de 10 minuts ja que en experiències prèvies al grup s'havia vist que funcionava, en canvi emprant temps molt llargs la mostra es calcinava i emprant temps molt curts s'observaven encara productes de partida. La temperatura ve determinada pels lligands que intervenen en la reacció, aquesta ha de ser lleugerament superior a la temperatura de fusió dels lligands, a la Taula 1.1 es mostren les temperatures de fusió dels diferents lligands utilitzats. Els àcids derivats del salicílic ja s'havien utilitzat al grup i la seva temperatura de fusió va ser clau en la seva tria.¹⁵ Per trobar la potència de treball adequada es va provar amb 150, 200, 250 i 300 W. En els quatre casos es van obtenir monocristalls purs del producte desitjat **3**: $[\text{Ni}_7(\text{C}_5\text{H}_3\text{ClNO})_{12}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{OH})_6]$ i els rendiments obtinguts amb les potències de 150 i 300 W són majors, del 8%. La diferència observada entre aquestes dues és la velocitat de creixement dels cristalls, amb 150 W apareixen en dues setmanes i a 300 W en quatre setmanes. Això és degut a que emprant major potència es formen més impureses d'òxid de níquel a la pasta, i quan després s'extreu amb dissolvent la solució queda més diluïda i els cristalls triguen més temps a formar-se.

El rendiment obtingut és del 8% i en canvi el que es reporta a l'article és del 30%, aquesta diferència pot venir donada perquè al calcular el rendiment amb tot el sòlid obtingut en la síntesi de sobretaula, no es diferencia entre el compost desitjat i les impureses comentades anteriorment, per tant el rendiment del 30% podria no ser real ja que implicaria també les impureses d'òxids.

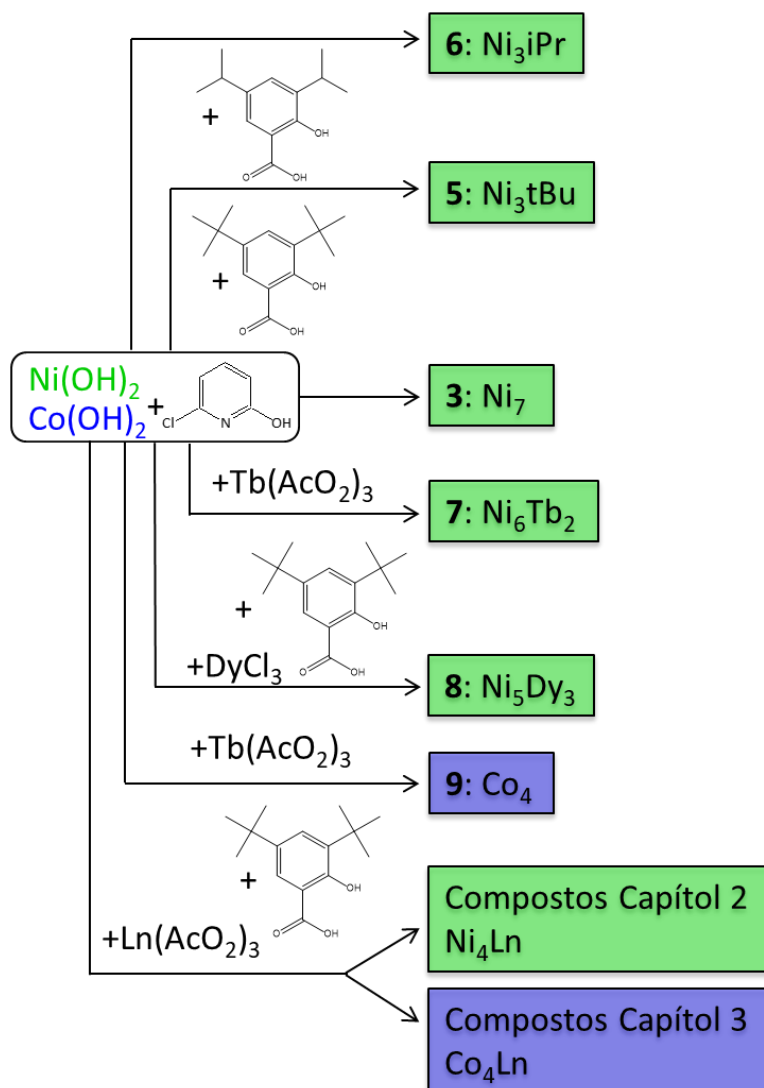
Taula 1.1. Punts de fusió dels lligands utilitzats.

Reactiu	Punt de fusió (°C)
Hchp: 6-cloro-2-hidroxipiridina	128-130
tBuSALOH ₂ : àcid 3,5-ditertbutilsalicílic	157-162
iPrSALOH ₂ : àcid 3,5-diisopropilsalicílic	113-115

Les condicions òptimes trobades per obtenir el compost **3**:Ni₇ de manera totalment reproducible, són de 10 minuts, 150°C i 150 W. Els bons resultats obtinguts en aquesta síntesi i un altre test del mètode fet per un treball final de grau realitzat al grup, on es va optimitzar la síntesi de la ftalocianina de disprosi,¹⁶ porten a plantejar-se noves reaccions emprant el mateix mètode. La síntesi assistida per microones ens permet treballar a baixes temperatures i temps de reacció curts de manera que el consum d'energia és baix, s'utilitza molt poca quantitat de dissolvent orgànic en l'extracció generant pocs residus i s'obtenen els productes cristal·lins i gairebé sense impureses. A l'Esquema 1. 4 es mostren les reaccions que es proposen partint de l'obtenció d'aquest compost **3**: Ni₇, afegint diferents metalls i lligands. La primera idea va ser substituir el níquel central per un lantànid, la reacció no va donar el producte esperat però es van sintetitzar altres compostos heterometà·lics, com el **7**: [Ni₆Tb₂(OH)₂(chp)₁₀(MeCO₂)₄(OMe)₂(MeOH)₆], el **8**: [Ni₅Dy₃(OH)₆(MeO)₂(chp)₄(tBuSALOH)₆(MeOH)₄(H₂O)₄]Cl, els compostos Ni₄Ln que sortiran al capítol 2 i el compostos Co₄Ln i Co₂Ln₂ del Capítol 3.

Donat que intentar canviar el níquel central per un lantànid no va donar exactament el resultat desitjat, paral·lelament es van realitzar altres proves per obtenir nous compostos homometà·lics i heterolèptics amb altres lligands. Els compostos **5**: [Ni₃(chp)₄(tBuSALOH)₂(MeOH)₅] i **6**: [Ni₃(chp)₄(iPrSALOH)₂(MeOH)₆] s'han obtingut afegint, a part de la chp, uns altres tipus de lligands derivats de l'àcid salicílic: l'àcid 3,5-ditertbutilsalicílic (tBuSALOH) i l'àcid 3,5-diisopropilsalicílic (iPrSALOH), els grups alifàtics presents en aquests lligands afavoreixen la solubilitat dels compostos i per tant la posterior recristal·lització. Les condicions de reacció de microones varien ja que els nous lligands tenen punts de fusió diferents als de la chp tal com es pot observar a la Taula 1.1. En ambdós casos s'ha obtingut una estructura gairebé isoestructural que presenta el mateix nucli metàl·lic trinuclear. Els cristalls han crescut per evaporació lenta en aproximadament una setmana i els rendiments han estat majors que pels altres compostos, del 44% i 27% respectivament.

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones



Esquema 1. 4. Reaccions dutes a terme al microones fent servir la síntesi en estat fos amb M(OH)_2 .

Les diferències en la síntesi dels compostos heteronuclears **7**: Ni_6Tb_2 i **8**: Ni_5Dy_3 es troben en els diferents lligands orgànics i en la sal de lantànid utilitzada. En el primer cas només hi ha lligand chp i els acetats que provenen de la sal de lantànid, en el segon cas s'afegeix el tBuSALOH i la sal de lantànid és un clorur. A part de la diferència en els lligands, la presència de clorurs o acetats també afecta en la formació del complex ja que tenen diferent estructura, morfologia i punt de fusió, el de la sal de clorur és de 500°C més que la sal d'acetat. En els dos casos s'obtenen cristalls petits per difusió lenta líquid-líquid amb Et_2O . Cap de les dues síntesis ha estat reproducible, i tampoc ha estat possible sintetitzar els anàlegs substituint el metall 3d o el lantànid. En la majoria de casos en que s'ha intentat la síntesi d'un compost amb nucli metàl·lic Ni_6Ln_2 , s'han obtingut cristalls del compost **3**: Ni_7 .

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones

Es va preparar Co(OH)_2 de la mateixa manera, seguint la literatura, però es va obtenir un compost amb una tonalitat més verdosa de l'esperada que podia implicar la presència d'hidròxid en forma α . Per aquest motiu l'hidròxid de cobalt s'ha caracteritzat per tal de conèixer la quantitat de la forma α : $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ present a la mostra, ja que dita forma pot aparèixer al fer precipitar l'hidròxid. Primerament s'han quantificat els clorurs presents en les aigües mares al filtrar el producte obtingut de la reacció del clorur de cobalt (II) amb l'hidròxid de sodi, recuperant un 84% dels clorurs. També s'ha obtingut l'espectre d'XPS de dues mostres A i B de **2**: Co(OH)_2 , tal com es mostra a la Figura 1. 2, i s'han quantificat els elements cobalt, oxigen, sodi i clor a partir de les àrees dels pics principals, que es mostren a la Taula 1.2.

Taula 1.2. Àrees dels elements presents a l'XPS.

Element i regió	Mostra A	Mostra B
Co2p3	41709	82388
Na1s	13011	1662
Cl2p	14561	5252
O1s	69526	146715

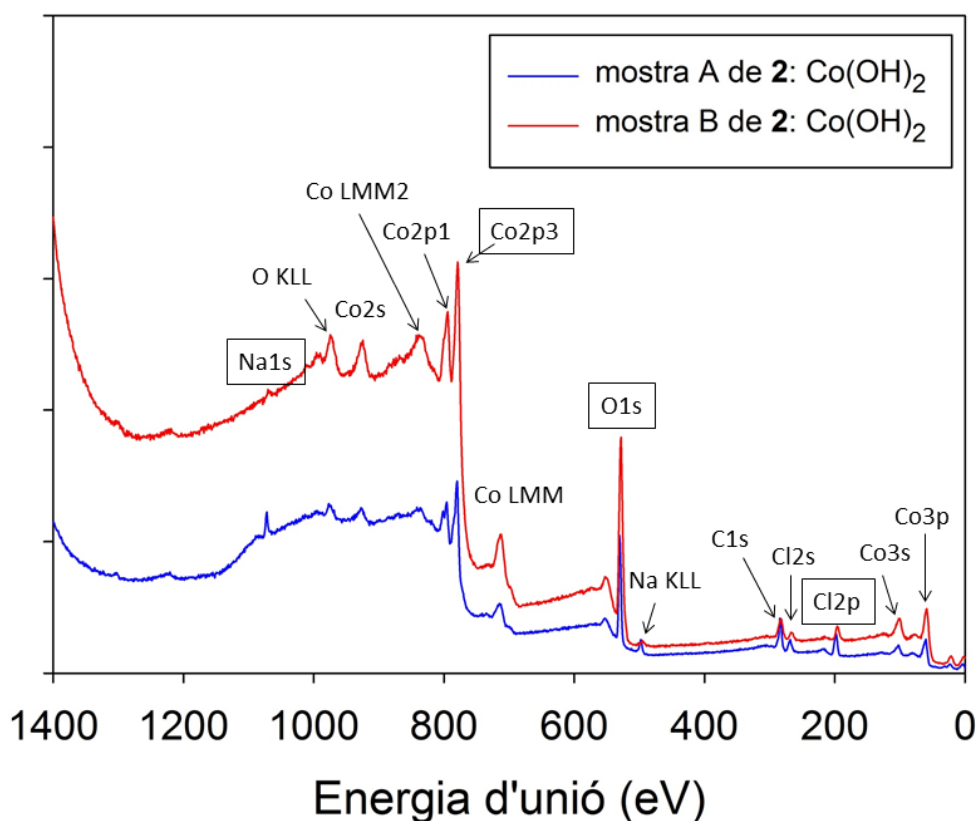


Figura 1. 2. Espectre d'XPS de les mostres A i B de **2**: Co(OH)_2 amb els pics principals dels elements marcats amb un requadre.

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones

A partir de les àrees podem conèixer la fórmula per $(\text{Co}(\text{OH})_2)_x(\text{NaCl})_y(\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl})_z$, on es considera a part del nostre producte **2**: $\text{Co}(\text{OH})_2$, les restes de clorur de sodi que hagin quedat en el sòlid i la forma α de l'hidròxid. Normalitzant a 1 el valor de x , s'han trobat els valors que es mostren a la Taula 1.3.

Taula 1.3. Valors de X, Y i Z per la fórmula $(\text{Co}(\text{OH})_2)_x(\text{NaCl})_y(\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl})_z$.

	Mostra A	Mostra B
x	1	1
y	0.33	0.02
z	0.04	0.05

Obtenint així per la mostra A una fórmula $(\text{Co}(\text{OH})_2)_1(\text{NaCl})_{0.33}(\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl})_{0.04}$ i per la mostra B una fórmula $(\text{Co}(\text{OH})_2)_1(\text{NaCl})_{0.02}(\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl})_{0.05}$.

En l'intent d'obtenir un compost amb nucli metàl·lic Co_6Ln_2 , la reacció no ha funcionat o bé s'ha sintetitzat el compost **9**: Co_4 , una estructura polimèrica lineal de quatre ions $\text{Co}(\text{II})$ que no conté el lantànid.

1.4.2. Descripció de les estructures cristal·lines

En tots els casos que va ser possible, es va determinar l'estructura dels compostos mitjançant Difracció de Raig X de monocristall.

1.4.2.1. Compostos homonuclears de níquel

A la Taula 1.4 es mostren les dades cristal·logràfiques i els paràmetres estructurals dels compostos **3**: Ni_7 , **4**: Ni_1 , **5**: Ni_3tBu i **6**: Ni_3iPr .

Les dades cristal·logràfiques per al compost **3**: Ni_7 , es van obtenir tant al difractòmetre del grup GMMF com al sincrotró ALS de Berkeley. La cel·la unitat i els paràmetres estructurals són els mateixos tot i que la qualitat de les dades del sincrotró és millor, per això a la taula es presenten aquestes últimes.

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones

Taula 1.4. Dades cristal·logràfiques dels compostos **3-6**.

Codi d'identificació	3	4	5	6
	Ni ₇	Ni ₁	Ni ₃ tBu	Ni ₃ iPr
Fòrmula empírica	C ₆₆ H ₆₂ Cl ₁₂ N ₁₂ Ni ₇ O ₂₀	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ N ₂ NiO ₄	C ₅₅ H ₇₄ Cl ₄ N ₄ Ni ₃ O ₁₅	C ₅₂ H ₇₀ Cl ₄ N ₄ Ni ₃ O ₁₆
Pes molecular	2179.64	347.78	1344.20	1325.05
Sistema cristal·lí	monoclínic	monoclínic	triclínic	triclínic
Grup espacial	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P-1	P-1
a/Å	12.4654 (13)	11.7180(13)	11.4853(2)	11.458(4)
b/Å	19.813(2)	5.3087(6)	12.9875(3)	11.463(3)
c/Å	17.5510(19)	10.6786(11)	22.2963(5)	12.721(4)
α/°	90	90	75.6450(10)	91.78(2)
β/°	106.4440(14)	106.874(7)	89.8420(10)	109.585(18)
γ/°	90	90	88.5890(10)	91.551(17)
Volum/Å³	4157.3(8)	635.69(12)	3221.00(12)	1572.0(8)
Z	2	2	2	1
Reflexions mesurades	45744	5860	64470	14033
Coeficient d'absorció/mm⁻¹	2.011	1.955	1.097	1.124
R(int)	0.0439	0.0430	0.0410	0.0726
Índexs R finals [I≥2σ (I)]	R ₁ = 0.0367 wR ₂ = 0.1021	R ₁ = 0.0372 wR ₂ = 0.1104	R ₁ = 0.0447 wR ₂ = 0.1099	R ₁ = 0.0793 wR ₂ = 0.2159
Índexs R (dades completes)	R ₁ = 0.0398 wR ₂ = 0.1041	R ₁ = 0.0494 wR ₂ = 0.1229	R ₁ = 0.0872 wR ₂ = 0.1277	R ₁ = 0.1271 wR ₂ = 0.2523
T/K	100	100	T. a	T. a

A la Taula 1.5 es donen els valors de la suma de valència (BVS) dels metalls dels compostos **3-6**.

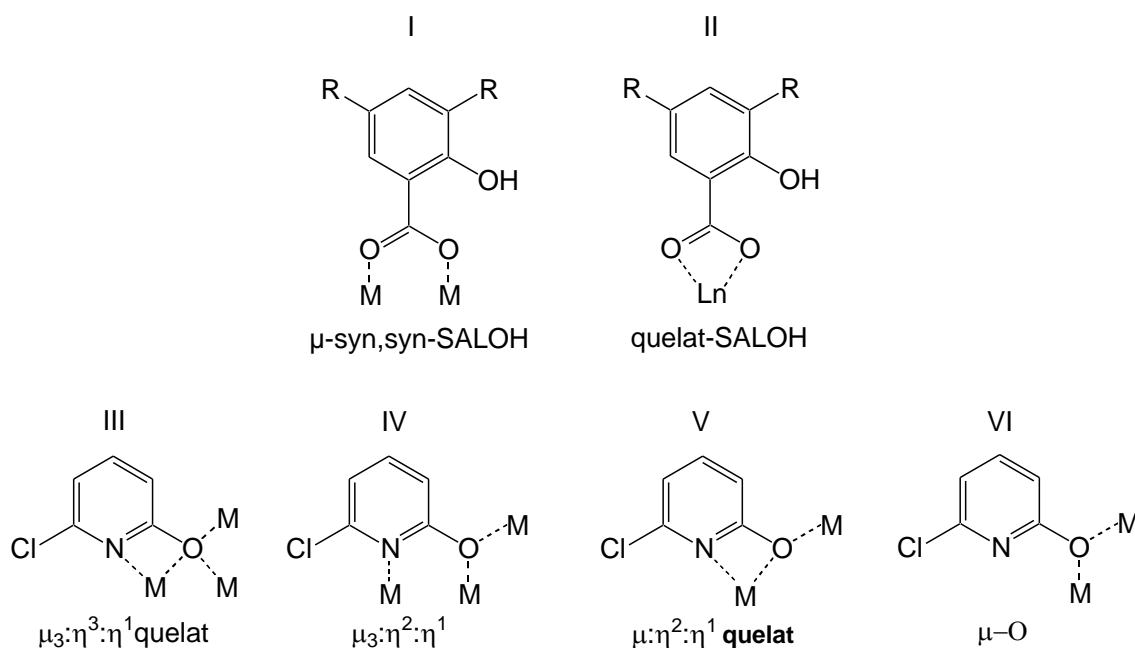
Taula 1.5. Suma de valència (BVS) dels metalls dels compostos **3-6**.

	3: Ni7	4: Ni1	5: Ni3tBu	6: Ni3iPr
Ni1	1.93	1.95	2.03	2.03
Ni2	2.00		2.10	2.04
Ni3	2.00		2.06	
Ni4	2.06			

A la Figura 1. 3 es mostra l'estructura del complex **3**: Ni₇ i el seu nucli metàl·lic format per 7 àtoms de níquel enllaçats per àtoms d'oxigen donadors provinents del lligand chp. El compost cristal·litza en el sistema monoclínic i el grup espacial P2₁/n. La unitat asimètrica està formada per la meitat de la molècula amb tres níquels i el quart està

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones

situat al centre d'inversió cristal·logràfic, sent el vèrtex compartit de les dues unitats tetraèdriques de Ni₄. Cada unitat de quatre metalls conté també un lligand μ_3 -OH unit als tres àtoms de níquel que formen la base del tetraedre (Ni1, Ni2 i Ni3). El Ni3 està enllaçat a dos lligands MeOH terminals, a μ_3 -OH, a un lligand chp que fa de quelat per l'oxigen i el nitrogen, tal com es mostra al mode de coordinació V de l'Esquema 1. 5, i a un altre chp que està fent de pont utilitzant el mode de coordinació VI i que comparteix amb el Ni2.



Esquema 1. 5. Modes de coordinació dels lligands utilitzats.

El Ni1 no està enllaçat a cap MeOH terminal, si ho està a μ_3 -OH, a un chp que fa de pont amb el mode de coordinació VI i que comparteix amb el Ni2, i a dos chp que fan de quelat per l'oxigen i el nitrogen mitjançant el mode de coordinació V, tal com es mostra a l'Esquema 1. 5. El Ni2 està enllaçat a un lligand terminal MeOH, a μ_3 -OH, a un chp que fa de quelat per l'oxigen i el nitrogen amb el mode de coordinació V, i a dos chp que fan de pont i que comparteix amb els altres dos níquels del pla basal mitjançant el mode de coordinació VI, tal com es mostra a l'Esquema 1. 5. Tots els níquels son hexacoordinats i tenen estat d'oxidació 2+, tal com indica la suma de valència que es mostra a la Taula 1.3. En alguns casos es important poder calcular el nivell de protonació mitjançant el càlcul de la suma de valència (*bond valence sum*, BVS).¹⁷ Es calcula el nivell de protonació de l'oxigen en μ_3 -OH. En funció del valor obtingut mitjançant els valors empírics i experimentals de les distàncies d'enllaç que forma l'àtom, es pot conèixer si es té un oxigen protonat o aigua (BVS≈0), un hidroxil (BVS≈1) o un oxo (BVS≈2). En aquest cas s'obté un valor de 1.16, molt proper a 1, per tant es confirma la presència de l'hidroxil.

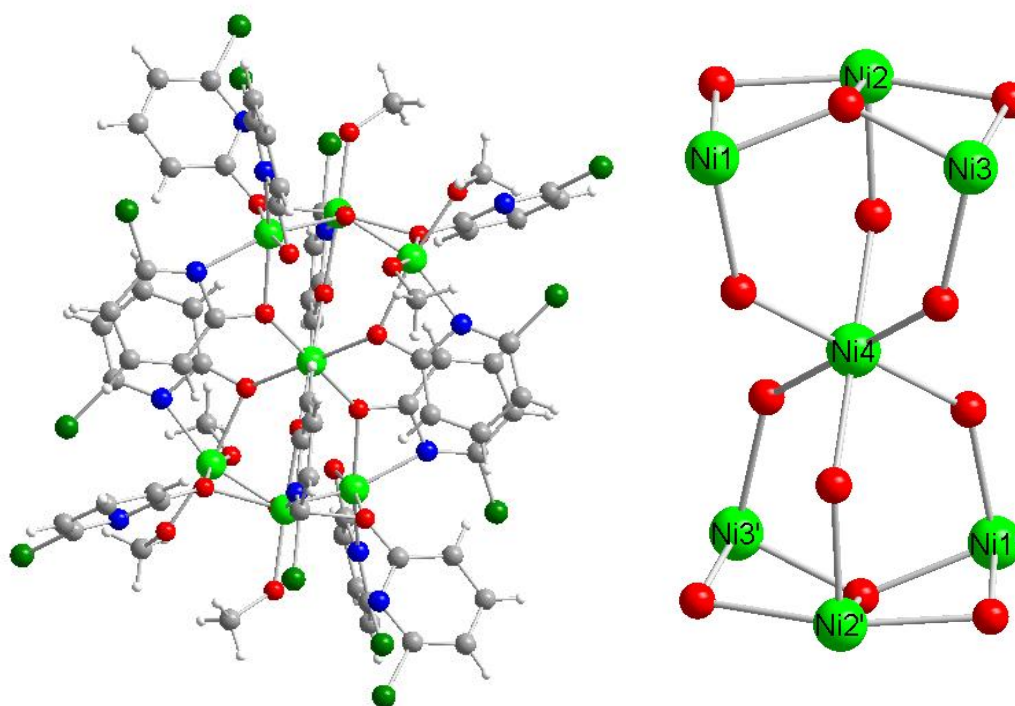


Figura 1. 3. Estructura cristal·lina del compost **3**: Ni₇ i el seu nucli metàl·lic amb els metalls numerats. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els clors en verd fosc i els níquels en verd clar.

El compost **4**: Ni₁, que cristal·litza en el sistema monoclínic, es mostra a la Figura 1. 4. La unitat asimètrica està formada per la meitat de la molècula, sent el níquel el centre d'inversió cristal·logràfic. Aquest monòmer està format per dos lligands chp que fan de quelat al níquel central amb l'oxigen i el nitrogen, tal com es mostra al mode de coordinació V de l'Esquema 1. 5 però només involucrant a un metall. A més, el níquel està enllaçat a dos oxígens, que com es pot observar a la Figura 1. 4, formen enllaços d'hidrogen amb molècules de monòmer veïnes. El metall és hexacoordinat i amb estat d'oxidació 2+, tal com indica la suma de valència que es mostra a la Taula 1.5.

El càlcul de la suma de valència (BVS)¹⁷ per als oxígens que no provenen del lligand chp dóna un valor de 0.36, força proper a 0, indicant que són oxígens de molècules d'aigua. Tal com es mostra a la Figura 1. 4, aquest oxigen forma enllaços d'hidrogen amb els oxígens del lligand chp de molècules properes. L'angle del pont d'hidrogen té un valor de 103.62°, proper a l'angle ideal que seria de 104.45°, corresponent al de la molècula

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones

d'aigua. Les distàncies d'enllaç són de 2.692 Å i 2.738 Å, també properes a les distàncies O—O de 2.6 Å que es tenen en el gel.¹⁸

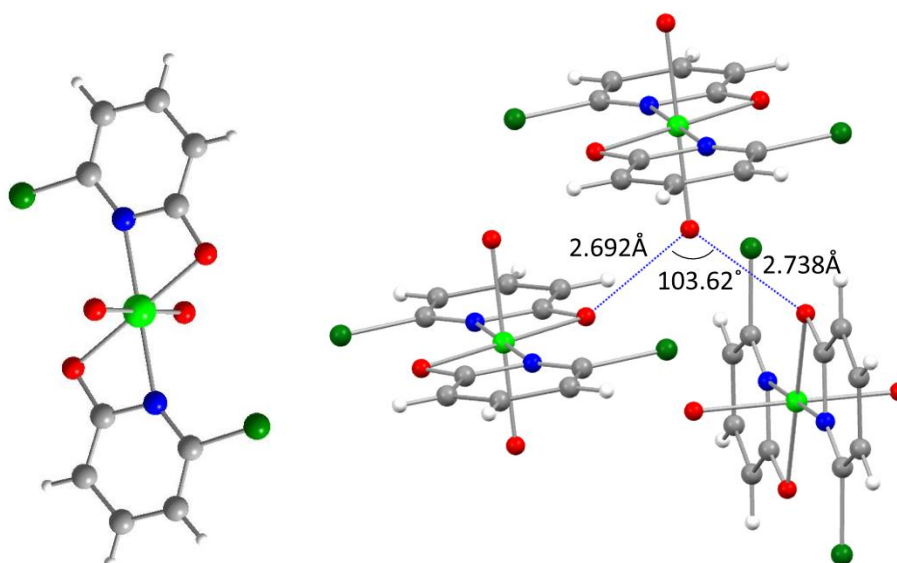


Figura 1. 4. Estructura cristal·lina del compost **4**:Ni₁ i els ponts d'hidrogen que forma amb estructures de monòmer veïnes. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els clors en verd fosc i els níquels en verd clar.

Els compostos **5**: Ni₃tBu i **6**: Ni₃iPr es descriuen conjuntament a continuació ja que tenen una estructura cristal·lina similar, són compostos trinuclears formats per ions Ni(II). Els dos cristal·litzen en el sistema triclínic i el grup espacial P-1. Les estructures cristal·lines i el nucli metàl·lic es mostren a la Figura 1. 5.

Taula 1.6. Distàncies d'enllaç pels compostos **5** i **6**.

5: Ni₃tBu		6: Ni₃iPr	
Ni1—O	2.070 Å	Ni1—O	2.073 Å
Ni2—O	2.057 Å	Ni2—O	2.071 Å
Ni3—O	2.060 Å		
Ni3—N	2.096 Å		

La unitat asimètrica del compost **5** conté tota la molècula. El nucli M-O està format per tres ions Ni(II) enllaçats per oxígens donadors que provenen del lligand chp. Cada Ni(II) és cristal·logràficament diferent. El Ni1 central està unit al Ni2 i Ni3 mitjançant dos lligands tBuSALOH, aquest presenta el mode coordinació I, amb el típic mode *syn,syn*

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones

dels lligands carboxilat, on el grup OH no participa, tal com s'observa a l'Esquema 1. 5. L'estructura té quatre lligands chp, tres enllacen dos ions Ni(II) formant un pont d'oxigen amb el mode de coordinació VI, mentre que l'altre lligand ho fa amb el mode de coordinació V, tal com es pot observar a l'Esquema 1. 5, fent de quelat. Tots els ions Ni(II) són hexacoordinats amb geometries d'octaedre distorsionat, l'estat d'oxidació dels metalls es comprova amb la suma de valència, tal i com es mostra a la Taula 1.5. Per tal de completar les seves esferes de coordinació, el Ni₂ està enllaçat a dues molècules de MeOH terminal, en canvi el Ni₃ està enllaçat a tres molècules de MeOH terminal. El Ni₁ i el Ni₃ estan enllaçats a sis àtoms d'oxigen, mentre que el Ni₂ ho està a cinc oxígens i un nitrogen, els valors de les mitjanes de les distàncies d'enllaç es mostren a la Taula 1.3. En el compost **6**: Ni₃iPr els dos ions Ni(II) dels costats són cristal·logràficament equivalents, de manera que la unitat asimètrica conté la meitat de la molècula sent el Ni₁ el centre d'inversió cristal·logràfic. Aquest complex, que es mostra a la Figura 1. 5, conté lligands iPrSALOH a diferència dels tBuSALOH que presenta el complex **5**. Els quatre lligands chp estan fent de pont entre els dos parells d'ions Ni(II) amb el mode de coordinació VI de l'Esquema 1. 5. Per completar les seves esferes de coordinació, els ions Ni₂ i el seu equivalent per simetria Ni₂' , estan enllaçats a tres molècules de MeOH terminal.

La diferència estructural en aquests dos compostos, a part de que el lligand salicilat no és el mateix, ve donada per la diferent coordinació d'un dels lligands chp. En el cas del compost **5**: Ni₃tBu, aquest ocupa dues posicions de coordinació del Ni₂, no deixant que es coordini un tercer MeOH terminal com passa per Ni₃ i com passa pels Ni₂ del compost **6**: Ni₃iPr. Tant el Ni₁ com el Ni₂ estan enllaçats a sis àtoms d'oxigen donadors amb les distàncies que es mostren a la Taula 1.6. Aquestes distàncies són comparables a les del compost **5**: Ni₃tBu, tal i com calia esperar, donat que l'estructura és molt similar i per tant l'entorn dels ions metàl·lics també. En ambdós compostos els angles Ni-O-Ni, on l'oxigen prové del lligand chp en el mode de coordinació VI, tenen valors d'entre 92° i 94°.

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones

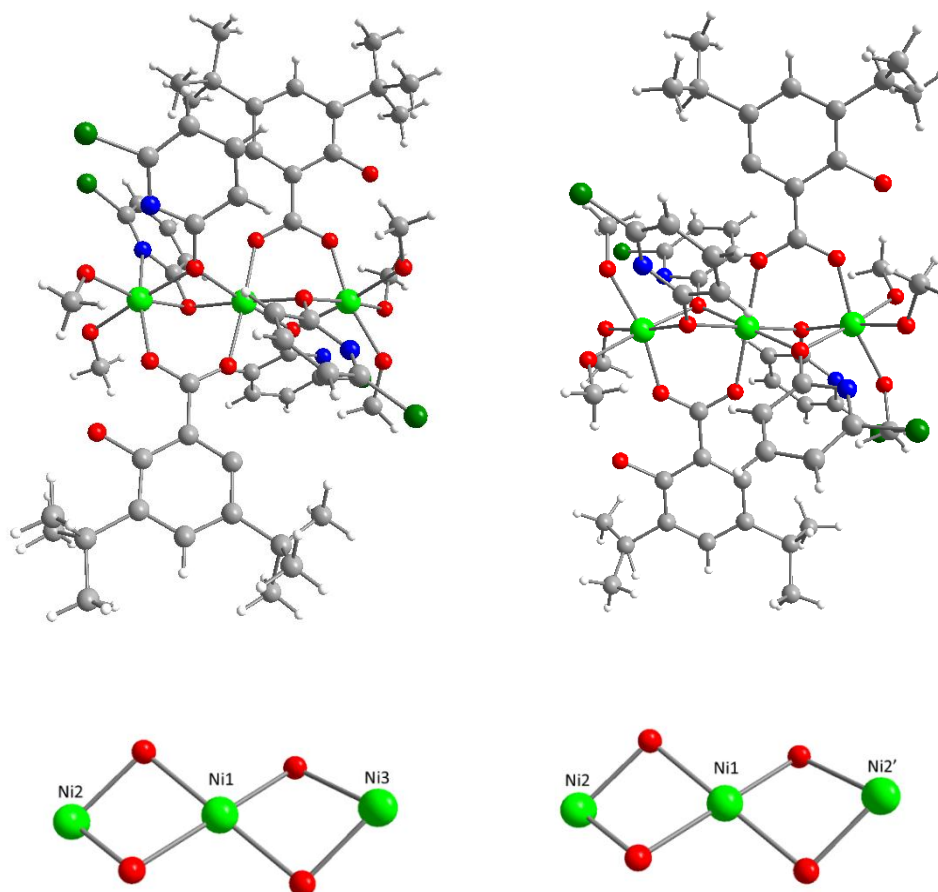


Figura 1. 5. Estructures cristal·lines dels compostos **5**: Ni_3tBu i **6**: Ni_3iPr amb els seus corresponents nuclis metàl·lics. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els clors en verd fosc i els níquels en verd clar.

1.4.2.2. Compostos heteronuclears de níquel i el compost polimèric de cobalt

A la Taula 1.7 es mostren les dades cristal·logràfiques i els paràmetres estructurals dels compostos **7**: Ni_6Tb_2 , **8**: Ni_5Dy_3 i **9**: Co_4 . Les dades del compost **8** no van ser suficients ni de prou qualitat per tal de poder trobar tots els àtoms lleugers del lligand tBuSALOH, la fórmula que es dona és aproximada, el que si es pot dir amb seguretat és la fórmula del nucli metàl·lic: Ni_5Dy_3 .

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones

Taula 1.7. Dades cristal·logràfiques dels compostos 7-9.			
Codi d'identificació	7	8	9
	Ni₆Tb₂	Ni₅Dy₃	Co₄
Fòrmula empírica	C ₆₆ H ₆₆ Cl ₁₀ N ₁₀ Ni ₆ O ₂₆ Tb ₂		C ₂₄ H ₃₀ Cl ₃ N ₃ Co ₃ O ₁₂
Pes molecular	2471.87		833.89
Sistema cristal·lí	monoclínic	monoclinic	monoclinic
Grup espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2/n
a/Å	10.7085(6)	17.819(3)	9.0809(6)
b/Å	18.9182(11)	23.414(4)	22.4733(15)
c/Å	22.0242(11)	39.389(8)	33.201(2)
α/°	90	90	90
β/°	98.127(4)	99.049(10)	94.578(4)
γ/°	90	90	90
Volum/Å³	4417.0(4)	16229(5)	6754.1(8)
Z	2	4	4
Reflexions mesurades	25924	42208	44556
Coeficient d'absorció/mm⁻¹	3.207	1.578	1.139
R(int)	0.1370	0.1115	0.2577
Índexs R finals [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0530 wR ₂ = 0.1161	R ₁ = 0.1795 wR ₂ = 0.4035	R ₁ = 0.1590 wR ₂ = 0.3839
Índexs R (dades completes)	R ₁ = 0.1158 wR ₂ = 0.1526	R ₁ = 0.2668 wR ₂ = 0.4313	R ₁ = 0.2033 wR ₂ = 0.4180
T/K	100	T. a	100

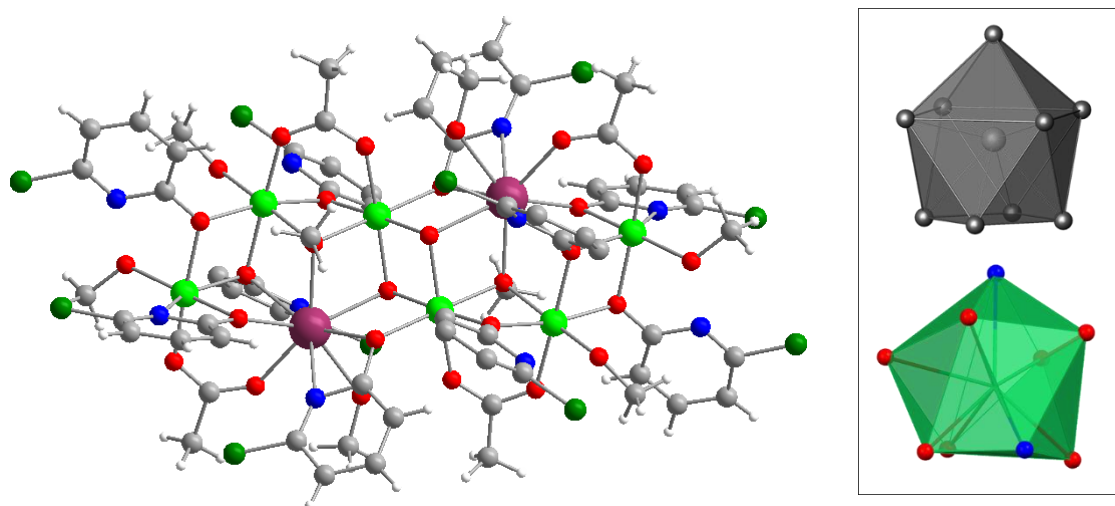
A la Taula 1.8 es donen els valors obtinguts en la suma de valència (BVS) pels metalls dels compostos 7 i 9.

Taula 1.8. Suma de valència (BVS) dels metalls dels compostos 7 i 9.			
7: Ni₆Tb₂		9: Co₄	
Ni1	2.09	Co1	2.17
Ni2	2.06	Co2	1.98
Ni3	2.07	Co3	2.07
Tb	3.11		

El compost 7: Ni₆Tb₂ cristal·litza en el sistema monoclínic en el grup espacial P2₁/c. La unitat asimètrica conté dissolvents no coordinats i la meitat de la molècula, ja que existeix un centre d'inversió. L'estructura cristal·lina i el nucli metàl·lic es mostren a la Figura 1. 6. El nucli presenta una forma similar a la d'una escala, on sis ions Ni(II) i dos ions Tb(III) estan ocupant de manera alternada amb oxígens els vèrtexs d'aquesta escala. Els oxígens que uneixen aquests ions metàl·lics provenen de grups metoxi pont (oxígens

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones

O2 de la Figura 1. 6), de grups hidròxids pont (oxígens O1 de la Figura 1. 6), de dos lligands chp que fan de pont amb l'oxigen en el mode de coordinació VI de l'Esquema 1. 5 i de dos lligands chp que fan de quelat per l'oxigen i el nitrogen, i de pont a tres metalls mitjançant el mode de coordinació III. Rodejant aquest nucli metàl·lic hi ha quatre acetats en el mode de coordinació típic *syn,syn* que seria anàleg al que presenta el lligand tBuSALOH. Dos dels acetats fan de pont entre dos ions Ni(II) i els altres dos fan de pont entre l'ió Tb(III) i el Ni3. Dels sis lligands chp que queden per descriure, quatre estan fent de quelat a ions Ni(II) i de pont entre ions Ni(II) i ions Tb(III) utilitzant el mode de coordinació V. Els dos chp restants fan de pont entre ions Ni(II) amb el mode de coordinació VI, tal com es pot observar a l'Esquema 1. 5. Els sis ions Ni(II) són hexacoordinats amb geometries d'octaedre distorsionat. Els ions Tb(III) presenten número de coordinació onze amb una geometria propera a un antiprisma apicat quadrat, tal com es mostra en el poliedre de coordinació de color verd de la Figura 1. 6 comparat amb el poliedre ideal de color gris. Per completar la seva esfera de coordinació cada ió Tb(III), el Ni2 i el Ni3 estan enllaçats a una molècula de MeOH terminal.



Taula 1.9. Distàncies mitjanes d'enllaç pel compost **7**: Ni₆Tb₂.

Ni1—O	2.062 Å
Ni2—O	2.068 Å
Ni3—O	2.051 Å
Ni3—N	2.114 Å

Figura 1. 6. Estructura cristal·lina del compost **7**: Ni₆Tb₂, el seu nucli M-O amb els àtoms numerats i el poliedre de coordinació del lantànid (l'experimental de color verd i el poliedre ideal de color gris). Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els clors en verd fosc, els níquel en verd clar i els terbis en lila-rosa.

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones

La mitjana de les distàncies d'enllaç Ni-O i Ni-N es mostren a la Taula 1.9, les distàncies observades són les esperades per un ió Ni(II).¹⁹ El càlcul de la suma de valència (BVS)¹⁷ dels oxígens que no provenen del lligand chp i dels acetats és el que ens permet confirmar de quin tipus són. El valor obtingut per l'O1 és de 1.02, confirmant la presència d'un grup hidroxil; mentre que per l'O2 és de 2.03, confirmant la presència del grup oxo del metòxid. El càlcul de la suma de valència (BVS)^{17,20,21} pels metalls es mostra a la Taula 1.6 confirmant l'estat d'oxidació esperat pels metalls Ni(II) i Tb(III).

El compost **8**: Ni₅Dy₃ cristal·litza en el sistema monoclínic i en el grup espacial P2₁/n. Degut a que el cristall era molt petit, les dades obtingudes en la difracció de raig X de monocristall van ser molt pobres i només es va obtenir amb certesa l'estructura del nucli M-O, tal com es mostra a la Figura 1. 7. Els lligands al voltant d'aquest es van obtenir amb molt de desordre, sobretot els tert-butils, de manera que s'han situat a l'estructura de forma aproximada. No es dona cap imatge de l'estructura completa però si una fórmula aproximada: [Ni₅Dy₃(OH)₆(MeO)₂(chp)₄(tBuSALOH)₆(MeOH)₄(H₂O)₄]Cl. El nucli es pot descriure com un triangle central d'ions Dy(III) rodejat de cinc ions Ni(II). El Dy1 i el Dy2 formen un cubà distorsionat amb el Ni2 i el Ni3, de la mateixa manera el Dy3 i el Dy2 formen un cubà distorsionat amb Ni4 i Ni5. El Ni1 està enllaçat al Dy1 i al Dy3 mitjançant dos ponts μ₃-oxo, també està enllaçat a cada un d'ells amb un pont μ-oxo.

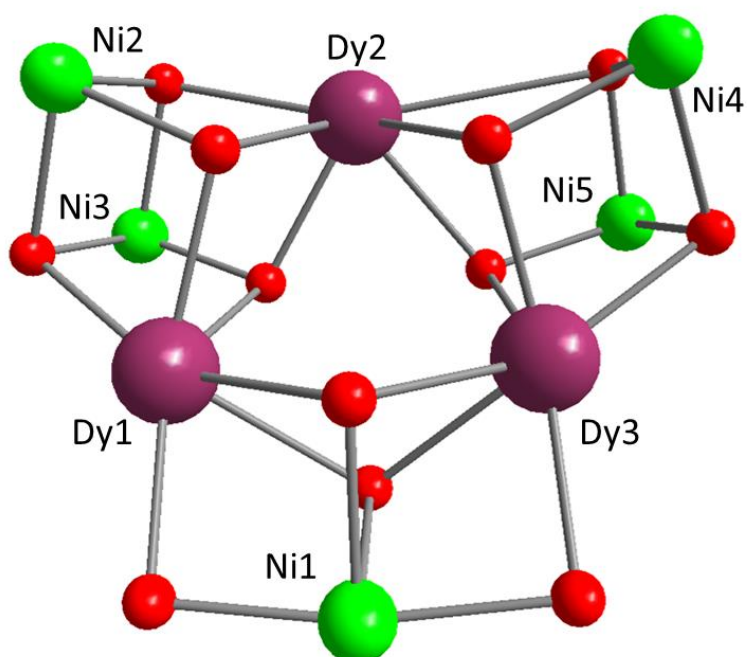


Figura 1. 7. Nucli metàl·lic del compost **8**: Ni₅Dy₃ amb els metalls numerats. Els oxígens es mostren en vermell, els níquels en verd clar i els dispros en granat.

A la literatura existeix una estructura publicada el 2013 que presenta el mateix nucli magnètic que el compost **8**: Ni₅Dy₃ però amb diferents lligands,²² motiu pel qual no s'ha seguit treballant amb aquest compost.

El compost **9**: Co₄ cristal·litza en el sistema monocínic i en el grup espacial P2/n. És una cadena polimèrica lineal formada per àtoms de cobalt enllaçats mitjançant oxígens de la chp i d'acetats, tal com es mostra a la Figura 1. 8. La unitat asimètrica està formada per tres ions cobalt(II), tres lligands chp, tres acetats i tres MeOH terminals. Dels tres cobalts, dos estan sencers (numerats com 1 i 2 a la Figura 1. 8) però el tercer està compartit amb la cel·la del costat, per tant està dividit amb ocupacions d'un mig a cada extrem de la cel·la (numerats com 3 i 3'). Els dos cobalts centrals, 1 i 2, estan enllaçats per un acetat i un lligand chp amb el mode de coordinació V, que fa de pont entre els dos metalls i està quelant a un d'ells, tal com es mostra a l'Esquema 1. 5. El Co1 està enllaçat amb Co3 mitjançant un acetat i un lligand chp amb el mode de coordinació V que fa de pont entre els dos i de quelat amb el Co1. El Co2 també està enllaçat a Co3' per un acetat i una chp amb el mode de coordinació V que fa de pont entre els dos i fa quelat amb Co3'. Tots els cobalts presenten número de coordinació sis, per tal de completar la seva esfera de coordinació el Co3 té un MeOH terminal i el Co2 té dos MeOH terminals. La suma de valència (BVS)²³ dels metalls es mostra a la Taula 1.6 confirmant que el compost està format per ions Co(II).

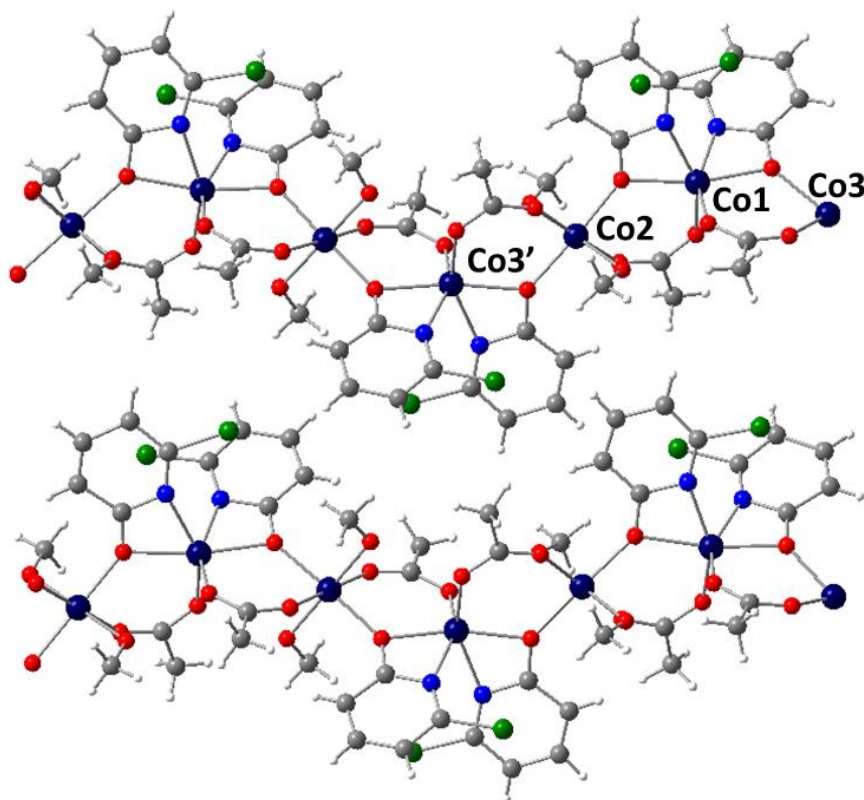


Figura 1. 8. Estructura polimèrica del compost **9**: Co₄ amb els cobalts de la unitat asimètrica numerats. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els clors en verd fosc i els cobalts en blau fosc.

1.4.3. Propietats magnètiques

Les mesures magnètiques s'han obtingut pels compostos **3**: Ni₇, **5**: Ni₃tBu, **6**: Ni₃iPr i **8**:Ni₅Dy₃.

El producte de la susceptibilitat magnètica per la temperatura χT vs. T a l'interval de 2-300 K amb un camp aplicat de 5000 Oe per al compost **3**: Ni₇ es mostra a la Figura 1. 9. També es mostra el producte χT per sota de 25 K amb un camp aplicat de 300 Oe, observant-se així una dependència amb el camp. El valor del producte a 300 K és de 8.47 cm³ K mol⁻¹, el que caldria esperar per set ions de Ni(II) aïllats amb valors de S =1 i g = 2.2. La susceptibilitat decreix amb la temperatura fins aproximadament 30 K degut als acoblaments antiferromagnètics, a aquesta temperatura la corba s'aplana amb un valor de χT de 4.5 cm³ K mol⁻¹. Finalment segueix disminuint fins que arriba a 0 K i presenta un valor de χT de 2 cm³ K mol⁻¹.

Les dades de la magnetització obtinguda front el camp magnètic a 2 K es mostren a la Figura 1. 10. Es pot observar que quan el valor del camp és de 5 T no s'assoleix la saturació, indicant la població de Zeeman d'estats excitats amb major S que l'estat fonamental. A la imatge inserida a la Figura 1. 10 es mostra el cicle d'histèresi amb obertura a 2 K.

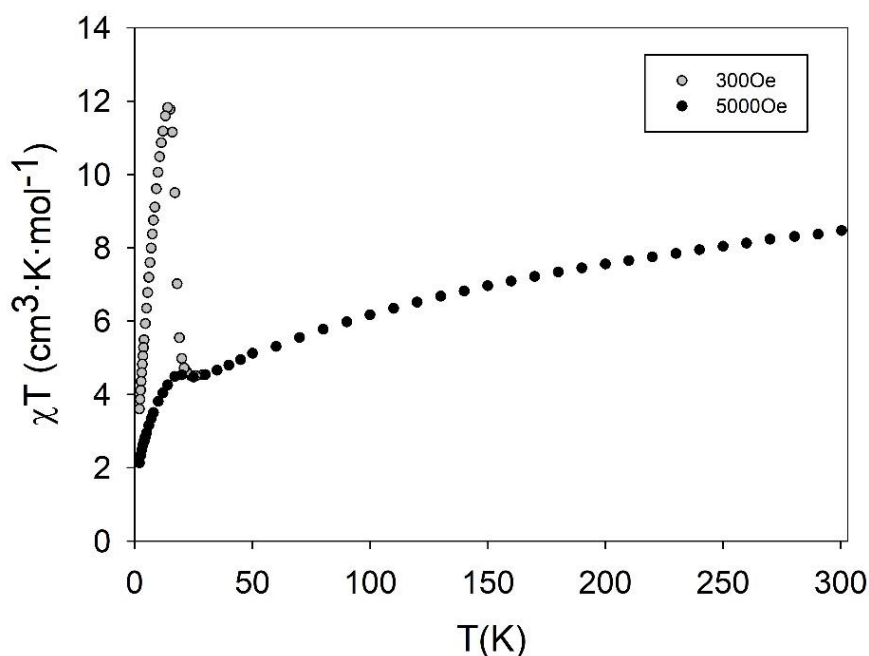


Figura 1. 9. Corba de χT en funció de T pel compost **3**: Ni₇ amb dos camps aplicats per sota de 25 K.

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones

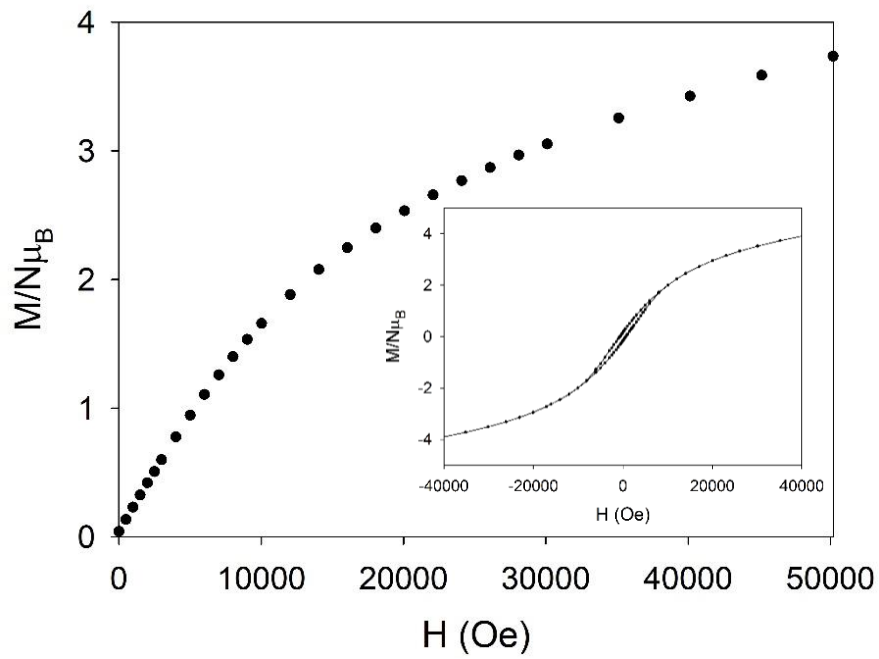
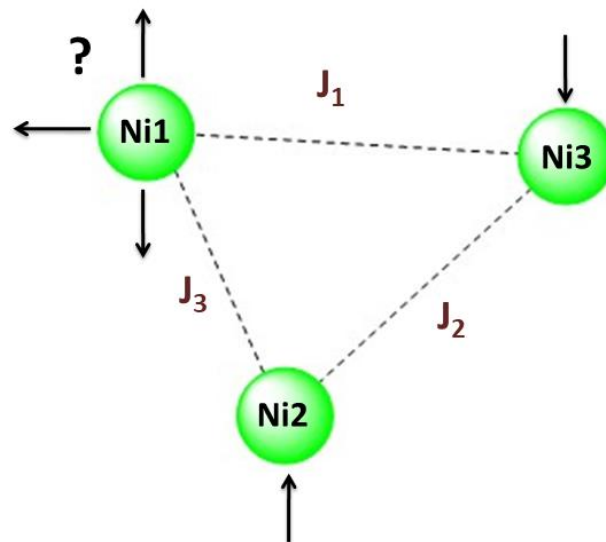


Figura 1. 10. Corba de M en funció de H pel compost **3**: Ni₇ a 2 K. En el requadre es mostra el cicle d'histèresi a 2 K.



Esquema 1. 6. Triangle de níquels amb frustració d'espín.

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones

Com s'ha dit anteriorment, la unitat asimètrica d'aquest compost està formada per quatre ions Ni(II) formant un tetraedre, és a dir, quatre unitats triangulars. Tres d'aquests ions, els del pla basal, estan formant un dels quatre triangles tal i com es mostra a l'Esquema 1. 6. Les unitats triangulars amb acoblaments antiferromagnètics, com és el cas d'aquest triangle on les tres constants d'intercanvi magnètic (J) ho són, poden presentar el fenomen magnètic anomenat frustració d'espín. Podem observar que entre el Ni2 i el Ni3 es compleix l'acoblament antiferromagnètic, l'energia queda minimitzada degut a que els espins estan alineats antiparal·lelament. En canvi, pel Ni1 queda indeterminada l'orientació de l'espín, es dirà que aquest níquel està frustrat ja que no pot minimitzar simultàniament les interaccions amb els altres dos níquels. Com la unitat asimètrica està formada per quatre triangles de níquel, tots quatre estaran frustrats. És per això que aquests sistemes tenen un estat fonamental doblement degenerat i són àmpliament estudiats degut a les propietats que això pot comportar.¹⁰ El compost de nucli metàl·lic Ni₁₀ és conegut per presentar aquesta frustració d'espín, els deu ions Ni(II) estan disposats en un supertetraedre provocant indeterminació en l'orientació dels espins.^{24,25}

Les mesures de susceptibilitat fora de fase es van realitzar sense aplicar camp extern a diverses freqüències. La gràfica obtinguda al representar la susceptibilitat fora de fase front la temperatura es mostra a la Figura 1. 11. Es pot observar que la molècula presenta un pic a la susceptibilitat fora de fase al voltant de 7 K a les freqüències indicades.

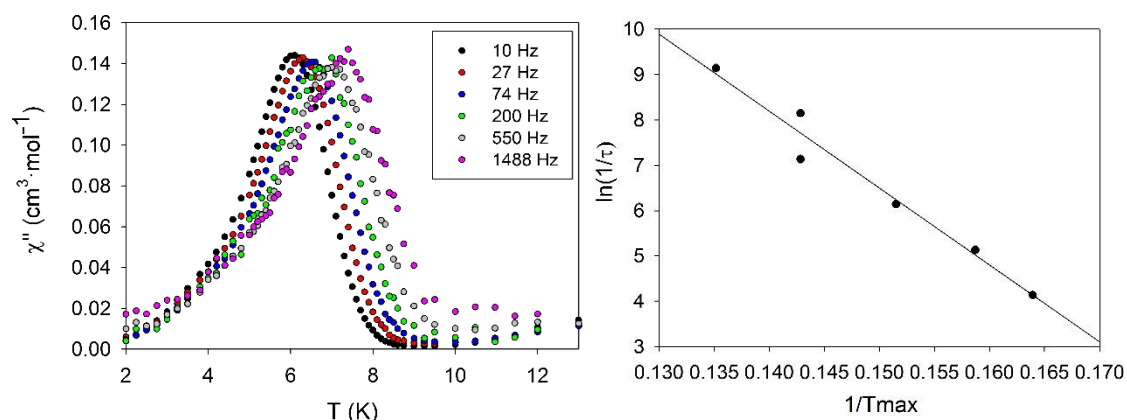


Figura 1. 11. Corbes de χ'' en funció de T a diferents freqüències i el corresponent ajust d'Arrhenius pel compost $3:\text{Ni}_7$.

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones

Per estudiar el procés de relaxació s'ha fet un ajust d'Arrhenius mitjançant l'equació 1.1. A la Figura 1. 11 es mostren els punts obtinguts a partir de les corbes de relaxació juntament amb la recta d'Arrhenius. Els valors obtinguts per la barrera energètica i el temps de relaxació respectivament són $U_{\text{eff}} = 169.62 \text{ K}$ i $\tau_0 = 1.34002 \cdot 10^{-14} \text{ s}^{-1}$. El valor de τ_0 és molt petit, de l'ordre d'un vidre d'espín o d'un electró lliure, tot indicant que la relaxació no és la típica d'una molècula imant.^{26,27}

$$\text{Equació 1.1} \quad \tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{U_{\text{eff}}}{K_B T}\right)$$

S'ha calculat el paràmetre de Mydosh²⁸ utilitzant la fórmula $F = (\Delta TM / TM) / (\Delta \log f)$ i s'ha obtingut un valor de $F = 0.07$. Aquest valor és l'esperat per un vidre o clúster d'espín però és massa petit per una molècula imant, de manera que el compost **3**: Ni_7 presenta procés de relaxació però aquest no és d'origen molecular.

Les dades de magnetisme dels compostos **5**: Ni_3tBu i **6**: Ni_3iPr es mostren conjuntament. Els resultats obtinguts al mesurar χT front la temperatura es mostren a la Figura 1. 12.

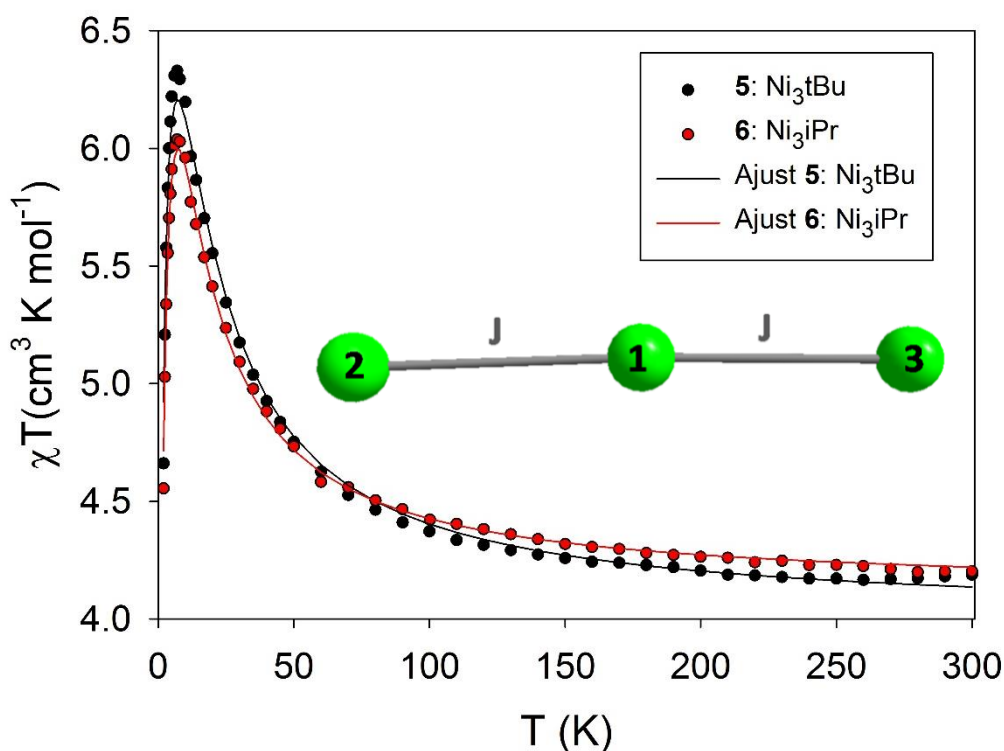


Figura 1. 12. Corbes de χT en funció de T pels compostos **5**: Ni_3tBu i **6**: Ni_3iPr . Les línies sòlides corresponen a l'ajust magnètic realitzat amb el programa PHI. L'esquema mostra les constants d'intercanvi magnètic del compost utilitzades per l'ajust.

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones

El compost **5**: Ni₃tBu presenta un valor del producte χT a 300 K de 4.19 cm³ K mol⁻¹, mentre que el compost **6**: Ni₃iPr té un valor de 4.20 cm³ K mol⁻¹. Els dos valors son similars i coincideixen amb el valor que caldria esperar per tres ions lliures de Ni(II) amb $S = 1$ i $g = 2.3$. A mesura que la temperatura disminueix el valor de χT augmenta fins arribar als 10 K, on per sota d'aquesta temperatura baixa bruscament degut al desdoblament a camp nul. Donat que els ions Ni(II) estan units pel lligand tBuSALOH en el mode de coordinació I i per oxígens del lligand chp en el mode de coordinació VI amb angles d'entre 92° i 94°, s'espera que els acoblaments siguin ferromagnètics.²⁹ Mitjançant el programa PHI³⁰ s'ajusten les dades experimentals de susceptibilitat dels dos compostos amb un model d'intercanvi simple que inclou les anisotropies dels ions. El Hamiltonià que s'utilitza per l'ajust, que inclou les constants d'intercanvi magnètic (J), es mostra a l'equació 1.3. L'Hamiltonià d'aquest programa també inclou l'efecte Zeeman i termes d'anisotropia, inclosos en l'anisotropia dels ions, tal com es mostra a l'equació 1.2. Per l'acoblament espín-espín només es té en compte una J tal i com es mostra a l'equació 1.2 i en l'esquema que es mostra a la Figura 1. 12, ja que les dues J s'han considerat equivalents. Els valors obtinguts en l'ajust pel compost **5**: Ni₃tBu son de $g = 2.3$, $J = 3.7$ cm⁻¹, $D_2 = D_3 = 8.02$ cm⁻¹ i $D_1 = -14.53$ cm⁻¹. Els valors obtinguts en l'ajust pel compost **6**: Ni₃iPr son de $g = 2.3$, $J = 3.8$ cm⁻¹, $D_2 = D_3 = 9.38$ cm⁻¹ i $D_1 = -11.45$ cm⁻¹. Hi ha dos valors diferents de camp cristal·lí (D), un pel níquel central (D_1) i un altre pels níquels dels extrems (D_2 i D_3), això és degut a que l'entorn de cada un d'aquests ions és diferent per la presència de distints lligands. Els ajustos es mostren com a línies sòlides a la Figura 1. 12.

$$\text{Equació 1.2} \quad \hat{H} = \hat{H}_{EX} + \hat{H}_{CF} + \hat{H}_{Zeeman}$$

$$\text{Equació 1.3} \quad \hat{H}_{EX} = -J[\hat{S}Ni_1\hat{S}Ni_2 + \hat{S}Ni_2\hat{S}Ni_3]$$

A la Figura 1. 13 es mostren les gràfiques obtingudes de la magnetització front el camp magnètic pels compostos **5**: Ni₃tBu i **6**: Ni₃iPr a 2 K. Aquestes estan d'acord amb les dades obtingudes de susceptibilitat, així com amb les dades de l'ajust. A més són les que caldria esperar per un compost amb estat fonamental d'espín $S = 3$.

Es van realitzar mesures de susceptibilitat fora de fase per comprovar si els compostos trinuclears presentaven comportament de molècula imant, però no es va observar cap senyal. S'ha vist que el níquel central presenta anisotropia negativa, fet que afavoriria la relaxació lenta de la magnetització, però la combinació amb els altres valors positius obtinguts justificaria l'absència de dita relaxació.

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones

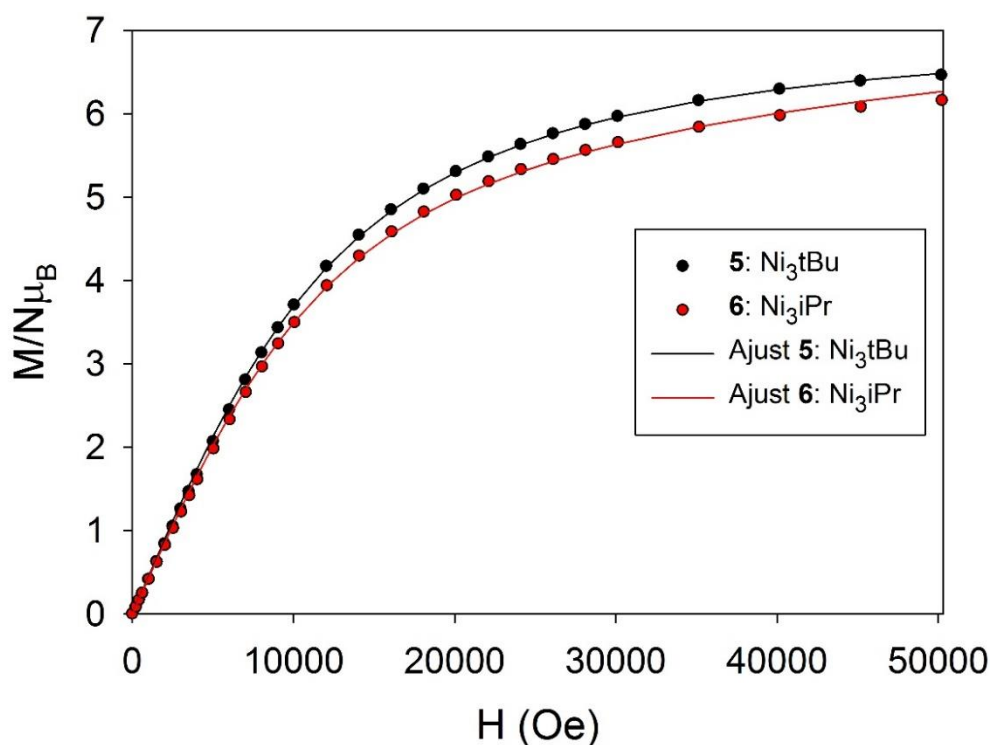


Figura 1. 13. Corbes de M en funció de H pels compostos **5: Ni₃tBu** i **6: Ni₃iPr** a 2 K. Les línies sòlides corresponen a l'ajust magnètic realitzat amb el programa PHI.

Els compostos **7: Ni₆Tb₂**, **8: Ni₅Dy₃** i **9: Co₄** no son reproduïbles. A la Figura 1. 14 es mostren les dades preliminars de la susceptibilitat fora de fase en funció de la temperatura a 10 i 1000 Hz sense camp extern aplicat per al compost **8: Ni₅Dy₃**. La cua de pic és indicativa del comportament de molècula imant que presentaria el compost quan se li apliqués un camp extern, ja que caldria esperar que el pic es desplaçés a major temperatura, de la mateixa manera que passa amb el compost d'igual nucli M-O trobat a la literatura.²²

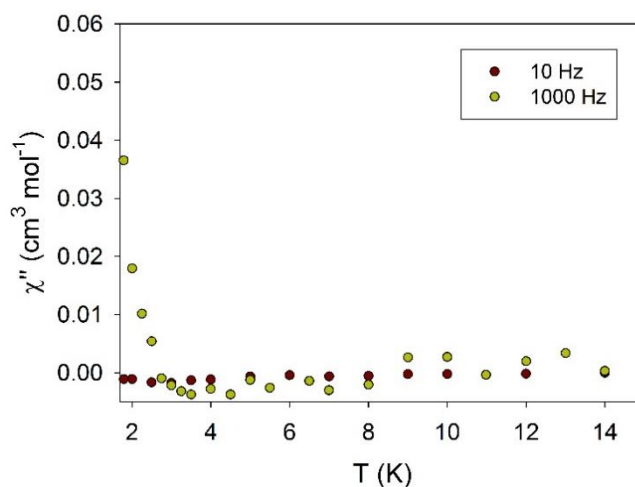


Figura 1. 14. Corbes de χ'' en funció de T pel compost **8: Ni₅Dy₃** a dues freqüències.

1.5. Conclusions

- S'ha establert un nou mètode de síntesi assistida per microones que permet obtenir els productes de manera cristal·lina i pura, gairebé sense utilitzar dissolvents orgànics i emprant poc temps.
- El compost heptanuclear de níquel s'ha sintetitzat de manera reproducible i cristal·lina emprant el nou mètode de síntesi assistida per microones.
- S'han dissenyat noves síntesis amb microones per a l'obtenció de nous compostos tant homonuclears com heteronuclears amb metalls 3d i 4f.
- El compost heptanuclear de níquel té relaxació lenta de la magnetització degut a la frustració que presenta, com la relaxació no és d'origen molecular es descarta el comportament d'aquest complex com a molècula imant. El seu comportament magnètic és interessant per a aplicacions de refrigerants magnètics que utilitzen l'efecte magnetocalòric.
- Els compostos trinuclears de níquel son ferromagnètics tal i com caldria esperar pels angles Ni-O-Ni. Tot i així, no presenten comportament de molècula imant, ja que tenen un valor de l'estat fonamental d'espín baix i com s'ha vist en l'ajust magnètic el valor global d'anisotropia és positiu.
- El compost heteronuclear **8**: Ni₅Dy₃ té una cua de pic a la susceptibilitat fora de fase indicant el possible comportament del compost com a molècula imant, tal com calia esperar donada la similitud amb la molècula obtinguda per J. Tang.²²

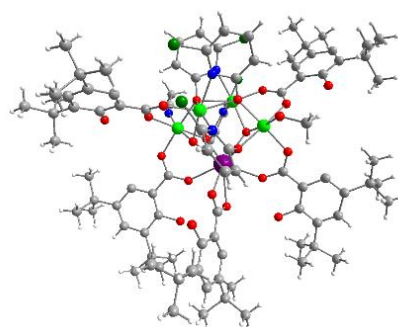
1.6. Bibliografia

- (1) Marriott, K. E. R.; Bhaskaran, L.; Wilson, C.; Medarde, M.; Ochsenein, S. T.; Murrie, M.; Hill, S. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6823–6828.
- (2) Kahn, O. *Molecular magnetism*; VCH Publishers: New York, 1993; Vol. 103.
- (3) Blake, A. J.; Grant, C. M.; Parsons, S.; Rawson, J. M.; Winpenny, R. E. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *0*, 2363–2364.
- (4) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Nature* **1993**, *365* (6442), 141–143.
- (5) Christou, G.; Gatteschi, D.; Hendrickson, D. N.; Sessoli, R. *Mrs Bull.* **2000**, No. November, 66–71.
- (6) Andres, H.; Basler, R.; Blake, A. J.; Cadiou, C.; Chaboussant, G.; Grant, C. M.; Hansulrich, G.; Murrie, M.; Parsons, S.; Paulsen, C.; Semadini, F.; Villar, V.; Wernsdorfer, W.; Winpenny, R. E. P. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8* (21), 4867–4876.
- (7) Cadiou, C.; Murrie, M.; Paulsen, C.; Villar, V.; Winpenny, R. E. P. *Chem. Commun.* **2001**, 2666–2667.
- (8) Rosado Piquer, L.; Sañudo, E. C. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (19), 8771–8780.
- (9) Brechin, E. K.; Harris, S. G.; Parsons, S.; Winpenny, R. E. P. *Angew. Chemie (International Ed. English)* **1997**, *36* (18), 1967–1969.
- (10) Garlatti, E.; Carretta, S.; Affronte, M.; Sañudo, E. C.; Amoretti, G.; Santini, P. *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24* (10).
- (11) Gardner, J. S.; Dunsiger, S. R.; Gaulin, B. D.; Gingras, M. J. P.; Greedan, J. E.; Kiefl, R. F.; Lumsden, M. D.; Mac Farlane, W. A.; Raju, N. P.; Sonier, J. E.; Swainson, I.; Tun, Z. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82* (5), 1012–1015.
- (12) Pecharsky, V. K.; Jr, K. A. G. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *200* (January), 44–56.
- (13) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed.; Wiley: New York, 1986.
- (14) Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Wiley: New York, 1988.
- (15) Pons-Balague, A.; Ioanidis, N.; Wernsdorfer, W.; Yamaguchi, A.; Sañudo, E. C. *Dalt. Trans.* **2011**, *40* (44), 11765–11769.
- (16) Sambola, N. *Treball Final de Grau: Síntesi assistida per microones de ftalocianines de Lantànids amb cations fluorescents*; Universitat de Barcelona, 2014.
- (17) Brown, I. D.; Wu, K. K. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1976**, *32* (7), 1957–1959.

1. Compostos de Ni(II) i Co(II) obtinguts per síntesi assistida per microones

- (18) Petrenko, V. F. *Structure of Ordinary Ice Ih - Part I: Ideal Structure of Ice*; 1993.
- (19) See, R. F.; Kruse, R. A.; Strub, W. M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (20), 5369–5375.
- (20) Liu, W.; Thorp, H. H. *Inorg. Chem.* **1993**, *32* (8), 4102–4105.
- (21) Trzesowska, A.; Kruszynski, R.; Bartczak, T. J. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2005**, *61* (4), 429–434.
- (22) Wang, H.; Ke, H.; Lin, S.; Guo, Y.; Zhao, L.; Tang, J.; Li, Y. *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 5298–5303.
- (23) Wood, R. M.; Palenik, G. J. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (16), 4149–4151.
- (24) Shaw, R.; Tidmarsh, I. S.; Laye, R. H.; Breeze, B.; Helliwell, M.; Brechin, E. K.; Heath, S. L.; Murrie, M.; Ochsenein, S.; Güdel, H. U.; McInnes, E. J. L. *Chem. Commun.* **2004**, *4* (12), 1418–1419.
- (25) Carretta, S.; Santini, P.; Amoretti, G.; Affronte, M.; Candini, A.; Ghirri, A.; Tidmarsh, I. S.; Laye, R. H.; Shaw, R.; McInnes, E. J. L. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (20), 1–4.
- (26) K.Binder, A. P. Y. *Rev.Mod.Phys.* **1986**, *58*, 801–976.
- (27) Mydosh, J. A. *Reports Prog. Phys.* **2015**, *78* (5).
- (28) Macaluso, R. T.; Rainford, B. D.; Adroja, D. T.; Osborn, R.; Goremychkin, E. A.; Koza, M. *Nat. Phys.* **2008**, *4* (10), 766–770.
- (29) Halcrow, M. A.; Sun, J.-S.; Huffman, J. C.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **1995**, *34* (16), 4167–4177.
- (30) Chilton, N. F.; Anderson, R. P.; Turner, L. D.; Soncini, A.; Murray, K. S. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34* (13), 1164–1175.

2. Compostos heterometàl·lics Ni₄Ln obtinguts per síntesi assistida per microones



2.1. Introducció	93
2.2. Objectius	95
2.3. Part experimental	96
2.4. Resultats i discussió	98
2.4.1. Síntesi i reactivitat	98
2.4.2. Descripció de les estructures cristal·lines	101
2.4.3. Propietats magnètiques	106
2.5. Conclusions	114
2.6. Bibliografia	115

2.1. Introducció

La síntesi de molècules heterometàl·liques amb metalls 3d-4f i la seva caracterització estructural ja es duia a terme als anys 90. La primera estructura cristal·lina es va obtenir el 1982 per un compost amb nucli M-O Ni₃Eu₂, on l'europi s'enllaça a entitats diamagnètiques formades per ions níquel amb estat d'oxidació (III) i ions ditioalat (O₂C₂S₂).¹ Més endavant es van obtenir estructures formades per altres metalls, com el compost de CeNi,² cadenes que contenen Yb-Fe,^{3,4} o complexos amb Ruteni i Luteci o Ruteni i Lantà.⁵

La primera vegada que es va parlar d'interaccions magnètiques entre metalls 3d-4f va ser el 1985, entre Cu(II) i Gd(III) per un compost de nucli Cu₂Gd. Va ser estudiat per D. Gatteschi *et al.* i van observar interaccions magnètiques febles, de les quals antiferromagnètiques entre els coures i ferromagnètiques Cu-Gd.⁶ Des de llavors, dita interacció va ser investigada àmpliament i no va ser fins el 1997 que es va estudiar la interacció magnètica entre altres metalls, més concretament entre Ni i Er. Aquesta va ser reportada per E.K.Brechin, R.E.P.Winppeney *et al.* amb un complex que presentava un nucli M-O de Ni₂Er₂ envoltat per lligands chp (6-cloro-2-hidroxipiridina). Les interaccions magnètiques entre metalls eren dèbils i hi havia una interacció antiferromagnètica predominant.⁷

Al 2004, 10 anys més tard, es van sintetitzar les primeres molècules imant formades per ions 3d i 4f. S. Osa *et al.* va obtenir el compost de nucli M-O [CuLn]₂ on Ln correspon a Tb o Dy. Només en el cas del compost que contenia Tb es va observar senyal a la susceptibilitat fora de fase, i tampoc presentava histèresi per sobre de 1.8 K.⁸ Un altre exemple de molècula imant heterometàl·lica va ser el clúster amb nucli [Mn₆Dy₆] de V.Pecoraro *et al.* que també té senyal a la susceptibilitat fora de fase per sota de 2 K.⁹ El tercer exemple va ser el compost amb nucli M-O [Mn₁₁Dy₄] de G. Christou *et al.*,¹⁰ a diferència dels dos anteriors presentava senyal a la susceptibilitat fora de fase i també obertura del cicle d'histèresi, sent el primer cas que reportava aquest fenomen.

A partir del 2005 van sorgir les primeres cadenes i molècules imant que contenien ions Ni(II) i lantànids. Els primers exemples de cadenes Ni-Ln es van sintetitzar al grup de T. Nogami, eren dues cadenes molt similars de nucli NiDy₂ que presentaven una cua de pic a la susceptibilitat fora de fase.¹¹ El segon exemple correspon a cadenes imant induïdes amb camp: dos compostos anàlegs [NiTb]_n i [NiDy]_n, on el primer mostrava la cua de pic a major temperatura;¹² i tres compostos anàlegs [NiTb]_n, [NiDy]_n i [NiHo]_n amb propietats molt similars.¹³ Al 2008 es va obtenir una molècula amb nucli Ni₂Dy que presentava una barrera energètica de 10.8 K quan se li aplicava un camp extern de 3500 Oe.¹⁴ No va ser fins el 2009 que es va sintetitzar la primera molècula formada per Ni-lantànid amb comportament d'imant en absència de camp, és una molècula formada per dos metalls de transició i un lantànid que té un nucli metàl·lic NiTbW i és la primera que es mostra a la Taula 2.1.

Totes les molècules citades fins ara, excepte el clúster [Mn₁₁Dy₄] obtingut el 2004, presenten un únic fenomen que prova la relaxació lenta de la magnetització, la senyal a la susceptibilitat fora de fase. No va ser fins al 2010 que es va reportar la primera molècula que contenia Ni-Ln amb obertura del cicle d'histèresi, la van sintetitzar G. Christou, S. Perlepes *et al.* i tenia un nucli metàl·lic format per Ni₃Dy.¹⁵

A la Taula 2.1 es mostren els compostos descoberts a posterior formats per Ni-4f. S'han seleccionat els que reporten una barrera energètica d'inversió de la magnetització superior als 15 K. A la segona columna de la taula hi ha la temperatura a la qual apareix el pic a la susceptibilitat fora de fase, en els casos en que apareix un valor entre parèntesi al costat d'aquesta, correspon al camp extern aplicat al fer la mesura. A la tercera columna hi ha el valor de la barrera energètica, i per últim hi ha l'any en què es va reportar i la referència bibliogràfica que correspon a cada compost.

Taula 2. 1. Exemples de molècules imant formades per Ni-Ln amb $U_{\text{eff}} > 15$ K.

Fòrmula	AC Tmàx (K)	U_{eff} (K)	Any	Ref.
(1) NiTbW		15.3	2009	16
(2) [Ni₂Dy₂]_n	1.5	17.4	2010	17
Ni₂Dy₂	4.2	18.21	2011	18
NiDy	4 (dc = 1000)	19.1	2011	19
Ni₂Dy₂		19	2014	20
Ni₄Dy₂	3.5 (dc = 0)	32	2014	21
Ni₄Tb₂	3 (dc = 0)	30	2014	21
Ni₂Dy₂	6	105	2014	22
NiTb	3 (dc = 2000 Oe)	29.12	2015	23
NiDy	6 (dc = 2000 Oe)	18.40	2015	24
Ni₆Dy₃	3	24	2015	25
Ni₂Dy₂	4	48.49	2015	26
Ni₂Tb₂	3	86.71	2015	26
Ni₂Dy₂	4.5	53.09	2015	26
(1) NiTbFe	3	41.87	2015	27
NiDy	3	15.8	2015	28
Ni₂Dy₂	3.5	20	2015	29
NiDy₂	5 (dc = 1500)	55.19 (2a)	2015	30
(2) [NiDy₂]_n		40;42	2016	31
Ni₆Dy₄	11(dc = 1000)	48.6;97.1	2016	32
(3) NiDy (Y)	4	18.1	2016	33

2. Compostos heterometàl·lics Ni₄Ln obtinguts per síntesi assistida per microones

Ni₂Dy₂	4	16	2017	34
(1) Ni₄Dy₂Cr₂	4	38.9	2017	35
(1) Ni₄Dy₂Cr₂	4	37.2	2017	35
(1) Ni₄Dy₂Co₂	4.5	24.4	2017	35
(1) Ni₄Tb₂Cr₂	3	21.9	2017	35
(1) Ni₄Tb₂Fe₂	2.5	29.6	2017	35
Ni₂Dy₂	4	35.96	2018	36

(1) dos metalls de transició
(2) cadena imant
(3) el compost està diluït en una matriu diamagnètica d'itri

Tal i com es pot observar a la taula, la majoria dels compostos contenen l'ió Dy(III), mentre que hi ha una minoria que contenen l'ió Tb(III). Tots dos ions tenen acoblament espín-òrbita de manera que augmenten l'anisotropia del compost i tenen elevat estat fonamental d'espín, afavorint així el comportament de molècula imant dels diferents compostos.

2.2. Objectius

Els objectius proposats pel segon capítol son:

- Estendre el mètode desenvolupat al Capítol 1 per obtenir nous compostos de coordinació polinuclears amb nucli Ni₄Ln mitjançant síntesi assistida per microones.
- La caracterització estructural i magnètica dels complexos obtinguts per comprovar el comportament d'aquests com a molècules imant.

2.3. Experimental

Tots els reactius i dissolvents van ser adquirits de fonts comercials i es van utilitzar com es van rebre. Les reaccions assistides per microones es van dur a terme en un reactor CEM Discover. La nomenclatura del lligand *chp* representa la 6-cloro-2-hidroxipiridina desprotonada (C₅H₃ClNO), i la del lligand *tBuSALOH* és per l'àcid 3,5-di-tert-butilsalicílic monodesprotonat (C₁₅H₂₁O₃).

En els espectres IR: forta (f), mitjana (m), dèbil (d), ample (a).

El compost **1**: Ni(OH)₂·xH₂O ha estat descrit i caracteritzat al Capítol 1.

[Ni₄Ln(OH)₂(chp)₄(tBuSALOH)₅(H₂O)(MeCN)(Solv)] (**10**, Ln = La, Solv = MeOH; **11**, Ln = Gd, Solv = MeOH; **12** i **12a**, Ln = Tb, Solv = MeOH; **13**, Ln = Dy, Solv = MeCN).

Els compostos **10**, **11**, **12** i **13** s'han obtingut amb el **mètode A**:

El compost **1** acabat de preparar (100 mg, 1.088 mmol), la 6-cloro-2-hidroxipiridina (140.94 mg, 1.088 mmol), l'acetat de lantànid(III) (**10**, 85.96 mg; **11**, 90.95 mg; **12**, 91.42 mg; **13**, 92.38 mg; 0.272 mmol) i l'àcid 3,5-di-tert-butilsalicílic (338.84 mg, 1.36 mmol) es trituren amb un morter i s'afegeixen al reactor micrones. S'aplica una potència de microones de 300 W durant 10 minuts a 170°C. El sòlid resultant es dissol en la mínima quantitat de MeOH/MeCN (1:1 en volum), tot seguit es filtra en calent i s'obté una solució de color verd. En 20 dies creixen cristalls de color verd per evaporació lenta. Els complexos **10**, **11**, **12** i **13** es caracteritzen per difracció de raigs X de monocristall. Per al complex **11** només es pot determinar la cel·la unitat.

Els cristalls del complex **12a**, que presenta la mateixa estructura que el compost **12**, s'obtenen mitjançant una síntesi alternativa, el **mètode B**:

El compost **1** acabat de preparar (100 mg, 1.088 mmol), la 6-cloro-2-hidroxipiridina (140.94 mg, 1.088 mmol), l'acetat de terbi(III) (91.42 mg, 0.272 mmol) i l'àcid 3,5-di-tert-butilsalicílic (338.84 mg, 1.36 mmol) s'homogeneïzen i s'afegeixen al reactor micrones amb 2ml/2ml de MeOH/MeCN. S'aplica una potència de microones de 300 W durant 10 minuts a 120°C. S'obté una solució verda amb precipitat. La solució verda es filtra. En 5 dies creixen cristalls per evaporació lenta. El complex **12a** es caracteritza per difracció de raigs X de monocristall però només es determina la cel·la unitat.

(10) El rendiment de la reacció, basat en el La(MeCO₂)₃, és del 7% (41 mg obtinguts). Anàlisi elemental calculat per C₉₈H₁₃₄Cl₄LaN₅Ni₄O₂₆: C, 51.0%, N, 3.0%, H, 5.8%. Anàlisi elemental trobat experimentalment: C, 51.0%; N, 2.7%; H, 5.7%. Selecció de les dades d'IR (KBr, cm⁻¹): 3623 (d), 2958 (f), 2901 (m), 2869 (m), 1683 (d), 1652 (m), 1635 (m), 1593 (f), 1575 (f), 1558 (f), 1506 (m), 1445 (f), 1392 (f), 1360 (f), 1294 (m), 1243 (f), 1201

2. Compostos heterometàl·lics Ni₄Ln obtinguts per síntesi assistida per microones

(m), 1171 (d), 1152 (d), 1118 (d), 1007 (d), 988 (d), 944 (d), 925 (d), 815 (m), 794 (m), 745 (d), 723 (d), 665 (d), 637 (d), 539 (d), 419 (d).

(11) El rendiment de la reacció, basat en el Gd(MeCO₂)₃, és del 15% (92 mg obtinguts). Anàlisi elemental calculat per C₁₀₃H₁₃₁Cl₅N₆Ni₄O₂₄Gd·0.5 Gd(MeCO₂)₃: C, 49.5%; N, 3.3%; H, 5.3%. Anàlisi elemental trobat experimentalment: C, 49.0%; N, 3.3%; H, 5.3%. Selecció de les dades d'IR (KBr, cm⁻¹): 3628 (d), 2958 (f), 2870 (m), 1653 (m), 1635 (f), 1594 (f), 1445 (f), 1392 (f), 1361 (m), 1295 (m), 1245 (m), 1202 (m), 1172 (m), 1007 (m), 943 (m), 815 (m), 795 (m), 724 (m), 668 (m).

(12) El rendiment de la reacció, basat en el Tb(MeCO₂)₃, és del 16% (100 mg obtinguts). Anàlisi elemental calculat per C₁₀₆H₁₄₃Cl₅N₆Ni₄O₂₇Tb: C, 50.9%; N, 3.3%; H, 5.7%. Anàlisi elemental trobat experimentalment: C, 50.9%; N, 3.3%; H, 5.6%. Selecció de les dades d'IR (KBr, cm⁻¹): 2958 (f), 2869 (m), 1593 (f), 1437 (f), 1337 (f), 1244 (f), 1163 (f), 994 (f), 933 (f), 788 (f), 732 (m), 698 (f), 645 (m), 611 (m), 537 (m).

(12a) El rendiment de la reacció, basat en el Tb(MeCO₂)₃, és del 22% (138 mg obtinguts). Anàlisi elemental calculat per C₁₀₈H₁₄₈Cl₆N₇Ni₄O₃₂Tb: C, 48.7%; N, 3.7%; H, 5.6%. Anàlisi elemental trobat experimentalment: C, 48.5%; N, 3.6%; H, 5.2%. Selecció de les dades d'IR (KBr, cm⁻¹): 3097 (m, a), 2958 (f), 2869 (m), 1653 (m), 1593 (f), 1444 (f), 1391 (f), 1360 (f), 1294 (m), 1244 (m), 1202 (d), 1163 (m), 1121 (d), 994 (m), 932 (m), 896 (d), 812 (m), 793 (m), 725 (m), 699 (m), 644 (d), 539 (d), 419 (d).

(13) El rendiment de la reacció, basat en el Dy(MeCO₂)₃, és del 7% (56 mg obtinguts). Anàlisi elemental calculat per C₁₁₀H₁₇₁Cl₆DyN₈Ni₄O₄₂: C, 45.8%; N, 3.9%; H, 5.9%. Anàlisi elemental trobat experimentalment: C, 45.1%; N, 3.9%; H, 4.6%. Selecció de les dades d'IR (KBr, cm⁻¹): 3628 (d), 2958 (f), 1653 (m), 1595 (f), 1558 (f), 1444 (f), 1361 (f), 1339 (m), 1295 (m), 1244 (m), 1165 (m), 995 (m), 933 (m), 814 (m), 793 (m), 726 (m), 699 (m).

2.4. Resultats i discussió

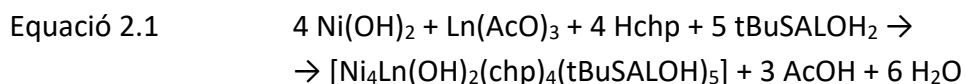
2.4.1. Síntesi

Els compostos que surten en aquest capítol tenen la fórmula general [Ni₄Ln(OH)₂(chp)₄(tBuSALOH)₅(H₂O)(MeCN)(Solv)] on **10**: Ni₄La, **11**: Ni₄Gd, **12**: Ni₄Tb i **13**: Ni₄Dy. S'han sintetitzat a partir de l'hidròxid de níquel(II) acabat de preparar, els acetats hidratats dels diferents lantànids (La, Gd, Tb i Dy) i lligands orgànics versàtils i amb punts de fusió baixos tal com es mostra a la Taula 2.2, la 6-cloro-2-hidroxipiridina, la qual s'anomenarà *chp*, i l'àcid 3,5-di-tert-butilsalicílic, el qual s'anomenarà *tBuSALOH*. A l'Esquema 2.1 es mostren els reactius de la reacció duta a terme amb el mètode A, és a dir, en condicions estequiomètriques, sense dissolvent i mitjançant el reactor microones. Les primeres reaccions que es van fer no eren en condicions estequiomètriques ja que es buscava un altre producte heterometàl·lic tal com es comenta en el primer capítol. Va ser a posteriori que aquestes reaccions es van optimitzar per tal de millorar el rendiment i evitar l'aparició de subproductes no desitjats. El compost **12a** es va obtenir amb una petita variació respecte la síntesi general descrita, mitjançant el mètode B.

Taula 2. 2. Punts de fusió dels lligands utilitzats.

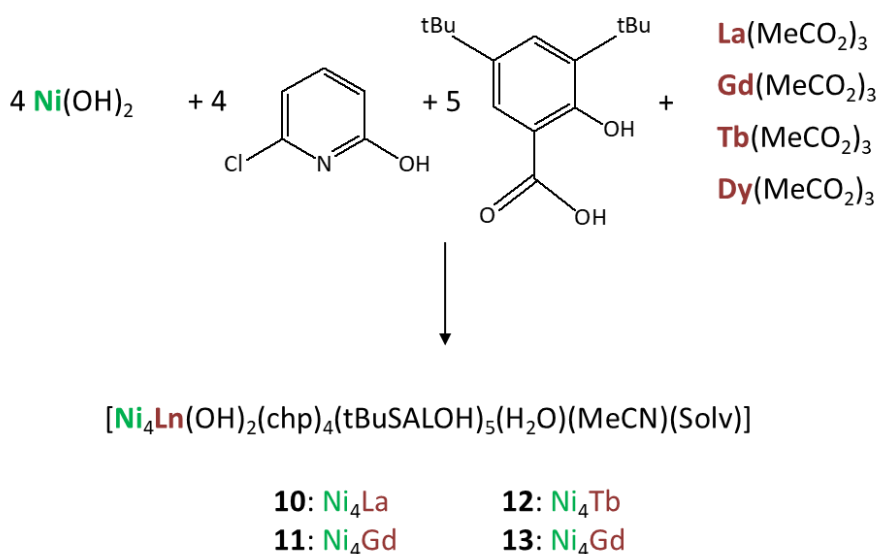
Reactiu	Punt de fusió (°C)
Hchp: 6-cloro-2-hidroxipiridina	128-130
tBuSALOH ₂ : àcid 3,5-ditertbutilsalicílic	157-162

En el mètode A, tots els reactius presents a la reacció estan en estat sòlid, aquests s'homogeneïtzen amb un morter d'Àgata i s'introdueixen al reactor microones. Es van provar potències de microones d'entre 150 i 300 W, sent aquesta última la que va donar millors resultats. La temperatura de 170°C es decideix en funció dels punts de fusió dels lligands, amb l'objectiu de tenir-los en estat fos. Quan la reacció de microones es refreda, s'obté un sòlid de color verd que mostra un espectre d'IR molt similar al del producte final [Ni₄Ln(OH)₂(chp)₄(tBuSALOH)₅(H₂O)(MeCN)(Solv)], i que mostra com els lligands ja estan coordinats al Ni(II) i al Ln(III), a l'equació 2.1 es mostra la reacció que es dona.



2. Compostos heterometàl·lics Ni₄Ln obtinguts per síntesi assistida per microones

Al obrir el tub de microones es desprèn olor a àcid acètic, quelcom que també recolza el fet de que ja s'hagi format el producte. Com que els ions lantànids s'introdueixen a la reacció en forma d'acetats, voldrà dir que els lantànids ja no estan coordinats als acetats i ho estaran amb el complex, deixant que per altra banda l'acetat es protoni i es formi l'àcid acètic. El sòlid s'extreu amb la mínima quantitat de MeOH/MeCN (1:1 en volum) i la solució verda que s'obté es deixa en un vial. En aproximadament 20 dies creixen cristalls verds per evaporació lenta i s'analitzen per difracció de raig X de monocristall. El compost final es caracteritza per espectroscòpia d'infraroig, anàlisi elemental, espectroscòpia de fotoelectrons emesos per raigs X (XPS) i magnetisme.



Esquema 2. 1. Reacció general duta a terme.

Com s'ha comentat amb anterioritat, el compost **12a** es va obtenir mitjançant el mètode B, en aquest cas s'afegeixen conjuntament amb els reactius al microones els dissolvents MeOH i MeCN (2ml/2ml). S'aplica també una potencia de 300 W però una temperatura inferior, de 120°C, degut a la temperatura d'ebullició dels dissolvents. Es deixa refredar la reacció i s'obté una solució verda amb un precipitat de color blanc/verd clar. El precipitat es descarta i la solució verda es deixa en un vial. En només 5 dies creixen cristalls verds, que posteriorment s'analitzen per difracció de raig X de monocristall per tal d'obtenir la cel·la unitat i comprovar que aquesta correspon a la del producte final desitjat de Ni₄Tb.

Pels quatre compostos finals obtinguts **10:**Ni₄La, **11:**Ni₄Gd, **12:**Ni₄Tb i **13:**Ni₄Dy es van obtenir els espectres XPS, tal com es mostra a la Figura 2. 1. En aquests es vol observar la presència del metall 3d i el metall 4f confirmant que tenim els compostos

2. Compostos heterometàl·lics Ni_4Ln obtinguts per síntesi assistida per microones

heterometàl·lics, i també la resta d'elements característics com són l'oxigen, el nitrogen, el clor i el carboni.

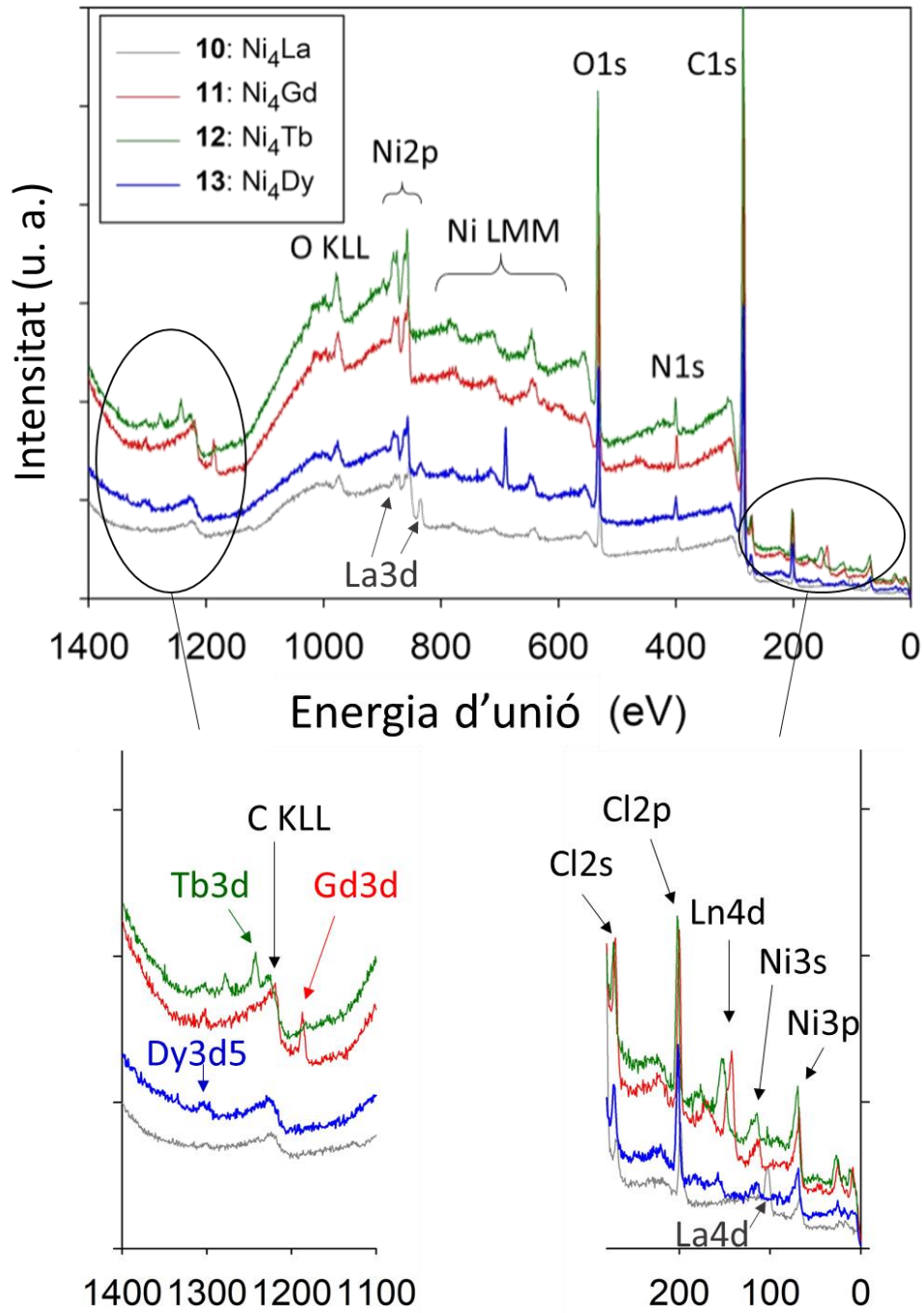


Figura 2. 1. Espectres d'XPS dels compostos **10-13** amb els pics característics assenyalats.

2.4.2. Descripció de les estructures cristal·lines

Les dades cristal·logràfiques i els detalls de la recollida de dades per als compostos **10-13** es mostren a la Taula 2. 3. La col·lecció de dades dels compostos **11** i **12a** té una $R_{int} > 10\%$ i s'utilitzen per determinar l'estructura preliminar incloent els dissolvents terminals.

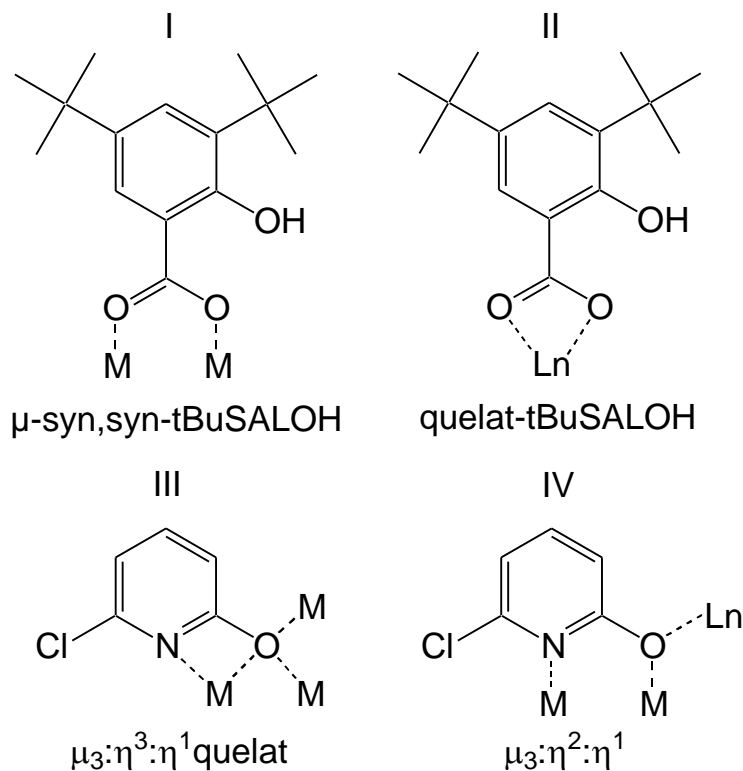
Taula 2. 3. Dades cristal·logràfiques dels compostos **10-13**.

Codi d'identificació	10	11	12	12a	13
	Ni ₄ La	Ni ₄ Gd	Ni ₄ Tb	Ni ₄ Tb	Ni ₄ Dy
Fòrmula empírica	C ₁₀₄ H ₁₂₈ Cl ₅ La N ₇ Ni ₄ O ₂₂	-	C ₁₀₆ H ₁₆₀ Cl ₄ N ₅ Ni ₄ O ₃₁ Tb	-	C ₂₁₁ H ₂₉₆ Cl ₈ Dy 2N ₁₃ Ni ₈ O ₅₅
Pes molecular	2379.13	-	2535.95	-	4973.40
Sistema cristal·lí	monoclínic	monoclínic	monoclínic	monoclínic	ortoròmbic
Grup espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	Fdd2
a/Å	20.432(3)	20.39(13)	20.3895(7)	19.530(9)	38.0841(17)
b/Å	33.212(5)	33.23(2)	33.1075(12)	33.197(11)	65.768(3)
c/Å	21.126(3)	21.25(14)	21.0870(8)	20.643(8)	21.4176(10)
α/°	90.00	90	90.00	90	90
β/°	115.150(8)	116.13(6)	115.982(2)	114.20(3)	90
γ/°	90.00	90	90.00	90	90
Volum/Å³	12976(3)	12924.02	12796.0(8)	12208	53645 (4)
Z	4	4	4	4	8
Reflexions mesurades	67136	-	60016	-	63321
Coefficient d'absorció/mm⁻¹	1.037	-	1.276	-	1.244
R(int)	0.0756	-	0.0777	-	0.0892
Índexs R finals [I≥2σ (I)]	R ₁ = 0.0775 wR ₂ = 0.2140	-	R ₁ = 0.0772 wR ₂ = 0.2043	-	R ₁ = 0.0709 wR ₂ = 0.1866
Índexs R (dades completes)	R ₁ = 0.1127 wR ₂ = 0.2456	-	R ₁ = 0.1668 wR ₂ = 0.2481	-	R ₁ = 0.0904 wR ₂ = 0.2086
T/K	100 K	t. a.	100 K	t. a.	100 K

Els complexos **10-12** tenen el mateix nucli M-O, el complex **13**: Ni₄Dy presenta petites diferències en els dissolvents coordinats i també en el grup espacial que seran comentades més endavant. Les estructures cristal·lines dels compostos **10**: Ni₄La, **12**: Ni₄Tb, **13**: Ni₄Dy i el nucli metàl·lic Ni₄Ln numerat es mostren a la Figura 2. 2. Els compostos **10-13** son un tipus estructural de fórmula general [Ni₄Ln(OH)₂(chp)₄(tBuSALOH)₅(H₂O)(MeCN)(MeOH)] que cristal·litzen en el sistema monoclínic i el grup espacial P2₁/c, excepte **13**: Ni₄Dy. La unitat asimètrica està formada per tota la molècula i dissolvents no coordinats que presenten desordre. El nucli està format per un ió lantànid(III) enllaçat a quatre ions níquel(II) mitjançant àtoms d'oxigen, dos d'aquests oxígens provenen de ponts μ₃-hidroxo i els altres quatre oxígens són del

2. Compostos heterometàl·lics Ni₄Ln obtinguts per síntesi assistida per microones

l·ligand chp. A l'Esquema 2. 2 es mostren els modes de coordinació observats pels l·ligands tBuSALOH i chp en aquesta estructura.



Esquema 2. 2. Modes de coordinació dels l·ligands utilitzats.

Hi ha quatre l·ligands tBuSALOH que fan de pont entre l'ió Ln(III) i cada un dels quatre ions Ni(II), utilitzant el mode de coordinació *syn,syn* típic dels l·ligands carboxilats sense utilitzar el grup OH del salicilat, que es mostra a l'Esquema 2. 2 com a mode I. L'altre l·ligand tBuSALOH està fent de quelat a l'ió Ln(III) tal com es mostra al mode II de l'esquema. Dos l·ligands chp fan de pont entre tres ions Ni(II) i de quelat a un d'ells utilitzant els àtoms d'oxigen i nitrogen, tal com es mostra al mode de coordinació III de l'Esquema 2. 2. Els altres dos l·ligands chp fan de pont entre l'ió Ln(III), l'ió Ni₁ i l'ió Ni₄ emprant el mode de coordinació IV. Els quatre ions Ni(II) són hexacoordinats amb geometries d'octaedre distorsionat. L'ió Ln(III) presenta nombre de coordinació nou amb una geometria propera a un antiprisma apicat quadrat, els poliedres de coordinació pels ions lantànid juntament amb el poliedre ideal es mostren a la Figura 2. 3. Per tal de veure millor la disposició dels l·ligands a la Figura 2. 4 es mostra l'estructura general d'aquests compostos amb els l·ligands chp de color groc i els l·ligands tBuSALOH de color verd. Per completar la seva esfera de coordinació els ions Ni₁, Ni₄ i el Ln(III) estan enllaçats a molècules de dissolvent terminals.

2. Compostos heterometàl·lics Ni₄Ln obtinguts per síntesi assistida per microones

En tots els casos l'ió Ln(III) està enllaçat a una molècula d'aigua, mentre que els ions Ni1 i Ni4 estan enllaçats a molècules d'aigua, de MeOH o bé de MeCN. Els complexos **10**: Ni₄La i **12**: Ni₄Tb tenen un MeOH enllaçat al Ni1 i un MeCN enllaçat al Ni4.

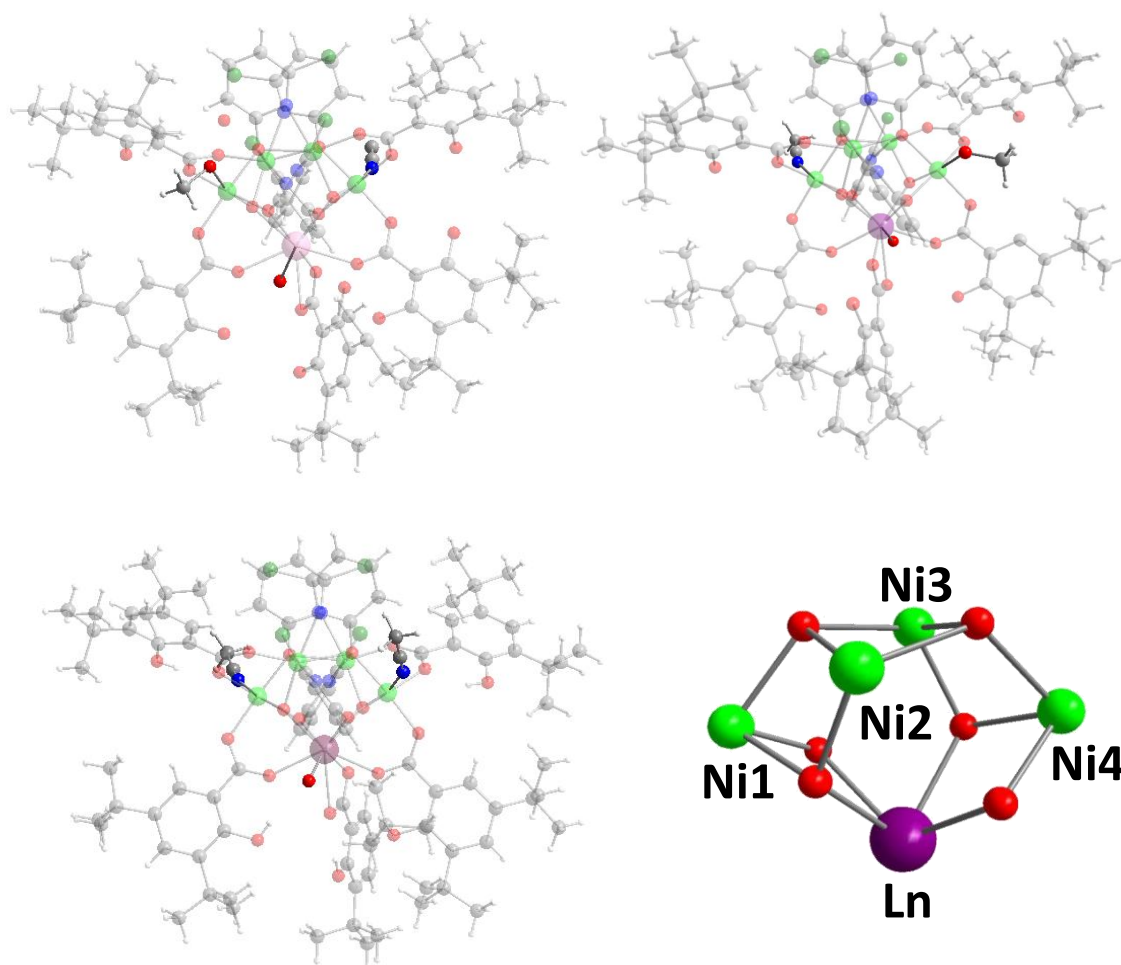


Figura 2. 2. Estructures cristal·lines dels compostos **10**: Ni₄La, **12**: Ni₄Tb i **13**: Ni₄Dy amb els tres dissolvents coordinats ressaltats en color, i el nucli metàl·lic Ni₄Ln numerat. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els clors en verd fosc, els níquel en verd clar i els lantànids en tons rosats-granats.

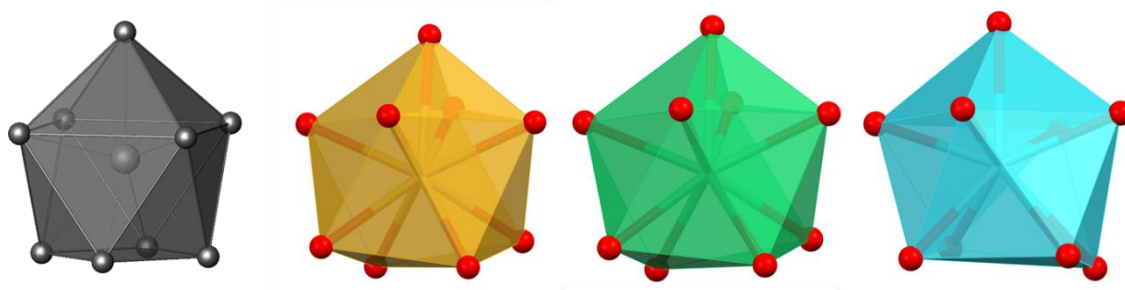


Figura 2. 3. Poliedres de coordinació de l'ió lantànid pels compostos **10**: Ni₄La, **12**: Ni₄Tb i **13**: Ni₄Dy, en gris es mostra el poliedre ideal d'un antiprisma apicat quadrat.

2. Compostos heterometàl·lics Ni₄Ln obtinguts per síntesi assistida per microones

Com s'ha dit anteriorment el complex **13**: [Ni₄Dy(OH)₂(chp)₄(tBuSALOH)₅(H₂O)(MeCN)₂] presenta petites diferències respecte als altres compostos. Aquest cristal·litza en el sistema ortoròmbic i el grup espacial Fdd2, te una molècula de MeCN enllaçada al Ni4 com en els casos anteriors, però també te una molècula de MeCN enllaçada al Ni1 en comptes del MeOH dels altres compostos. A la Figura 2. 2. es mostren les estructures dels compostos amb els tres dissolvents coordinats ressaltats en color per tal de poder diferenciar-los.

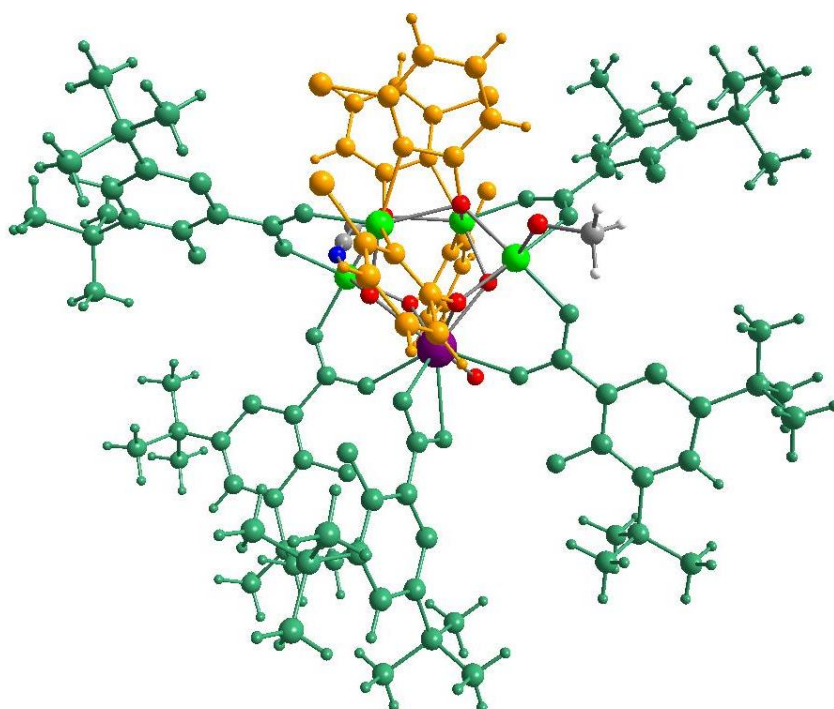


Figura 2. 4. Estructura cristal·lina dels compostos Ni₄Ln amb els lligands chp de color groc i els lligands tBuSALOH de color verd. Els àtoms del nucli i dels dissolvents coordinats es mostren en el color original, els oxígens en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els níquels en verd clar i el lantànid en lila-granat.

Els angles d'enllaç observats Ni-O-Ni i Ni-O-Ln pels compostos **10**, **12** i **13** es mostren a la Taula 2.5. Els angles Ni-O-Ni tenen valors d'entre 92° i 99°, excepte dos angles que mostren valors d'entre 117° i 119°, que són els formats per l'oxigen del lligand chp en el mode de coordinació III. Per altra banda, els angles Ni-O-Ln presenten valors d'entre

2. Compostos heterometàl·lics Ni₄Ln obtinguts per síntesi assistida per microones

101° i 104°, excepte dos angles que tenen valors d'entre 120° i 121° formats per μ₃-hidroxo.

Els càlculs de les sumes de valència (BVS: Bond Valence Sum) ^{37,38} ens confirmen els estats d'oxidació dels metalls Ni(II) i els Ln(III), tal com a es mostra a la Taula 2. 4. També ens permet calcular el nivell de protonació dels oxígens i confirmar quan tenim oxígens que són un grup oxo (valor proper a 2), oxígens de molècules d'H₂O (valor proper a 0) o de grups OH⁻ (valor proper a 1). S'ha calculat pels sis oxígens que formen part del nucli M-O: quatre dels quals provenen del lligand chp i estan fent un pont oxo (valors obtinguts d'entre 1.9101 i 2.0620), i els altres dos són OH⁻ (valors obtinguts d'entre 1.1480 i 1,1597). Per altra banda, s'ha confirmat que els oxígens presents en els dissolvents coordinats, tant del metanol com l'aigua, presenten valors propers a 0 tal i com caldria esperar.

Taula 2. 4. BVS dels metalls dels compostos **10**, **12** i **13**.

	Ln	Ni1	Ni2	Ni3	Ni4
10: Ni ₄ La	3.2601	2.0619	1.9026	1.8739	2.1041
12: Ni ₄ Tb	3.2093	2.1738	1.9012	1.8726	2.1990
13: Ni ₄ Dy	3.2378	2.2074	1.7456	1.9135	2.1818

Taula 2.5. Angles Ni-O-Ni i Ni-O-Ln pels compostos **10**, **12** i **13** (°).

	10: Ni ₄ La	12: Ni ₄ Tb	13: Ni ₄ Dy
Ni-μ₃O-Ni	98.7	98.8	98.12
	98.9	98.3	98.14
Ni-O_{chp}-Ni	99	98.3	97.45
	99.1	98.2	95.71
	93.2	93.5	93.89
	119.1	117.9	118.99
	92.6	92.8	93.74
Ni-μ₃O-Ln	118.3	117	118.53
	103.5	104.4	105.36
	121.2	121.6	120.98
	102.7	103.6	104.53
Ni-O_{chp}-Ln	120.4	121.3	121.95
	101.02	102	101.02
	101.7	102	100.33

Els complexos amb nucli metàl·lic Ni₄Ln acabats de presentar son un nou tipus estructural. No existeix cap estructura a la bibliografia amb la mateixa disposició dels ions Ni(II) i Ln(III), només s'ha trobat una estructura amb nucli [Ni₄Ln] publicada el 2014,²² en la qual la distribució dels ions metàl·lics és diferent als reportats en aquest capítol: estan disposats de manera que l'ió lantànid queda al centre amb dos ions Ni(II) a la part superior i els altres dos a la part inferior.

2.4.3. Propietats magnètiques

El producte de χT vs. T a l'interval de 2-300 K i amb un camp aplicat de 3000 Oe per als compostos **10-13** es mostra a la Figura 2. 5. Els valors del producte de la susceptibilitat magnètica per la temperatura a 300 K dels quatre compostos es mostren a la Taula 2. 6 i son els que caldria esperar al sumar els valors dels diferents ions metàl·lics de cada espècie: quatre ions Ni(II) ($S=1$, $g=2.1-2.3$) i un ió lantànid, La(III) ($S = 0$, $L = 0$), Gd(III) ($^8S_{7/2}$, $S = 7/2$, $L = 0$, $g = 2.0$), Tb(III) (7F_6 , $S = 3$, $L = 3$, $J=6$, $g= 3/2$) o Dy(III) ($^6H_{15/2}$, $S = 5/2$, $L = 5$, $J=15/2$, $g= 4/3$). Els valors del producte de χT pels ions metàl·lics calculat considerant l'aproximació de l'ió lliure, vàlida a temperatura ambient, es mostren també a la Taula 2.6.

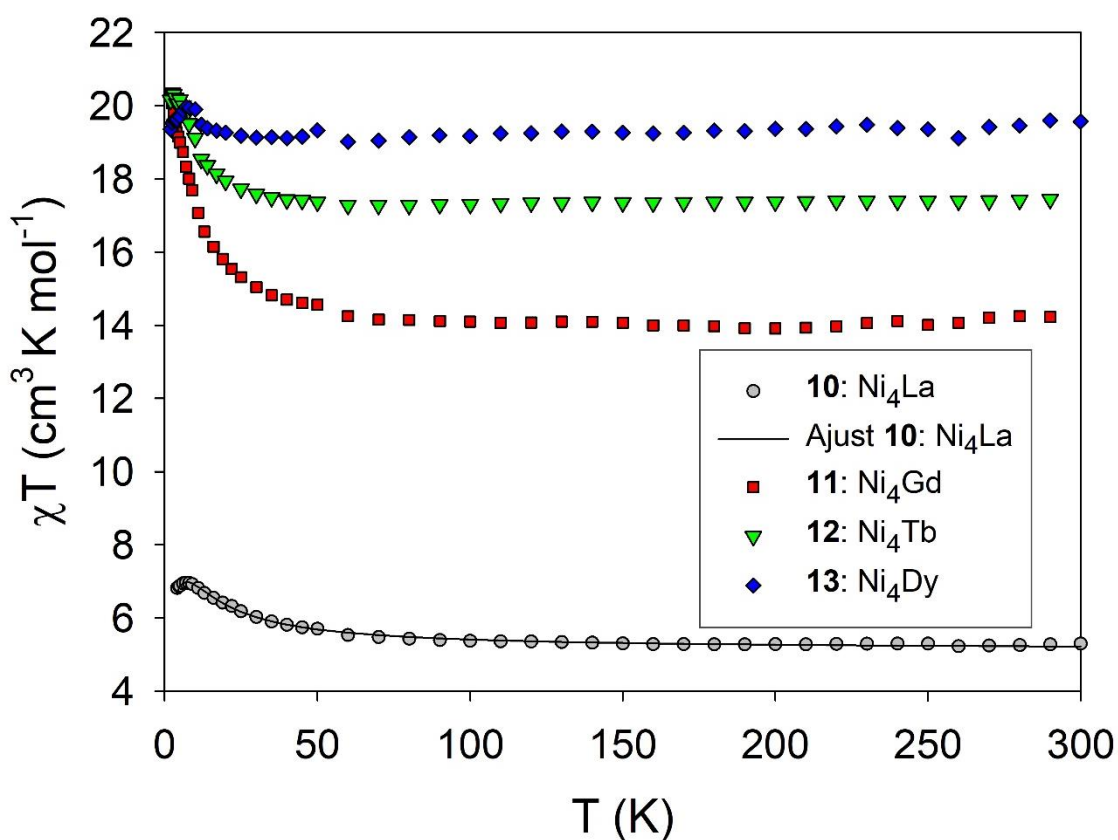


Figura 2. 5. Corbes de χT vs. T pels compostos **10-13**. La línia sòlida correspon a l'ajust magnètic.

2. Compostos heterometàl·lics Ni₄Ln obtinguts per síntesi assistida per microones

Pels quatre compostos **10**: Ni₄La, **11**: Ni₄Gd, **12**: Ni₄Tb i **13**: Ni₄Dy, a mesura que disminueix la temperatura el producte χT es manté gairebé constant fins a 50 K, on s'observa com aquest creix degut a la població dels estats fonamentals d'espín amb acoblament ferromagnètic.

Taula 2. 6. Valors del producte de χT a 300 K (cm³ K mol⁻¹).

Ni ²⁺	1.1-1.3		
La ³⁺	0	10 : Ni ₄ La	5.2988
Gd ³⁺	7.8-8.0	11 : Ni ₄ Gd	14.2488
Tb ³⁺	11.28-12	12 : Ni ₄ Tb	17.4548
Dy ³⁺	13.52-14.05	13 : Ni ₄ Dy	19.5665

Els acoblaments ferromagnètics entre ions Ni(II) es poden confirmar amb els angles Ni-O-Ni observats, que com s'ha dit anteriorment la major part tenen valors d'entre 92° i 99°. S'ha vist que els angles formats entre ions Ni(II) mitjançant lligands que tenen oxígens que fan de pont, promouen l'acoblament ferromagnètic quan presenten valors propers a 90°; això és degut a la ortogonalitat dels orbitals magnètics.^{22,39,40} Tot i així, poden existir acoblaments antiferromagnètics, ja que els angles de 98° i 99° es troben al llindar entre acoblaments ferromagnètics i antiferromagnètics; i a més, tal com s'indica a l'apartat anterior, hi ha dos angles que presenten valors d'entre 117° i 119°, propis d'acoblaments antiferromagnètics.

Les dades obtingudes de magnetització vs. camp magnètic a 2 K pels compostos **10-13** es mostren a la Figura 2. 6. Es pot observar que en els quatre casos quan el valor del camp és de 5 T es tendeix a la saturació. La gairebé saturació de la família Ni₄Ln estaria d'acord amb les interaccions ferromagnètiques que donen lloc a l'estat fonamental d'espín.

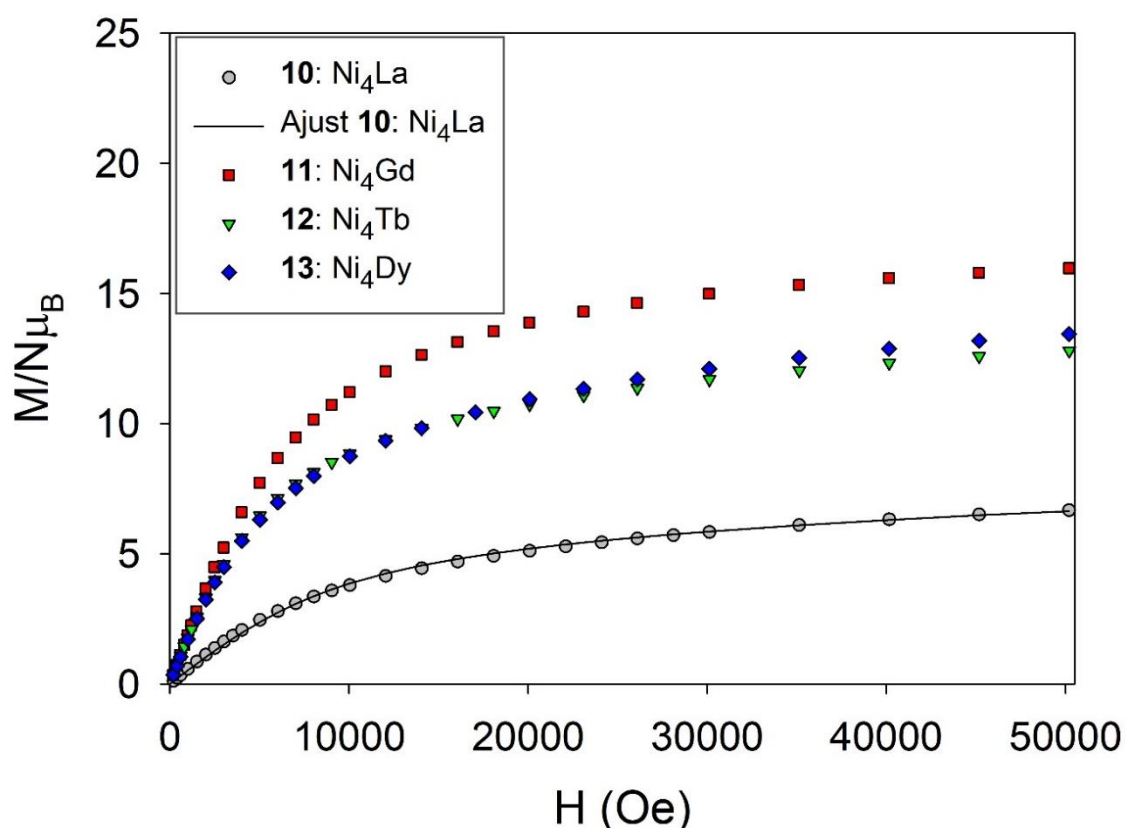


Figura 2. 6. Corbes de M en funció de H pels compostos **10-13** a 2 K. La línia sòlida correspon a l'ajust magnètic.

Les dades de la susceptibilitat magnètica del compost **10**: Ni₄La es van restar a les dades de la susceptibilitat dels altres compostos **11**: Ni₄Gd, **12**: Ni₄Tb i **13**: Ni₄Dy, amb l'objectiu d'observar les corbes restants que venen donades per la senyal de l'ió lantànid corresponent en cada cas i entendre l'acoblament Ni-Ln. Aquesta aproximació empírica ja havia estat reportada utilitzant La(III) i Co(III) com a ions diamagnètics.⁴¹ A la Figura 2. 7 es mostren les corbes, on en cada cas la corba negra representa el resultat de la resta. Pels compostos **11**: Ni₄Gd i **12**: Ni₄Tb s'observa una pujada del producte de χT al voltant dels 20 K que indica acoblaments ferromagnètics. Aquest acoblament ferromagnètic del compost **12**: Ni₄Tb es confirma també mitjançant mesures d'XMCD, tal com es mostrarà en el Capítol 5. En canvi el compost **13**: Ni₄Dy mostra una petita baixada als 50 K i després una lleugera pujada al voltant dels 10 K, fet que suggereix la presència d'acoblaments antiferromagnètics o un acoblament ferromagnètic molt feble.

2. Compostos heterometàl·lics Ni₄Ln obtinguts per síntesi assistida per microones

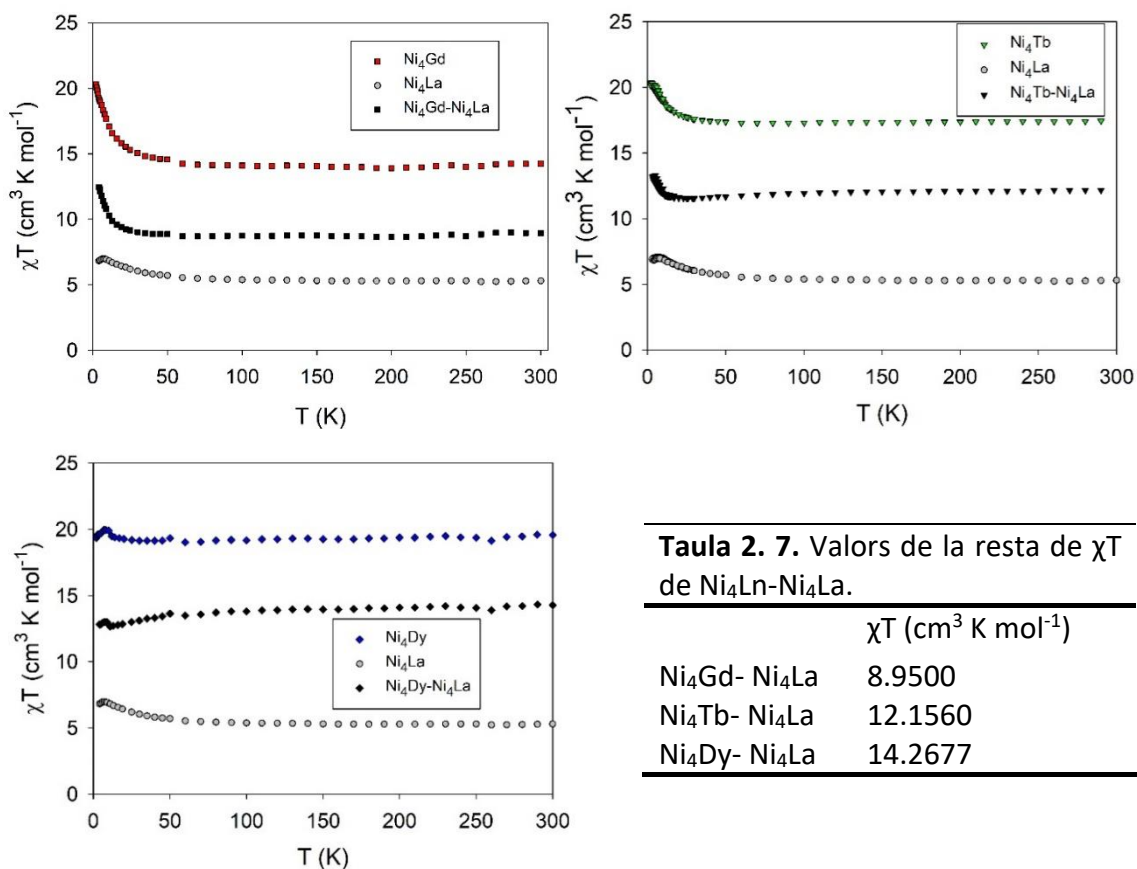


Figura 2. 7. Corbes resultants de la resta de la susceptibilitat de M₄Ln-M₄La pels compostos **11**: Ni₄Gd, **12**: Ni₄Tb i **13**: Ni₄Dy.

A la Taula 2. 7 es mostren els valors de la resta de la susceptibilitat de Ni₄La als altres compostos a temperatura ambient. Els valors de susceptibilitat obtinguts pels lantànids després de la resta, coincideixen amb els que es mostraven a la Taula 2. 6 de l'ió lantànid lliure.

Per tal de conèixer l'acoblament magnètic entre els ions Ni(II) es va fer l'estudi més complet del compost **10**: Ni₄La, ja que l'ió La(III) no presenta moment angular d'espín i tampoc moment angular orbital, és a dir, és diamagnètic i no té anisotropia.⁴²

Les dades de M vs. H i χT vs. T obtingudes pel compost **10** es van ajustar mitjançant el programa PHI⁴³ utilitzant un model de dues constants d'acoblament (J). El Hamiltonià utilitzat per aquest programa es mostra a l'equació 2. 2.

$$\text{Equació 2. 2} \quad \hat{H} = \hat{H}_{ANIS} + \hat{H}_{EX} + \hat{H}_{Zeeman}$$

2. Compostos heterometàl·lics Ni₄Ln obtinguts per síntesi assistida per microones

Per al terme de l'anisotropia (\hat{H}_{ANIS}) s'utilitzen els operadors d'Stevens, i ve definit per l'equació 2. 3.

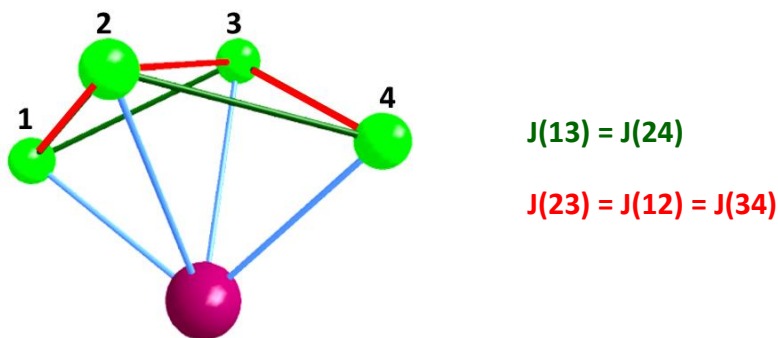
$$\text{Equació 2. 3} \quad \hat{H}_{ANIS} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^k \sigma_i^k B_{ki}^q \theta_k \hat{O}_{ki}^q$$

On σ_i son els paràmetres de reducció orbital, B_{ki}^q son els paràmetres de camp cristal·lí ($A_{ki}^q \langle r^k \rangle_i$ en la notació d'Stevens), θ_k son els factors d'operació equivalents i \hat{O}_{ki}^q son els operadors equivalents.⁴³

El terme d'intercanvi (\hat{H}_{EX}) ve definit per l'equació 2. 4.

$$\text{Equació 2. 4} \quad \hat{H}_{EX} = -2 \sum J \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$$

A l'Esquema 2. 3 està representat el model utilitzat en l'ajust, amb els àtoms de Ni(II) verds numerats i les dues constants d'intercanvi o acoblament (J) que s'han considerat. Per tal de simplificar el càlcul s'ha considerat que els ions Ni(II) dels extrems, numerats a la figura com a 1 i 4, són equivalents; de la mateixa manera que els dos ions centrals numerats com a 2 i 3. A partir d'aquí també s'han tingut en compte només dues constants d'acoblament (J) representades de color verd o vermell a la figura. El millor ajust s'ha obtingut amb un valor de $g=2.26$, i els següents valors de J i camp cristal·lí (D): $J(23) = J(12) = J(34) = +1.18 \text{ cm}^{-1}$ i $J(13) = J(24) = +1.23 \text{ cm}^{-1}$; $D(1) = D(4) = 18.60 \text{ cm}^{-1}$ i $D(2) = D(3) = 4.04 \text{ cm}^{-1}$. L'ajust està representat a la Figura 2. 5 i a la Figura 2. 6 amb una línia sòlida, tant pel producte de χT com per la magnetització en funció del camp.



Esquema 2. 3. Model de **10**: Ni₄La utilitzat en l'ajust, amb les constants d'intercanvi corresponents.

Tal com s'esperava amb les dades obtingudes a la gràfica del producte de χT vs. T, l'acoblament entre ions Ni(II) és ferromagnètic ja que els valors de les constants d'acoblament són positius. Per altra banda, el valor també positiu de D obtingut pels ions Ni(II) està d'acord amb que el compost **10** no presenti comportament de molècula

imant, ja que caldria esperar que la D del compost, que és una combinació de la D dels diferents ions, també sigui positiva. Tot i així, hi ha algun compost com el Cr₁₀ que és una molècula imant, on la D de tots els ions és positiva i la D de la molècula és negativa.⁴⁴ Si el valor obtingut per l'anisotropia és positiu, Ms = 0, i no podem observar el procés de relaxació lenta.⁴⁵

Per tal de saber si algun dels compostos presenta comportament de molècula imant, es van realitzar els estudis de susceptibilitat magnètica fora de fase en camp altern. Els compostos **10-13** no presenten senyal a la susceptibilitat fora de fase, però quan s'aplica un camp extern apareix una cua de pic per al compost **12**: Ni₄Tb. A la Figura 2. 8 es mostra la gràfica de la susceptibilitat magnètica fora de fase en funció de la temperatura per aquest compost a 100 Hz i camps externs aplicats d'entre 1000 i 2500 G. Es pot veure que a major freqüència el pic es desplaça a majors temperatures.

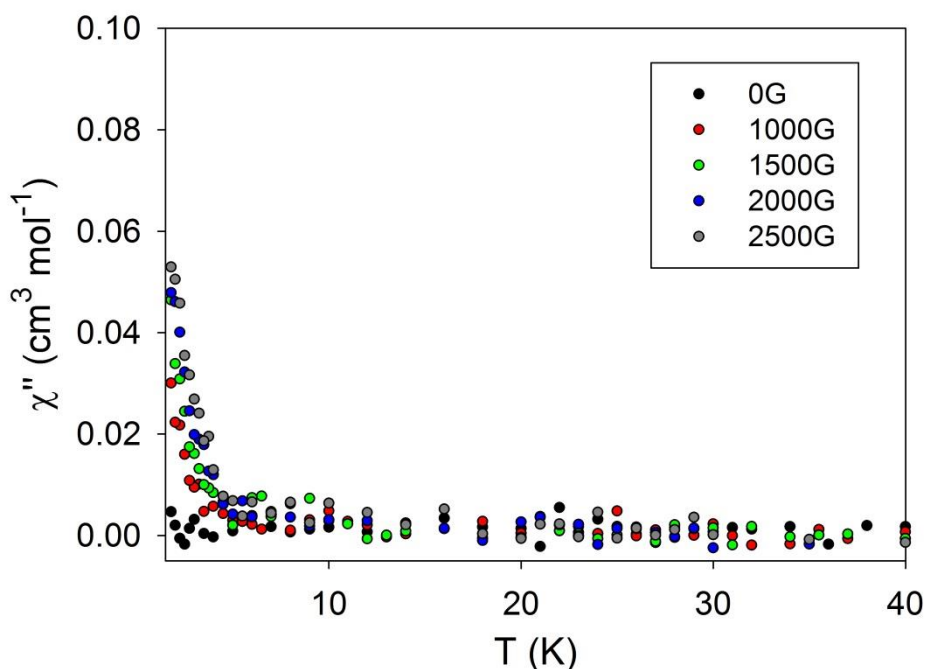


Figura 2. 8. Susceptibilitat magnètica AC per al compost **12**: Ni₄Tb a 100 Hz i camps externs aplicats d'entre 1000 i 2500 G.

Vista la cua de pic que mostra en camp altern el compost **12**: Ni₄Tb, l'absència de senyal en la susceptibilitat fora de fase de **10**: Ni₄La i els resultats de l'ajust magnètic, podem afirmar que el comportament de molècula imant de **12**: Ni₄Tb és degut a l'entorn de l'ió Tb(III) i a la seva anisotropia.

També es van recollir les dades dels cicles d'histeresi en el rang dels mK utilitzant un microSQUID en col·laboració amb el Dr. Wernsdorfer, del Laboratoire Néel del CNRS a Grenoble. A la Figura 2. 9 es mostren les dades obtingudes de la magnetització en funció del camp a 0.03 K i diferents velocitats d'escaneig, la magnetització està normalitzada al seu valor de saturació M_s .

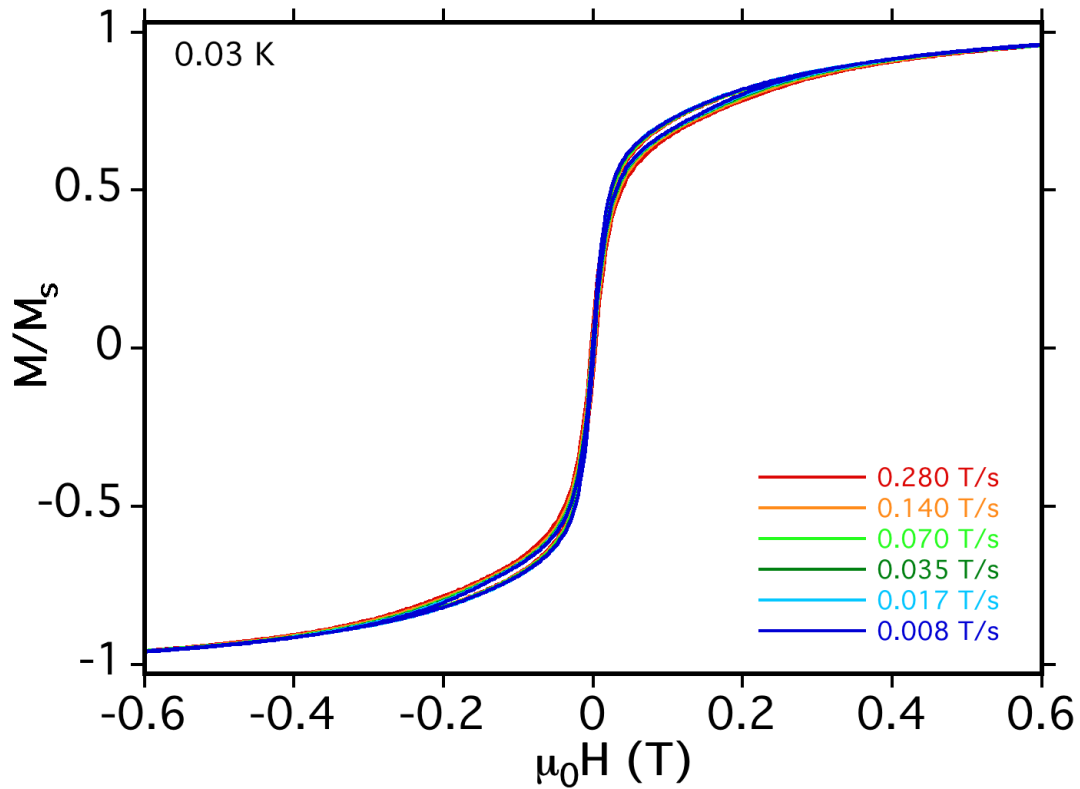


Figura 2. 9. Magnetització en funció del camp magnètic a 0.03 K i diferents velocitats d'escaneig pel compost **12**: Ni₄Tb.

A la Figura 2. 10 es mostren les dades obtingudes de la magnetització en funció del camp a una velocitat d'escaneig de 0.14 T/s i diferents temperatures, la magnetització està normalitzada al seu valor de saturació M_s .

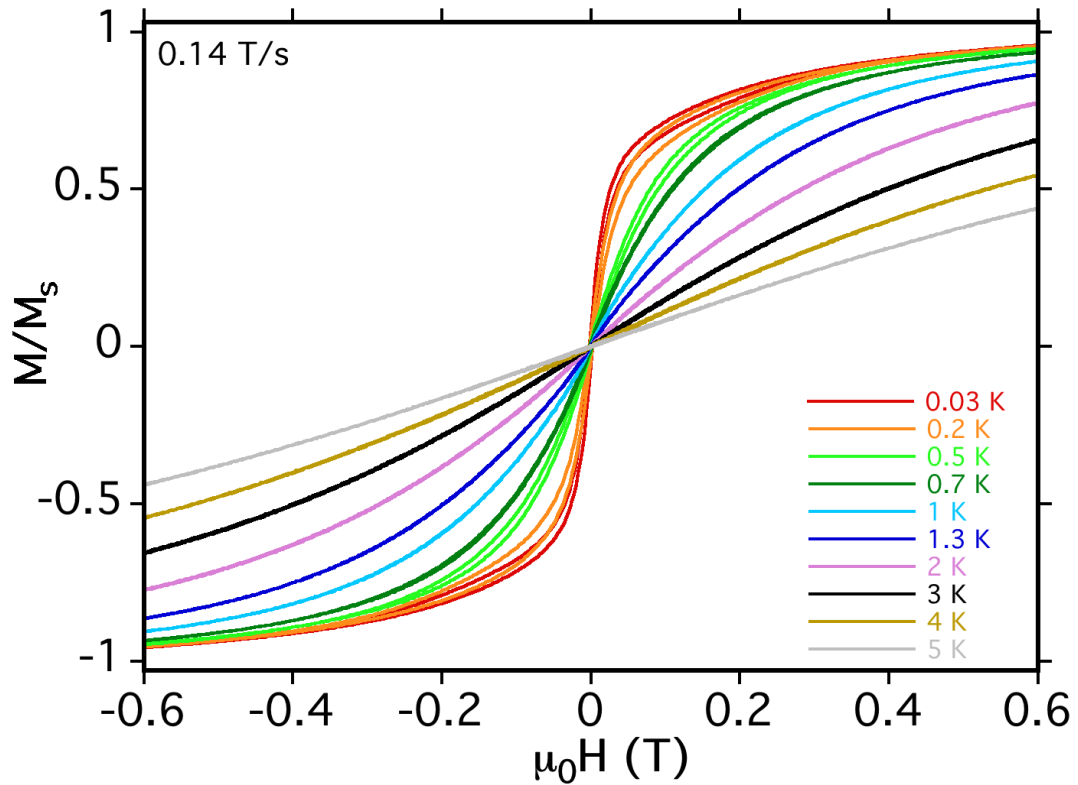


Figura 2. 10. Magnetització en funció del camp magnètic a una velocitat d'escaneig de 0.14 T/s i diferents temperatures pel compost **12**: Ni_4Tb .

Quan el camp extern aplicat és de zero l'efecte del túnel quàntic fa que no hi hagi obertura del cicle d'histèresi, però si s'augmenta el camp, la temperatura i la velocitat d'escaneig, si que s'observa aquesta obertura per sota de 0.5 K . Per tant tal i com s'ha dit anteriorment el compost **12**: Ni_4Tb és un nou exemple de molècula imant en presència de camp magnètic aplicat.

2.5. Conclusions

- El mètode general de síntesi descrit al Capítol 1 s'ha adaptat a l'obtenció de nous complexos heterometàl·lics i heterolèptics.
- El nou mètode establert de la síntesi assistida per microones en estat fos ens permet sintetitzar molècules heterometàl·liques de manera ràpida, neta i obtenint productes purs.
- S'han obtingut els compostos heterometàl·lics amb níquel(II) i lantànid(III), i amb aquest mètode de síntesi tenim la possibilitat de canviar de manera controlada l'ió lantànid que forma part de l'estructura.
- La síntesi assistida per microones dóna resultats que no es poden obtenir a temperatura ambient amb les diferents combinacions Ni/Ln. En la síntesi assistida per microones amb dissolvent s'obté només en el cas del parell Ni/Tb, el mateix compost que sense dissolvent **12**: Ni₄Tb.
- L'ajust magnètic del compost **10**: Ni₄La dona constants d'acoblament ferromagnètiques però valors d'anisotropia positius, indicant que la unitat Ni₄ per si sola no té anisotropia. El comportament de molècula imant d'aquests complexos ve donat per l'acoblament amb l'ió lantànid i l'anisotropia d'aquest.
- La caracterització magnètica ens permet dir que el compost **12**: Ni₄Tb és un nou exemple de molècula imant en presència de camp, ja que s'observa una cua de pic en la susceptibilitat magnètica fora de fase i l'obertura del cicle d'histèresi a temperatures baixes.

2.6. Bibliografia

- (1) Trombe, J. C.; Glaizes, A.; Galy, J. C. *R. Acad. Sci. Paris* **1982**, *294*, 1369.
- (2) Petit, J.; Trombe, J.; Gleizes, A.; Galy, J. *COMPTES RENDUS L Acad. DES Sci. Ser. II* **1987**, *304*, 1117–1120.
- (3) Deng, H.; Shore, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (22), 8538–8540.
- (4) Deng, H.; Chun, S.; Florian, P.; Grandinetti, P. J.; Shore, S. G. **1996**, *35*, 3891–3896.
- (5) Beletskaya, I.; Voskoboynikov, A.; Chuklanova, E.; Kirillova, N.; Shestakova, A.; Parshina, I.; Gusev, A.; Magomedov, G. K.-I. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3156–3166.
- (6) Bencini, A.; Benelli, C.; Caneschi, A.; Carlin, R. L.; Dei, A.; Gatteschi, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (26), 8128–8136.
- (7) Brechin, E. K.; Harris, S. G.; Parsons, S.; Winpenny, R. E. P. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1997**, 1665–1666.
- (8) Osa, S.; Kido, T.; Matsumoto, N.; Re, N.; Pochaba, A.; Mrozinski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (2), 420–421.
- (9) Zaleski, C. M.; Depperman, E. C.; Kampf, J. W.; Kirk, M. L.; Pecoraro, V. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43* (30), 3912–3914.
- (10) Mishra, A.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. a; Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (48), 15648–15649.
- (11) Mori, F.; Ishida, T.; Nogami, T. *Polyhedron* **2005**, *24*, 2588–2592.
- (12) Madalan, A. M.; Bernot, K.; Pointillart, F.; Andruh, M.; Caneschi, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5533–5540.
- (13) Wen, Z.; Fei, Z.; Tao, L.; Song, G. *Sci China Ser B-Chem* **2007**, *50*, 308–317.
- (14) Chandrasekhar, V.; Pandian, B. M.; Boomishankar, R.; Steiner, A.; Vittal, J. J.; Hourii, A.; Cle, R.; Paul, R.; Upr, P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4918–4929.
- (15) Efthymiou, C. G.; Stamatatos, T. C.; Papatriantafyllopoulou, C.; Tasiopoulos, A. J.; Wernsdorfer, W.; Perlepes, S. P.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9737–9739.
- (16) Sutter, J.-P.; Dhers, S.; Rajamani, R.; Ramasesha, S.; Costes, J.-P.; Duhayon, C.; Vendier, L. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (13), 5820–5828.
- (17) Pasatoiu, T. D.; Etienne, M.; Madalan, A. M.; Andruh, M.; Sessoli, R. *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 4802–4808.
- (18) Mondal, K. C.; Kostakis, G. E.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Inorg. Chem.* **2011**, *2*, 11604–11611.
- (19) Colacio, E.; Ruiz-Sanchez, J.; White, F. J.; Brechin, E. K. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*,

2. Compostos heterometàl·lics Ni₄Ln obtinguts per síntesi assistida per microones

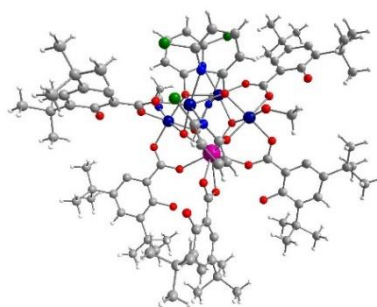
7268–7273.

- (20) Ahmed, N.; Das, C.; Vaidya, S.; Langley, S. K.; Murray, K. S.; Shanmugam, M. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14235–14239.
- (21) Zhao, L.; Wu, J.; Ke, H.; Tang, J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3519–3525.
- (22) Das, S.; Hossain, S.; Dey, A.; Biswas, S.; Pardo, E.; Lloret, F.; Chandrasekhar, V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, No. 21, 3393–3400.
- (23) Wen, H.; Liu, S.; Xie, X.; Bao, J.; Liu, C.; Chen, J. *Inorganica Chim. Acta* **2015**, *435*, 274–282.
- (24) Wen, H.; Liu, S.; Xie, X.; Bao, J.; Liu, C.; Chen, J. *Inorganica Chim. Acta* **2015**, *435*, 274–282.
- (25) Milios, C. J.; Canaj, A. B.; Tzimopoulos, D. I.; Siczek, M.; Lis, T.; Inglis, R. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7089–7095.
- (26) Zou, H.; Sheng, L.; Liang, F.; Chen, Z.; Zhang, Y. *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 18544–18552.
- (27) Alexandru, M.; Visinescu, D.; Andruh, M.; Marino, N.; Armentano, D.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5429–5446.
- (28) Yao, M.; Lu, X.; Zhu, Z.; Deng, X.; Jing, S. *New* **2015**, *39*, 8356–8363.
- (29) Pineda, E. M.; Chilton, N. F.; Tuna, F.; Winpenny, R. E. P.; McInnes, E. J. L. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5930–5941.
- (30) Li, X.; Min, F.; Wang, C.; Lin, S.; Liu, Z.; Tang, J. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4337–4344.
- (31) Zhang, S.; Li, H.; Duan, E.; Han, Z.; Li, L.; Tang, J.; Shi, W.; Cheng, P. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1202–1207.
- (32) Dong, H.; Li, Y.; Liu, Z.; Yang, E.; Zhao, X. *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 11876–11882.
- (33) Ge, J.; Xie, J.; Zhao, Z.; Ru, J.; Song, Y.; Zuo, J. *RSC Adv* **2016**, *6*, 1143–1150.
- (34) Wu, H.; Li, M.; Zhang, S.; Ke, H.; Zhang, Y.; Zhuang, G. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11387–11397.
- (35) Kou, H.; Cui, A.-L.; Liu, C.; Hu, K.-Q.; Liu, M.-J. *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 6544–6552.
- (36) Mandal, S.; Ghosh, S.; Takahashi, D.; Christou, G.; Mohanta, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2793–2804.
- (37) Brown, I. D.; Wu, K. K. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1976**, *32* (7), 1957–1959.
- (38) Liu, W.; Thorp, H. H. **1993**, No. 8, 4102–4105.
- (39) Clemente-Juan, J. M.; Chansou, B.; Donnadiou, B.; Tuchagues, J. P. *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (24), 5515–5519.

2. Compostos heterometàl·lics Ni₄Ln obtinguts per síntesi assistida per microones

- (40) Halcrow, M. A.; Sun, J.-S.; Huffman, J. C.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **1995**, *34* (16), 4167–4177.
- (41) Figuerola, A.; Diaz, C.; Ribas, J.; Tangoulis, V.; Granell, J.; Lloret, F.; Mahía, J.; Maestro, M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (2), 641–649.
- (42) Tang, J.; Zhang, P. *Lanthanide Single Molecule Magnets*; 2015.
- (43) Chilton, N. F.; Anderson, R. P.; Turner, L. D.; Soncini, A.; Murray, K. S. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34* (13), 1164–1175.
- (44) Sharmin, S.; Ardavan, A.; Blundell, S. J.; Coldea, A. I.; McInnes, E. J. L.; Low, D. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86* (3), 1–3.
- (45) Ribas, J. *Coordination Chemistry*; 2008.

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

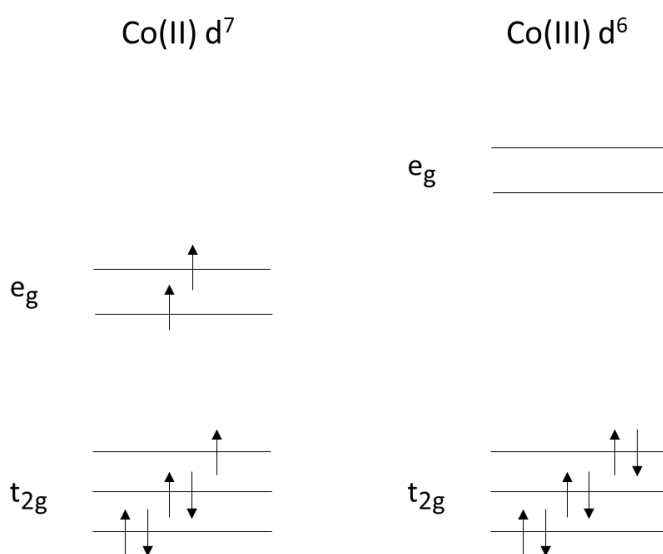


3.1. Introducció	121
3.2. Objectius	125
3.3. Part experimental	126
3.4. Resultats i discussió	129
3.4.1. Síntesi i reactivitat	129
3.4.2. Descripció de les estructures cristal·lines	134
3.4.2.1. Família de compostos Co_4Ln	134
3.4.2.2. Família de compostos Co_2Ln_2	139
3.4.3. Propietats magnètiques	143
3.4.3.1. Família de compostos Co_4Ln	143
3.4.3.1.1. Càlculs teòrics	154
3.4.3.2. Família de compostos Co_2Ln_2	158
3.5. Conclusions	160
3.6. Bibliografia	161

3.1. Introducció

El primer compost de cobalt amb propietats de molècula imant va ser reportat el 2002 amb la fórmula $[\text{Co}_4(\text{hmp})_4(\text{MeOH})_4\text{Cl}_4]$,¹ on hmp correspon a la hidroximetilpiridina. Aquest està format per un nucli metàl·lic amb quatre ions Co(II) units per oxígens disposats a les cantonades d'un cubà. L'espín de l'estat fonamental del complex és elevat ($S = 6$) i té anisotropia negativa, de manera que presentava un pic a la susceptibilitat fora de fase tot i que a baixes temperatures i l'obertura del cicle d'histèresi és observable fins a la temperatura de 1.2 K.

El cobalt, de la mateixa manera que el níquel, es fa servir molt en la síntesi de compostos de coordinació amb propietats magnètiques ja que pot presentar electrons desaparellats i anisotropia. El cobalt pot tenir estats d'oxidació des de -1 fins a +5, sent els més habituals +2 (d^7) amb geometria tetraèdrica i octaèdrica, i +3 (d^6) amb geometria octaèdrica.² Les configuracions més habituals per la geometria octaèdrica pel Co(II) d'espín alt (camp feble) i pel Co(III) d'espín baix (camp fort) es mostren a l'Esquema 3. 1.



Esquema 3. 1. Distribució d'orbitals més comú pels ions Co(II) i Co(III) .

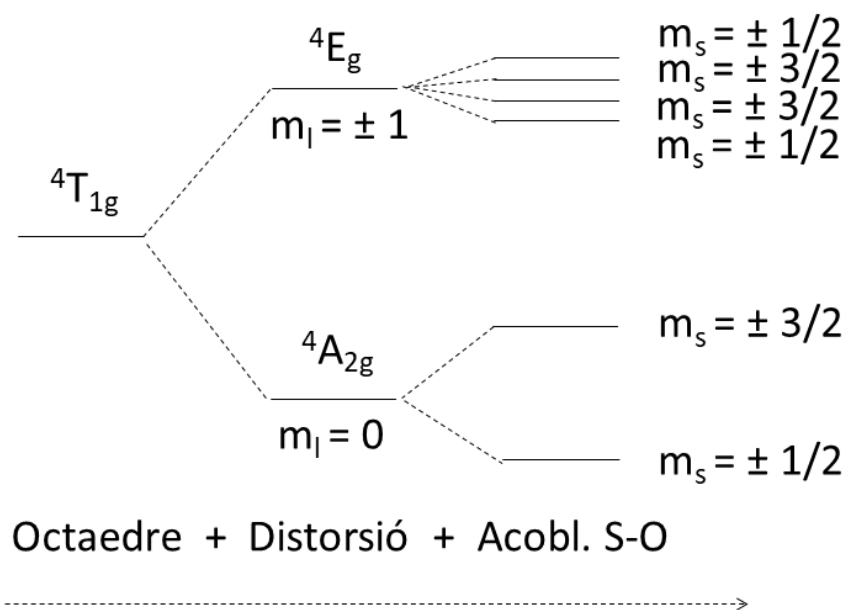
Els ions Co(II) amb geometria octaèdrica d'espín baix són poc comuns ja que calen lligands de camp molt fort per establir-se, és més habitual trobar compostos amb Co(II) d'espín alt, amb 3 electrons desaparellats, com els que sortiran en aquest capítol.

Els ions Co(III) amb geometria octaèdrica presenten configuracions d'espín baix amb tots els electrons aparellats, tenint així estats fonamentals diamagnètics. Es coneix un cas d'espín alt amb 4 electrons desaparellats, el $[\text{CoF}_6]^{3-}$, que té lligands de camp dèbil.

Els ions Co(II) amb geometria octaèdrica d'espín alt no segueixen la llei de Curie ja que presenten anisotropia axial.³ A l'Esquema 3. 2 es representa el desdoblament dels

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

orbitals per l'ió Co(II) en un entorn octaèdric. En el cas ideal de que la simetria fos octaèdrica l'estat fonamental seria ${}^4\text{T}_{1g}$, però a la realitat aquesta simetria pateix una distorsió axial que dóna lloc als estats ${}^4\text{A}_{2g}$ i ${}^4\text{E}_g$ i a la vegada aquests es desdoblen degut a l'acoblament espín-òrbita obtenint així un doblet de Kramer com a estat fonamental.



Esquema 3. 2. Desdoblament dels orbitals de l'ió Co(II) en un entorn octaèdric.

L'anisotropia que presenta el Co(II) fa que aquests ions siguin utilitzats en la síntesi de compostos de coordinació amb metalls lantànids per obtenir sistemes Co-Ln que presentin propietats de molècula imant. S'ha comentat anteriorment que aquests han de presentar anisotropia axial i un elevat estat fonamental d'espín, a diferència dels compostos Ni-Ln ara l'anisotropia no només vindrà donada pels lantànids, sinó també pel propi metall 3d.

La primera molècula imant formada per un nucli metàl·lic Co-4f va ser sintetitzada el 2007 pel grup de V. Chandrasekhar i la seva fórmula és $[\text{L}_2\text{Co}_2\text{Gd}][\text{NO}_3] \cdot 2\text{CHCl}_3$ on LH_3 correspon al lligand de base fòsfor $(\text{S})\text{P}[\text{N}(\text{Me})\text{NdCH}-\text{C}_6\text{H}_3-2-\text{OH}-3-\text{OMe}]_3$.⁴ L'ió Gd(III) és isotròpic, de manera que l'anisotropia d'aquest compost ve donada pels ions Co(II) i el lantànid aporta un elevat estat fonamental d'espín ($S = 7/2$). Les mesures de susceptibilitat fora de fase amb un camp aplicat de 1000 Oe mostren un pic a gairebé 4 K i els càlculs per a la barrera energètica seguint un comportament d'Arrhenius donen un valor de 27.4 K, demostrant així el comportament d'aquest compost com a molècula imant.

3. Compostos heterometàl·lics Co₄Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

A partir d'aquí van anar sorgint nombrosos exemples de molècules imant formades per cobalt i lantànids. A la Taula 3.1 es mostren les molècules imant formades per nuclis metàl·lics de Co-Ln que reporten una barrera energètica d'inversió de la magnetització superior als 15 K. A la segona columna de la taula hi ha la temperatura a la qual apareix el pic a la susceptibilitat fora de fase, en els casos en que apareix un valor entre parèntesi al costat d'aquesta, correspon al camp extern aplicat al fer la mesura. A la tercera columna hi ha el valor de la barrera energètica i per últim hi ha l'any en què es va reportar i la referència bibliogràfica que correspon a cada compost.

Taula 3. 1. Exemples de molècules imant formades per Co-Ln amb $U_{\text{eff}} > 15$ K.

Fòrmula	AC Tmàx (K)	U _{eff} (K)	Any	Ref.
Co ₂ Tb		18.4	2009	5
Co ₂ Gd	2.5	21.3	2010	6
Co ₂ Tb		20.9	2010	6
Co ₂ Dy ₁₀	8	25	2011	7
*Co ₂ Dy ₂	11	88.8	2012	8
Co ₂ Dy ₂	20	82.1	2012	9
*Co ₂ Dy ₂	8	27; 28; 38	2013	10
CoTb	4 (dc = 1000 Oe)	17	2013	11
*Co ₂ Dy ₂	7; 9.5	51; 127	2014	12
*Co ₃ Dy ₃	4 (dc=2000 Oe)	17.4	2014	13
*Co ₂ Dy ₂	12	87.8	2014	14
*Co ₂ Dy ₂	13	103.6	2014	14
*Co ₂ Dy ₂	11	79.1	2014	14
*Co ₂ Dy ₂	14	115.1	2014	14
*CoDy	(dc = 2000)	113	2015	15
Co ₂ Dy		600	2015	16
*Co ₂ Dy ₄	5	26.5	2015	17
CoDy ₂	8	127	2015	18
*Co ₂ Dy ₄	6	41.9	2016	19
*Co ₂ Dy	3 (dc = 1000 Oe)	15.6	2016	20
*CoDy	(dc = 300 Oe)	34	2016	21
*Co ₂ Dy ₂	9 (dc = 3500 Oe)	116.9	2017	22
*Co ₂ Tb ₂	4 (dc = 5000 Oe)	49.2	2017	22
(1) *Ni ₄ Dy ₂ Co ₂	4.5	24.4	2017	23
(2) *[CoYb] _n	8 (dc = 1000 Oe)	45	2017	24
*Co ₂ Ho ₂	3.5 (dc = 1500 Oe)	43.2	2017	25
*Co ₂ Yb ₂	6 (dc = 3000 Oe)	33.1	2017	25

3. Compostos heterometàl·lics Co₄Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

Co₂Dy₂	20	140	2017	26
CoDy	20	88.8	2017	27
Co₅Eu₄	3 (dc = 2000 Oe)	16.4	2018	28
(2) *[DyCo]_n	7 (dc = 1000 Oe)	68	2018	29
(2) *[YbCo]_n	6 (dc = 1000 Oe)	37	2018	29
*Co₆Dy₆	(dc = 1000 Oe)	20.8	2018	30
(3) *NdCo	2 (dc = 4500 Oe)	15.1	2019	31
(3) *DyCo	2 (dc = 1500 Oe)	16.1	2019	31
(3) *YbCo	2 (dc = 700 Oe)	17.3	2019	31

(1) dos metalls de transició

(2) cadena imant

(3) el compost està formant un MOF

* Formats per Co(III)

Els primers compostos de Co-Ln dels quals es va reportar obertura del cicle d'histèresi, fet indicatiu de que tenim una molècula imant, son el segon i el tercer compost de la Taula 3.1 que tenen la fórmula general [LCoGdCoL]NO₃ i [LCoTbCoL]NO₃, on L correspon a una base de Schiff. El compost amb Gd(III) té histèresi fins a 1 K i el de Tb(III) fins a 1.1 K, a l'article també reporten histèresi per l'anàleg amb disprosi que arriba també fins a 1.1 K però no es mostra a la Taula 3. 1 ja que la barrera energètica és petita (i només es reporten a la taula els que tenen una barrera major de 15 K).

La majoria dels compostos contenen l'ió Dy(III) tal com passava al capítol anterior amb els Ni-Ln. El segon més utilitzat amb el níquel era l'ió Tb(III) però ara apareixen també altres lantànids com el Gd(III), el Yb(III), el Ho(III), el Nd(III) i l'Eu(III), que no son tant utilitzats per la síntesi de molècules imant com el Dy(III) i el Tb(III) però que combinats amb el cobalt presenten bones propietats. Molts dels compostos estan formats per Co(III) diamagnètic, per tant el comportament de molècula imant ve de l'anisotropia del lantànid i de l'acoblament Ln-Co.

3.2. Objectius

Els objectius proposats pel tercer capítol son:

- Estendre el mètode de la síntesi assistida per microones sense dissolvents a altres metalls 3d.
- L'obtenció de nous compostos de coordinació isoestructurals als Ni_4Ln del Capítol 2 introduint el cobalt (II) com a metall 3d.
- La caracterització magnètica i estructural dels compostos obtinguts.
- La comparació del comportament magnètic dels complexos en funció del metall 3d o 4f present.

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

3.3. Experimental

Tots els reactius i dissolvents van ser adquirits de fonts comercials i es van utilitzar com es van rebre. Les reaccions assistides per microones es van dur a terme en un reactor CEM Discover. La nomenclatura del lligand *chp* representa la 6-cloro-2-hidroxipiridina desprotonada ($\text{C}_5\text{H}_3\text{ClNO}$), i la del lligand *tBuSALOH* és per l'àcid 3,5-di-tert-butilsalicílic monodesprotonat ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_3$).

En els espectres IR: forta (f), mitjana (m), dèbil (d), ample (a).

El compost **2**: $\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ha estat descrit i caracteritzat al Capítol 1.

Mètode A:

[Co₄Ln(OH)₂(chp)₄(SALOH)₅(H₂O)(MeCN)(Solv)] (**14**, Ln = La, Solv = MeOH; **15**, Ln = Gd, Solv = H₂O; **15a**, Ln = Gd, Solv = MeCN; **16**, Ln = Tb, Solv = MeOH; **17**, Ln = Dy, Solv = H₂O).

El compost **2** acabat de preparar (100 mg, 1.088 mmol), la 6-cloro-2-hidroxipiridina (140.94 mg, 1.088 mmol), l'acetat de lantànid(III) (**14**, 85.96 mg; **15**, 90.95 mg; **16**, 91.42 mg; **17**, 92.38 mg; 0.272 mmol) i l'àcid 3,5-di-tert-butilsalicílic (338.84 mg, 1.36 mmol) s'homogeneïzen amb un morter i s'afegeixen al reactor microones. S'aplica una potència de microones de 300 W durant 10 minuts a 170°C. El sòlid resultant es dissol en la mínima quantitat de MeOH/MeCN (1:1 en volum), tot seguit es filtra en calent i s'obté una solució de color rosa fosc. En 20 dies creixen cristalls de color rosa per evaporació lenta. Els complexos **14**, **15**, **16** i **17** es caracteritzen per difracció de raigs X de monocristall. Els cristalls del compost **15** també es van obtenir fent l'extracció només amb MeCN (**15a**).

(14) (Co₄La) El rendiment de la reacció, basat en el $\text{La}(\text{MeCO}_2)_3$, és del 31% (188.4 mg). Anàlisi elemental calculat per $\text{C}_{130}\text{H}_{173}\text{Cl}_4\text{Co}_4\text{LaN}_6\text{O}_{29}$: C, 55.7%; N, 3.0%; H, 6.2%. Anàlisi elemental trobat experimentalment: C, 55.7%; N, 3.0%; H, 6.4%. Selecció de les dades d'IR (KBr, cm^{-1}): 3274 (m, a), 2960 (f), 2904 (m), 2867 (m), 1646 (f), 1593 (f), 1558 (f), 1506 (d), 1444 (f), 1389 (m), 1360 (m), 1281 (d), 1244 (m), 1220 (d), 1201 (d), 1163 (d), 1083 (d), 988 (m), 922 (m), 890 (d), 815 (m), 793 (m), 745 (d), 722 (d), 637 (d), 529 (d).

(15) (Co₄Gd) El rendiment de la reacció, basat en el $\text{Gd}(\text{MeCO}_2)_3$, és del 7% (44.9 mg). Anàlisi elemental calculat per $\text{C}_{113}\text{H}_{163}\text{Cl}_7\text{Co}_4\text{GdN}_8\text{O}_{39}$: C, 46.8%; N, 3.8%; H, 5.6%. Anàlisi elemental trobat experimentalment: C, 46.7%; N, 3.4%; H, 4.9%. Selecció de les dades d'IR (KBr, cm^{-1}): 3629 (d), 3417 (m, a), 3102 (d), 2955 (m), 1982 (d), 1616 (m), 1594 (f), 1538 (m), 1442 (f), 1339 (m), 1253 (d), 1164 (m), 1068 (d), 1040 (m), 994 (m), 933 (m), 786 (m), 733 (d), 697 (m), 648 (d), 611 (m), 536 (m).

(15a) El rendiment de la reacció és < 5%.

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

(16) (Co_4Tb) El rendiment de la reacció, basat en el $\text{Tb}(\text{MeCO}_2)_3$, és del 24% (149.7 mg). Anàlisi elemental calculat per $\text{C}_{98}\text{H}_{132}\text{Cl}_4\text{Co}_4\text{N}_5\text{O}_{25}\text{Tb}$: C, 50.8%; N, 3.0%; H, 5.7%. Anàlisi elemental trobat experimentalment: C, 50.8%; N, 2.9%; H, 5.6%. Selecció de les dades d'IR (KBr, cm^{-1}): 3417 (m,a), 2958 (f), 2907 (m), 2869 (m), 1652 (d), 1593 (f), 1558 (f), 1444 (f), 1391 (f), 1361 (m), 1295 (d), 1244 (f), 1202 (m), 1170 (m), 1150 (d), 1118 (d), 1007 (m), 938 (m), 814 (m), 792 (m), 745 (d), 722 (d), 643 (d), 562 (d).

(17) (Co_4Dy) El rendiment de la reacció, basat en el $\text{Dy}(\text{MeCO}_2)_3$, és del 32% (201 mg). Anàlisi elemental calculat per $\text{C}_{102}\text{H}_{141}\text{Cl}_5\text{Co}_4\text{DyN}_6\text{O}_{30}$: C, 48.8%; N, 3.3%; H, 5.6%. Anàlisi elemental trobat experimentalment: C, 48.8%; N, 3.2%; H, 5.6%. Selecció de les dades d'IR (KBr, cm^{-1}): 3627 (d), 3107 (d, a), 2958 (f), 2869 (d), 1652 (d), 1593 (f), 1558 (f), 1444 (f), 1392 (f), 1361 (m), 1295 (d), 1244 (m), 1202 (d), 1168 (m), 1121 (d), 1005 (d), 937 (d), 815 (d), 792 (d), 724 (d), 668 (d), 644 (d), 614 (d), 540 (d), 516 (d).

$[\text{Co}_2\text{Yb}_2(\text{chp})_2(\text{SALOH})_8(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (18) (Co_2Yb_2)

El compost **2** acabat de preparar (100 mg, 1.088 mmol), la 6-cloro-2-hidroxipiridina (140.94 mg, 1.088 mmol), l'acetat d'ytterbi(III) (95.27 mg; 0.272 mmol) i l'àcid 3,5-di-tert-butilsalicílic (338.84 mg, 1.36 mmol) s'homogeneïtzen amb un morter i s'afegeixen al reactor microones. S'aplica una potència de microones de 300 W durant 10 minuts a 170°C . El sòlid resultant es dissol en la mínima quantitat de MeOH/MeCN (1:1 en volum), tot seguit es filtra en calent i s'obté una solució de color rosa fosc. En 25 dies creixen cristalls de color rosa per evaporació lenta. El complex **18** es caracteritza per difracció de raigs X de monocristall.

El rendiment de la reacció és <5% (13.3 mg). Anàlisi elemental calculat per $\text{C}_{132}\text{H}_{194}\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_{34}\text{Yb}_2$: C, 54.8%; N, 0.97%; H, 6.8%. Anàlisi elemental trobat experimentalment: C, 54.7%; N, 0.97%; H, 6.8%. Selecció de les dades d'IR (KBr, cm^{-1}): 3420 (m, a), 2958 (f), 2907 (m), 2870 (m), 1652 (m), 1616 (m), 1558 (f), 1539 (f), 1392 (f), 1361 (m), 1299 (d), 1280 (d), 1243 (m), 1223 (d), 1197 (d), 1150 (d), 1121 (d), 995 (d), 931 (d), 893 (d), 827 (d), 811 (m), 741 (d), 726 (d), 640 (d), 542 (d), 517 (d), 485 (d), 422 (d).

Mètode B: pels compostos **15:** Co_4Gd i **17:** Co_4Dy .

El compost **2** acabat de preparar (100 mg, 1.088 mmol), la 6-cloro-2-hidroxipiridina (140.94 mg, 1.088 mmol), l'acetat de lantànid(III) ($\text{Ln} = \text{Gd}$, 90.95 mg; $\text{Ln} = \text{Dy}$, 92.38 mg; 0.272 mmol) i l'àcid 3,5-di-tert-butilsalicílic (338.84 mg, 1.36 mmol) s'homogeneïtzen i s'afegeixen al reactor microones amb 2ml/2ml de MeOH/MeCN. S'aplica una potència

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

de microones de 300 W durant 10 minuts a 120°C . S'obté una solució amb precipitat. La solució rosa-lila es filtra. En 5 dies creixen cristalls per evaporació lenta. Els cristalls obtinguts en ambdós casos es caracteritzen per difracció de raigs X de monocristall, aquests son una barreja de **15**: Co_4Gd i **19**: $[\text{Co}_2\text{Gd}_2(\text{MeCO}_2)(\text{chp})(\text{SALOH})_8(\text{MeCN})_2]$; i de **17**: Co_4Dy i **20**: $[\text{Co}_2\text{Dy}_2(\text{chp})_2(\text{SALOH})_8(\text{MeOH})_4]$.

Mètode C: pel compost $[\text{Co}_2\text{Dy}_2(\text{chp})_2(\text{SALOH})_8(\text{MeOH})_4]$ (**20**) (Co_2Dy_2).

El compost **2** acabat de preparar (100 mg, 1.088 mmol), la 6-cloro-2-hidroxipiridina (140.94 mg, 1.088 mmol), l'acetat de disprosi(III) (92.38 mg; 0.272 mmol) i l'àcid 3,5-di-tert-butilsalicílic (338.84 mg, 1.36 mmol) s'homogeneïtzen amb un morter i s'agiten a temperatura ambient durant 4 hores en 7ml/7ml de MeOH/MeCN. S'obté una solució rosa amb precipitat. Es filtra la solució i en 10 dies creixen cristalls de color rosa-vermell per evaporació lenta. El compost **20** es caracteritza per difracció de raigs X de monocristall.

El rendiment de la reacció és del 5% (35.7 mg). Anàlisi elemental calculat per $\text{C}_{135}\text{H}_{204}\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{Dy}_2\text{N}_2\text{O}_{36}$: C, 55.0%; N, 0.95%; H, 6.9%. Anàlisi elemental trobat experimentalment: C, 55.0%; N, 0.95%; H, 6.7%. Selecció de les dades d'IR (KBr, cm^{-1}): 3446 (m, a), 2958 (f), 2904 (m), 2862 (m), 1652 (m), 1616 (m), 1558 (f), 1541 (f), 1445 (f), 1393 (f), 1361 (m), 1295 (m), 1243 (m), 1197 (m), 1149 (d), 1118 (d), 1004 (d), 934 (d), 896 (d), 807 (m), 744 (m), 722 (m), 665 (d), 639 (d), 538 (d).

$[\text{Co}_2\text{Tb}_2(\text{chp})(\text{SALOH})_8(\text{NO}_3)(\text{MeCN})_2(\text{MeOH})_3]3\text{MeOH}$ (**21**) (Co_2Tb_2)

El compost **2** acabat de preparar (100 mg, 1.088 mmol), la 6-cloro-2-hidroxipiridina (140.94 mg, 1.088 mmol), l'acetat de terbi(III) (91.42 mg; 0.272 mmol) i l'àcid 3,5-di-tert-butilsalicílic (338.84 mg, 1.36 mmol) s'homogeneïtzen amb un morter i s'agiten a temperatura ambient durant 4 hores en 7ml/7ml de MeOH/MeCN. S'obté una solució rosa amb precipitat. Es filtra la solució i en 10 dies creixen cristalls de color rosa-vermell per evaporació lenta. El compost **21** es caracteritza per difracció de raigs X de monocristall.

El rendiment de la reacció és $< 5\%$.

Càlculs teòrics: Tots els càlculs DFT s'han dut a terme amb B3LYP utilitzant Gaussian 09. Per reduir els càlculs s'ha utilitzat una estructura modelitzada on els grups metil s'han substituït per hidrògens. S'han tingut en compte les cinc configuracions d'estat d'espín per trobar el valor de les quatre J. S'ha utilitzat el mètode de la simetria trencada de Noodleman per trobar les J. La resta de detalls es troben a l'Annex.

3.4. Resultats i discussió

3.4.1. Síntesi i reactivitat

Els primers compostos que surten en aquest capítol són gairebé isoestructurals als complexos del Capítol 2 Ni_4Ln però canviant l'ió Ni(II) pel Co(II) . Tenen la fórmula general $[\text{Co}_4\text{Ln}(\text{OH})_2(\text{chp})_4(\text{tBuSALOH})_5(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})(\text{Solv})]$ on **14**: Co_4La , **15**: Co_4Gd , **16**: Co_4Tb i **17**: Co_4Dy .

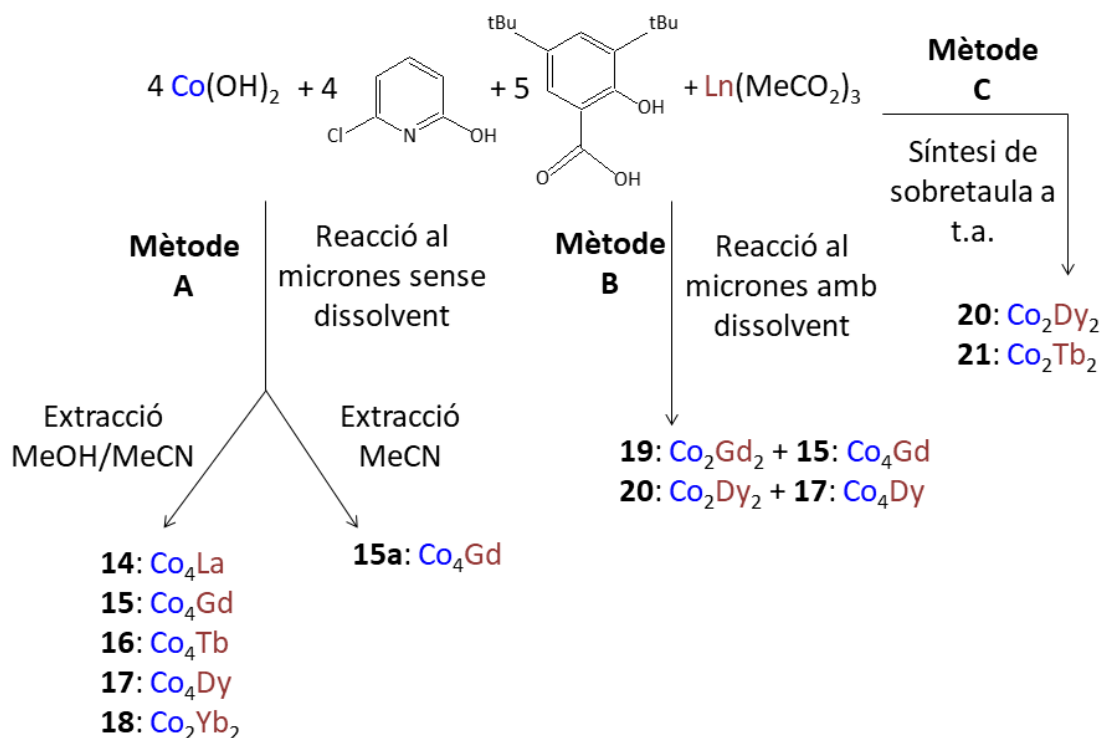
En aquest capítol també apareix una família de compostos obtinguda com a subproducte en alguns casos al intentar sintetitzar els compostos de la família Co_4Ln . Els altres compostos estan formats per dos cobalts i dos lantànids amb un nucli metàl·lic de fórmula Co_2Ln_2 . El compost **18**: Co_2Yb_2 té la fórmula $[\text{Co}_2\text{Yb}_2(\text{chp})_2(\text{SALOH})_8(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, el compost **20**: Co_2Dy_2 té la fórmula $[\text{Co}_2\text{Dy}_2(\text{chp})_2(\text{SALOH})_8(\text{MeOH})_4]$, el **21**: Co_2Tb_2 té la fórmula $[\text{Co}_2\text{Tb}_2(\text{chp})(\text{SALOH})_8(\text{NO}_3)(\text{MeCN})_2(\text{MeOH})_3]$ i el compost **19**: Co_2Gd_2 del qual només es té la cel·la unitat que ens permet predir una fórmula aproximada: $[\text{Co}_2\text{Gd}_2(\text{MeCO}_2)(\text{chp})(\text{SALOH})_8(\text{MeCN})_2]$.

Dins del capítol es parlarà de la família Co_4Ln i de la família Co_2Ln_2 .

Tots els compostos de cobalt s'han sintetitzat a partir de l'hidròxid de Co(II) acabat de preparar, els acetats hidratats dels diferents lantànids (La, Gd, Tb i Dy) i els mateixos lligands orgànics del capítol anterior: la chp que correspon a la 6-cloro-2-hidroxipiridina, i el tBuSALOH a l'acid 3,5-di-tert-butilsalicílic. A l'Esquema 3. 3 es mostren les diferents reaccions dutes a terme amb els tres mètodes, sempre partint de les quantitats de reactiu optimitzades amb l'objectiu d'obtenir els compostos Co_4Ln .

El mètode A de l'Esquema 3. 3 és el de la reacció assistida per microones sense solvents que s'ha vist en gairebé totes les síntesis del Capítol 1 i del Capítol 2. Els reactius en estat sòlid s'afegeixen en el tub de microones homogeneïtzats i s'aplica potència a una temperatura de 170°C . De la mateixa manera que es va fer amb els compostos Ni_4Ln es van provar potències des de 100 W fins a 300 W, sent aquesta última la que millors resultats va donar. La pasta lila obtinguda després de 10 minuts es va caracteritzar per espectroscòpia d'infraroig, per anàlisi elemental, i per espectroscòpia de fotoelectrons emesos per raigs X (XPS) obtenint uns resultats molt similars als del producte recristallitzat. A la Figura 3. 1 es mostren els espectres de XPS de la pasta de **15**: Co_4Gd de color negre i el compost cristal·lí de color rosa, les bandes d'ambdós productes coincideixen indicant la presència dels mateixos elements abans i després de la cristal·lització.

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones



Esquema 3. 3. Reaccions dutes a terme amb els diferents mètodes de síntesi.

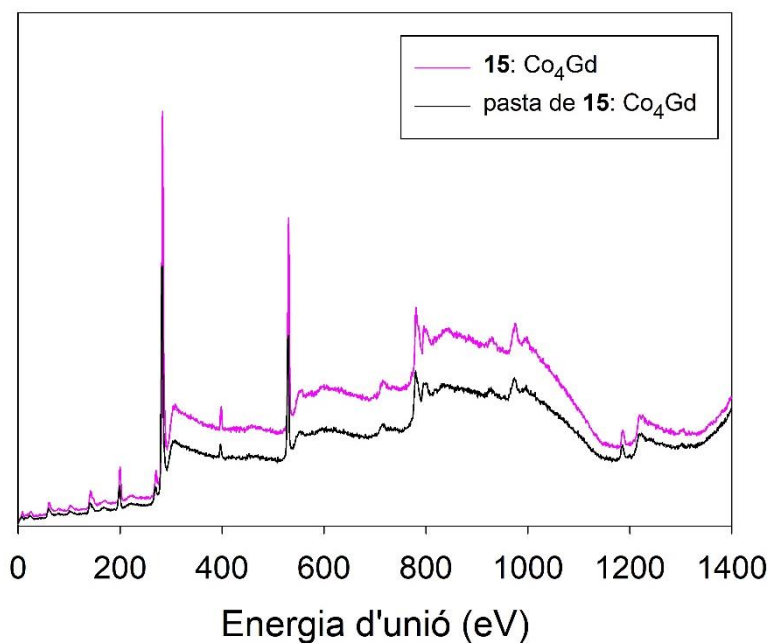


Figura 3. 1. Espectres d'XPS per la pasta de **15** i el compost cristal·lí.

A la Figura 3. 2 es mostra l'IR de la pasta de **15: Co_4Gd** de color negre, el compost cristal·lí de color rosa i l'àcid lliure de color verd. En l'espectre de la pasta, igual que en el del compost cristal·lí es veuen les bandes corresponents al lligand coordinat i no s'observa la banda ampla al voltant de 3000 cm^{-1} que s'atribueix al lligand lliure.

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

A la mateixa Figura 3. 2 es mostra una ampliació de l'IR entre 2000 cm^{-1} i 1000 cm^{-1} , la banda corresponent a l'enllaç C=O al voltant de 1700 cm^{-1} és molt intensa per l'àcid lliure i gairebé desapareix per la pasta i el compost cristal·lí. A més, al treure el tub es desprèn olor a àcid acètic, per tant l'ió lantànid ja no està enllaçat als acetats i sí ho està als lligands que formen el compost.

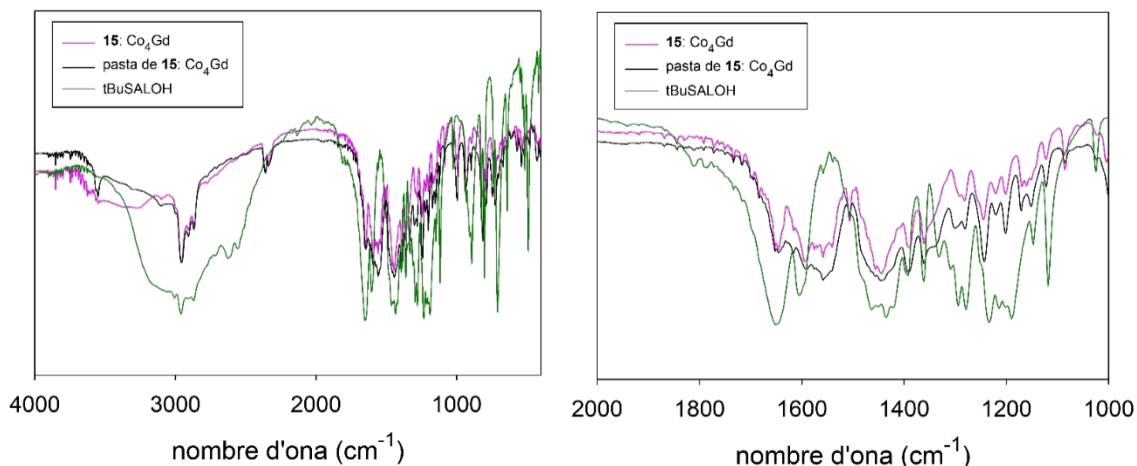
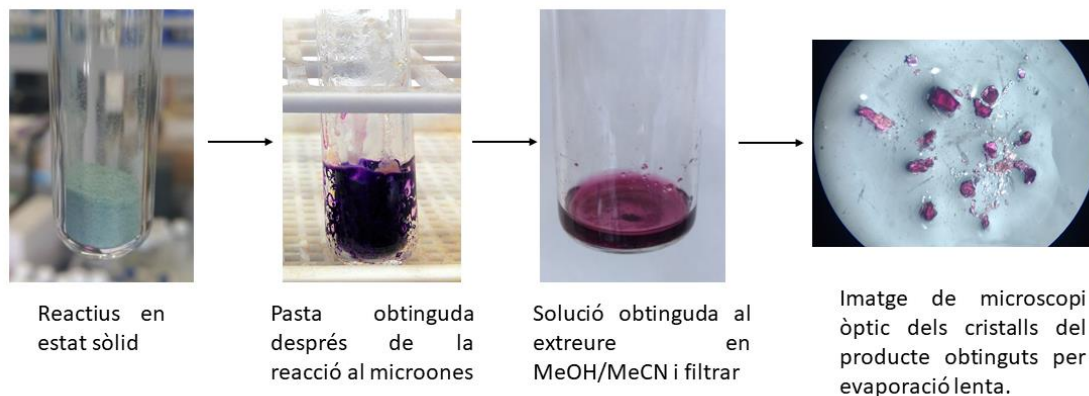


Figura 3. 2. Espectres d'IR per la pasta de **15**, el compost cristal·lí i l'àcid tBuSALOH lliure. A la dreta es mostra la zona ampliació entre 2000 i 1000 cm^{-1} .

El sòlid s'extreu en la mínima quantitat de MeOH/MeCN (1:1), es filtra i es deixa la dissolució lila aproximadament 20 dies fins que surten cristalls per evaporació lenta. A l'Esquema 3. 4 es mostren els diferents passos que es realitzen en dit mètode. D'aquesta manera s'obtenen els compostos **14**: Co_4La **15**: Co_4Gd **16**: Co_4Tb **17**: Co_4Dy i **18**: Co_2Yb_2 . Amb una petita variant, que és extreure el sòlid només amb MeCN, s'obté el compost **15a**: que es diferencia de **15** perquè els dissolvents coordinats al cobalt són només MeCN.



Esquema 3. 4. Procediment general de la reacció de microones pel mètode A i la posterior recristal·lització.

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

Els rendiments per aquests sistemes no són majors del 30%, els cristalls dels compostos **15**: Co_4Gd **16**: Co_4Tb **17**: Co_4Dy s'han obtingut de manera reproducible, mentre que pel compost **14**: Co_4La ha estat més difícil. Quan s'han obtingut cristalls de **14**: Co_4La han estat molt petits o bé aquests estan recoberts d'un precipitat blanc que dificulta l'anàlisi ja que s'han de separar manualment. El compost **18**: Co_2Yb_2 s'ha obtingut al intentar sintetitzar Co_4Yb , però degut a la diferència en el radi atòmic l'estructura és diferent.

El mètode B consisteix en la síntesi al microones amb dissolvent, donat que en el cas del compost **12a**: Ni_4Tb del capítol 2 el mètode va funcionar per reproduir el compost, s'ha provat en els complexos de cobalt. Els reactius en estat sòlid, juntament amb MeOH/MeCN (2 ml/2 ml) s'introdueixen al microones. S'aplica la potència de 300 W a 120°C , que com s'ha explicat en capítols anteriors cal controlar la temperatura en funció del punt d'ebullició del dissolvent, i en 10 minuts s'obté una solució lila amb precipitat. La solució lila es filtra i en aproximadament dues setmanes creixen cristalls per evaporació lenta. Els cristalls són de dos tipus, s'analitzen per difracció de raig X de monocristall i s'observa que en el sistema Co/Gd s'obtenen dos complexos diferents **19**: $[\text{Co}_2\text{Gd}_2(\text{MeCO}_2)(\text{chp})(\text{SALOH})_8(\text{MeCN})_2]$ i **15**: Co_4Gd . En el sistema Co/Dy s'obtenen els compostos **20**: $[\text{Co}_2\text{Dy}_2(\text{chp})_2(\text{SALOH})_8(\text{MeOH})_4]$ i **17**: Co_4Dy . Podem veure que aquests nous subproductes **19** i **20** tenen el mateix nucli metàl·lic Co_2Ln_2 que el compost **18**: Co_2Yb_2 i que els productes que es presenten a continuació.

El mètode C consisteix en una reacció de sobretaula agitant a temperatura ambient, s'afegeixen els reactius i els dissolvents i s'agita aproximadament durant 4 hores. Els productes obtinguts són el compost **20**: $[\text{Co}_2\text{Dy}_2(\text{chp})_2(\text{SALOH})_8(\text{MeOH})_4]$, que ja s'havia sintetitzat amb el mètode B, i el compost **21**: $[\text{Co}_2\text{Tb}_2(\text{chp})(\text{SALOH})_8(\text{NO}_3)(\text{MeCN})_2(\text{MeOH})_3]3\text{MeOH}$.

Els compostos de la família Co_4Ln només s'obtenen de manera pura amb el mètode A, els compostos de la família Co_2Ln_2 només s'obtenen de manera pura amb el mètode C, i quan es fa servir el mètode B amb dissolvent al microones s'obté una barreja de compostos de les dues famílies. Fins ara hem vist i llegit que la síntesi assistida per microones proporciona productes purs, però els sistemes Co/Gd i Co/Dy obtinguts amb el mètode B en són una excepció.

Els compostos finals es caracteritzen per espectroscòpia d'infraroig, anàlisi elemental i magnetisme, i només la família Co_4Ln també per espectroscòpia de fotoelectrons emesos per raigs X (XPS).

Els espectres XPS dels compostos **14**: Co_4La **15**: Co_4Gd **16**: Co_4Tb i **17**: Co_4Dy es mostren a la Figura 3. 3. En aquests es vol observar la presència del metall 3d i el metall 4f confirmant que tenim els compostos heterometàl·lics, i també s'observen la resta d'elements característics com són l'oxigen, el nitrogen, el clor i el carboni.

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

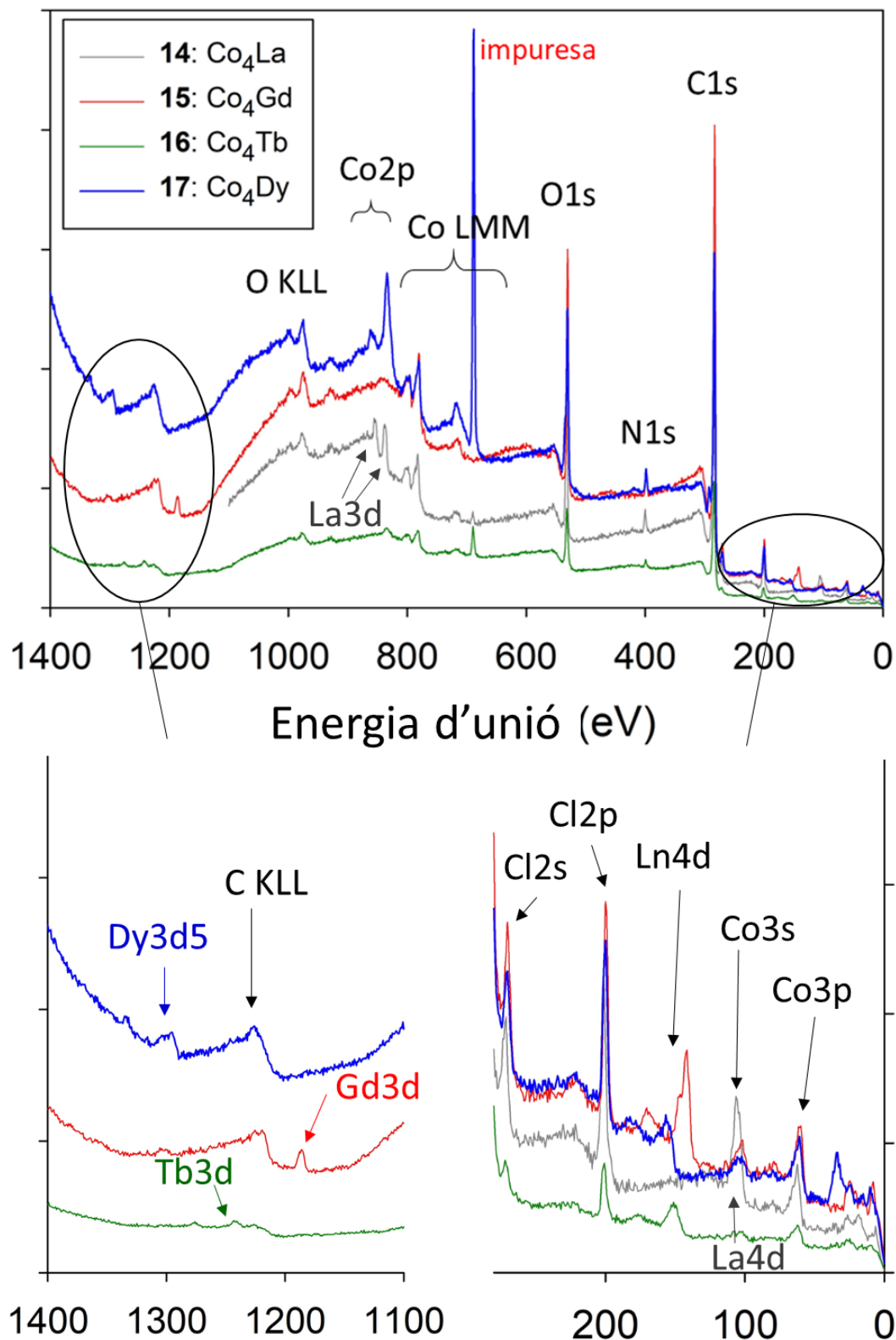


Figura 3. 3. Espectres d'XPS pels compostos 14-17 amb zones ampliades per una millor visualització dels pics.

3.4.2. Descripció de les estructures cristal·lines

3.4.2.1 Família de compostos Co₄Ln

Les dades cristal·logràfiques i els detalls de la recollida de dades per als compostos **14-17** es mostren a la Taula 3.2. Les dades dels compostos **14**: Co₄La i **15**: Co₄Gd s'han recollit amb radiació sincrotró ja que els cristalls són petits i per tant la difracció és pobre.

Taula 3.2. Dades cristal·logràfiques dels compostos **14-17**

Codi d'identificació	14	15	15a	16	17
	Co ₄ La	Co ₄ Gd	Co ₄ Gd	Co ₄ Tb	Co ₄ Dy
Fòrmula empírica	C ₁₀₀ H ₁₃₅ Cl ₄ La	C ₉₈ H ₁₃₂ Cl ₄ G	C ₁₀₀ H ₁₃₇ Cl ₄ Gd	C ₁₀₀ H ₁₂₅ Cl ₄ Tb	C ₁₀₂ H ₁₃₄ Cl ₄ Dy
Pes molecular	N ₅ Co ₄ O ₂₃	dN ₅ Co ₄ O ₂₆	N ₆ Co ₄ O ₂₆	N ₆ Co ₄ O ₂₁	N ₇ Co ₄ O ₂₈
Sistema cristal·lí	2381.82	2330.85	2369.93	2283.49	2451.09
Grup espacial	monoclínic	monoclínic	monoclínic	monoclínic	monoclínic
a/Å	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
b/Å	20.3125(12)	20.390(4)	20.3401(13)	20.3185(11)	20.3905(6)
c/Å	33.4255(19)	33.367(7)	33.317(2)	33.244(2)	33.2699(10)
α/°	21.1033(12)	21.344(4)	21.0558(13)	21.2581(13)	21.2501(7)
β/°	90	90	90	90	90
γ/°	115.075(3)	115.83(3)	115.756(3)	115.962(4)	115.857(2)
Volum/Å³	90	90	90	90	90
Z	12977.8(13)	13070(5)	12851.3(15)	12910.1(14)	12972.6(7)
Reflexions mesurades	4	4	4	4	4
Coefficient d'absorció/m m⁻¹	155647	242287	49582	61248	62851
R(int)	1.147	1.212	1.157	1.183	1.216
Índex R finals [I ≥ 2σ (I)]	0.0667	0.0487	0.0536	0.1620	0.0730
Índex R (dades completes)	R ₁ = 0.1041 wR ₂ = 0.2729	R ₁ = 0.0934 wR ₂ = 0.2980	R ₁ = 0.0869 wR ₂ = 0.2446	R ₁ = 0.1683 wR ₂ = 0.4360	R ₁ = 0.1054 wR ₂ = 0.2828
T/K	R ₁ = 0.1290 wR ₂ = 0.2988	R ₁ = 0.1036 wR ₂ = 0.3075	R ₁ = 0.1106 wR ₂ = 0.2740	R ₁ = 0.2552 wR ₂ = 0.4891	R ₁ = 0.1379 wR ₂ = 0.3133
	173 K	100 K	100 K	100 K	100 K

Els complexos **14-17** gairebé isoestructurals, presenten petites diferències en els dissolvents coordinats que seran comentades més endavant. Les estructures cristal·lines dels compostos **14**: Co₄La, **15** i **15a**: Co₄Gd, **16**: Co₄Tb, **17**: Co₄Dy i el nucli M-O Co₄Ln numerat es mostren a la Figura 3. 4. A continuació es descriu l'estructura general d'aquests compostos de fórmula [Co₄Ln(OH)₂(chp)₄(tBuSALOH)₅(H₂O)(MeCN)(solv)] que cristal·litzen en el sistema monoclínic i el grup espacial P2₁/c, com es pot observar tenen

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

la mateixa estructura que els compostos Ni_4Ln descrits en el capítol 2, excepte **13**: Ni_4Dy . La unitat asimètrica està formada per tota la molècula i dissolvents no coordinats que presenten desordre.

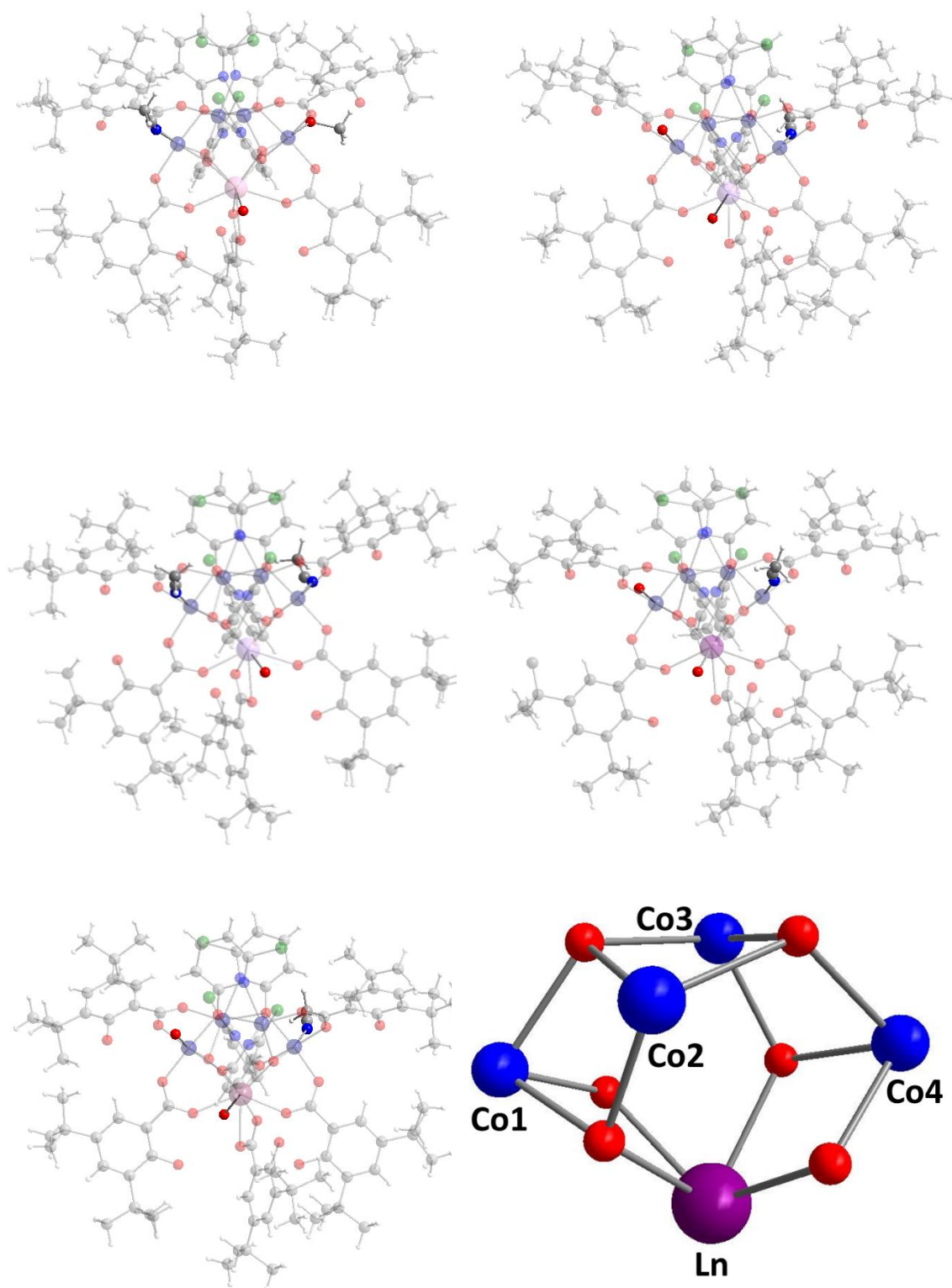
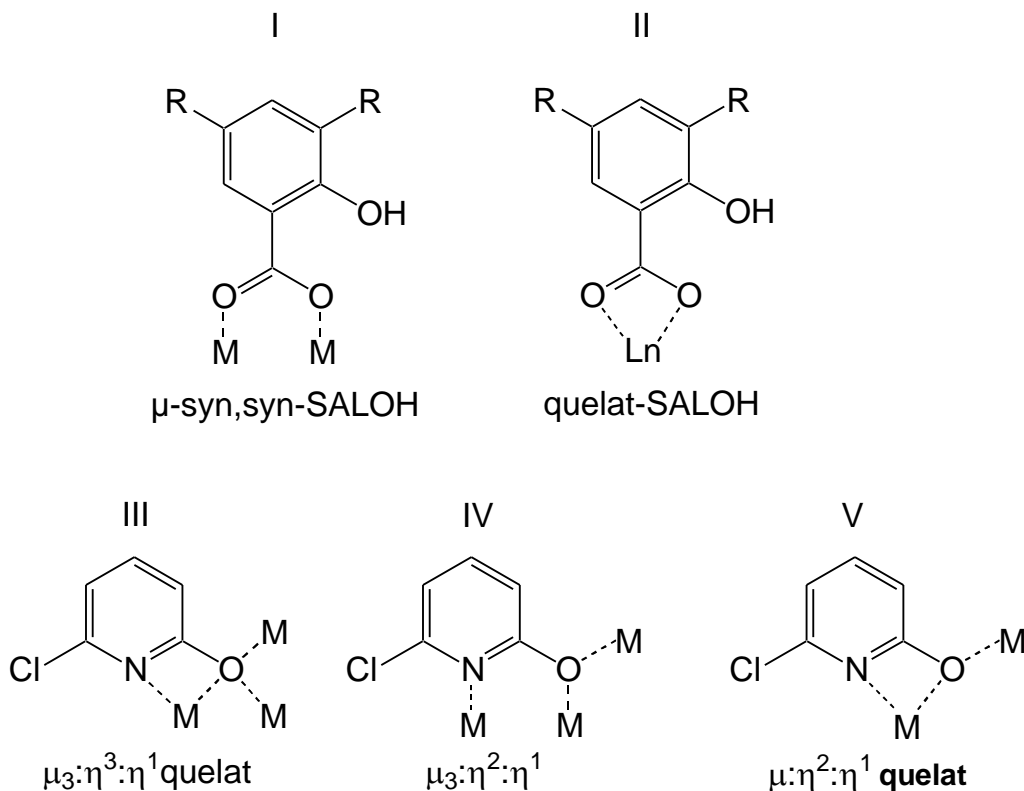


Figura 3. 4. Estructures cristal·lines dels compostos **14-17** amb els tres dissolvents coordinats ressaltats en color i el nucli M-O Co_4Ln numerat. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els clors en verd fosc, els cobalts en blau fosc i els lantànids en tons granats.

3. Compostos heterometàl·lics Co₄Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

El nucli metàl·lic està format per un ió lantànid(III) enllaçat a quatre ions níquel(II) mitjançant àtoms d'oxigen, dos d'aquests oxígens provenen de ponts μ_3 -OH i els altres quatre oxígens són del lligand chp. A l'Esquema 3. 5 es mostren els modes de coordinació observats pels lligands tBuSALOH i chp en aquesta estructura.



Esquema 3. 5. Modes de coordinació dels lligands

El compost està format per cinc lligands tBuSALOH que es mostren en color verd a la Figura 3. 5. N'hi ha quatre que fan de pont entre l'ió Ln(III) i cada un dels quatre ions Co(II), utilitzant el mode de coordinació *syn,syn* típic dels lligands carboxilats sense utilitzar el grup OH del salicilat, que es mostra a l'Esquema 3. 5 com a mode I. L'altre lligand tBuSALOH està fent de quelat a l'ió Ln(III) tal com es mostra al mode II de l'esquema. També hi ha quatre lligands chp, que es mostren en color groc a la Figura 3. 5. Dos d'ells fan de pont entre tres ions Co(II) i de quelat a un d'ells utilitzant els àtoms d'oxigen i nitrogen, tal com es mostra al mode de coordinació III de l'Esquema 3. 5. Els altres dos lligands chp fan de pont entre l'ió Ln(III), l'ió Co1 i l'ió Co4 emprant el mode de coordinació IV. Els quatre ions Co(II) són hexacoordinats amb geometries d'octaedre distorsionat. L'ió Ln(III) presenta nombre de coordinació nou amb una geometria propera a un antiprisma apicat quadrat, els poliedres de coordinació pels ions lantànid es mostren a la Figura 3. 6, juntament amb el poliedre ideal. Per completar la seva esfera de coordinació els ions Co1, Co4 i el Ln(III) estan enllaçats a molècules de dissolvent

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

terminals. En tots els casos l'ió Ln(III) està enllaçat a una molècula d'aigua, les molècules de dissolvent terminal enllaçades a Co1 i Co4 es mostren a la Taula 3.3.

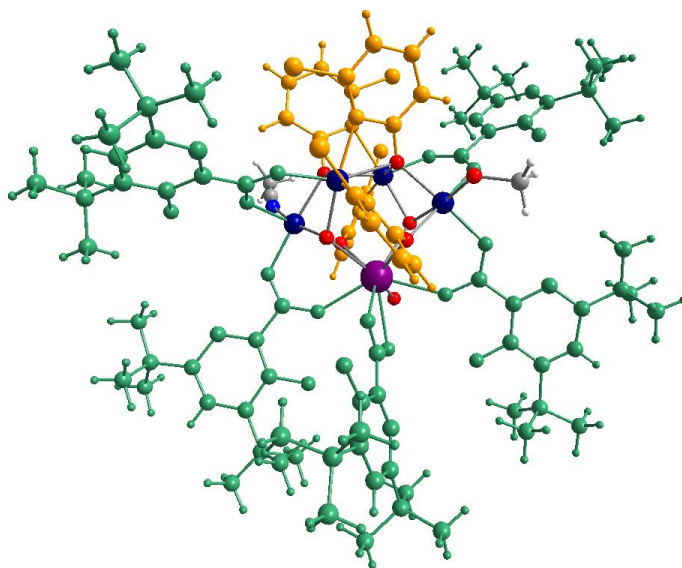


Figura 3. 5. Estructura cristal·lina dels compostos Co_4Ln amb els lligands tBuSALOH de color verd i els lligands chp de color groc.

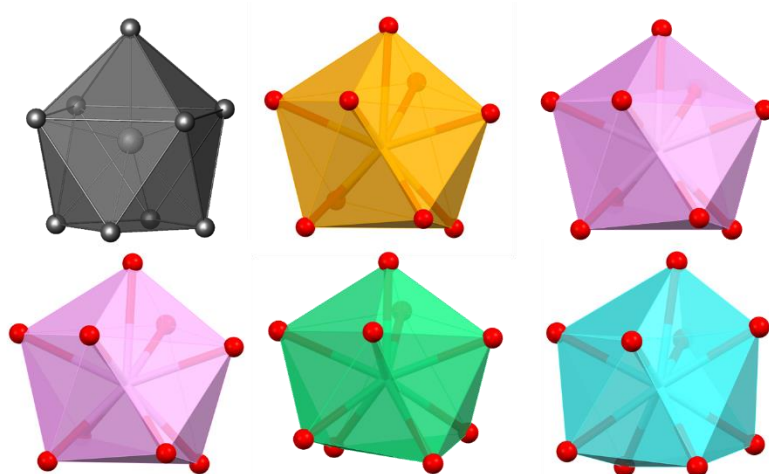


Figura 3. 6. Poliedres de coordinació de l'ió lantànid per als compostos **14**: Co_4La , **15**: Co_4Gd i **15a**: Co_4Gd , **16**: Co_4Tb i **17**: Co_4Dy , en gris es mostra el poliedre ideal d'un antiprisma apicat quadrat.

Compost	Molècula de dissolvent terminal enllaçada a	
	Co1	Co4
14 : Co_4La	MeCN	MeOH
15 : Co_4Gd	H_2O	MeCN
15a : Co_4Gd	MeCN	MeCN
16 : Co_4Tb	H_2O	MeCN
17 : Co_4Dy	H_2O	MeCN

3. Compostos heterometàl·lics Co₄Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

Els angles d'enllaç observats Co-O-Co i Co-O-Ln pels compostos **14**, **15**, **15a**, **16** i **17** es mostren a la Taula 3.5. Els angles Co-O-Co tenen valors d'entre 92° i 100°, excepte dos angles formats pel lligand chp en el mode de coordinació III, que tenen valors d'entre 109° i 118°. Els angles Co-O-Ln presenten valors d'entre 101° i 105°, mentre que dos angles formats pel pont μ₃-hidroxo tenen valors compresos entre 119° i 121°. Com calia esperar, els valors dels angles son molt similars als obtinguts pels seus anàlegs de níquel.

Els càlculs de les sumes de valència confirmen els estats d'oxidació dels metalls Co(II) i Ln(III),³²⁻³⁴ tal com es mostra a la Taula 3.4. Per altra banda, la suma de valència confirma el nivell de protonació esperat dels oxígens. Quatre dels sis oxígens del nucli M-O son del lligand chp i tenen valors propers a 2, confirmant que son un grup oxo; els altres dos tenen valors propers a 1.1 confirmant que son un grup OH⁻. A més, els càlcul pels oxígens presents en els dissolvents coordinats, tant del metanol com l'aigua, tenen valors propers a 0 tal i com caldria esperar.

Taula 3.4. BVS dels metalls dels compostos **14**, **15**, **15a**, **16** i **17**.

	Ln	Co1	Co2	Co3	Co4
14: Co ₄ La	3.3848	2.2737	2.1359	2.1708	2.1015
15: Co ₄ Gd	3.1346	2.2753	2.1061	2.1154	2.1020
15a: Co ₄ Gd	3.0736	2.2763	2.1199	2.1594	2.3091
16: Co ₄ Tb	3.0774	2.2475	2.0671	2.2066	2.0602
17: Co ₄ Dy	3.1259	2.1468	2.2679	2.1374	2.0692

Taula 3.5. Angles Ni-O-Ni i Ni-O-Ln pels compostos **14**, **15**, **15a**, **16** i **17** (°).

	14: Co ₄ La	15: Co ₄ Gd	15a: Co ₄ Gd	16: Co ₄ Tb	17: Co ₄ Dy
Co-μ₃O-Co	100.15	99.63	99.38	99.09	99.59
	99.33	99.05	98.56	97.93	98.54
Co-O_{chp}-Co	99.03	98.99	98.77	95.41	99.39
	99.19	98.91	94.50	96.93	98.57
	92.25	92.60	98.45	88.31	91.95
	118.81	117.09	115.90	109.04	115.43
	92.76	91.90	92.87	86.48	93.24
Co-μ₃O-Ln	117.13	115.75	117.29	112.70	116.79
	103.92	104.87	104.62	104.92	104.20
	120.42	121.54	120.71	119.78	120.58
	103.92	103.71	103.52	105.09	105.10
Co-O_{chp}-Ln	120.66	120.47	120.26	121.71	121.93
	102.05	101.81	102.21	103.28	102.04
	101.50	102.69	101.90	102.03	102.06

3.4.2.2 Família de compostos Co₂Ln₂

Les dades cristal·logràfiques i els detalls de la recollida de dades per als compostos **18**, **20** i **21** es mostren a la Taula 3.6.

Taula 3.6. Dades cristal·logràfiques dels compostos 18-21.			
Codi d'identificació	18	20	21
	Co₂Yb₂	Co₂Dy₂	Co₂Tb₂
Fòrmula empírica	C ₁₃₂ H ₁₈₆ Cl ₂ Yb 2N ₂ Co ₂ O ₃₀	C ₁₄₅ H ₂₂₅ Cl ₂ Dy 2N ₃ Co ₂ O ₃₉	C ₁₃₅ H ₁₉₈ ClTb ₂ N ₄ Co ₂ O ₃₃
Pes molecular	2814.99	3147.96	2888.04
Sistema cristal·lí	monoclínic	monoclínic	triclínic
Grup espacial	C2/c	C2/c	P-1
a/Å	30.9226(10)	31.077(2)	14.7351(5)
b/Å	23.5143(8)	23.8924(16)	15.6284(6)
c/Å	22.5452(8)	22.3960(15)	32.9816(11)
α/°	90	90	88.675(2)
β/°	92.7040(10)	91.575(4)	82.363(2)
γ/°	90	90	88.574(2)
Volum/Å³	16374.9(10)	16622.6(19)	7524.0(5)
Z	8	4	2
Reflexions mesurades	44636	92016	110888
Coefficient d'absorció/mm⁻¹	2.144	1.186	1.231
R(int)	0.0606	0.0522	0.0888
Índexs R finals [I≥2σ (I)]	R ₁ = 0.0776 wR ₂ = 0.2105	R ₁ = 0.0482 wR ₂ = 0.1334	R ₁ = 0.0539 wR ₂ = 0.1424
Índexs R (dades completes)	R ₁ = 0.1471 wR ₂ = 0.2561	R ₁ = 0.0731 wR ₂ = 0.1592	R ₁ = 0.0862 wR ₂ = 0.1752
T/K	100 K	100 K	100 K

Els compostos **18**: Co₂Yb₂, **20**: Co₂Dy₂ i **21**: Co₂Tb₂ tenen el mateix nucli M-O format per una cadena lineal de dos ions Ln(III) centrals units cada un a un ió Co(II) situat a l'extrem tal com es mostra a la Figura 3. 7.

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

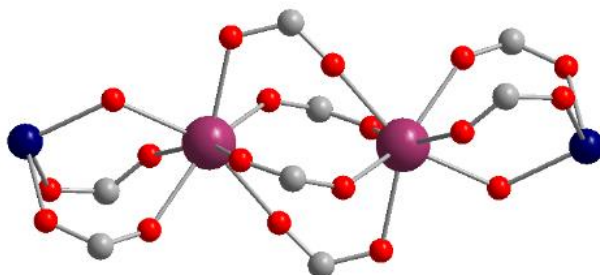


Figura 3. 7. Nucli M-O Co_2Ln_2 dels compostos **18-21**. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els cobalts en blau fosc i el lantànid en rosa fosc.

Els complexos **18**: Co_2Yb_2 i **20**: Co_2Dy_2 de fórmula $[\text{Co}_2\text{Ln}_2(\text{chp})_2(\text{SALOH})_8(\text{Solv})_4]$ tenen el mateix nucli M-O, només presenten diferències en els dissolvents terminals coordinats als ions $\text{Co}(\text{II})$. Cristal·litzen en el sistema monoclínic i el grup espacial C2/c . La unitat asimètrica conté la meitat de la molècula ja que existeix un centre d'inversió. L'estructura cristal·lina del compost **20**: Co_2Dy_2 es mostra a la Figura 3. 8. El nucli M-O és lineal i està format per dos ions $\text{Ln}(\text{III})$ centrals i dos ions $\text{Co}(\text{II})$ situats als extrems, aquests ions metàl·lics estan units per oxígens de dos lligands chp , que es mostren de color groc i vuit tBuSALOH de color verd. Cada cobalt està enllaçat a un ió $\text{Ln}(\text{III})$ mitjançant dos lligands tBuSALOH amb el mode de coordinació I tal com es mostra a l'Esquema 3. 5 i un lligand chp que fa de quelat al $\text{Co}(\text{II})$ i fa de pont entre ell i el $\text{Ln}(\text{III})$ amb el mode de coordinació V. Els dos ions $\text{Ln}(\text{III})$ estan enllaçats mitjançant quatre lligands tBuSALOH en el mode de coordinació I de l'Esquema 3. 5. Els ions $\text{Co}(\text{II})$ són hexacoordinats amb geometries d'octaedre distorsionat, per tal de completar la seva esfera de coordinació estan enllaçats a dues molècules de dissolvent terminal. Els ions $\text{Co}(\text{II})$ del compost **18**: Co_2Yb_2 tenen una molècula de MeOH i una d'aigua cada un, mentre que els del compost **20**: Co_2Dy_2 tenen dos molècules de MeOH cada un. Els ions $\text{Ln}(\text{III})$ tenen número de coordinació set amb geometries properes a antiprismes trigonals apicats.

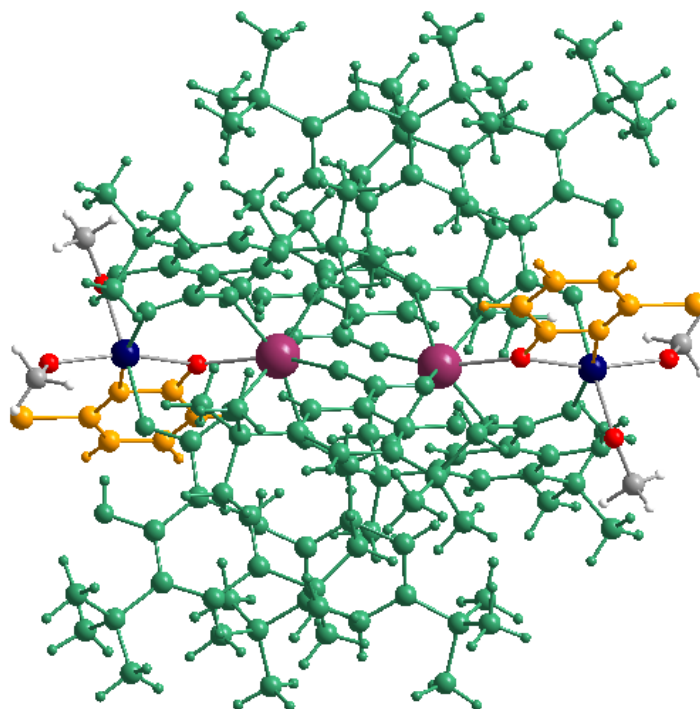


Figura 3. 8. Estructura cristal·lina del compost **20**: Co_2Dy_2 . Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els cobalts en blau fosc i el disprosi en rosa fosc. Els lligands tBuSALOH es mostren de color verd i els lligands chp de color groc.

El compost **21**: Co_2Tb_2 , de fórmula $[\text{Co}_2\text{Tb}_2(\text{chp})(\text{SALOH})_8(\text{NO}_3)(\text{MeCN})_2(\text{MeOH})_3]$ té el mateix nucli que els compostos presentats anteriorment però no la mateixa disposició dels lligands. Cristal·litza en el sistema triclínic i el grup espacial P-1. La unitat asimètrica conté tota la molècula i dissolvents no coordinats. L'estructura cristal·lina amb els dissolvents no coordinats es mostra a la Figura 3. 9. Els ions metàl·lics del nucli estan units per oxígens d'un lligand chp, que es mostren de color groc, vuit tBuSALOH de color verd i un lligand NO_3^- . Cada cobalt està enllaçat a un ió Tb(III) mitjançant dos lligands tBuSALOH amb el mode de coordinació I tal com es mostra a l'Esquema 3. 5, un dels parells Co-Tb també està enllaçat mitjançant un lligand chp amb el mode de coordinació V i l'altre parell Co-Tb ho està també mitjançant un NO_3 . Els dos ions Tb(III) estan enllaçats mitjançant quatre lligands tBuSALOH en el mode de coordinació I. Els ions Co(II) son hexacoordinats amb geometries d'octaedre distorsionat, per tal de completar la seva esfera de coordinació estan enllaçats a dues molècules de dissolvent terminal, en ambdós casos a un MeOH i un MeCN. Els ions Tb(III) tenen número de coordinació set amb geometries properes a prismes trigonals apicats.

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

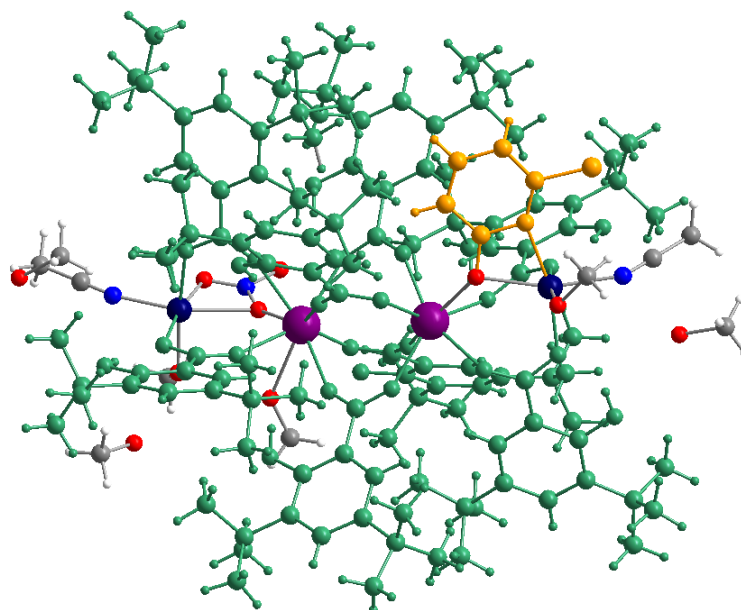


Figura 3. 9. Estructura cristal·lina del compost **21**: Co_2Tb_2 . Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els cobalts en blau fosc i el terbi en lila-rosa. Els lligands tBuSALOH es mostren de color verd i els lligands chp de color groc.

A la literatura hi ha diversos compostos amb el mateix nucli metàl·lic Co_2Ln_2 que també estan coordinats mitjançant lligands orgànics amb àtoms d'oxigen i nitrogen donadors.³⁵⁻³⁷

Per explicar perquè amb el mètode A no s'ha pogut obtenir el compost Co_4Yb i en canvi s'ha format el **18**: Co_2Yb_2 , s'han comparat els radis dels lantànids. El Lantà, tal com es mostra a la Taula 3.5, té un radi molt gran, fet que explicaria perquè ha costat més d'obtenir. Per altra banda, s'ha comparat el "forat" mesurant la distància mitjana Ln-X, que ocupen el Terbi i el Disprosi en els diferents compostos obtinguts **12**: Ni_4Tb , **16**: Co_4Tb , **21**: Co_2Tb_2 , **13**: Ni_4Dy , **17**: Co_4Dy i **20**: Co_2Dy_2 . A la Taula 3.7 veiem que el forat del lantànid en els compostos Co_2Ln_2 és més petit, quelcom que justificaria perquè no es forma el complex " Co_4Yb " i es forma **18**: Co_2Yb_2 , com que l'iterbi té un radi més petit és més favorable l'estructura amb forat més petit.

Taula 3.7. Radi atòmic del Ln (pm) i distància mitjana (Å) Ln-X dels diferents compostos que contenen Tb, Dy i Yb.

La	103	12: Ni₄Tb	2.423	13: Ni₄Dy	2.411
Gd	93.8	16: Co₄Tb	2.431	17: Co₄Dy	2.424
Tb	92.3	21: Co₂Tb₂	2.374	20: Co₂Dy₂	2.301
Dy	91.2	18: Co₂Yb₂	2.257		
Yb	86.8				

3.4.3. Propietats magnètiques

3.4.3.1 Família de compostos Co_4Ln

El producte de la susceptibilitat magnètica per la temperatura χT vs. T a l'interval de 2-300 K amb un camp aplicat de 3000 Oe per als compostos **14-17** es mostra a la Figura 3. 10. Els valors de χT a 300 K es mostren a la Taula 3. 8. Els valors obtinguts són majors dels esperats degut a que la contribució dels ions Co(II) és major de la que s'obtidria amb l'aproximació de l'ió lliure ($S = 3/2$, $g = 2.0$), ja que l'ió Co(II) hexacoordinat presenta acoblament espín-òrbita. Per tant, els valors obtinguts del producte de la susceptibilitat magnètica per la temperatura a 300 K corresponen a quatre ions Co(II) amb un fort acoblament espín-òrbita i un ió lantànid(III): La(III) ($S = 0$, $L = 0$), Gd(III) ($^8S_{7/2}$, $S = 7/2$, $L = 0$, $g = 2.0$), Tb(III) (7F_6 , $S = 3$, $L = 3$, $J=6$, $g= 3/2$), Dy(III) ($^6H_{15/2}$, $S = 5/2$, $L = 5$, $J=15/2$, $g= 4/3$). El producte de χT del compost **14**: Co_4La disminueix de manera subtil a mesura que disminueix la temperatura, en el compost **15**: Co_4Gd es manté gairebé constant a mesura que aquesta disminueix i al voltant dels 30 K en ambdós casos el producte χT augmenta indicant la població dels estats fonamentals d'espín ferromagnètics i després torna a decreixer, es pot observar que l'augment és major en el cas de **15**: Co_4Gd .

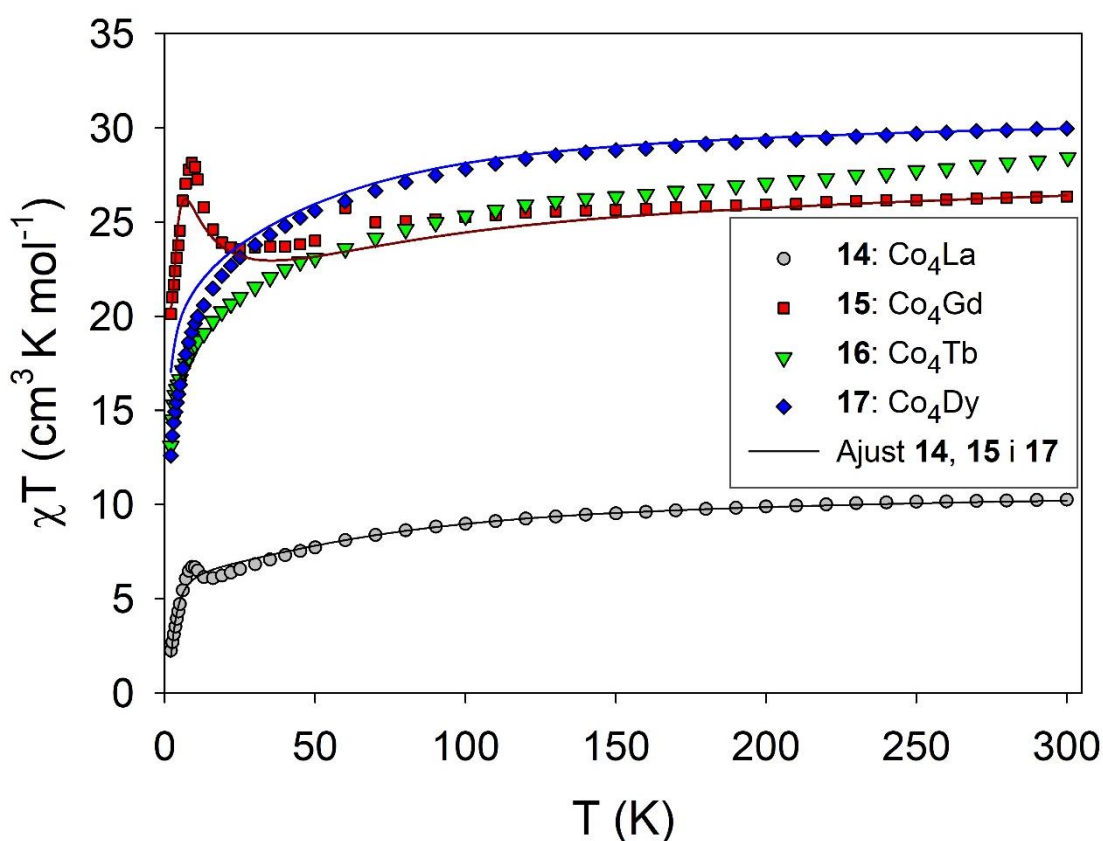


Figura 3. 10. Corbes de χT en funció de T pels compostos **14-17**. Les línies sòlides corresponen a l'ajust magnètic.

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

En canvi, si ens fixem en els compostos **16**: Co_4Tb i **17**: Co_4Dy , el producte χT es manté gairebé constant a mesura que disminueix la temperatura i per sota dels 50 K disminueix.

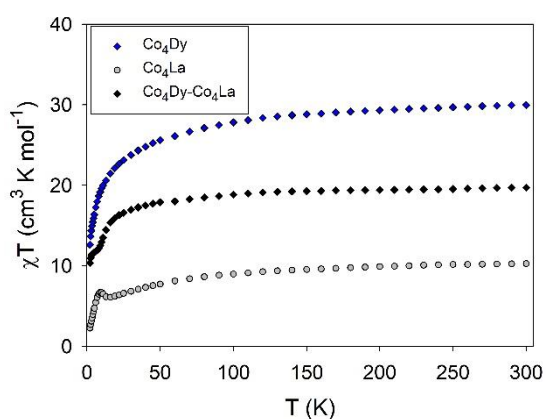
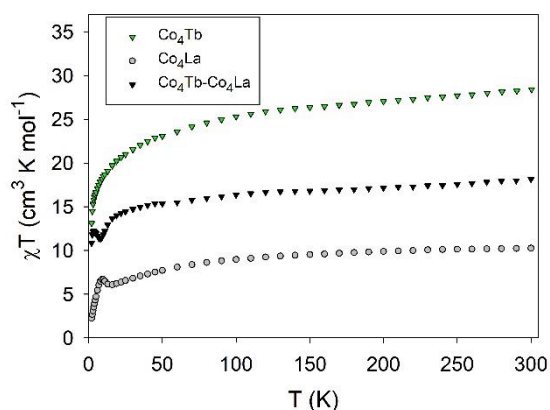
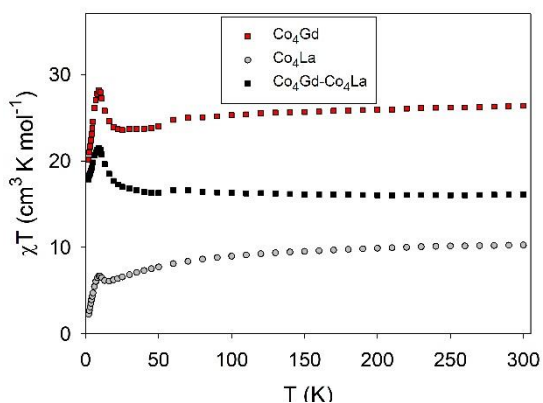
Com s'ha vist en el capítol anterior, el magnetisme d'aquests compostos es pot entendre com un ió lantànid unit a una unitat de quatre ions 3d: M_4 , que en el nostre cas poden ser Ni(II) o Co(II). S'ha vist que les propietats de la unitat M_4 es podien extreure fàcilment del compost **10**: Ni_4La i en aquest cas es farà amb l'anàleg **14**: Co_4La .

Taula 3. 8. Valor de χT a 300 K.

Compost	χT ($\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$)
14 : Co_4La	10.2621
15 : Co_4Gd	26.3654
16 : Co_4Tb	28.4313
17 : Co_4Dy	29.9686

Les dades de la susceptibilitat magnètica del compost **14**: Co_4La es van restar a les dades de la susceptibilitat dels altres compostos **15**: Co_4Gd , **16**: Co_4Tb i **17**: Co_4Dy , amb l'objectiu d'observar les corbes restants que venen donades per la senyal de l'ió lantànid corresponent en cada cas i predir l'acoblament Co-Ln. A la Figura 3. 11 es mostren les corbes, on en cada cas la corba negra correspon al resultat de la resta. La petita pujada observada al voltant de 30 K en la resta per **15**: Co_4Gd indica la presència d'acoblements ferromagnètics febles, igual que per la resta de **16**: Co_4Tb tot i que en aquest cas la pujada encara és menys notable. En canvi en la resta de **17**: Co_4Dy , la baixada observada a partir de 30 K suggereix la població de Boltzmann dels estats M_J del terme fonamental. La disminució de χT amb la baixada de temperatura és típica de sistemes 3d-4f acoblats dèbilment dominats pel despoblament tèrmic dels subnivells M_J del lantànid. Els valors de la resta de χT a 300 K per cada cas es mostren a la Taula 3.9.

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones



Taula 3. 9. Valors de la resta de χT de $\text{Co}_4\text{Ln}-\text{Co}_4\text{La}$.

	χT ($\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$)
$\text{Co}_4\text{Gd}-\text{Co}_4\text{La}$	16.1033
$\text{Co}_4\text{Tb}-\text{Co}_4\text{La}$	18.1692
$\text{Co}_4\text{Dy}-\text{Co}_4\text{La}$	19.7065

Figura 3. 11. Resta de les corbes de χT de $\text{Co}_4\text{Ln}-\text{Co}_4\text{La}$.

Les dades obtingudes en la magnetització front el camp magnètic pels compostos **14-17** a 2 K es mostren a la Figura 3. 12. Es pot observar que quan s'arriba a 5 T no s'assoleix la saturació, fet que recolza la presència d'anisotropia magnètica deguda a l'acoblament espín-òrbita i a la combinació d'interaccions ferromagnètiques i antiferromagnètiques.

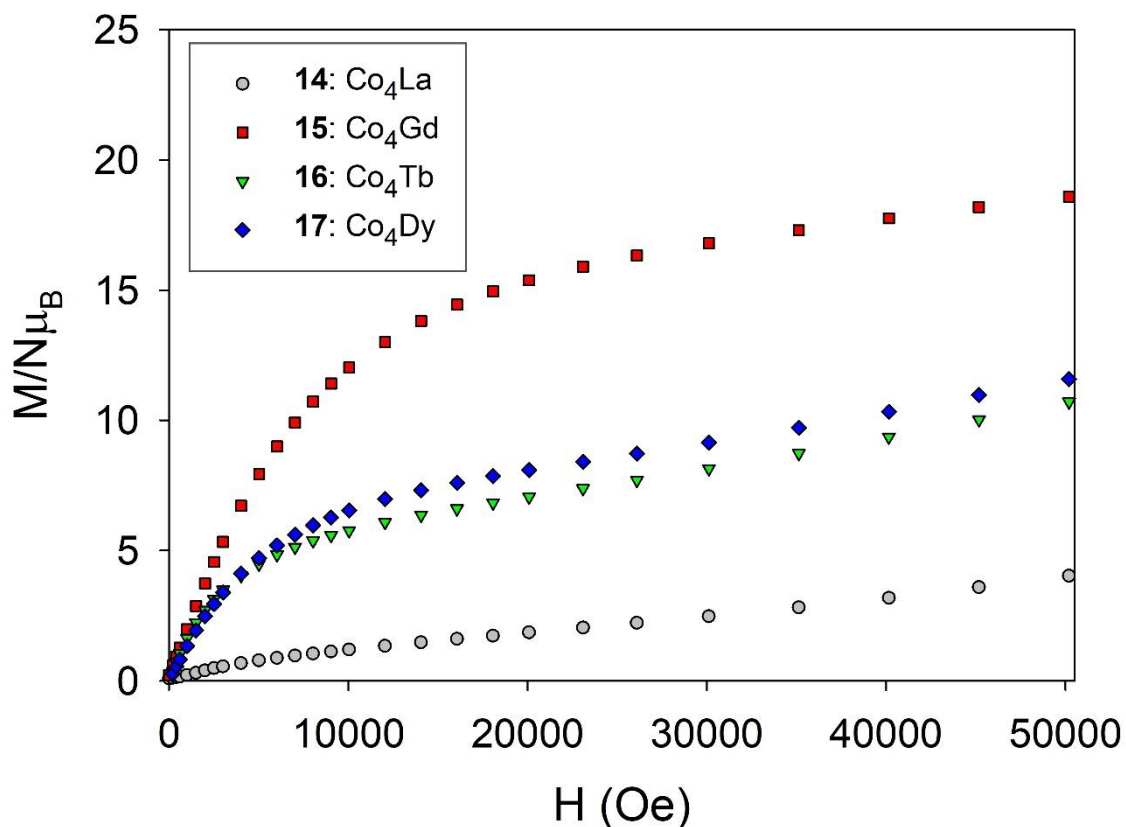


Figura 3. 12. Corbes de M en funció de H pels compostos **14-17** a 2 K.

Per aprofundir en l'estudi dels acoblaments magnètics Co(II)-Ln(III) s'han realitzat càlculs DFT amb col·laboracions externes. Els resultats obtinguts es mostren més endavant al Capítol.

El possible comportament dels compostos **14-17** com a molècules imant s'ha estudiat amb les mesures de la susceptibilitat fora de fase en front de la temperatura, i tots els complexos mostren pics a la susceptibilitat fora de fase.

La gràfica obtinguda al mesurar la susceptibilitat fora de fase front la temperatura sense camp magnètic extern aplicat per al compost **14**: Co_4La es mostra a la Figura 3. 13.

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

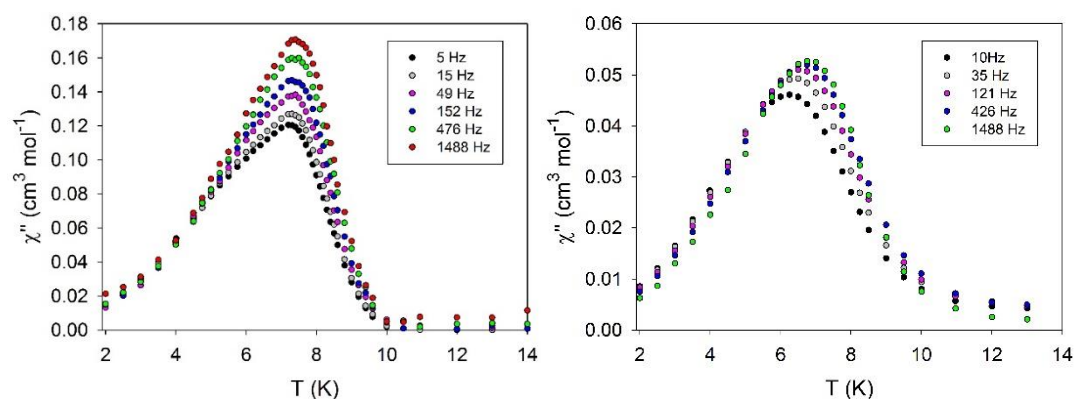


Figura 3. 13. Corbes de susceptibilitat fora de fase front temperatura a diferents freqüències i sense camp aplicat, pel compost **14**: Co_4La i pel reactiu de partida $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Es poden observar dos pics solapats, el pic a major temperatura no depèn de la freqüència mentre que el pic que hi ha al voltant dels 6 K sembla que sí i per tant seria indicatiu del comportament com a molècula imant. Per tal de saber si el pic pot correspondre a l'hidròxid de cobalt, a la dreta de la Figura 3. 13 es mostra la susceptibilitat fora de fase d'aquest. Tot i que el pic de l'hidròxid és menys intens, podria formar part de la impuresa que s'observa ja que la temperatura del pic sí que correspondria.

La gràfica de la susceptibilitat fora de fase front la temperatura sense camp magnètic extern aplicat pel compost **15**: Co_4Gd es mostra a la Figura 3. 14, juntament amb l'ajust d'Arrhenius realitzat.

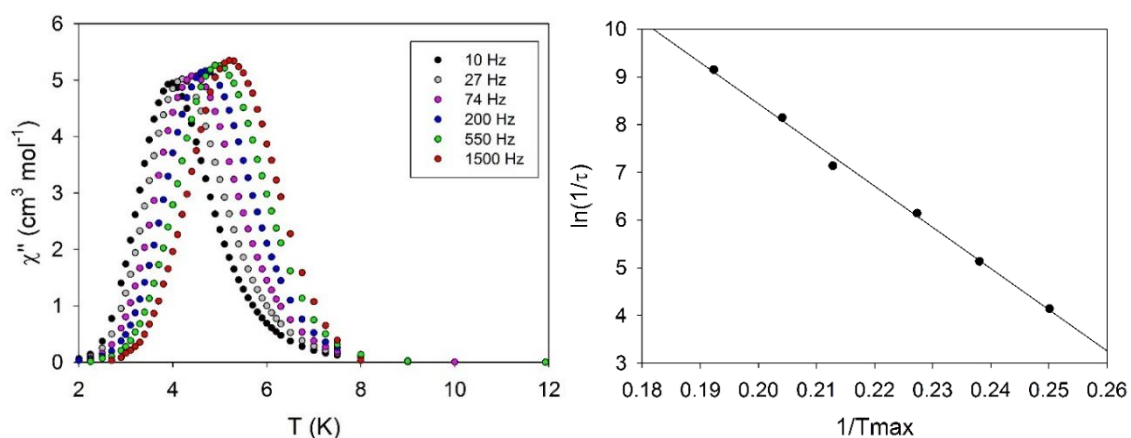


Figura 3. 14. Corbes de susceptibilitat fora de fase front temperatura a diferents freqüències i sense camp aplicat, pel compost **15**: Co_4Gd i el corresponent ajust d'Arrhenius.

3. Compostos heterometàl·lics Co₄Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

Els valors representats de $\ln(1/\tau)$ front $1/T_{\max}$ per cada freqüència de la gràfica de la susceptibilitat fora de fase segueixen una tendència lineal, d'aquesta manera es pot fer l'ajust d'Arrhenius per tal d'estudiar el procés de relaxació mitjançant l'equació 3.1 i trobar els valors de la barrera energètica d'inversió de la magnetització i el temps de relaxació.

$$\text{Equació 3.1} \quad \tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{U_{eff}}{k_B T}\right)$$

Els valors obtinguts en l'ajust són $\tau_0 = 6.95 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ i $U_{eff} = 86.28 \text{ K}$.

El procés de relaxació d'aquest compost també s'ha estudiat a partir de les dades obtingudes al representar la susceptibilitat fora de fase front la susceptibilitat en fase a diferents temperatures, de 3 a 6 K, tal com es mostra a la Figura 3. 15. Aquest nou ajust va ser proposat per Argand o Cole-Cole i s'anomena indiferentment amb el nom d'algun dels autors.³⁸ Mitjançant el model de Debye es pot estudiar la dependència de la susceptibilitat en front de la freqüència (ω) per a un procés de relaxació fixant el camp i la temperatura, tal com es mostra a l'equació 3.2.

$$\text{Equació 3.2} \quad \chi(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + i\omega\tau}$$

A partir d'aquesta podem obtenir les equacions 3.3 i 3.4 per la susceptibilitat en fase i la susceptibilitat fora de fase.

$$\text{Equació 3.3} \quad \chi'(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\text{Equació 3.4} \quad \chi''(\omega) = \frac{(\chi_T - \chi_S)\tau\omega}{1 + \omega^2\tau^2}$$

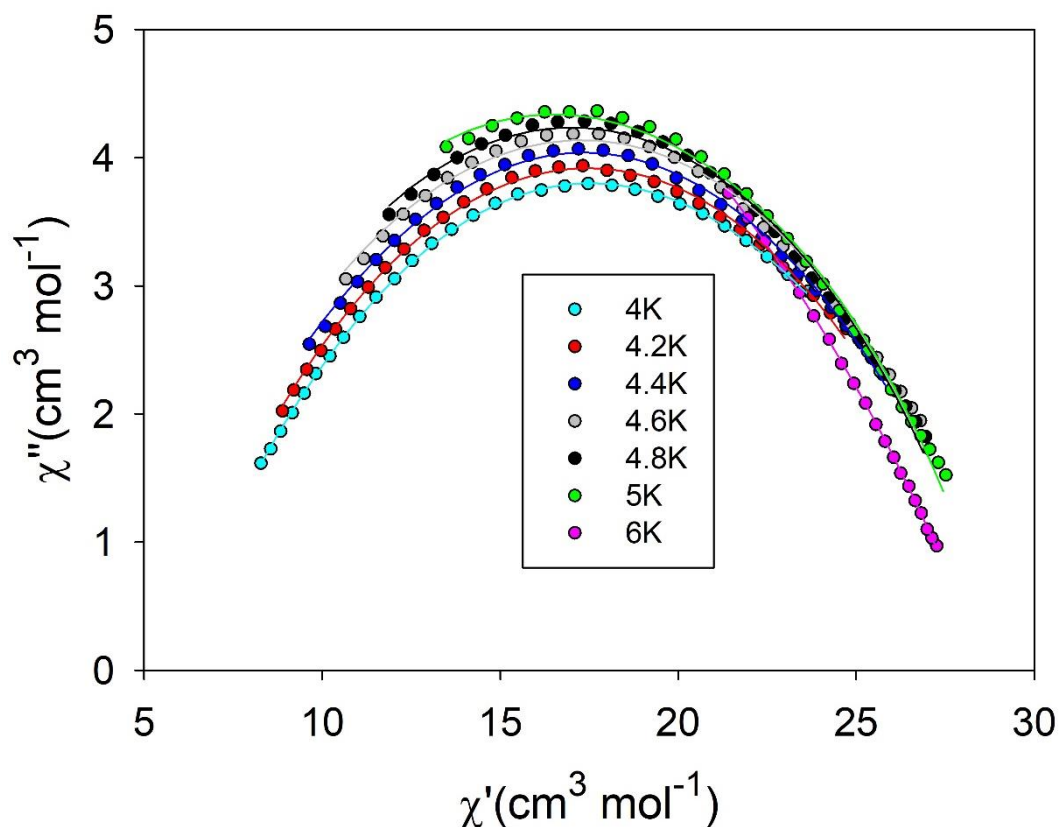


Figura 3. 15. Gràfiques de Cole-Cole pel compost 15: Co_4Gd a diferents temperatures.

Mitjançant l'ajust amb iteracions de les equacions 3.3 i 3.4 amb el software Sigmaplot s'obtenen valors de χ_s : susceptibilitat adiabàtica, χ_T : susceptibilitat isotèrmica, τ : temps de relaxació i α que ens dóna informació sobre la quantitat de processos de relaxació. Els valors obtinguts a cada temperatura es mostren a la Taula 3.10.

Els valors de τ_0 van des de $2.68 \cdot 10^{-6}$ fins $1.54 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, més grans que els valors obtinguts de l'ajust d'Arrhenius. Els valors d' α estan compresos entre 0.56 i 0.69, fet que indica una distribució dels processos de relaxació, ja que si α és 0 el procés es produeix en un sol temps de relaxació mentre que si el valor augmenta hi ha distribució de les barreres energètiques, tal com passa amb aquest compost.

3. Compostos heterometàl·lics Co₄Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

Taula 3.10. Valors de l'ajust d'Argand pel compost **15**: Co₄Gd.

		χ_s	χ_τ	α	τ
4 K	χ'	5.4817	30.3665	0.6138	0.0154
	χ''	5.7011	29.2989	0.6030	0.0132
4.2 K	χ'	5.5205	29.1354	0.5927	0.0061
	χ''	5.3221	29.6779	0.6034	0.0064
4.4 K	χ'	5.2571	29.1887	0.5866	0.0029
	χ''	5.0081	29.9919	0.6026	0.0030
4.6 K	χ'	5.0176	29.1675	0.5761	0.0014
	χ''	4.7148	30.2852	0.6014	0.0015
4.8 K	χ'	4.9930	29.0370	0.5677	0.0007
	χ''	4.5794	30.4095	0.5964	0.0007
5 K	χ'	5.3715	29.0376	0.5595	0.0004
	χ''	3.9572	31.0338	0.6051	0.0003
6 K	χ'	6.2501	28.4402	0.5860	$2.0097 \cdot 10^{-5}$
	χ''	-2.5043	37.5019	0.6425	$2.6755 \cdot 10^{-6}$

La gràfica de la susceptibilitat fora de fase front la temperatura amb un camp magnètic extern aplicat de 2000 Oe pel compost **16**: Co₄Tb només mostra una cua de pic tal com es pot observar a la Figura 3. 16.

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

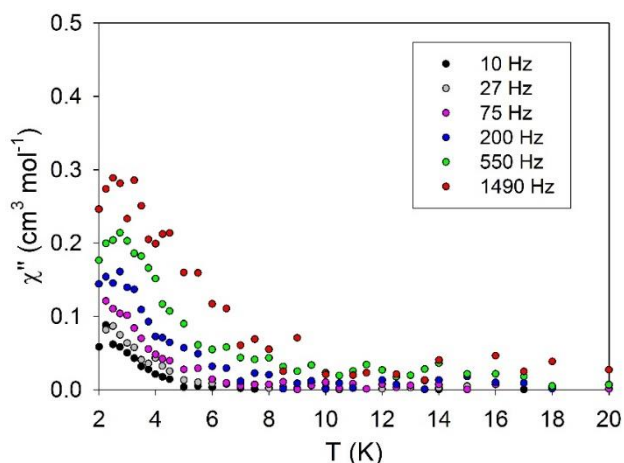


Figura 3. 16. Gràfica de la susceptibilitat fora de fase front la temperatura a diferents freqüències i a un camp aplicat de 2000 Oe **16:** Co_4Tb .

La gràfica de la susceptibilitat fora de fase front la temperatura amb un camp magnètic extern aplicat de 2000 Oe pel compost **17:** Co_4Dy es mostra a la Figura 3. 17, juntament amb la recta obtinguda de l'ajust d'Arrhenius. Es poden observar dos pics de diferents processos de relaxació, el que s'ha utilitzat per l'anàlisi és el que surt a major temperatura.

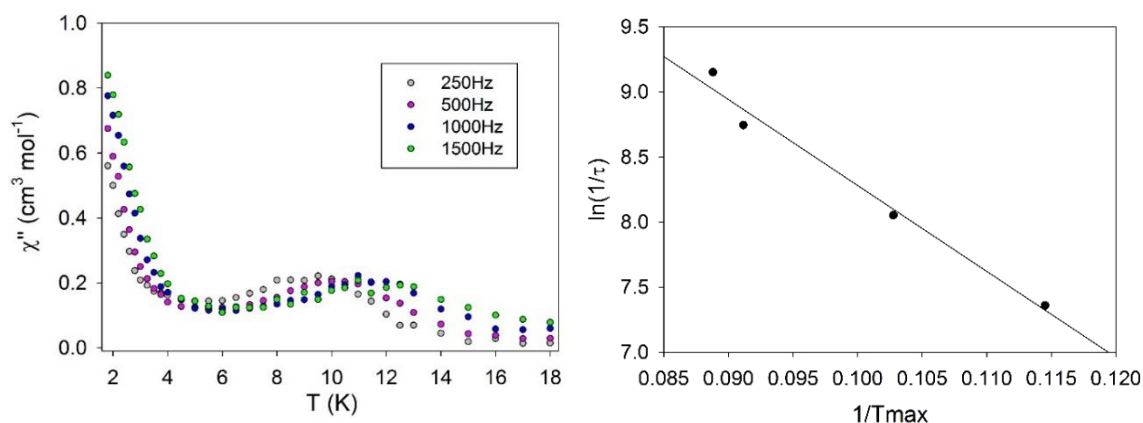


Figura 3. 17. Corbes de susceptibilitat fora de fase front temperatura a diferents freqüències i amb un camp aplicat de 2000 Oe pel compost **17:** Co_4Dy i el corresponent ajust d'Arrhenius.

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

De la mateixa manera que s'ha fet amb el compost **15**: Co_4Gd , s'han obtingut els valors de $\tau_0 = 3.43 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ i $U_{\text{eff}} = 66.02 \text{ K}$ en l'ajust d'Arrenius.

El procés de relaxació d'aquest compost també s'ha estudiat a partir de les dades obtingudes al representar la susceptibilitat fora de fase front la susceptibilitat en fase a diferents temperatures, de 5 a 13 K, tal com es mostra a la Figura 3. 18.

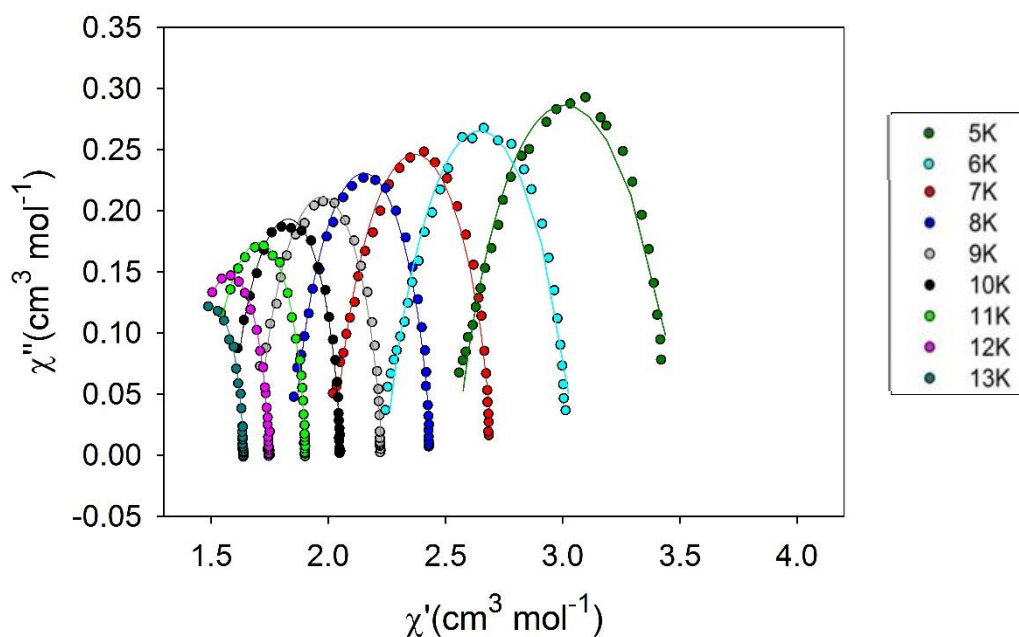


Figura 3. 18. Gràfiques de Cole-Cole pel compost **17**: Co_4Dy a diferents temperatures.

Els valors de χ_s , χ_T , τ i α obtinguts a cada temperatura es mostren a la Taula 3.11.

Els valors de τ_0 van des de $8 \cdot 10^{-5}$ fins $9.4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, més grans que els valors obtinguts de l'ajust d'Arrenius. Els valors d' α estan compresos entre 0.04 i 0.31, fet que indica una distribució dels processos de relaxació, tot i que menor que per el compost **15**: Co_4Gd .

3. Compostos heterometàl·lics Co₄Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

Taula 3.11. Valors de l'ajust d'Argand pel compost **17**: Co₄Dy.

		χ_s	χ_T	α	τ
5 K	χ'	2.5441	3.5107	0.3108	0.0094
	χ''	2.5259	3.4741	0.3081	0.0087
6 K	χ'	2.2426	3.0548	0.2647	0.0052
	χ''	2.6104	3.3896	0.2384	0.0052
7 K	χ'	2.0234	2.7060	0.2050	0.0028
	χ''	1.9168	2.5832	0.1895	0.0029
8 K	χ'	1.8488	2.4406	0.1630	0.0016
	χ''	1.9610	2.5390	0.1422	0.0017
9 K	χ'	1.6978	2.2287	0.1397	0.0009
	χ''	1.9946	2.5054	0.1198	0.0009
10 K	χ'	1.5851	2.0521	0.1062	0.0005
	χ''	2.0251	2.4749	0.0963	0.0006
11 K	χ'	1.4806	1.9023	0.0982	0.0003
	χ''	2.0516	2.4484	0.0838	0.0003
12 K	χ'	1.3727	1.7476	0.0915	0.0002
	χ''	2.0867	2.4133	0.0673	0.0002
13 K	χ'	1.2680	1.6379	0.0639	0.00008
	χ''	2.1213	2.3787	0.0415	0.0001

Podem veure que les propietats de molècula imant són observables en els compostos amb cobalt, però dins d'aquests el que presenta millors propietats és el compost **15**: Co₄Gd, que és precisament és el que té un lantànid isotròpic. Mentre que en els casos dels compostos **16**: Co₄Tb i **17**: Co₄Dy on tenim lantànids amb forta anisotropia, el comportament com a molècula imant és pitjor. Per tant, en la sèrie de compostos Co₄Ln, l'anisotropia dels lantànids perd importància front l'elevat estat fonamental d'espín. Quan el Gd(III) amb $S = 7/2$ es combina amb el Co(II) anisotròpic, s'obté la millor molècula imant, tal com passava amb el compost Co₂Gd reportat per Chandrasekhar.⁴

3.4.3.1.1. Càlculs teòrics

Els càlculs teòrics per al magnetisme dels compostos d'aquest capítol s'han realitzat en col·laboració amb el Doctor J. Cirera de la Universitat de Barcelona i el Doctor G. Rajaraman juntament amb el seu estudiant S. Dey de l'Indian Institute of Technology Bombay. Mitjançant aquests càlculs es confirmen les propietats descrites anteriorment.

Les propietats magnètiques del compost **14**: Co₄La s'han modelitzat amb una aproximació teòrica que indica que hi ha combinació d'interaccions ferromagnètiques i antiferromagnètiques entre ions Co(II). Per estudiar les interaccions d'intercanvi intramolecular del sistema s'han realitzat càlculs d'estructura electrònica a nivell de densitat funcional utilitzant el Hamiltonià de Heisenberg (els detalls es poden veure a l'Annex). Les constants d'intercanvi i els àtoms involucrats es mostren a la Taula 3.12.

Taula 3.12. Constants d'intercanvi calculades (cm⁻¹) pel compost **14**: Co₄La, amb els lligands que uneixen els àtoms de Co(II), les distàncies d'enllaç (Å) i els angles (°).

	Àtoms	d(Co-Co)	Lligands	α(Co-O _{ox} -Co)	J _{calc.}
J ₁	Co ₁ Co ₂ Co ₃ Co ₄	3.119 3.139	μ ₃ -OH, μ ₂ -OR, μ ₂ -RCOO	99.37, 92.25, 100.14, 92.74	-2.67
J ₂	Co ₂ Co ₃	3.388	μ ₂ -OR	99.22, 99.06	+0.63
J ₃	Co ₁ Co ₃ Co ₂ Co ₄	3.715 3.746	μ ₂ -OR	117.15 118.80	+5.79

Observant els valors de les constants d'intercanvi J, podem veure que les que dominen són les J₃ ferromagnètiques i les J₁ antiferromagnètiques. L'esquema de les constants d'intercanvi i el nucli magnètic amb els lligands que uneixen els diferents metalls es mostra a la Figura 3. 19. Les J₁ venen de dos lligands chp en el mode de coordinació III de l'Esquema 3. 5, on intervenen tant l'oxigen com el nitrogen. Aquesta interacció és la responsable de la petita pujada de χT que s'observa a baixa temperatura. La constant J₁ involucra un pont μ³-OH, el lligand chp en el mode de coordinació III però només involucrant l'oxigen que fa de pont i un carboxilat en el mode *syn, syn*. Els carboxilats en el mode *syn, syn* afavoreixen interaccions antiferromagnètiques, és per aquest motiu que el valor de J₁ és negatiu i de valor considerable en aquest sistema tenint una contribució important.

3. Compostos heterometàl·lics Co₄Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

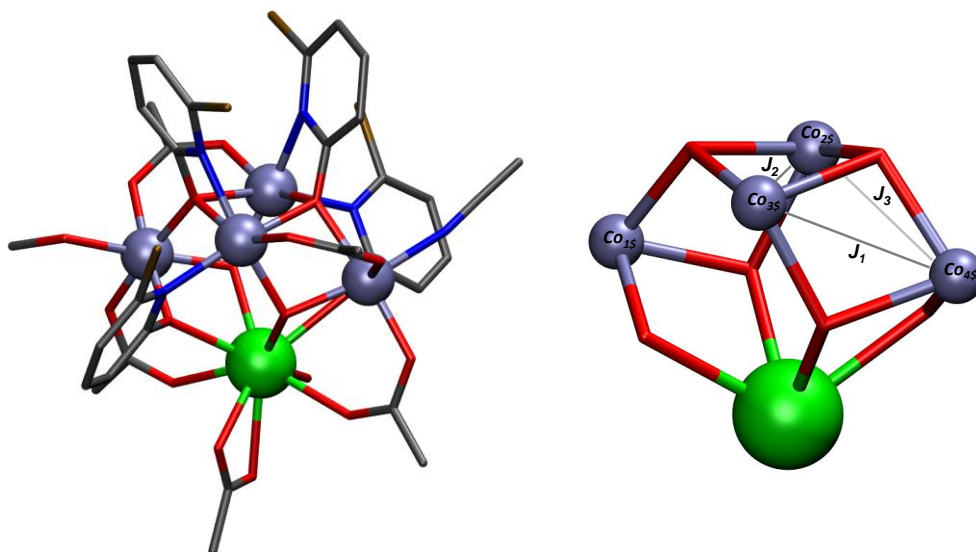


Figura 3. 19. Model utilitzat pel càlcul de **14**: Co₄La amb les constants d'intercanvi que s'han considerat. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els nitrògens en blau, els cobalts en blau-gris i el lantà en verd.

Donat l'acoblament espín-òrbita del Co(II) octaèdric, els valors de l'estat fonamental d'espín S no són bons nombres quàntics i s'han d'utilitzar valors de J i del desdoblament dels nivells m_j . Hi ha diversos estudis de correlacions M-O-M amb el Ni(II) on a partir d'un angle de 99° passem de tenir interaccions ferromagnètiques a antiferromagnètiques.³⁹

Per estudiar l'acoblament del Co(II) amb els Ln(III) s'han realitzat els càlculs amb els compostos **15**: Co₄Gd i **17**: Co₄Dy. A la Taula 3.13 es mostren les constants d'intercanvi i els àtoms involucrats en els càlculs realitzats pel compost **15**: Co₄Gd.

Taula 3.13. Constants d'intercanvi calculades (cm⁻¹) pel compost **15**: Co₄Gd, amb els lligands que uneixen els àtoms de Co(II), les distàncies d'enllaç (Å) i els angles (°).

	Àtoms	d(Co-Co)	Lligands	$\alpha(\text{Co-O}_{\text{ox}}\text{-Co})$	$J_{\text{calc.}}$
J_1	Co ₁ Co ₂ Co ₃ Co ₄	3.119 3.149	$\mu_3\text{-OH}$, $\mu_2\text{-OR}$, $\mu_2\text{-RCOO}$	98.53, 91.95 99.55, 93.24	-2.43
J_2	Co ₂ Co ₃	3.149	$\mu_2\text{-OR}$	99.55, 93.24	+0.29
J_3	Co ₁ Co ₃	3.363	$\mu_2\text{-OR}$	99.22, 99.06	+0.76
J_4	GdCo ₂ GdCo ₄	3.516 3.487	$\mu_2\text{-OR}$, $\mu_3\text{-OH}$	102.04, 105.09, 102.03, 104.20	+0.71

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

Les constants d'acoblament J_1 i J_2 són molt semblants a les observades pel compost **14**: Co_4La , la J_3 i la J_4 , que és la que involucra els ions Gd(III) , son positives i de valor relativament baix.

Els càlculs relatius al compost **17**: Co_4Dy són més complicats ja que s'afegeix un ió Dy(III) anisotròpic i el model és més complex. Aquests s'han realitzat re-escalant amb un factor de 5/7 i així s'ha pogut estudiar l'anisotropia del lantànid.

Els paràmetres de desdoblament a camp nul per cada ió Co(II) trobats amb càlculs *ab initio* es mostren a la Taula 3.14, els quatre valors de D son positius i significatius. Les diferents magnituds en el valor de D depenen de les distorsions de cada Co(II) octaèdric generades pels diferents lligands que aquests tenen al voltant. Els valors obtinguts coincideixen amb els reportats a la literatura.⁴⁰

Taula 3.14. Paràmetres ròmbic i axial a camp nul pels centres de Co.

Metall	D (cm^{-1})	E/D
Co1	75.8	0.26
Co2	85.5	-0.03
Co3	61.0	-0.22
Co4	94.9	-0.16

També podem observar a la Taula 3.14 que el valor de D augmenta a mesura que la distorsió de la simetria octaèdrica és major excepte en el cas del Co3. El valor de E/D disminueix a mesura que augmenta la distorsió de la simetria excepte pel Co2.

El paràmetre de desdoblament a camp nul per cada cobalt és positiu, si ens fixem en la Figura 3. 20 podem veure que els eixos d'anisotropia no són paral·lels. El comportament global de la molècula està dominat per J_2 , J_3 i J_4 que si recordem són ferromagnètiques, això ens porta a un estat fonamental d'espín $S = 19/2$, que està d'acord amb el valor de susceptibilitat observat a elevades temperatures, i que explica també el valor elevat d'energia de la barrera de magnetització a camp zero pel compost **15**: Co_4Gd .

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

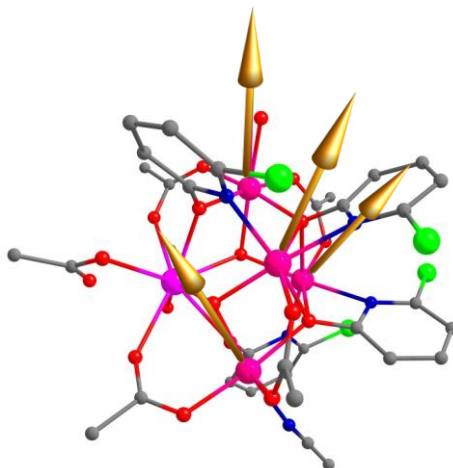


Figura 3. 20. Tensor D_{zz} pels quatre cobalts. Els oxígens es mostren en vermell, els nitrògens en blau, els clors en verd, els cobalts en rosa i el disprosi en magenta. Els hidrògens no es mostren per facilitar la visió.

Pel compost **17**: Co_4Dy , el grup del Dr. Rajaraman (IIT Bombay) va realitzar les simulacions amb la rutina POLY_ANISO. Les constants d'intercanvi trobades per DFT (reescalades per l'ió Dy(III)) es van utilitzar per la simulació amb $zJ' = 0.001 \text{ cm}^{-1}$. Amb aquests càlculs es troben dades molt properes a les experimentals, donant importància a la utilització d'aproximacions a l'hora de trobar aquestes constants que d'altra manera serien molt difícils de calcular. A partir dels càlculs *ab initio* pel complex **17**: Co_4Dy s'ha establert de manera qualitativa el mecanisme de relaxació de l'ió Dy(III) , tal com es pot veure a la Figura 3. 21.

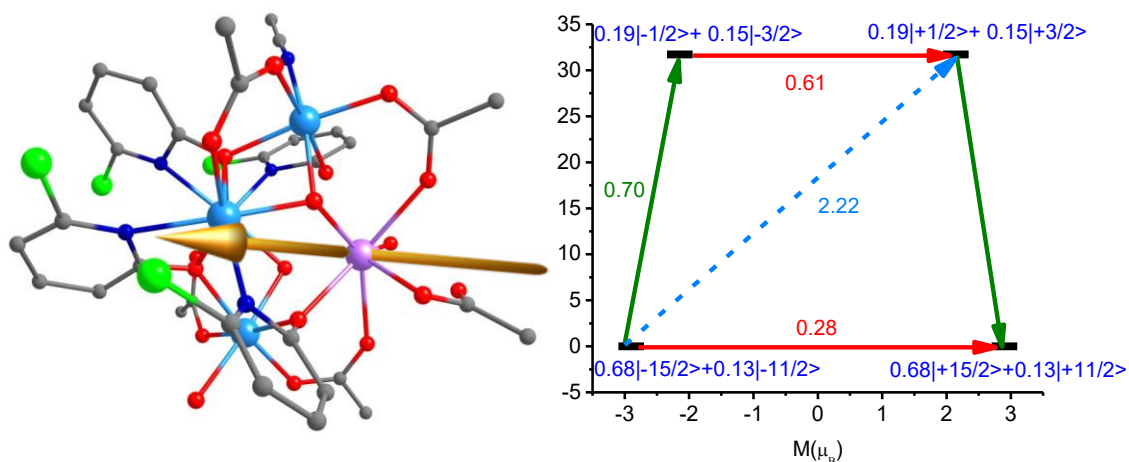


Figura 3. 21. Model de l'estructura de **17**: Co_4Dy amb l'eix g_{zz} del Dy. Els oxígens es mostren en vermell, els nitrògens en blau, els clors en verd, els cobalts en blau clar i el disprosi en rosa. Els hidrògens no es mostren per facilitar la visió. A la dreta es mostra el mecanisme de relaxació del disprosi. Les línies negres indiquen els doblets de Kramer en funció del moment magnètic, les línies vermelles representen el túnel quàntic de la magnetització i el túnel quàntic de la magnetització activat tèrmicament via estats excitats, i la línia puntejada indica possibles processos d'Orbach.

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

L'anisotropia del compost ve donada per la combinació de la unitat Co_4 i el Dy(III) , però segons el mecanisme de relaxació hi ha molt de túnel quàntic de la magnetització a l'estat fonamental i no hauria d'haver comportament de molècula imant provinent del Dy(III) .

Les mesures de geometria realitzades amb el programa SHAPE indiquen que la del Dy(III) és aproximada a la d'un prisma trigonal. Les diferents geometries es mostren a l'annex. L'elevat túnel quàntic és degut a la desviació que presenta aquest ió de la geometria perfecta de prisma trigonal.

Els tensors g computats que es mostren a l'annex indiquen una gran anisotropia transversal a l'estat fonamental que comporta un fort túnel quàntic i absència de comportament de molècula imant a camp zero. La diferència d'energia entre l'estat fonamental i el primer estat excitat del doblet de Kramer s'estima que sigui molt petita (44.6 K) a causa de la poca simetria i semblant a la U_{eff} trobada experimentalment aplicant camp. L'elevat túnel quàntic de la magnetització també és recolzat per l'anàlisi del camp cristal·lí, ja que els paràmetres de camp cristal·lí no axial són majors que els axials, tal com es pot veure a l'annex. La probabilitat de que es donin processos d'Orbach ($2.22 \mu_B$) és elevada i reforça el fet de que es relaxi mitjançant el primer estat excitat del doblet de Kramer. La coincidència en els valors de la susceptibilitat magnètica experimental i la calculada per DFT re-escalant pel Dy(III) , destaca la importància de l'aproximació en el càlcul de les constants d'acoblament Dy-Co , com s'ha comentat amb anterioritat. Donada la naturalesa dels acoblaments febles Co-Dy , hi ha múltiples estats excitats de baixa energia, per tant no s'espera que el compost **17**: Co_4Dy sigui bona molècula imant en absència de camp aplicat. Al aplicar camp es disminueix el tuneleig fins a cert punt, observant així el comportament de molècula imant ja que la probabilitat de tenir transicions de l'estat fonamental al primer estat excitat del doblet de Kramer és elevada.

3.4.3.2 Família de compostos Co_2Ln_2

Les dades del producte de la susceptibilitat magnètica per la temperatura front la temperatura a 3000 Oe pels compostos **18**: Co_2Yb_2 i **20**: Co_2Dy_2 es mostren a la Figura 3.22. El valor del producte de la susceptibilitat magnètica per la temperatura a 300 K per als dos compostos és **18**: $11.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ i **20**: $33.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Els valors obtinguts són força propers als que caldria esperar amb l'aproximació de l'ió lliure per dos ions Co(II) ($S=3/2$, $g=2.0$) i dos ions Ln(III) : Dy(III) (${}^6\text{H}_{15/2}$, $S = 5/2$, $L = 5$, $J = 15/2$, $g = 4/3$); Yb(III) : (${}^2\text{F}_{7/2}$, $S = 1/2$, $L = 3$, $J = 7/2$, $g = 8/7$). Però no s'ha d'oblidar que l'ió Co(II) hexacoordinat presenta acoblament espín-òrbita i justificaria la petita diferència en els valors.

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

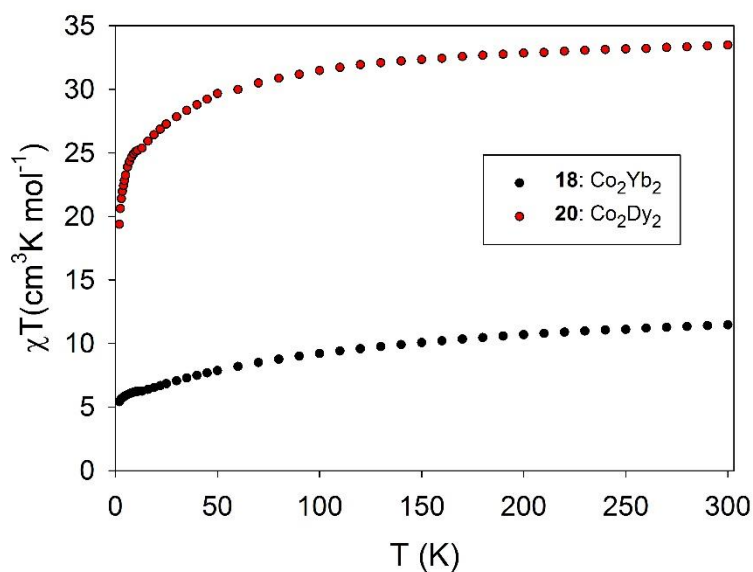


Figura 3. 22. Corbes de χT en funció de T pels compostos **18**: Co_2Yb_2 i **20**: Co_2Dy_2 .

En els dos compostos a mesura que disminueix la temperatura el producte de χT disminueix molt suaument. El compost **18**: Co_2Yb_2 aproximadament a 20 K fa una petita pujada, mentre que el compost **20**: Co_2Dy_2 disminueix a partir dels 50 K, al voltant de 20 K també té una petita pujada i després disminueix de cop.

A la Figura 3. 23 es mostren les gràfiques de magnetització front el camp aplicat pels compostos **18**: Co_2Yb_2 i **20**: Co_2Dy_2 a 2 K.

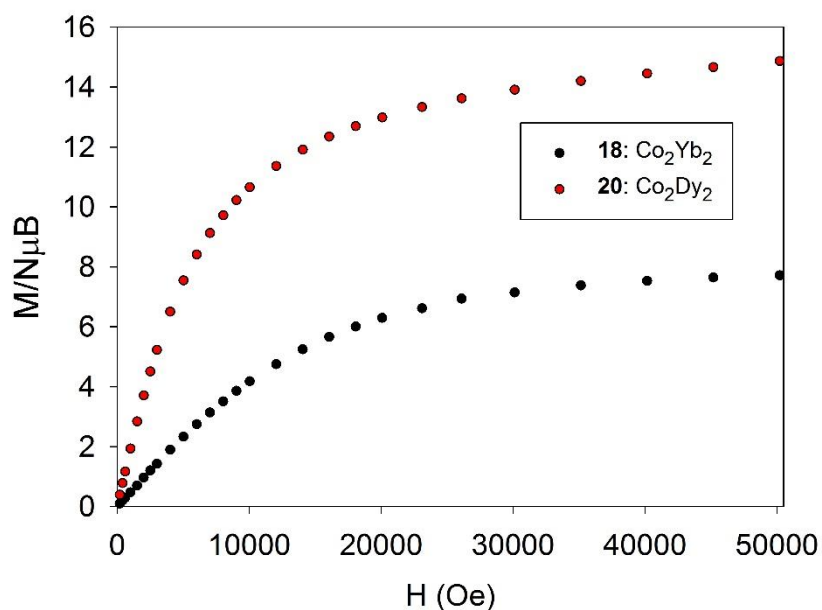


Figura 3. 23. Corbes de M en funció de H pels compostos **18**: Co_2Yb_2 i **20**: Co_2Dy_2 a 2 K.

3. Compostos heterometàl·lics Co_4Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

La baixada observada en la susceptibilitat en el cas de **20**: Co_2Dy_2 es deu a la població de Boltzmann dels diferents nivells M_J , la no saturació en la gràfica de la magnetització confirma la presència d'acoblements ferromagnètics. El compost **19**: Co_2Yb_2 fa una petita pujada a la susceptibilitat a baixes temperatures indicant acoblements ferromagnètics que serien consistents amb la saturació observada a la magnetització a 5 T.

3.5. Conclusions

- El nou mètode de síntesi establert per microones en estat fos permet canviar el metall 3d i el metall 4f dels compostos de nucli metàl·lic M_4Ln . Demostrant així la seva utilitat en diversos sistemes de reacció on només calen lligands amb temperatures de fusió baixes que puguin actuar com a dissolvents.
- El compost Co_4Yb no es forma degut a que el radi atòmic del lantànid és massa petit.
- La síntesi amb dissolvent al microones dona una barreja de dos compostos, el que s'obté agitant a temperatura ambient i el que s'obté mitjançant la síntesi assistida per microones en estat fos.
- La presència de cobalt millora les propietats de molècula imant dels compostos M_4Ln donat el seu acoblament espín-òrbita.
- El compost amb gadolini, que és un lantànid isotròpic, és el que presenta millors propietats de molècula imant degut al seu elevat estat fonamental d'espín.
- Els compostos que tenen lantànids amb elevada anisotropia, és a dir el de terbi i el de disprosi, presenten pitjors propietats que amb gadolini però millors propietats que els seus anàlegs amb níquel, ja que el túnel quàntic de la magnetització domina la relaxació.
- Els càlculs teòrics estan d'acord amb els valors trobats experimentalment. En el cas del compost **17**: Co_4Dy es confirma la presència de múltiples estats excitats de baixa energia, aquests fan que en absència de camp els processos de relaxació es produeixin ràpidament pel túnel quàntic de la magnetització i no es comporti com a molècula imant.

3.6. Bibliografia

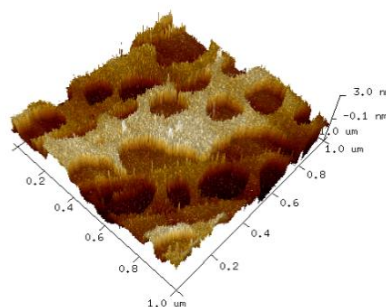
- (1) Yang, E. C.; Hendrickson, D. N.; Wernsdorfer, W.; Nakano, M.; Zakharov, L. N.; Sommer, R. D.; Rheingold, A. L.; Ledezma-Gairaud, M.; Christou, G. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 7382–7384.
- (2) Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Wiley: New York, 1988.
- (3) Cotton-Feytis, E. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1954**, *225*, 362–375.
- (4) Chandrasekhar, V.; Pandian, B. M.; Azhakar, R.; Vittal, J. J.; Clérac, R. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (13), 5140–5142.
- (5) Chandrasekhar, V.; Pandian, B. M.; Vittal, J. J.; Cle, R.; Paul, D. R.; Crpp, P.; Mate, E. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (3), 3110–3119.
- (6) Yamaguchi, T.; Costes, J.; Kishima, Y.; Kojima, M.; Sunatsuki, Y.; Brefuel, N.; Tuchagues, J.; Vendier, L.; Wersndorfer, W. *Inorg. Chem. (Washington, DC, United States)* **2010**, *49*, 9125–9135.
- (7) Zou, L.-F.; Zhao, L.; Guo, Y.-N.; Yu, G.-M.; Guo, Y.; Tang, J.; Li, Y.-H. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (30), 8659.
- (8) Langley, S. K.; Chilton, N. F.; Ungur, L.; Moubaraki, B.; Chibotaru, L. F.; Murray, K. S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11873–11881.
- (9) Mondal, K. C.; Sundt, A.; Lan, Y.; Kostakis, G. E.; Waldmann, O.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51* (1), 7550–7554.
- (10) Langley, S. K.; Chilton, N. F.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. **2013**.
- (11) Towatari, M.; Nishi, K.; Fujinami, T.; Matsumoto, N.; Sunatsuki, Y.; Kojima, M.; Mochida, N.; Ishida, T.; Re, N.; Mrozinski, J. *Inorg. Chem.* **2013**, *9* (6), 6160–6178.
- (12) Funes, A. V.; Carrella, L.; Rentschler, E.; Alborés, P. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (6), 2361–2364.
- (13) Sheikh, J. A.; Goswami, S.; Konar, S. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (39), 14577–14585.
- (14) Langley, S. K.; Ungur, L.; Chilton, N. F. **2014**, 1–31.
- (15) Dolai, M.; Ali, M.; Titiš, J.; Boca, R. *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 13242–13249.
- (16) Liu, J.; Wu, J.; Huang, G.; Chen, Y.; Jia, J. *Nat. Publ. Gr.* **2015**, No. November, 1–10.
- (17) Zou, H.; Sheng, L.; Liang, F.; Chen, Z.; Zhang, Y. *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 18544–18552.
- (18) Li, X.; Min, F.; Wang, C.; Lin, S.; Liu, Z.; Tang, J. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4337–4344.
- (19) Zhang, H.; Liu, R.; Zhang, J.; Li, Y.; Liu, W. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 8246–8252.
- (20) Goura, J.; Brambleby, J.; Topping, C. V.; Goddard, P. A.; Narayanan, R. S.; Bar, A. K.; Chandrasekhar, V. *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 9235–9249.

3. Compostos heterometàl·lics Co₄Ln i productes secundaris obtinguts per síntesi assistida per microones

- (21) Amjad, A.; Figuerola, A.; Caneschi, A.; Sorace, L. **2016**, 1–11.
- (22) Vignesh, K. R.; Langley, S. K.; Murray, K. S.; Rajaraman, G. **2017**.
- (23) Kou, H.; Cui, A.-L.; Liu, C.; Hu, K.-Q.; Liu, M.-J. *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 6544–6552.
- (24) Chorazy, S.; Ohkoshi, S.; Rams, M.; Wang, J.; Sieklucka, B. *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 13668–13672.
- (25) Funes, A. V.; Carrella, L.; Rechkemmer, Y.; Slageren, J. Van; Rentschler, E.; Alborés, P. *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 3400–3409.
- (26) Peng, Y.; Mereacre, V.; Anson, C. E.; Powell, A. K. **2017**, 5337–5343.
- (27) Li, J.; Wei, R.; Pu, T.; Cao, F.; Yang, L.; Han, Y.; Zhang, Y.; Zuo, J.; Song, Y. *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *4*, 114–122.
- (28) Shao, F.; Zhuang, J.; Chen, M.; Wang, N.; Shi, H.; Tong, J.; Luo, G.; Tao, J.; Zheng, L. **2018**, 16850–16854.
- (29) Petrosyants, S. P.; Ilyukhin, A. B.; Efimov, N. N.; Gavrikov, A. V.; Novotortsev, V. M. *Inorganica Chim. Acta* **2018**, *482*, 813–820.
- (30) Chen, S.; Mereacre, V.; Zhao, Z.; Zhang, W.; Zhang, M.; He, Z. *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 7456–7462.
- (31) Chorazy, S.; Zychowicz, M.; Ohkoshi, S.; Sieklucka, B. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 165–179.
- (32) Brown, I. D.; Wu, K. K. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1976**, *32* (7), 1957–1959.
- (33) Liu, W.; Thorp, H. H. **1993**, No. 8, 4102–4105.
- (34) Wood, R. M.; Palenik, G. J. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (16), 4149–4151.
- (35) Zhu, Y.; Luo, F.; Feng, X. F.; Liao, Z. W.; Song, Y. M.; Huang, H. X.; Tian, X. Z.; Sun, G. M.; Luo, M. B. *Aust. J. Chem.* **2013**, *66* (1), 75–83.
- (36) Chen, S.; Mereacre, V.; Zhao, Z.; Zhang, W.; He, Z. *New J. Chem.* **2018**, *42* (2), 1284–1289.
- (37) Novitchi, G.; Shova, S.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Train, C. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (23), 12122–12125.
- (38) S. Cole, K.; H. Cole, R. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341–351.
- (39) Isele, K.; Gigon, F.; Bernardinelli, G.; Williams, A. F.; Franz, P.; Decurtins, S. *Dalt. Trans.* **2007**, No. 3, 332–341.
- (40) Luis, F.; Gómez-Coca, S.; Alonso, P. J.; Urtizberea, A.; Ruiz, E.; Camón, A.; Cremades, E. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–9.

Bloc II Nanoestructuració

4. Deposició de molècules magnètiques en superfícies

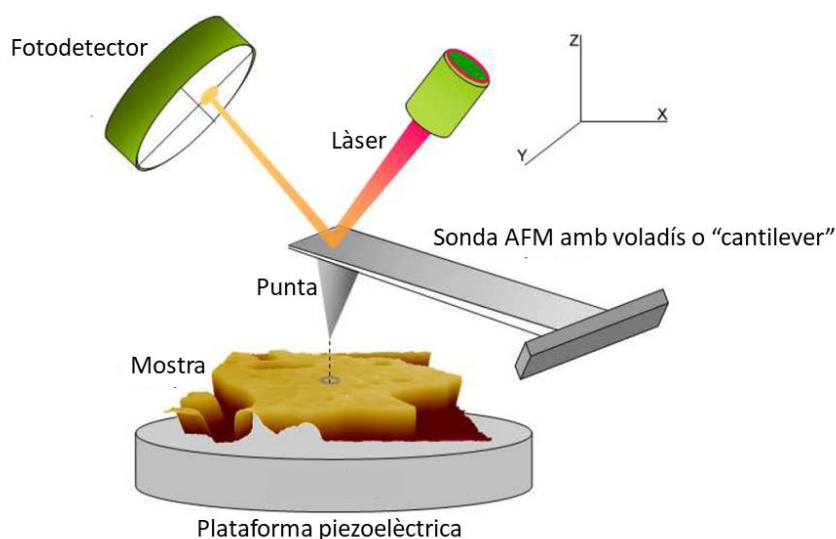


4.1. Introducció	167
4.2. Objectius	170
4.3. Materials i mètodes	171
4.4. Resultats i discussió	172
4.4.1. Nanoestructuració en HOPG	172
4.4.1.1. Compost 5 : Ni ₃ Tb	172
4.4.1.2. Compost 12 : Ni ₄ Tb	177
4.4.1.3. Compost 22 : Dy ₁₂	183
4.4.1.4. Compost 23 : SymL-Yb ₂	185
4.4.1.5. Compost 24 : Azo-Yb ₃	188
4.4.2. Nanoestructuració en substrats conductors	190
4.5. Conclusions	190
4.6. Bibliografia	191

4.1. Introducció

En aquest capítol s'estudia la deposició en superfícies, majoritàriament grafit pirolític altament orientat (HOPG), mitjançant microscòpia de forces atòmiques, de diferents compostos ja descrits anteriorment: **5**: Ni_3Tb i **12**: Ni_4Tb , i d'altres compostos sintetitzats prèviament al grup: **22**: $[\text{Dy}_{12}(\text{OH})_{16}(\text{tBuSALO})_4(\text{tBuSALOH})_9(\text{NO}_3)_2(\text{MeCN})_3(\text{H}_2\text{O})_7]\text{NO}_3$, **23**: $[\text{Yb}_2(\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]$ i **24**: $[\text{Yb}_3(\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)(\text{Er}(\text{NO}_3)_3)]$. També es comenten els resultats obtinguts utilitzant el substrat conductor Ta/Co (10nm) proporcionat pel Dr. Tyagi de la UDC de Washington.

La microscòpia de forces atòmiques (AFM de les sigles en anglès) és una tècnica de caracterització de superfícies a la nanoescala. És un avanç respecte a la microscòpia d'efecte túnel (STM de les sigles en anglès) ja que permet mesurar també mostres que no són conductores.¹ Mitjançant la microscòpia de forces atòmiques es poden obtenir imatges topogràfiques de resolució subnanomètrica i també es poden manipular materials nanomètrics ja que es pot controlar amb molta precisió la força vertical de la seva punta. A l'Esquema 4. 1 es mostren de manera simplificada les parts del microscopi. La punta, que té un radi molt petit, rastreja la superfície de manera que la sonda amb el voladís fa un moviment vertical que gràcies al làser arriba fins al fotodetector, mesurant així l'eix Z. La plataforma inferior no és fixa i permet mesurar en els eixos XY.²



Esquema 4. 1. Parts del microscopi de forces atòmiques.²

S'han utilitzat dos modes de mesura topogràfica: (a) "tapping" o contacte intermitent i (b) "Scan Assyst Peak Force".

- (a) Amb el contacte intermitent la sonda oscil·la en la seva freqüència de ressonància en l'eix Z mantenint una amplitud de vibració constant gràcies a una resposta electrònica. Permet obtenir imatges de bona qualitat i treballar sense danyar excessivament ni la punta ni la mostra.
- (b) L'Scan Assyst Peak Force fa indentacions molt petites (nanoindentacions), la sonda es va movent en l'eix Z amb una força controlada per tal de disminuir els danys a la mostra i no degradar la punta ni la pròpia sonda. És un control automàtic que facilita la mesura a usuaris no experts amb l'inconvenient que la resolució és menor que amb el contacte intermitent.

Les imatges que s'obtenen mitjançant AFM son en dos dimensions ja que s'escaneja la imatge en el pla xy i les alçades verticals que detecta el "cantilever" s'interpreten en funció de la tonalitat en la imatge, a la Figura 4. 1 s'ensenya una imatge del que s'obté en les mesures. A la part dreta es mostra una llegenda que indica la gradació de color en funció de l'alçada vertical, generalment com més clar és el color major alçada de mostra. Per tal de conèixer les alçades es fa un perfil que queda representat amb una línia i s'obté una gràfica com la que es mostra a la part superior dreta de la imatge, i a partir d'aquesta s'obtenen les alçades de la taula.

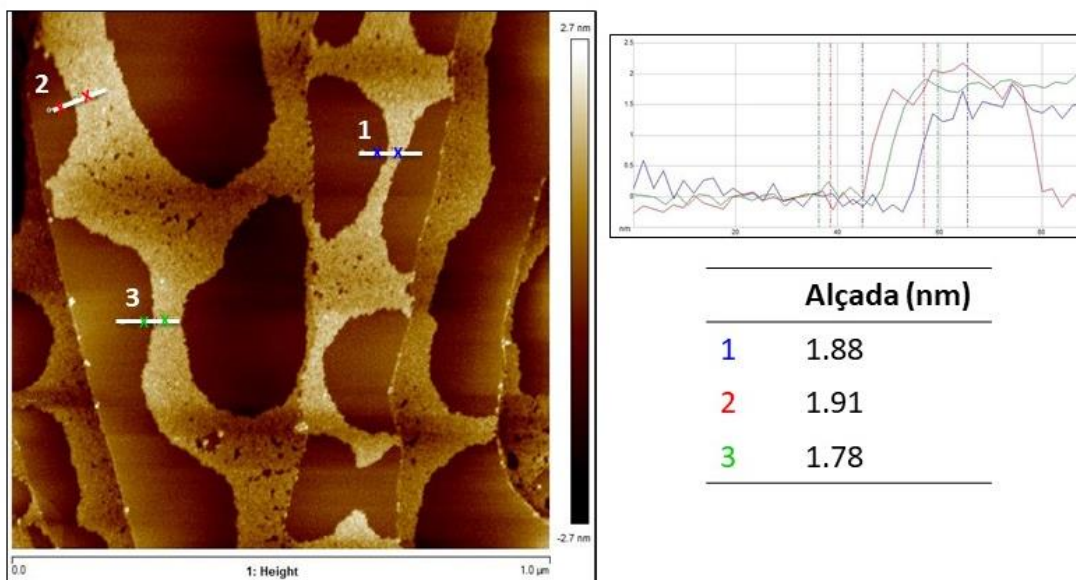


Figura 4. 1. Exemple dels resultats que s'obtenen de les mesures AFM. La imatge amb els perfils d'alçades marcats amb línies, la gràfica amb el perfil i la taula amb les alçades corresponents.

4. Deposició de molècules magnètiques en superfícies

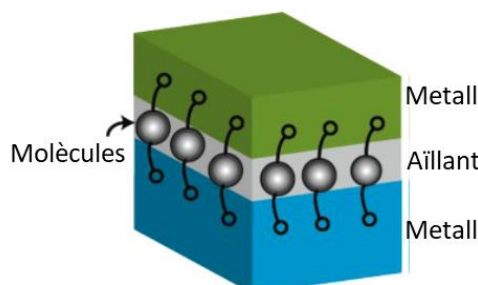
En els casos en que es fa “tapping” es pot fer una imatge en 3D combinant dos canals, en la que també es mostra la llegenda de color per interpretar l'alçada. Amb les alçades obtingudes es pot deduir si la molècula s'ha dipositat a la superfície i si ho ha fet en una monocapa o no.

La deposició de molècules en substrats per adsorció pot ser mitjançant quimisorció o altrament dit enllaç químic i per fisorció.^{3,4} La quimisorció es dona quan hi ha enllaç químic entre la molècula i el substrat, com podria ser un enllaç Au-S. En canvi la fisorció es dona per forces intermoleculars o forces de van der Waals (VDW) com serien les interaccions aromàtiques per apilament $\pi-\pi$ o les interaccions dèbils $\text{CH}\cdots\text{HC}$.^{6,7}

La nanoestructuració en HOPG proporciona una superfície atòmicament plana ja que té una direcció de trencament preferent i és fàcilment exfoliable.⁸ Ha estat estudiada prèviament al grup, en un article del 2013 es reporta la deposició d'un compost dinuclear de cobalt (II) amb lligands fluorescents,⁹ on es diposita una solució $1\cdot 10^{-6}$ M mitjançant “spin coating”, les imatges i la mesura del perfil d'alçades indiquen la presència d'una monocapa de compost.

Els substrats d'or també són bons candidats per dipositar-hi molècules, sobretot aquelles amb àtoms de sofre, ja que l'enllaç Au-S és molt favorable. Al 2009 es va reportar la deposició d'un compost de nucli magnètic Fe_4 amb lligands funcionalitzats amb sofre en una superfície de Au(111).¹⁰ A part d'estudiar la topografia de la capa també s'observa com el complex manté les propietats de molècula imant després de la seva nanoestructuració, que és un dels objectius més buscats dins del camp del magnetisme per a futures aplicacions.¹¹

Una de les possibles aplicacions són els dispositius d'espíntrònica molecular que permeten el transport d'espín i de càrrega a través de molècules. El model esquemàtic d'aquests dispositius es mostra a l'Esquema 4. 2, per tal de dissenyar-los s'utilitzen substrats conductors i per tant cal conèixer la interacció de les molècules amb aquest tipus de superfícies metàl·liques.¹²



Esquema 4. 2. Model d'un dispositiu d'espíntrònica.

Pel disseny d'aquests dispositius també s'utilitza el grafé^{13,14} o els nanotubs¹⁵ de carboni, donada la seva hibridació sp^2 tenen propietats de conductivitat úniques que no son iguals en totes les direccions de l'espai.

4.2. Objectius

Els objectius que es proposen per aquest capítol son:

- Nanoestructuració dels compostos de coordinació obtinguts per conèixer la interacció d'aquests amb HOPG.
- Estudi de les possibles interaccions de VDW dels tert-butils del lligand tBuSALOH amb la superfície de grafít i de les interaccions $\pi-\pi$ amb els compostos que tenen lligands amb anells aromàtics.

4.3. Materials i mètodes

Substrats: HOPG, grafit pirolític altament orientat. Ta/Co (10nm): superfície conductora de cobalt de 10 nm sobre un substrat de tàntal, ferromagnètica i amb anisotropia uniaxial.

Preparació del substrat: el substrat de HOPG s'ha d'exfoliar abans de la deposició de mostra mitjançant un celo procurant que quedi uniforme. Al substrat conductor Ta/Co (10 nm) se li van fer diferents tractaments per tal d'obtenir una superfície atòmicament definida: (a) rentar amb acetona/etanol 10 minuts i 10 minuts sonicant. (b) Submergir 15 minuts en acetona. (c) Submergir durant 10 segons en àcid nítric diluït.

Modes de mesura de la microscòpia de forces atòmiques (AFM): totes les mesures s'han realitzat amb el mode de mesura Scan Assyst Peak Force (SAPF) excepte en dos casos de la nanoestructuració de **12**: Ni₄Tb en els quals s'ha utilitzat tapping.

Preparació de les dissolucions: les dissolucions s'han preparat sonicant la mostra en vials de 40 ml en la concentració i dissolvent desitjat que s'especifica en cada cas.

Mètodes de nanoestructuració:

- "Spin coating": es diposita una gota de la dissolució sobre el substrat que està girant a les revolucions per minut desitjades i durant el temps que s'ha determinat.
- "Dip Coating": es deixa el substrat dins de la dissolució de compost procurant que aquest estigui amb una inclinació de 45° respecte la horitzontal i es treu molt lentament.

4.4. Resultats i discussió

4.4.1. Nanoestructuració en HOPG

El substrat de grafit pot presentar diferents interaccions amb les molècules dipositades depenent dels lligands que tinguin aquestes. Els compostos **5**: Ni₃tBu, **12**: Ni₄Tb i **22**: Dy₁₂ tenen el lligand tBuSALOH amb nombrosos tert-butils exposats que poden formar interaccions de VDW amb la superfície. En canvi els complexos **23**: Yb₂ i **24**: Yb₃ tenen bases de Schiff amb anells aromàtics que s'espera que s'uneixin amb el substrat de grafit per interaccions π—π.

4.4.1.1. Compost 5: Ni₃tBu

La deposició en HOPG del compost **5**: Ni₃tBu s'ha realitzat a dues concentracions de mostra utilitzant acetona com a dissolvent i dos mètodes de deposició. S'utilitza l'acetona perquè el compost és soluble i perquè s'ha vist que no deixa matèria orgànica en el substrat. A la Taula 4.1 es recullen les diferents condicions de nanoestructuració (CN) dutes a terme.

Taula 4. 1. Condicions de la nanoestructuració de **5**: Ni₃tBu en HOPG.

	Concentració	Mètode de deposició
CN1	6·10 ⁻⁵ M	"Spin coating"
CN2	5·10 ⁻⁶ M	"Spin coating"
CN3	4·10 ⁻⁵ M	"Dip coating"
CN4	5·10 ⁻⁶ M	"Dip coating"

El compost **5**: Ni₃tBu ja va ser descrit al Capítol 1, a la Figura 4. 2 es mostra l'estructura del complex en "spacefilling" per entendre millor com aquest es pot dipositar a la superfície plana del grafit.

4. Deposició de molècules magnètiques en superfícies

Les mesures aproximades de la molècula, tal i com es mostra a la Figura 4. 2, són de ≈ 1.8 nm d'alçada i ≈ 1 nm i ≈ 1.1 nm d'amplada.

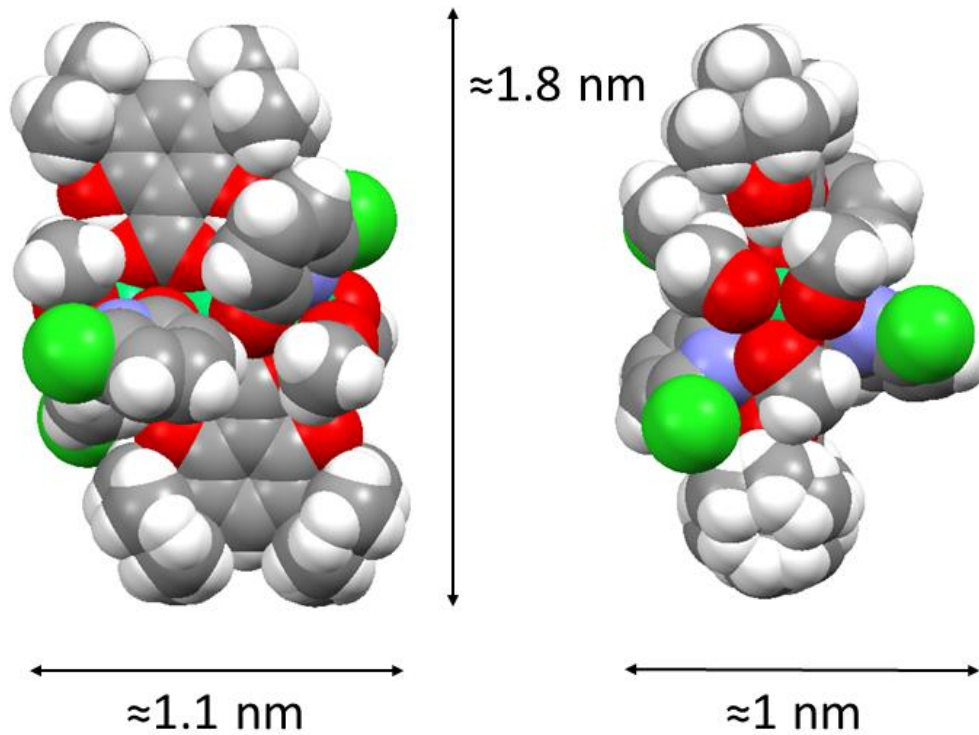


Figura 4. 2. Estructura del compost **5**: Ni_3tBu en “spacefilling” amb les mesures corresponents dels costats. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en lila, els clors en verd clar i els níquels en verd.

La nanoestructuració duta a terme amb les condicions CN1: “spin coating” i concentració més elevada, va donar les imatges que es mostren a continuació. A la Figura 4. 3 es mostra una imatge general d'1 μm , i una imatge 3D on la major part de la superfície es veu de color marró clar i per tant està recoberta per molècules del compost.

4. Deposició de molècules magnètiques en superfícies

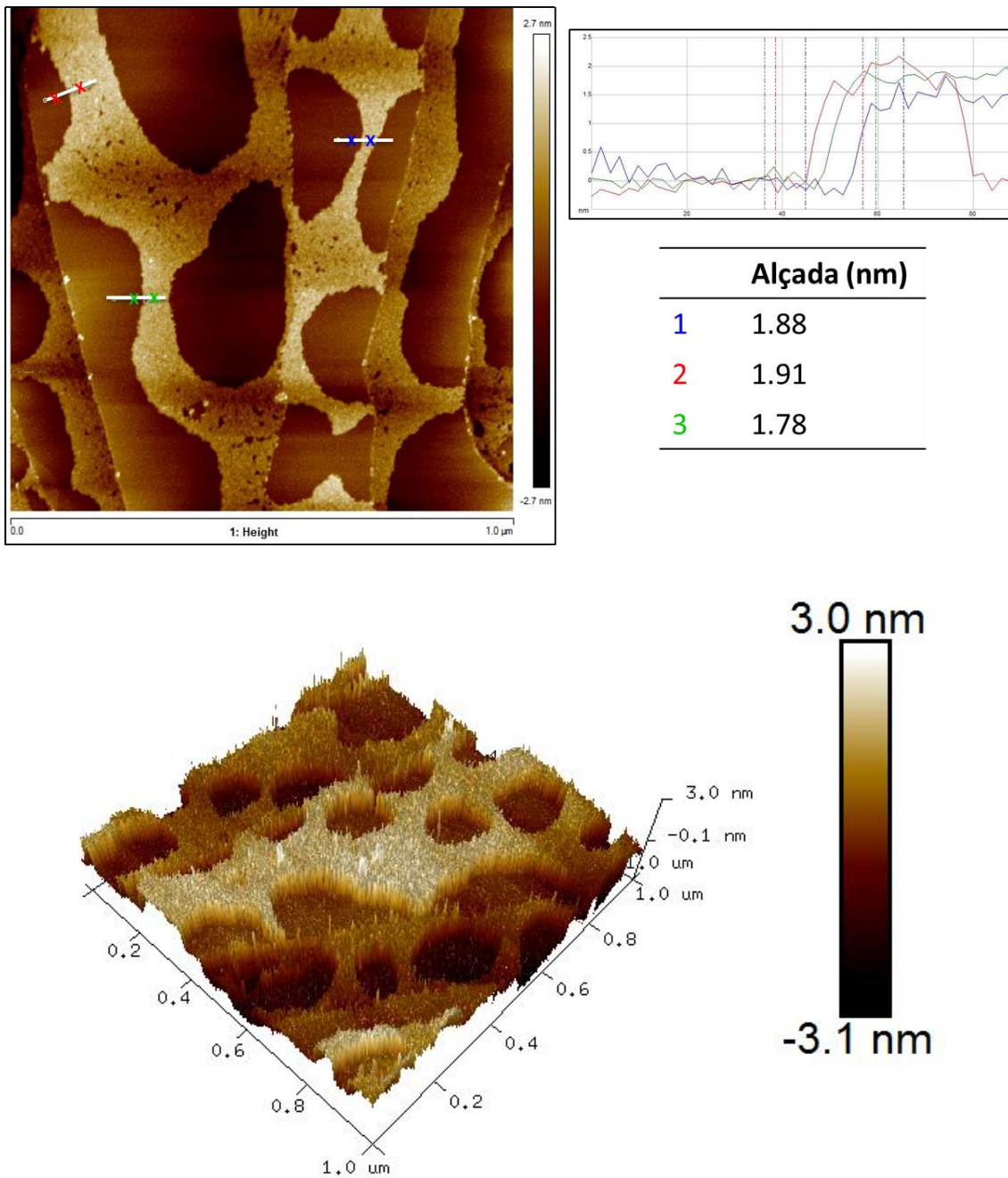


Figura 4. 3. Imatge d'AFM d'1 μm de 5: Ni_3tBu obtinguda amb les condicions CN1, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes. A la part inferior es mostra la imatge en 3D amb l'escala de color de l'alçada corresponent.

4. Deposició de molècules magnètiques en superfícies

A la Figura 4. 4 i la Figura 4. 5 es mostren zones ampliades amb el perfil d'alçades que corresponen a les de la molècula unida al grafit mitjançant els tert-butils del lligand tBuSALOH.

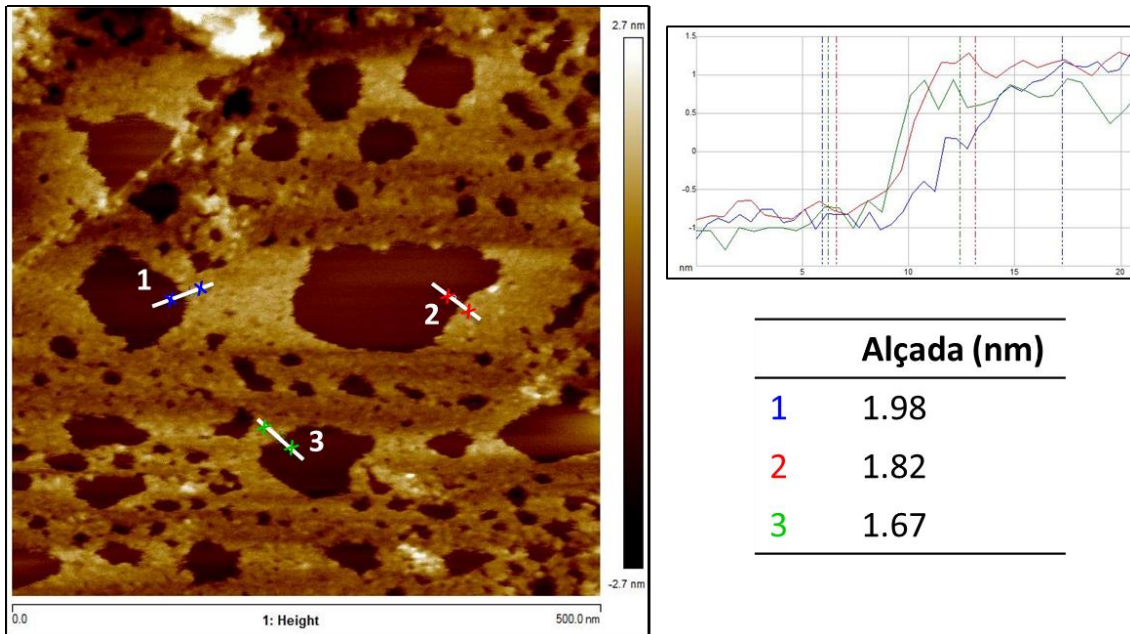


Figura 4. 4. Imatge d'AFM de 500 nm de Ni_3tBu obtinguda amb les condicions CN1, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

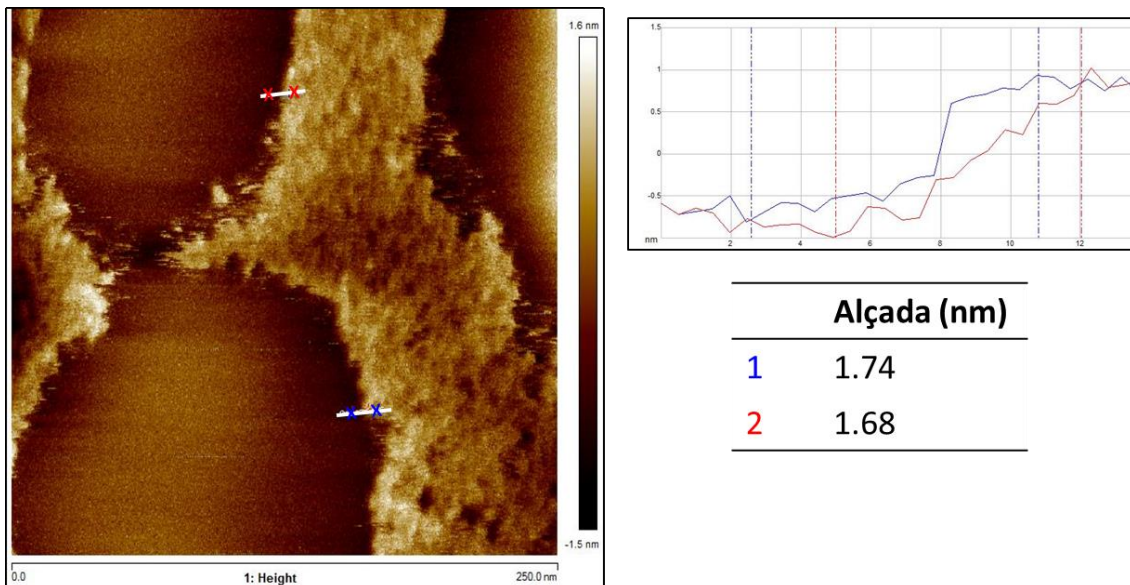


Figura 4. 5. Imatge d'AFM de 250 nm de Ni_3tBu obtinguda amb les condicions CN1, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

4. Deposició de molècules magnètiques en superfícies

A la Figura 4. 5 es pot diferenciar de manera molt clara la zona marró i llisa que correspon al grafit i la zona més clara amb relleu que és la que està recoberta pel complex. En tots els casos s'observen alçades d'entre 1.7 i 2 nm, corresponents a l'alçada del compost, tal i com es mostrava a la Figura 4. 2.

Amb les condicions CN2: "spin coating" i la mostra més diluïda, es van obtenir resultats diferents amb menys part del grafit recoberta per molècules. Tal com es mostra a la Figura 4. 6 és més difícil trobar les molècules, tot i així les zones recobertes tenen l'alçada que correspon al compost.

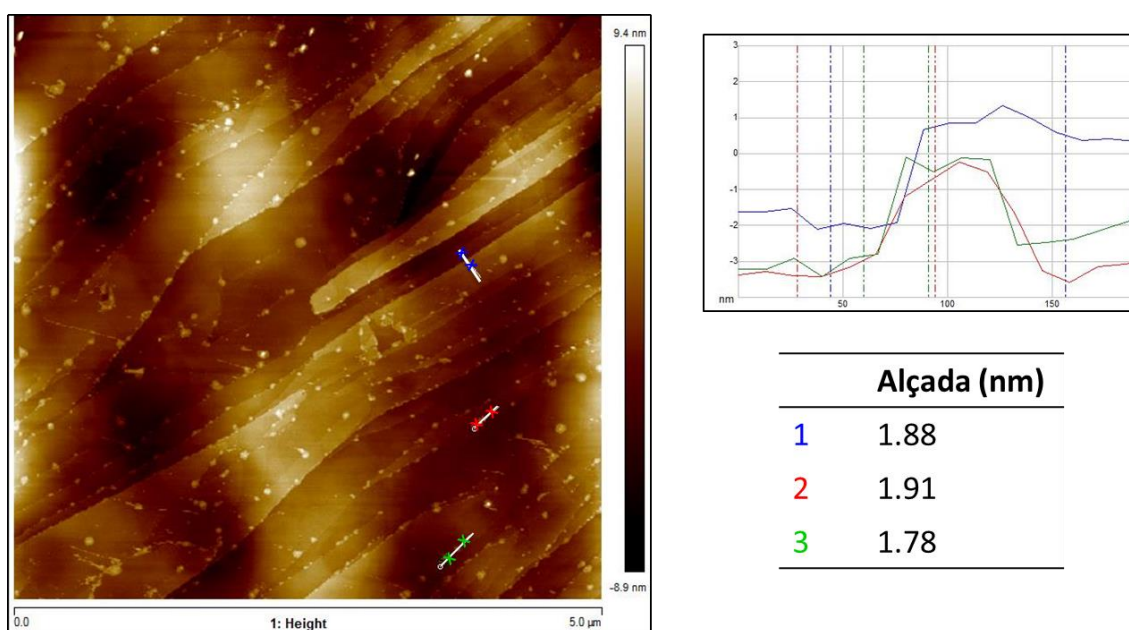


Figura 4. 6. Imatge d'AFM de 5 μm de **5:** Ni_3tBu obtinguda amb les condicions CN2, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

Amb les condicions CN3 i CN4 utilitzant "dip coating" a diferents concentracions els resultats obtinguts també són diferents als anteriors. A la Figura 4. 7 es mostren les imatges d'AFM de les dues, sent la de la dreta la més diluïda (CN4). En tots dos casos les alçades trobades són majoritàriament més grans que la corresponent a una molècula, el més probable és que s'hagin dipositat a la superfície en agregats de molècules. A més, mitjançant la tècnica de "dip coating" es pot veure que el recobriment és menys homogeni i parcial comparat amb els resultats obtinguts en les condicions CN1 i CN2.

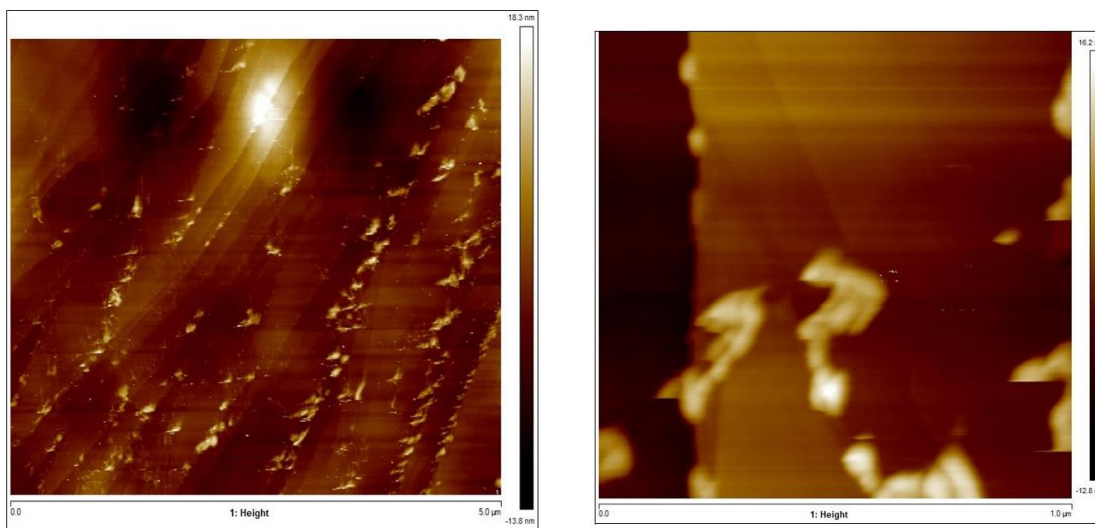


Figura 4. 7. Imatges d'AFM de **5:** Ni₃Tb obtingudes amb les condicions N3 i N4 respectivament.

4.4.1.2. Compost **12:** Ni₄Tb

El compost **12:** Ni₄Tb s'ha depositat també en HOPG a diferents condicions, aquestes es resumeixen a la Taula 4. 2. S'ha fet la nanoestructuració a diferents concentracions, mètodes de deposició i modes de mesura de l'instrument, utilitzant sempre acetona com a dissolvent.

Taula 4. 2. Condicions de la nanoestructuració de **12:** Ni₄Tb en HOPG.

	Concentració	Mètode de deposició	Mode de mesura
CN5	5·10 ⁻⁵ M	"Spin coating"	SAPF
CN6	5·10 ⁻⁵ M	"Spin coating"	"Tapping"
CN7	1·10 ⁻⁶ M	"Dip coating"	"Tapping"
CN8	1·10 ⁻⁶ M	Mostra líquida	SAPF

El compost **12:** Ni₄Tb ja va ser descrit al Capítol 2, a la Figura 4. 8 es mostra l'estructura del compost en "spacefilling" per entendre millor l'espai que ocupen els àtoms i veure com la molècula es pot depositar a la superfície. Les mesures aproximades de les alçades són de 1.8 nm i 2 nm, depenent de com el compost es dipositi en el grafit.

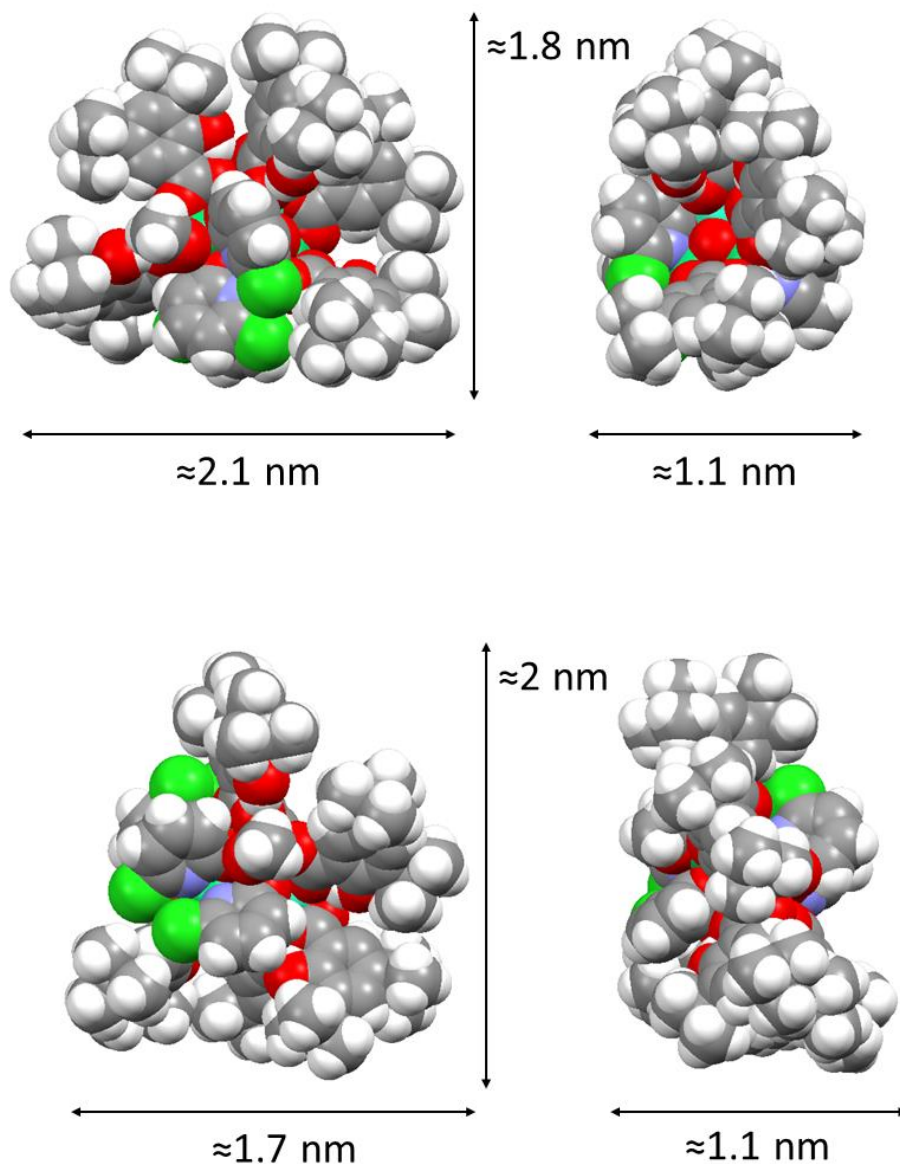


Figura 4. 8. Estructura del compost **12**: Ni_4Tb en “spacefilling” en dues posicions possibles de la molècula amb les mesures corresponents dels costats. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els clors en verd clar, els níquels en verd i el terbi en rosa.

No es pot saber del cert de quina manera es posarà la molècula a la superfície però si que es pot intuir a partir de la seva alçada. El més probable és que la unió amb la superfície de grafit sigui mitjançant els tert-butils, cal recordar que aquesta molècula té cinc lligands tBuSALOH i cada un d’ells té dos tert-butils, per tant hi ha més d’una possibilitat d’adsorció amb la superfície.

4. Deposició de molècules magnètiques en superfícies

Amb les condicions CN5: “spin coating”, concentració de $5 \cdot 10^{-5}$ M i el mode de mesura estàndard (sense contacte) es van obtenir les imatges que es mostren a continuació. A la Figura 4. 9 es mostra una imatge de 5 micròmetres, amb bona part de la superfície recoberta pel compost i alçades corresponents a les d’una molècula.

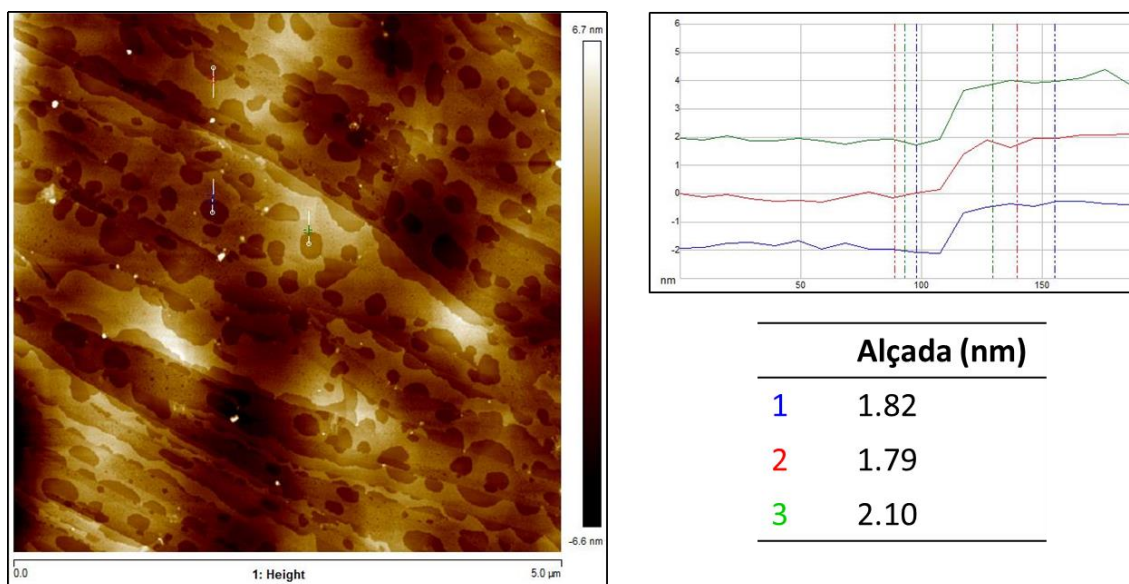


Figura 4. 9. Imatge d’AFM de 5 μm de **12**: Ni₄Tb obtinguda amb les condicions CN5, els perfils d’alçades i el valor numèric d’aquestes.

A la Figura 4. 10 es mostra una zona ampliada d’un micròmetre. Els perfils d’alçades corresponen també a la de la molècula, el perfil blau i el verd mostren l’alçada des de una zona de grafit a la zona recoberta per molècules. El perfil vermell té forma de “U” perquè passa per petits forats que hi ha a la zona recoberta de compost, indicant també l’alçada correcta.

Les condicions CN6 canvien el mode de mesura respecte les anteriors, ara s’utilitza el “tapping”. L’objectiu amb el canvi de mode era fer un “forat” a la mostra per poder mesurar l’alçada real i saber si hi havia una sola capa de molècules recobrint el grafit. El problema és que després de fer el forat cal canviar la punta utilitzada ja que aquesta s’ha danyat i és molt difícil tornar a trobar la mateixa zona per poder fer la mesura desitjada. Tot i així es van obtenir imatges sense “forat” mitjançant el mode de mesura “tapping”, aquestes tornen a mostrar perfils d’alçades corresponents al compost. A la Figura 4. 11 es mostra la imatge de 2.4 micròmetres.

4. Deposició de molècules magnètiques en superfícies

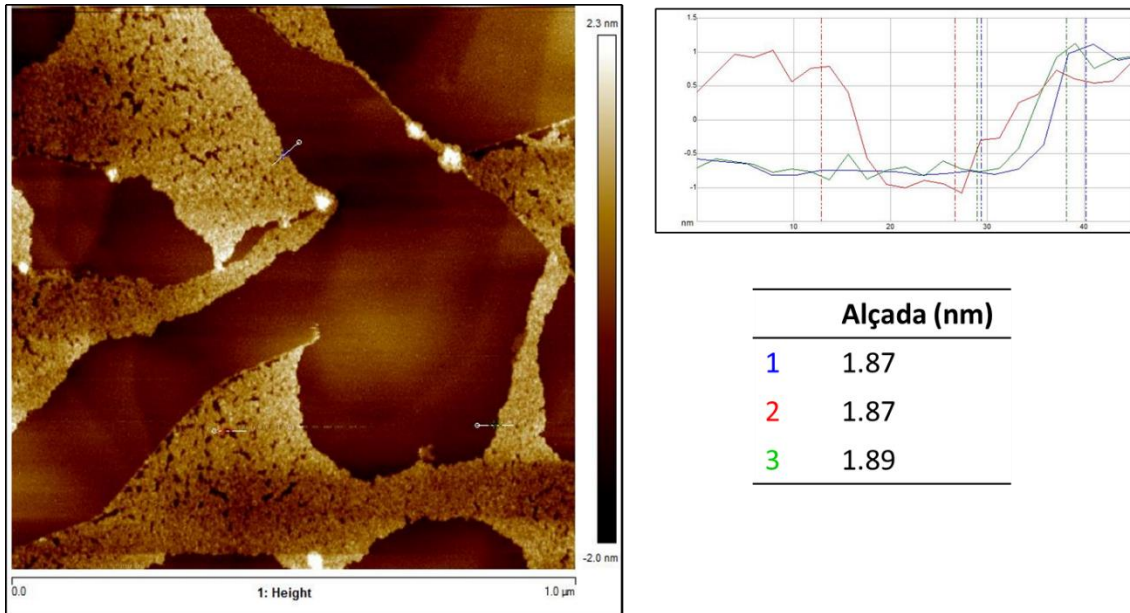


Figura 4. 10. Imatge d'AFM d'1 μm de **12:** Ni_4Tb obtinguda amb les condicions CN5, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

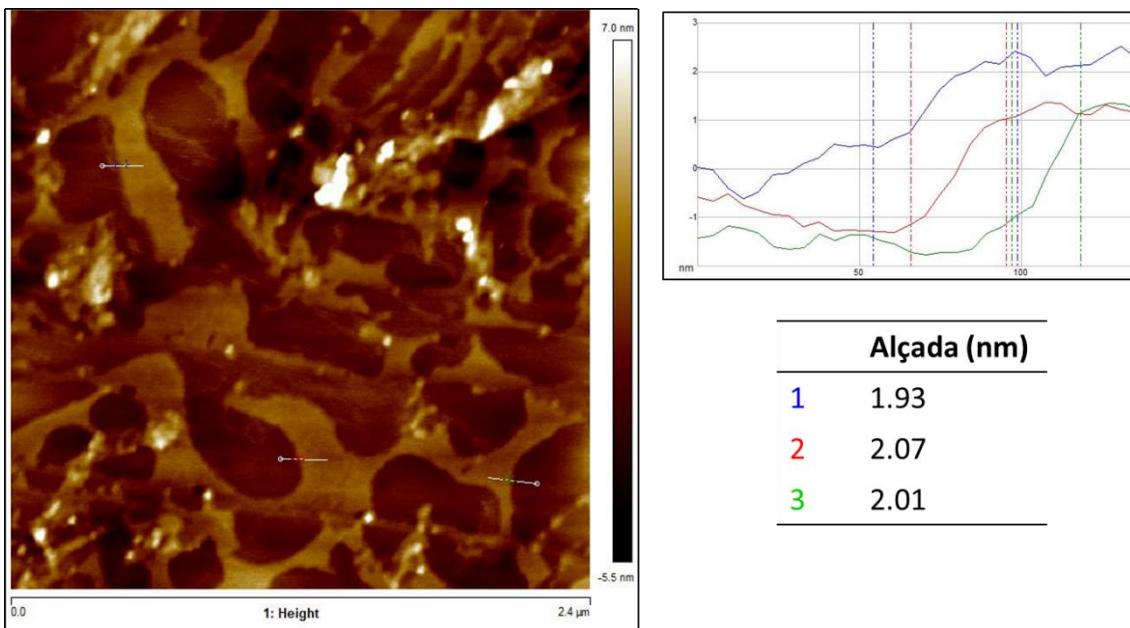


Figura 4. 11. Imatge d'AFM de 2.4 μm de **12:** Ni_4Tb obtinguda amb les condicions CN6, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

4. Deposició de molècules magnètiques en superfícies

A la Figura 4. 12 es mostra una zona ampliada a 500 nm on s'observa bona part de color més clar indicant la part recoberta de compost, a més l'alçada d'aquesta zona correspon a l'alçada de la molècula.

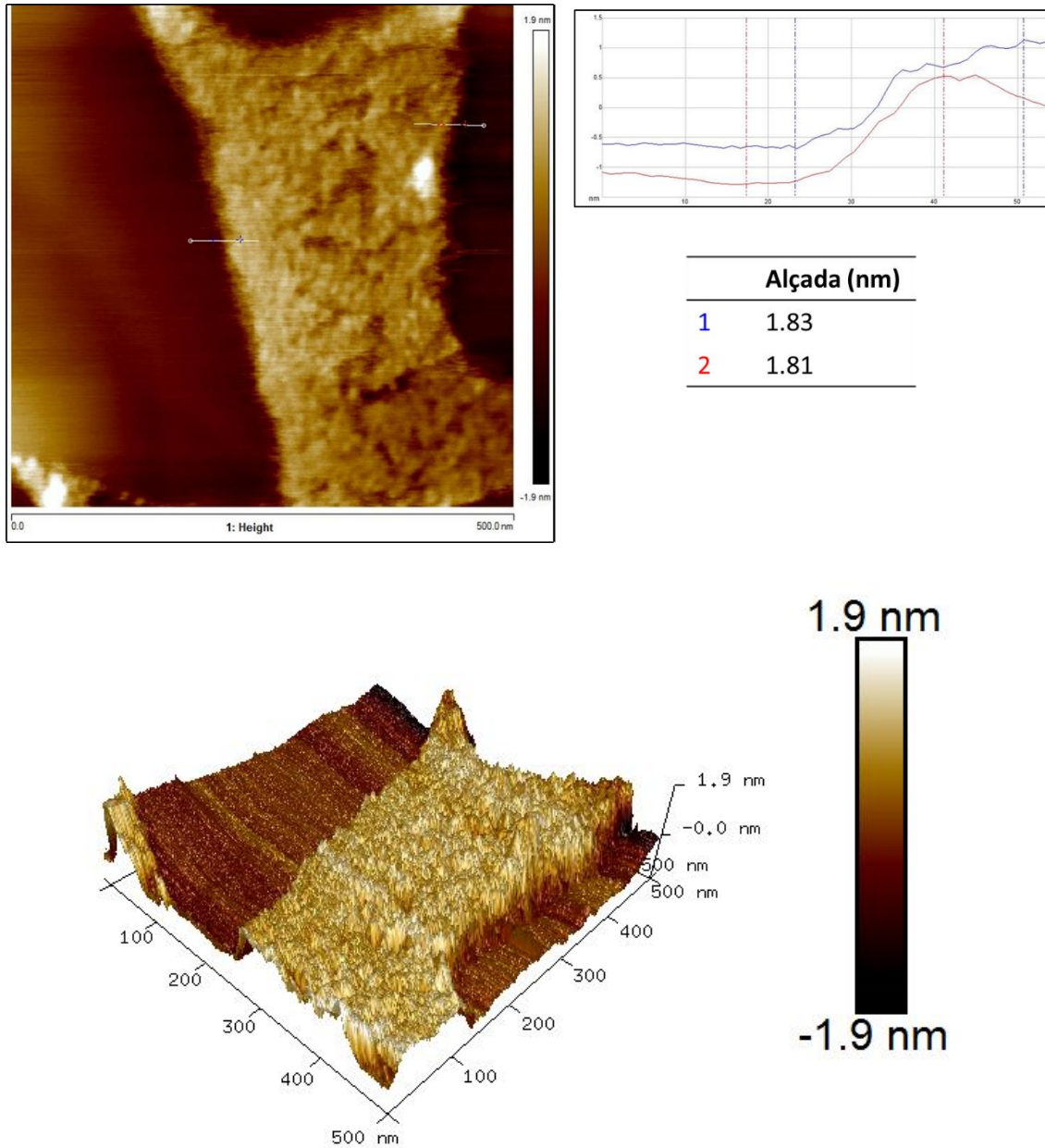


Figura 4. 12. Imatge d'AFM de 500 nm de Ni_4Tb obtinguda amb les condicions CN6, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes. A la part inferior es mostra la imatge en 3D amb l'escala de color de l'alçada corresponent.

4. Deposició de molècules magnètiques en superfícies

Amb les condicions CN7 s'ha tornat a utilitzar "tapping" i s'ha dipositat la molècula per "dip coating". Tal i com s'observa a la Figura 4. 13 el recobriment és uniforme però l'alçada és major de l'esperada indicant possibles agregats de molècules.

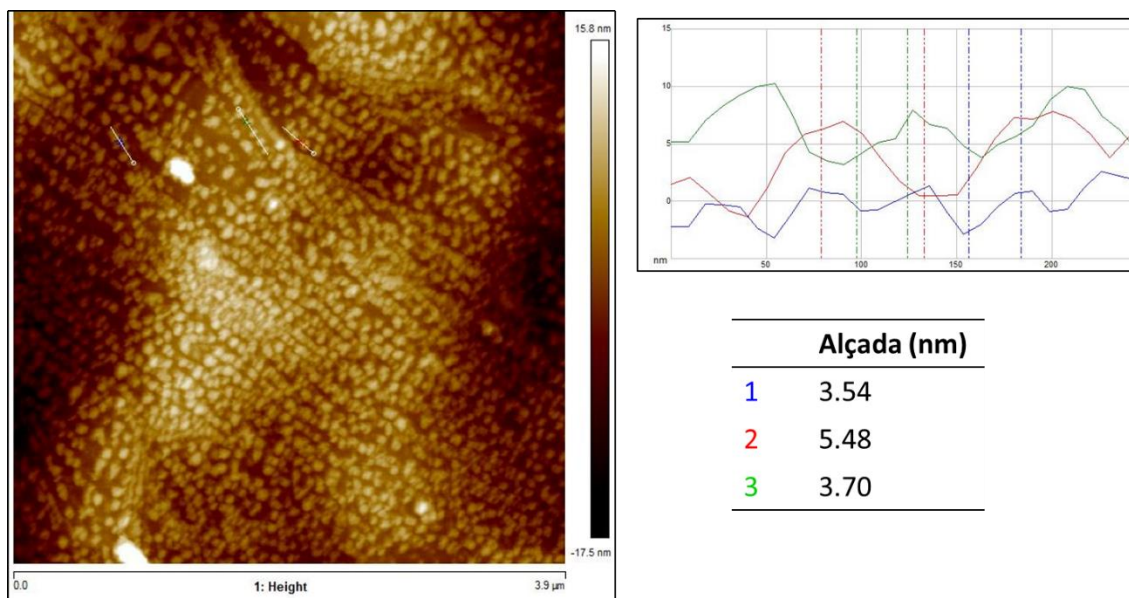


Figura 4. 13. Imatge d'AFM de 3.9 μm de **12**: Ni_4Tb obtinguda amb les condicions N7, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

En l'últim intent amb les condicions CN8 es va dipositar una gota de la dissolució sobre el substrat però tal i com es veu a la Figura 4. 14 els resultats no son prometedors. En un 1 μm de substrat aquest gairebé no està recobert de mostra i la poca que hi ha està dipositada de manera no uniforme.

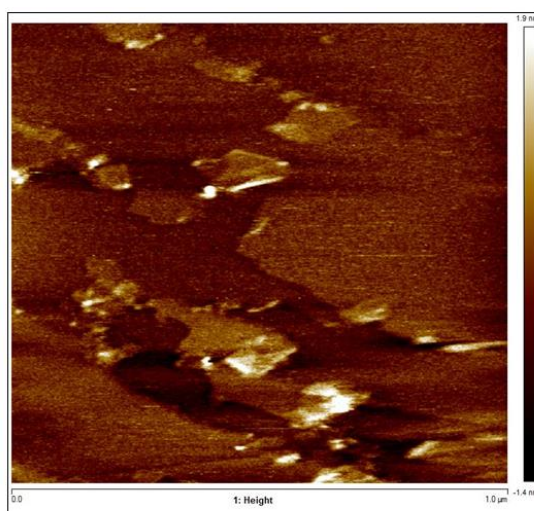


Figura 4. 14. Imatge d'AFM d'1 μm de **12**: Ni_4Tb obtinguda amb les condicions CN8.

4.4.1.3. Compost 22: Dy₁₂

El complex **22**: Dy₁₂ va ser sintetitzat abans al grup en una estada de Tesi Doctoral¹⁶ i en un Treball Final de Màster.¹⁷ Aquest presenta la fórmula general: [Dy₁₂(OH)₁₆(tBuSALO)₄(tBuSALOH)₉(NO₃)₂(MeCN)₃(H₂O)₇]NO₃. El nucli es pot descriure com quatre cubans de [Dy₄(μ₃-OH)₄]⁸⁺ que comparteixen vèrtex. Al voltant del nucli hi ha nou lligands tBuSALOH, dos nitrats, tres acetonitrils i set aigües. S'espera que els tert-butils del lligand tBuSALOH s'enllacin per forces de VDW amb la superfície de HOPG.

A la Figura 4. 15 es mostra l'estructura del complex **22**: Dy₁₂ amb "spacefilling" i les mesures d'alçada corresponents.

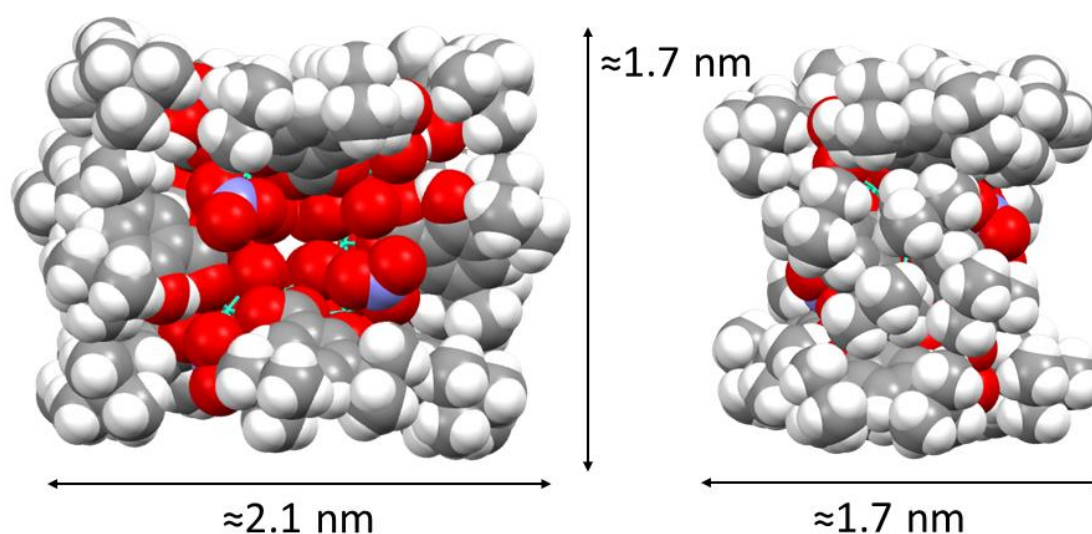


Figura 4. 15. Estructura del compost **12**: Ni₄Tb en spacefilling en dues posicions possibles de la molècula amb les mesures corresponents dels costats. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en blau, els clors en verd clar, els níquels en verd clar i el disprosi en blau cel.

4. Deposició de molècules magnètiques en superfícies

Donat que el nucli està rodejat per nou lligands tBuSALOH i per tant el doble de tert-butils, és difícil saber exactament en quina posició es deposita la molècula a la superfície. Per aquest motiu i també per saber si el compost té afinitat pel grafit, es prepara una dissolució 10^{-5} M en acetona i es diposita una gota per “spin coating” a 500 rpm durant 1 minut.

A la Figura 4. 16 es mostren els resultats obtinguts amb una escala d'un micròmetre, es pot observar que les alçades són d'1.7 nm i que corresponen a les de la molècula. Com en els casos anteriors la major part del grafit està recobert pel compost i queden algunes parts gairebé esfèriques sense recobrir.

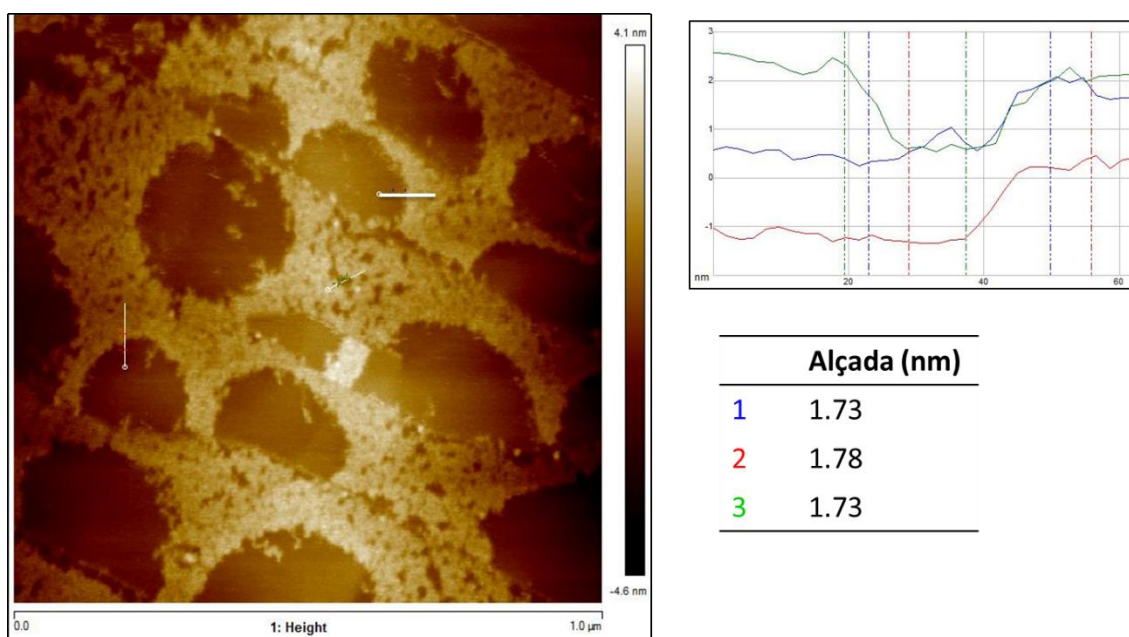


Figura 4. 16. Imatge d'AFM d'1 μm de **22**: Dy₁₂, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

A la Figura 4. 17 es mostra una imatge ampliada a 500 nanòmetres. Les alçades també corresponen a les del complex. Les línies fines que s'observen a la part més fosca són degudes a soroll de l'aparell.

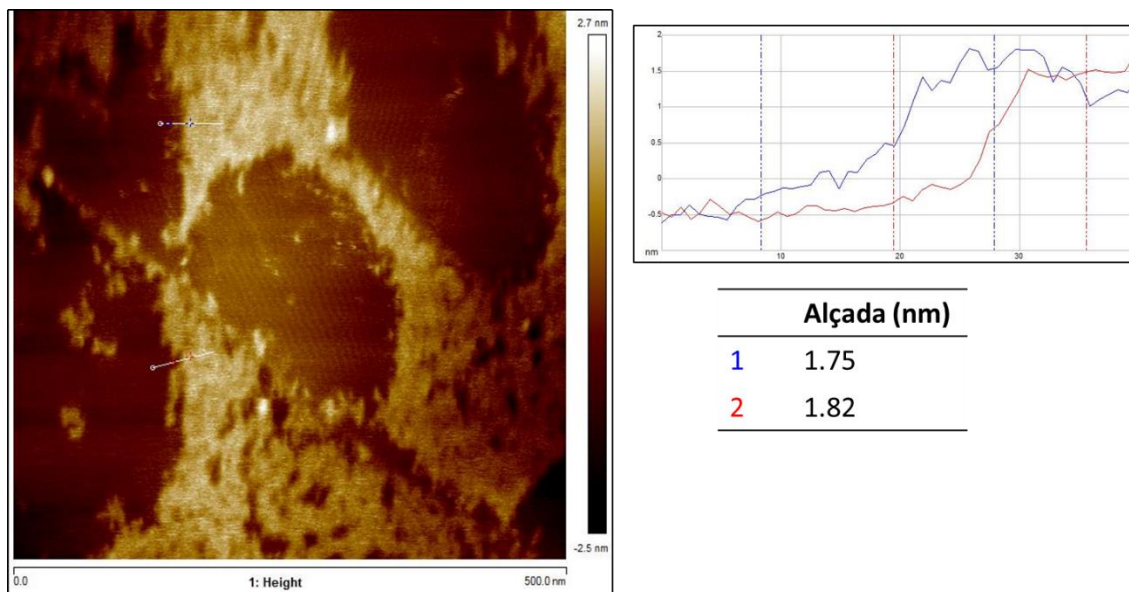


Figura 4. 17. Imatge d'AFM de 500 nm de **22**: Dy₁₂, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

4.4.1.4. Compost **23**: SymL-Yb₂

El complex **23**: SymL-Yb₂ presenta la fórmula [Yb₂(C₂₈H₁₈N₂O₂)₃(H₂O)]. Va ser sintetitzat al grup durant una estada de Tesi Doctoral i posteriorment va ser reportat a la bibliografia.¹⁸ Té una estructura formada per un doble sandvitx d'iterbi amb el lligand SymL, que és una base de Schiff formada per anells aromàtics, amb un forat central amb dos oxígens donadors i dos nitrògens donadors que s'enllacen amb el metall.

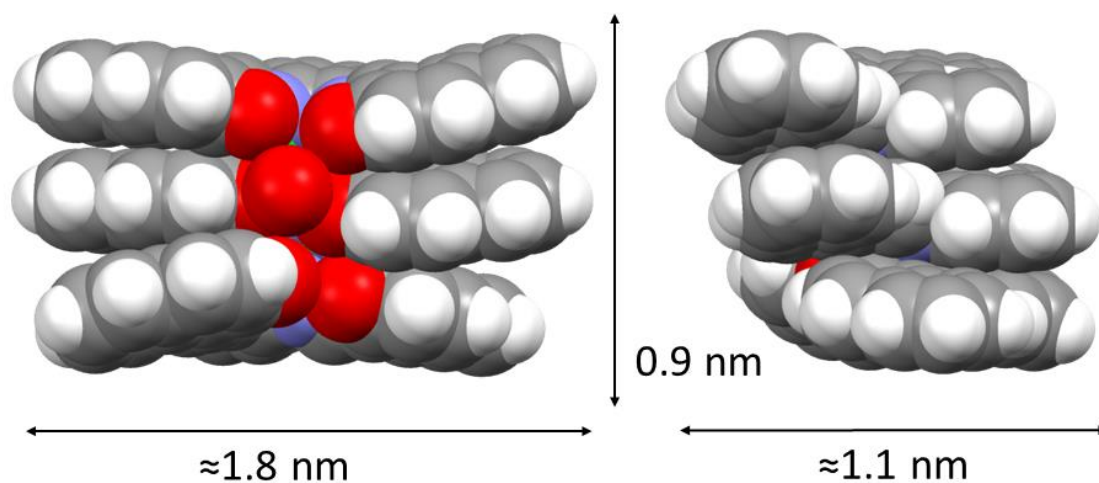


Figura 4. 18. Estructura del compost **23**: SymL-Yb₂ en "spacefilling" amb les mesures corresponents dels costats. Els oxígens es mostren en vermell, els carbonis en gris, els hidrògens en blanc, els nitrògens en lila i els iterbis en blau cel.

4. Deposició de molècules magnètiques en superfícies

A la Figura 4. 18 es mostra l'estructura del complex amb "spacefill" i l'alçada del compost, considerant que aquest s'enllaçarà a la superfície de grafit mitjançant apilament π - π amb els anell aromàtics.

La nanoestructuració d'aquest compost es va dur a terme amb "dip coating" en una solució de $1 \cdot 10^{-5}$ M en acetonitril ja que té poca solubilitat en acetona, submergint el substrat de grafit aproximadament durant 5 minuts. A la Figura 4. 19 es mostren els resultats de la deposició amb una escala de 2 micròmetres, bona part de la superfície de grafit està recoberta per molècules ja que l'alçada correspon a 1 nm aproximadament, indicant així la interacció π - π del substrat amb els anells aromàtics.

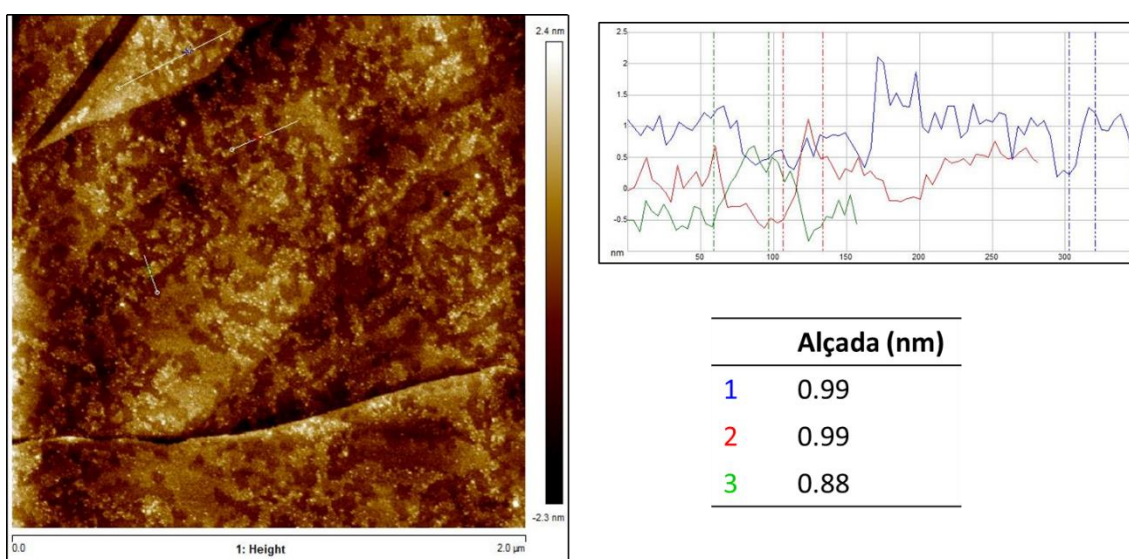


Figura 4. 19. Imatge d'AFM de 2 μ m de **23**: SymL-Yb₂, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

A la Figura 4. 20 es mostra una zona de la imatge ampliada, corroborant el que s'ha dit anteriorment.

4. Deposició de molècules magnètiques en superfícies

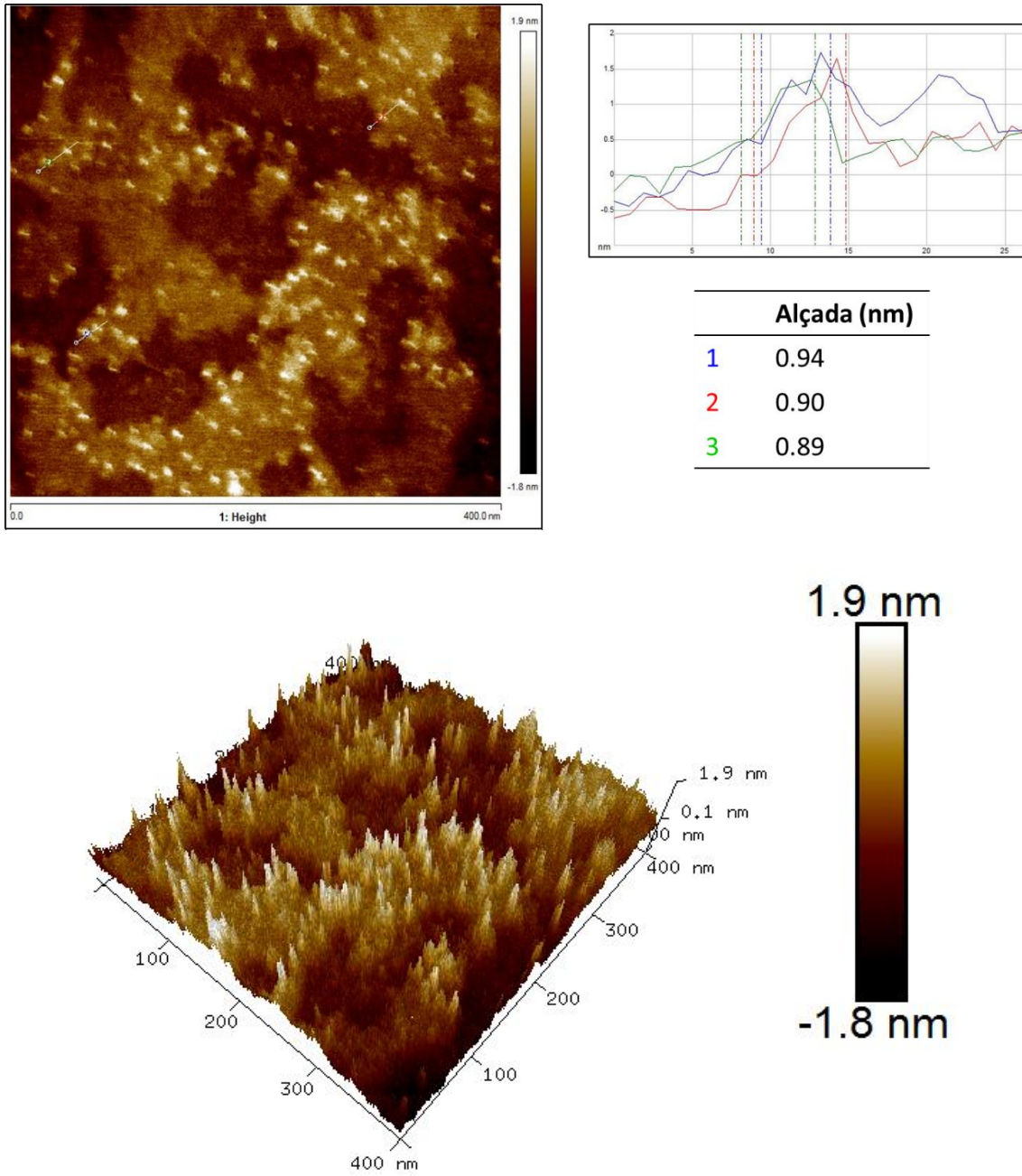
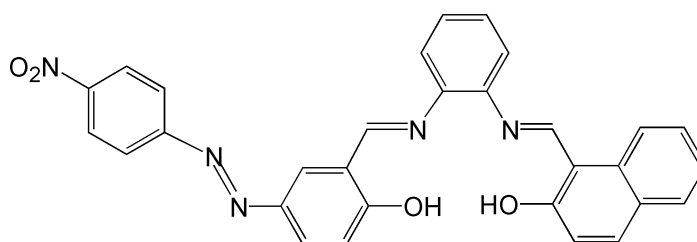


Figura 4. 20. Imatge d'AFM de 400 nm de **23**: SymL-Yb₂, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes. A la part inferior es mostra la imatge en 3D amb l'escala de color de l'alçada corresponent.

4.4.1.5. Compost 24: Azo-Yb₃

El compost **24**: Azo-Yb₃ presenta la fórmula [Yb₃(C₃₀H₂₁N₅O₄)₄(H₂O)₂(NO₃)(Er(NO₃)₃)]. Té una estructura similar a la de **23**: SymL-Yb₂, és un triple sandvitx d'iterbi amb el lligand AZO que també és una base de Schiff i el nitrat d'erbi està enllaçat a un dels Azo dels extrems. Es va sintetitzar en una estada al grup, de la mateixa manera que el compost **23**: SymL-Yb₂ i està reportat a la bibliografia.¹⁸ Mitjançant difracció de Raig X de monocristall només s'ha obtingut la cel·la unitat, però el compost ha estat caracteritzat amb altres tècniques com l'espectrometria de masses, a la literatura es reporta de manera esquemàtica la possible estructura del complex.¹⁸ A l'Esquema 4. 3 es mostra el lligand Azo que seria pla i l'erbi s'enllaçaria als N₂O₂ que formen la cavitat central.



Esquema 4. 3. Estructura del lligand Azo.

Es va nanoestructurar el compost en les mateixes condicions que l'anterior, "dip coating" en acetonitril i amb una dissolució de concentració de $1 \cdot 10^{-5}$ M, però es van obtenir agregats molt grans. Per aquest motiu es va diluir la dissolució fins a $1 \cdot 10^{-7}$ M i es van obtenir les imatges que es mostren a continuació.

A la Figura 4. 21 es mostra la imatge sencera a 500 nm amb alçades que poden correspondre a la molècula. I a la Figura 4. 22 es mostra una zona ampliada a 230 nm on es poden distingir millor les molècules a la superfície.

4. Deposició de molècules magnètiques en superfícies

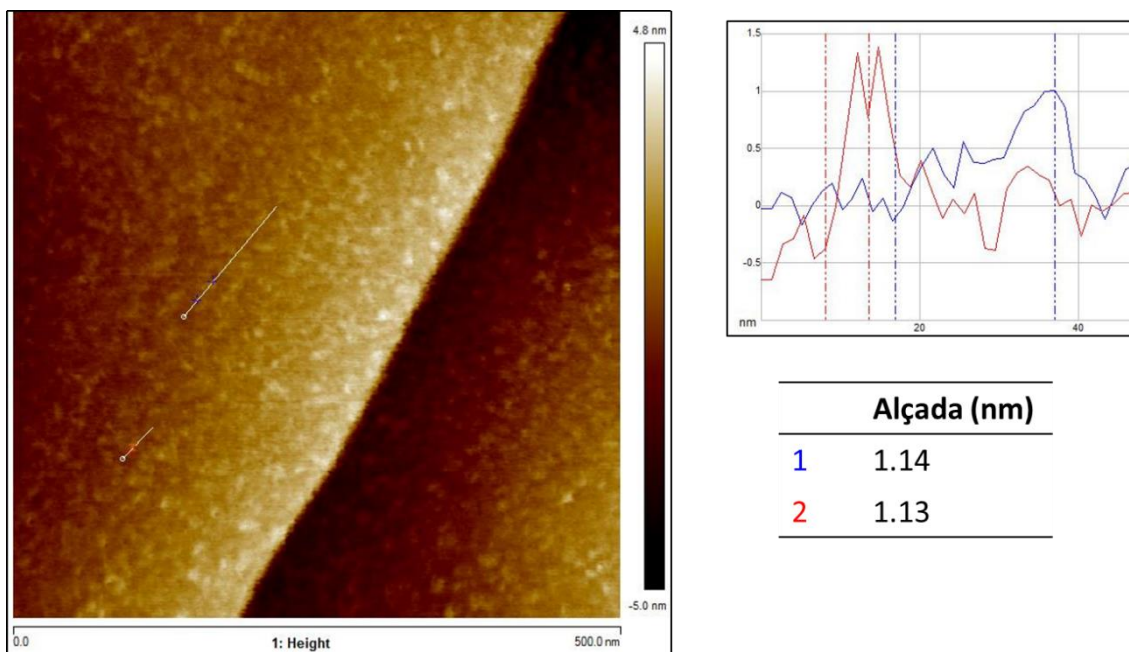


Figura 4. 21. Imatge d'AFM de 500 nm de **24**: Azo-Yb₃, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

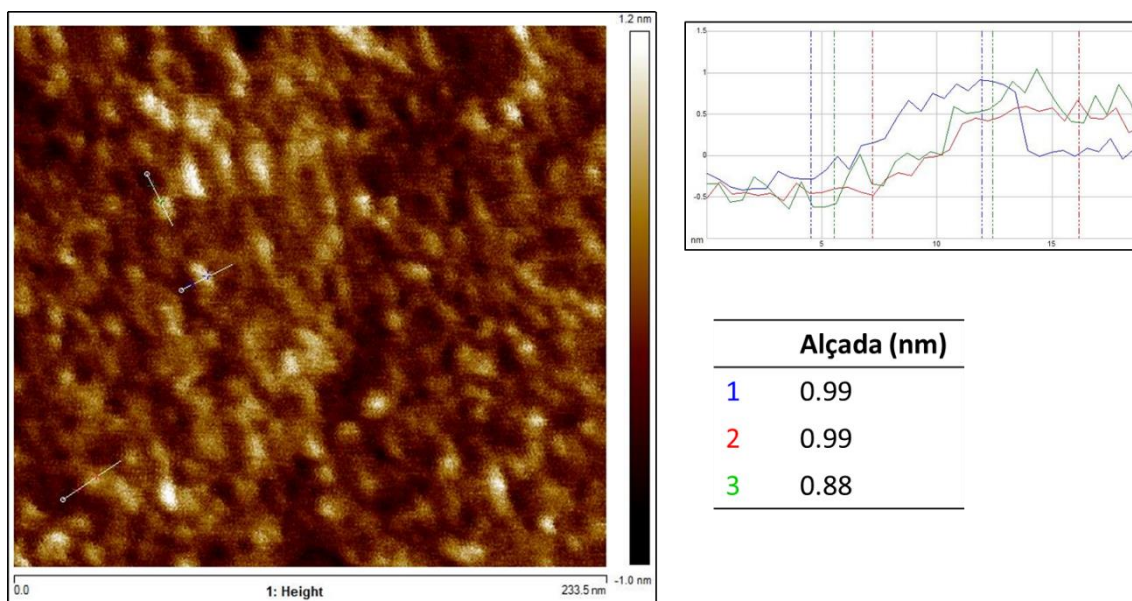


Figura 4. 22. Imatge d'AFM de 233 nm de **24**: Azo-Yb₃, els perfils d'alçades i el valor numèric d'aquestes.

4.4.2. Nanoestructuració en substrats conductors

Es va voler estudiar la deposició en el substrat conductor/magnètic de Ta/Co (10 nm) proporcionat pel Dr. Tyagi de la UDC de Washington, amb l'objectiu de dipositar molècules imant en substrats conductors per a construir dispositius d'espíntrònica. Per això es va emprar un instrument de microscòpia de forces atòmiques conductiu o les sigles de l'anglès cAFM, en col·laboració amb el grup de la Dra. Carmen Ocal del ICMAB (Barcelona). Després d'alguns intents de netejar el substrat no es va poder obtenir una superfície atòmicament definida, per tant no es podia estudiar la conductivitat al nanoestructurar les molècules ja que no es podia saber si la conducció venia d'alguna irregularitat del substrat o era de la pròpia molècula.

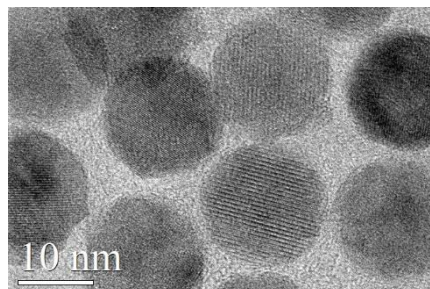
4.5. Conclusions

- Els mètodes generals de deposició en superfície desenvolupats prèviament al GMMF per compostos de coordinació s'han aplicat amb èxit.
- El mètode de deposició que ha donat millors resultats és el "spin coating" excepte en els casos de tenir compostos amb anells aromàtics on les monocapes s'han obtingut per "dip coating".
- Els compostos **5**: Ni₃tBu, **12**: Ni₄Tb i **22**: Dy₁₂ són els que tenen tert-butils, podem dir que aquest interaccionen amb el substrat hidrofòbic mitjançant interaccions de VDW.
- Els compostos **23**: SymL-Yb₂ i **24**: AZO-Yb₃ contenen anells aromàtics, podem dir que la interacció amb el grafit es dona mitjançant apilaments π-π.

4.6. Bibliografia

- (1) Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56* (9).
- (2) Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona. *Handbook of instrumental techniques for materials, chemical and biosciences research*; 2012.
- (3) Lazic, P. In *Physics of Surface, Interface and Cluster Catalysis*; 2016; pp 2.1-2.25.
- (4) Atkins, P.; De Paula, J. *Química Física*; 2008.
- (5) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (14), 5525–5534.
- (6) Danovich, D.; Shaik, S.; Alvarez, S.; Aullon, G. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 323–330.
- (7) Danovich, D.; Shaik, S.; Neese, F.; Echeverría, J.; Aullón, G.; Alvarez, S. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9* (4), 1977–1991.
- (8) Gatteschi, D.; Cornia, A.; Mannini, M.; Sessoli, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3408–3419.
- (9) Reta, D.; José, M.; Ojea, H.; Rosado, L.; Aromí, G.; Zuazo, J.; Castro, G.; Sañudo, E. C. **2013**, *66*, 136–141.
- (10) Mannini, M.; Pineider, F.; Sainctavit, P.; Danieli, C.; Otero, E.; Sciancalepore, C.; Talarico, A. M.; Arrio, M.-A.; Cornia, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Nat. Mater.* **2009**, *8* (3), 194–197.
- (11) Gomez-Segura, J.; Veciana, J.; Ruiz-molina, D. *Chem. Commun.* **2007**, 3699–3707.
- (12) Tyagi, P.; Friebe, E.; Baker, C. *Nano* **2015**, *10* (4), 1–22.
- (13) A.K.Geim; K.S.Novolesov. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.
- (14) Candini, A.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W.; Affronte, M. *Nano Lett.* **2011**, *11* (7), 2634–2639.
- (15) Charlier, J. C.; Blase, X.; Roche, S. *Rev. Mod. Phys.* **2007**, *79* (2), 677–732.
- (16) Ledezma-Gairaud, M. Síntesis promovida con radiación de microondas en la formación de complejos polinucleares de iones metálicos de transición [Mn(II/III), Co(II), Ni(II)] y de iones lantánidos [Gd(III) y Dy(III)], y su aplicación en química de superficie, 2014.
- (17) Sabaté, X. *Síntesi d'imants unimoleculars (SMMs) d'alta nuclearitat dels ions lantànids*; 2015.
- (18) Gholizadeh Dogahneh, S.; Khanmohammadi, H.; Sañudo, E. C. *New J. Chem.* **2017**, *41* (18), 10101–10111.

5. Sistemes híbrids nanopartícula-molècula imant

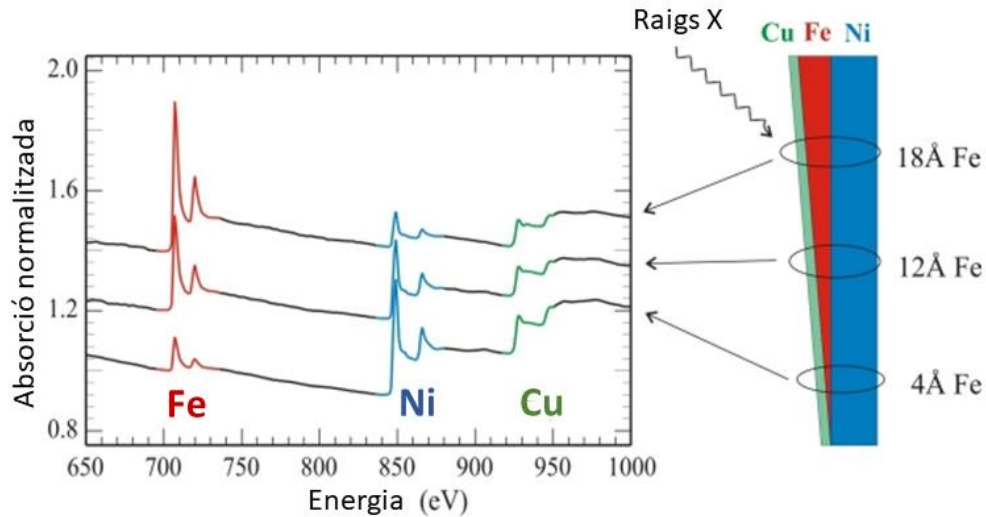


5.1. Introducció	195
5.2. Objectius	198
5.3. Experimental	199
5.4. Resultats i discussió	201
5.4.1. Nanopartícules amb dopamina i sistema híbrid 26 : NP-Ni ₄ Tb. Síntesi, morfologia i caracterització	202
5.4.2. Nanopartícules amb dopamina i sistema híbrid 26 : NP-Ni ₄ Tb. Magnetisme i dicroisme circular magnètic de raig X (XMCD)	204
5.4.3. Nanopartícules amb oleat i sistemes híbrids 27 : NP-Dy ₂ , 28 : NP-Dy ₁₂ , 29 : NP-Co ₄ Dy, 30 : NP-Co ₄ Gd. Síntesi, morfologia i caracterització	213
5.4.4. Nanopartícules amb oleat i sistemes híbrids 27 : NP-Dy ₂ , 28 : NP-Dy ₁₂ , 29 : NP-Co ₄ Dy, 30 : NP-Co ₄ Gd. Magnetisme i dicroisme circular magnètic de raig X (XMCD)	225
5.4.5. Deposició del sistema híbrid 28 : NP-Dy ₁₂ en Au	242
5.5. Conclusions	244
5.6. Bibliografia	245

5.1. Introducció

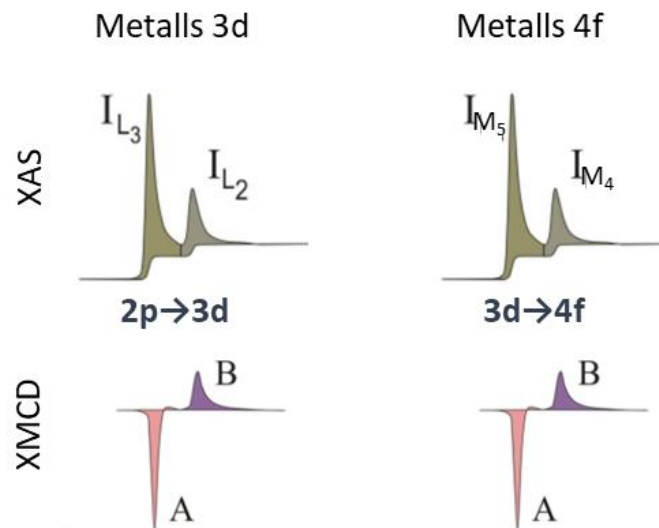
La deposició en la superfície plana de grafit pirolític vista en el Capítol 4 ha donat bons resultats que mostren com les molècules amb lligands que tenen tert-butils tenen afinitat pel substrat hidrofòbic. En aquest capítol es prova l'afinitat d'alguns compostos amb nanopartícules d'òxid de ferro, ja sigui funcionalitzades amb oleat de ferro per aprofitar interaccions de VDW, o funcionalitzades amb dopamina per promoure l'enllaç d'hidrogen. Partint de les nanopartícules amb dopamina s'ha obtingut el sistema **26**: NP-Ni₄Tb, i amb les nanopartícules amb oleat de ferro s'han obtingut els sistemes **27**: NP-Dy₂, **28**: NP-Dy₁₂, **29**: NP-Co₄Dy i **30**: NP-Co₄Gd.

A la literatura hi ha nombrosos exemples de molècules imant dipositades en superfícies planes¹⁻³ però no tants de molècules dipositades en superfícies de nanopartícules. Aquesta nanoestructuració de les molècules imant es fa per tenir-les ordenades en superfícies, que mantinguin o millorin les seves propietats magnètiques i per entendre la interacció magnètica entre molècula i substrat per futures aplicacions d'espíntrònica. L'òxid de ferro es proposa com a bon candidat de substrat per explorar la interacció entre una molècula imant i un substrat magnètic.⁴ Al 2013, Zoppellaro va obtenir un sistema híbrid amb nanopartícules de magnetita funcionalitzades amb àcid nicotínic i recobertes per un embolcall d'un compost de níquel magnèticament tou, van veure com el camp magnètic de la nanopartícula induïa a ferromagnetisme en l'embolcall de níquel que inicialment era paramagnètic.⁵ Al 2015, Prado i col·laboradors van reportar l'efecte contrari, un compost de coordinació de cobalt (II) anisotròpic que es coordinava a nanopartícules de Fe₂O₃, aconseguint així modular l'anisotropia de les nanopartícules de maghemita.⁶ Posteriorment, al 2016, es va publicar un cas similar al de Zoppellaro, format per un sistema híbrid amb un substrat d'òxid de ferro i un compost de Co(II) o bé de Ni(II). El compost de cobalt dipositat a la superfície mostrava histèresi mentre que l'anàleg de níquel no, de manera que la interacció magnètica amb el substrat només es donava amb el cobalt fent canviar la orientació del seu eix d'anisotropia.⁴ Recentment Piligkos i els seus col·laboradors han dipositat una molècula imant quirals de [Mn(III)]₉ en nanopartícules d'or demostrant que en el sistema híbrid aquesta manté les seves propietats magnètiques i quirals.⁷ Amb tots aquests estudis es pretén controlar l'acoblament magnètic entre molècules i elèctrodes magnètics, intentant que aquest sigui feble i que es mantinguin les dues entitats (molècula i substrat). Per a la caracterització d'aquests sistemes és important el dicroisme circular magnètic de raigs X (XMCD, de les sigles en anglès). És una tècnica que mesura la magnetització específica de cada element, ens serveix per caracteritzar compostos heterometàl·lics i ferromagnètics, tal i com s'observa a l'Esquema 5. 1, tot i tenir diverses capes de material aquesta tècnica és selectiva.



Esquema 5. 1. Espectre d'absorció d'un compost heterometàl·lic. Font modificada de.⁴⁰

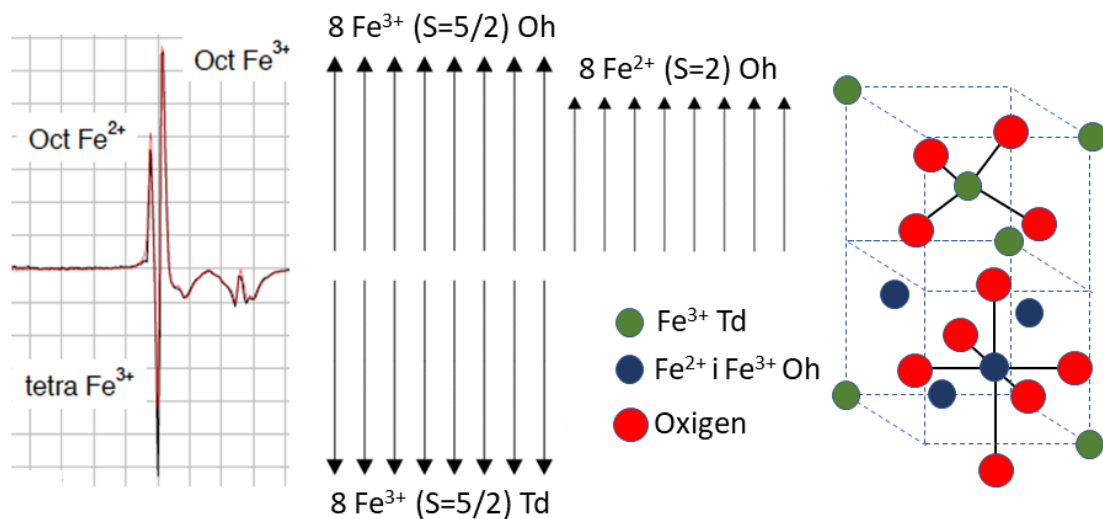
La senyal que s'observa amb XMCD s'obté de la diferència de les senyals d'absorció de raig X (XAS, de les sigles en anglès) amb llum polaritzada (+) i (-). Depenent del tipus d'absorció s'obtenen bandes característiques. A l'Esquema 5. 2 es mostren les bandes per l'absorció $2p \rightarrow 3d$ i $3d \rightarrow 4f$. De manera que pels metalls 3d s'obtenen les bandes L_3 i L_2 , i pels lantànids les M_5 i M_4 . Cal esperar pics de L_3 i M_5 (indicats com A a l'XMCD) negatius com els de l'Esquema 5. 2 si el moment magnètic és paral·lel al camp aplicat.



Esquema 5. 2. Bandes dels metalls 3d i 4f en XAS i XMCD. Font modificada.⁴¹

Les bandes també dependran de l'entorn de la primera esfera de coordinació del material a analitzar i això permet saber si hi ha acoblament magnètic entre els diferents metalls presents en un compost.

Els òxids de ferro estan presents a la natura en diferents formes: la magnetita (Fe_3O_4), la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i l'hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). La magnetita, també coneguda com a "loadstone", és dels materials que es troben a la Terra amb un caràcter ferromagnètic més fort.^{8,9} Donada la seva naturalesa, aquests òxids es sintetitzen al laboratori de manera controlada i amb diferents morfologies com per exemple en nanopartícules, per ser utilitzats en aplicacions tecnològiques com pot ser la imatge per ressonància magnètica i la termoteràpia, entre d'altres.¹⁰ Les nanopartícules d'òxid de ferro estan formades per magnetita (Fe_3O_4) i maghemita (Fe_2O_3), ja que la magnetita pot oxidar-se fàcilment a maghemita de manera que la nanopartícula acaba sent una solució sòlida d'ambdues. L'estructura principal és la de la magnetita, que consisteix en un òxid de ferro amb estructura d'espinel·la inversa formada per ions Fe(III) ocupant els forats tetraèdrics, per ions Fe(III) ocupant la meitat dels forats octaèdrics i per ions Fe(II) ocupant l'altre meitat dels octaèdrics, tal i com es mostra a l'Esquema 5. 3 juntament amb un espectre d'XMCD obtingut per les bandes del ferro, que mostra les bandes pels tres tipus de ferro.



Esquema 5. 3. Estructura de la magnetita i espectre XMCD dels tres tipus d'ions Fe presents.

5.2. Objectius

Els objectius plantejats per aquest capítol son:

- Nanoestructuració dels compostos de coordinació obtinguts en la superfície de nanopartícules d'òxid de ferro per obtenir sistemes híbrids nanopartícula-molècula.
- Caracterització del sistema híbrid per saber si el compost de coordinació s'ha dipositat en el substrat sense canviar la seva estructura.
- Estudi de la contribució magnètica de cada una de les parts que formen el sistema híbrid per entendre la interacció entre la nanopartícula i el compost.

5.3. Experimental

Mètode A - Nanopartícules d'òxid de ferro amb dopamina (NP): la síntesi de les nanopartícules d'òxid de ferro es va realitzar adaptant el mètode descrit a la literatura.¹¹ En un vas de precipitats d'1 L es dissolen en 500 mL d'aigua $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (13.9 g, 0.05 mol) i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (20 g, 0.05 mol). La solució s'ajusta fins a pH=10 amb NaOH al 25% i posteriorment s'agita durant 1h a 50°C. Les nanopartícules es separen magnèticament de la solució i s'assequen al buit durant 2h a 60°C.

Sistema híbrid NP-Ni₄Tb (26): la formació del sistema híbrid amb dopamina es realitza mitjançant una variació del mètode descrit en la literatura.¹² 250 mg de NPs i 250 mg de dopamina (1.318 mmol) es posen a reflux amb 10 mL de MeOH durant 4h a 55°C, utilitzant porcellana porosa per evitar l'ús del nucli magnètic. Les NP-dopamina es separen magnèticament de la solució i es redispersen en MeOH. Anàlisi elemental trobat experimentalment: C, 4.50%; N, 0.58%; H, 0.66% (confirma la presència de la dopamina). La solució resultant es divideix en tres parts, a una de les parts se li afegeix **12**: Ni₄Tb (10 mg, 0.0044 mmol) i es deixa tota la nit a l'agitador mecànic. El material híbrid NP-Ni₄Tb obtingut es separa magnèticament i es renta. Les NP-Ni₄Tb es poden redispersar en MeOH.

Mètode B - Nanopartícules d'òxid de ferro amb oleat (NP): la síntesi de l'oleat de ferro es realitza mitjançant el procediment descrit a la literatura.¹³ La síntesi de les nanopartícules (NPs) d'òxid de ferro es realitza amb una petita variació del mètode descrit a la mateixa literatura.¹³ L'oleat de ferro (2.78 g, 3 mmol), l'àcid oleic (0.96 ml, 3 mmol) i 10 ml d'eicosà es barregen en un baló de tres boques i s'escalfa fins a 60°C per fondre el dissolvent. La mescla de reacció s'escalfa fins a 360°C amb una velocitat constant de 3.3 °C/min en agitació, quan arriba a la temperatura desitjada es manté a reflux durant 10 minuts i després es refreda fins a 50°C. Per precipitar les NPs s'afegeix una mescla de 40 ml d'acetona i 10 ml d'hexà. Les NPs es separen per centrifugació i es renten tres vegades amb la barreja acetona/hexà (4:1). Per conservar-les durant períodes de temps prolongats es dispersen en cloroform.

Sistema híbrid NP-Dy₂ (27): s'agiten durant 72 h en un agitador mecànic 15 mg de NPs i 3 mg de **25**: Dy₂ en cloroform. Les NPs decorades amb el compost **25**: Dy₂ es separen magnèticament i es decanta la solució restant. Aquest procediment es repeteix dues vegades més dispersant en cloroform per eliminar les restes de compost que no s'hagin coordinat.

El compost **25**: Dy₂ presenta la fórmula $[(\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)_3\text{Dy}_2\text{H}_2\text{O}]$. Va ser sintetitzat per un altre membre del grup tal com es descriu a la literatura.¹⁴

Sistema híbrid NP-Dy₁₂ (28): s'agiten durant 72 h en un agitador mecànic 20 mg de NPs i 2 mg de **22**: Dy₁₂ en cloroform. Les NPs decorades amb el compost **22**: Dy₁₂ es separen magnèticament i es decanta la solució restant. Aquest procediment es

repeteix dues vegades més dispersant en cloroform per eliminar les restes de compost que no s'hagin coordinat.

Sistema híbrid NP-Co₄Dy (29): s'agiten durant 48 h en un agitador mecànic 20 mg de NPs, 2 mg de **17**: Co₄Dy i 50 µl de metanol en cloroform. Les NPs decorades amb el compost **17**: Co₄Dy es separen magnèticament i es decanta la solució restant. Aquest procediment es repeteix dues vegades més dispersant en cloroform per eliminar les restes de compost que no s'hagin coordinat.

Sistema híbrid NP-Co₄Gd (30): s'agiten durant 48 h en un agitador mecànic 20 mg de NPs i 2 mg de **15**: Co₄Gd en cloroform. Les NPs decorades amb el compost **15**: Co₄Gd es separen magnèticament i es decanta la solució restant. Aquest procediment es repeteix dues vegades més dispersant en cloroform per eliminar les restes de compost que no s'hagin coordinat.

Mesures de dicroïsmo circular magnètic de raigs X (XMCD)

Les mesures d'XMCD pel compost **12**: Ni₄Tb es van realitzar a la línia ID-32 del ESRF a Grenoble en col·laboració amb la Dra. Erika Jiménez. Es va utilitzar una bobina superconductora aplicant camps magnètics de fins a 9 T amb una temperatura del criòstat de 5 K, sent la temperatura de la mostra lleugerament major a la d'aquest. La temperatura més baixa, de 4 K, es va assolir amb heli líquid, però la mostra es mantenia a 7 K. El mètode de detecció utilitzat és el rendiment total d'electrons (TEY, Total Electron Yield).

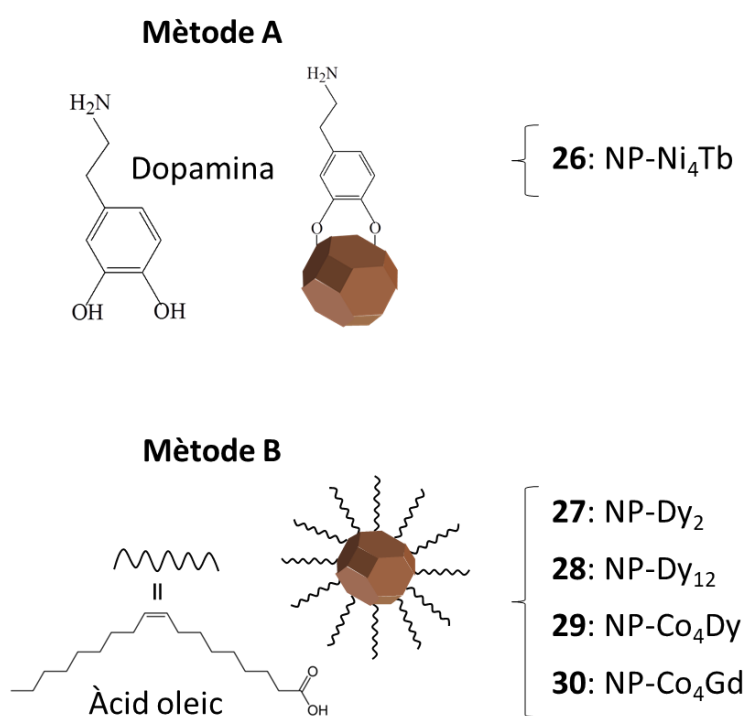
Les mesures d'XMCD pel sistema híbrid **26**: NP-Ni₄Tb es van realitzar a aproximadament 7 K i amb un camp magnètic de 5 T amb el detector TEY.

Les mesures d'XMCD pel sistema **28**: NP-Dy₁₂ es van realitzar a la línia X-Treme del Swiss Light Source, a l'institut Paul Scherrer a Suïssa en col·laboració amb el Dr. Jan Dreiser. Els espectres es van fer amb la mostra en pols pressionada en una làmina d'indi amb el mode TEY. La direcció del feix de raig X i l'eix del camp magnètic son paral·lels i la mida del feix de mesura de 1 mm². El grau de la polarització circular és del 99.5%. Els espectres es van normalitzar al flux de fotons enregistrant simultàniament el TEY en una reixeta d'or col·locada abans del punt de mesura. Els espectres de remanència es van obtenir aplicant un camp de 6.8 T i després fent una rampa fins a 0.0 T.

Les mesures d'XMCD pel sistema **29**: NP-Co₄Dy es van realitzar a la línia X-Treme del Swiss Light Source, a l'institut Paul Scherrer a Suïssa en col·laboració amb el Dr. Jan Dreiser. Els espectres es van fer amb la mostra en pols pressionada en una làmina d'indi amb el mode TEY. La direcció del feix de raig X i l'eix del camp magnètic son paral·lels i la mida del feix de mesura de 1 mm². El grau de la polarització circular virtual és del 100%. Els espectres es van normalitzar al flux de fotons enregistrant simultàniament el TEY en una reixeta d'or col·locada abans del punt de mesura. Per obtenir les mesures de remanència es va realitzar la mitja de 10-20 espectres.

5.4. Resultats i discussió

Els compostos moleculars **12**: Ni₄Tb, **17**: Co₄Dy i **15**: Co₄Gd han estat descrits i caracteritzats en capítols anteriors, el compost **22**: Dy₁₂ ha estat breument descrit en el capítol 4 i el complex **25**: Dy₂ s'ha introduït a la part experimental d'aquest capítol. Aquests complexos formen sistemes híbrids nanopartícula-compost inorgànic amb dos tipus de nanopartícules d'òxid de ferro (NPs): les que estan funcionalitzades amb dopamina obtingudes pel mètode A i les que estan funcionalitzades amb oleat de ferro obtingudes pel mètode B. A l'Esquema 5. 4 es mostren els sistemes híbrids obtinguts amb cada un dels mètodes.



Esquema 5. 4. Sistemes híbrids obtinguts amb els dos mètodes.

S'han realitzat dos tipus de síntesi de nanopartícules d'òxid de ferro (NPs), descrites com a mètode A i mètode B. Ambdues reaccions d'obtenció de NPs són conegudes i s'han realitzat tal com es mostren a la literatura però amb alguna petita variació.

Els resultats obtinguts pel sistema **26**: NP-Ni₄Tb estan publicats,¹⁵ de la mateixa manera que els del sistema **27**: NP-Dy₂¹⁴ i els del sistema **28**: NP-Dy₁₂.¹⁶

5.4.1. Nanopartícules amb dopamina i sistema híbrid 26: NP-Ni₄Tb. Síntesi, morfologia i caracterització

La síntesi amb el mètode A consisteix en obtenir les NPs a partir dels sulfats de Fe(II) i Fe(III) per posteriorment funcionalitzar-les amb dopamina deixant exposats els grups NH₂. Les NPs que s'obtenen son cristal·lines d'aproximadament $9.8 \pm 21\%$ nm, és a dir mostren un cert grau de polidispersitat. A la Figura 5. 1 es mostra la imatge de TEM de les NP-dopamina i l'histograma obtingut al mesurar els diàmetres de partícula.

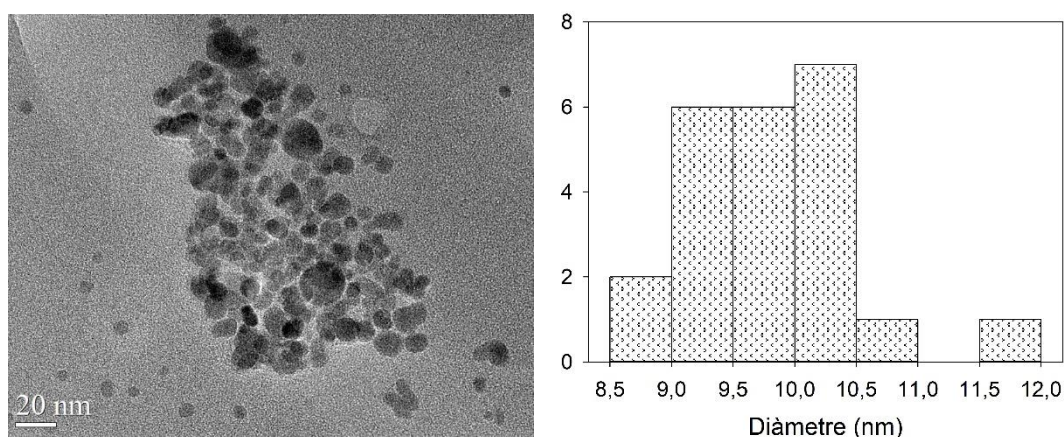


Figura 5. 1. Imatge TEM i histograma de les NP-dopamina.

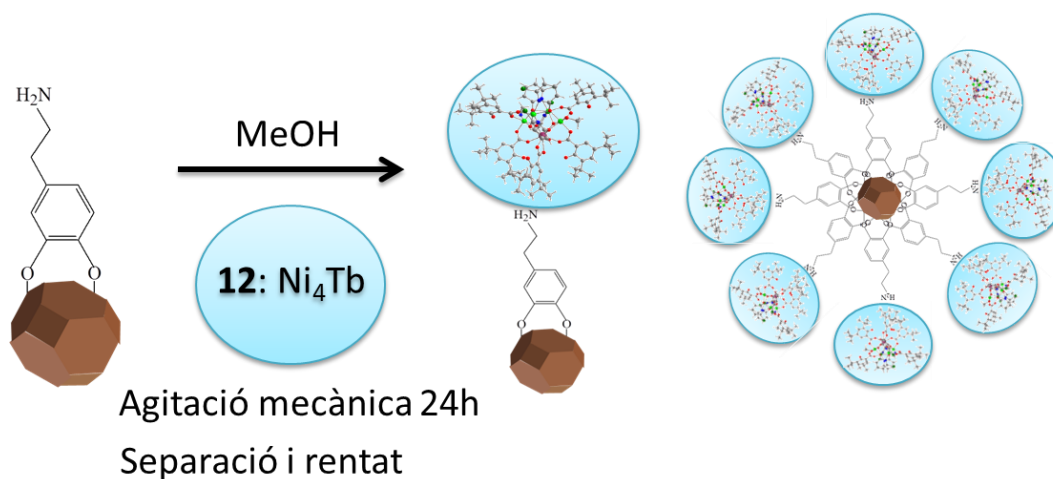
Els grups NH₂ que queden a l'exterior de les NPs permeten que aquestes es coordinin amb altres compostos i també provoca que s'aglomerin fàcilment tal com s'ha vist a la imatge de TEM de la Figura 5. 1.

Les NPs que s'obtenen estan formades per agregats de nanopartícules superparamagnètiques d'òxids de valència mixta Fe(II)/Fe(III) amb estructura d'espinel·la inversa. Segons Park *et al.*¹⁷ quan les NPs son petites, sobretot per sota dels 5 nm, es produeix una oxidació a Fe₂O₃ i s'obtenen solucions sòlides de Fe₂O₃/Fe₃O₄.

Mitjançant la tècnica de dispersió dinàmica de la llum (DLS, se les sigles en anglès) s'obté un radi dinàmic en metanol de 30-50 nm, aquests és major que l'observat al TEM perquè les NP-dopamina estan aglomerades degut als grups NH₂ de la dopamina que tenen a l'exterior.

També s'ha comprovat la presència de dopamina a les NPs mitjançant anàlisi elemental, la quantitat de nitrogen present és del 0.66% i aquest només pot venir de la dopamina. Al realitzar l'anàlisi elemental a les NPs abans del tractament per funcionalitzar-les amb dopamina la quantitat present de nitrogen és nul·la.

Per obtenir el sistema híbrid es separen les NP-dopamina magnèticament i es dispersen en metanol sonicant, després s'afegeix el complex **12**: Ni₄Tb i es deixa la mostra en agitació mecànica durant la nit per assegurar la interacció NP-compost. El sistema híbrid resultant **26**: NP-Ni₄Tb es decanta amb ajuda d'un imant i el sòlid es renta tres vegades per assegurar que no queden restes de molècules de **12**: Ni₄Tb que no s'han enllaçat i finalment el sòlid **26**: NP-Ni₄Tb es redispersa en metanol. A l'Esquema 5. 5 es mostra de manera simplificada la reacció duta a terme per obtenir el sistema híbrid **26**: NP-Ni₄Tb.



Esquema 5. 5. Reacció d'obtenció del sistema híbrid **26**: NP-Ni₄Tb.

El compost **12**: Ni₄Tb té una molècula d'aigua enllaçada a l'ió Tb(III) que li permet coordinar-se a la NP-dopamina mitjançant un enllaç d'hidrogen. Tal i com s'observa a les imatges de TEM de la Figura 5. 2 les **26**: NP-Ni₄Tb son cristal·lines i amb una distribució de $9.2 \pm 21\%$ nm, molt similar a la de les NP-dopamina. El radi dinàmic obtingut per DLS també en metanol i a una concentració similar és de 90-100 nm, més gran que en el cas anterior, formant-se ara agregats més grans degut a la superfície hidrofòbica que queda exposada del compost **12**: Ni₄Tb. Els grups que queden a l'exterior del sistema **26**: NP-Ni₄Tb formant dita superfície hidrofòbica son els tert-butils del lligand tBuSALOH, promovent interaccions febles C-H...C-H amb NPs veïnes.¹⁸

Mitjançant energia dispersiva de raig X (EDX, de les sigles en anglès) es demostra la presència del compost **12**: Ni₄Tb en el sistema **26**: NP-Ni₄Tb. A la Figura 5. 2 es mostra l'espectre d'energia amb els pics significatius indicats: el clor que està present en el lligand chp del compost **12**: Ni₄Tb i el níquel i terbi que formen part del centre metàl·lic del compost. Els pics del terbi son més petits que els del níquel degut a que en el compost **12**: Ni₄Tb per cada quatre níquels hi ha un terbi, a més els pics del terbi surten molt propers als del ferro i es solapen, però el fet de que els pics del ferro no siguin simètrics vol dir que la senyal del terbi existeix.

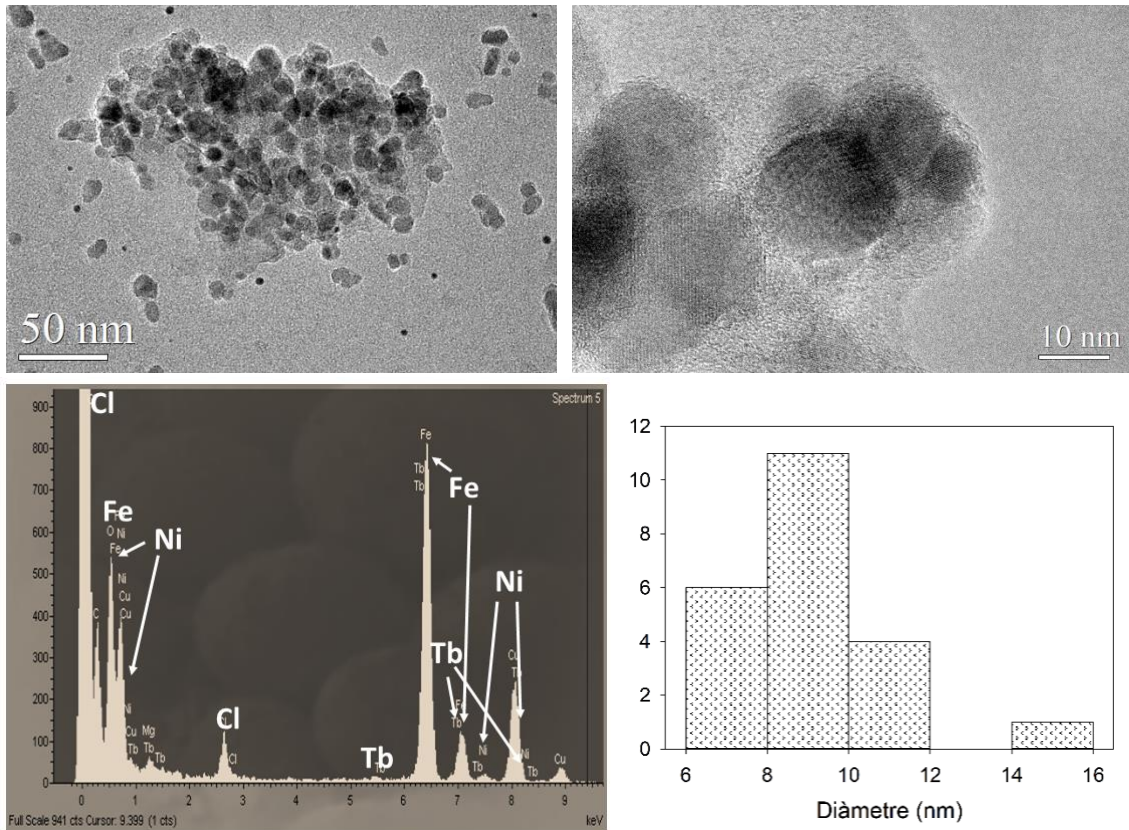


Figura 5. 2. Imatges TEM, espectre EDX i histograma del sistema híbrid **26**: NP-Ni₄Tb.

5.4.2. Nanopartícules amb dopamina i sistema híbrid **26**: NP-Ni₄Tb. Magnetisme i dicroisme circular magnètic de raig X (XMCD)

Les dades de la magnetització en funció del camp magnètic a 2 K es van recollir per les NP-dopamina i pel sistema **26**: NP-Ni₄Tb. A la Figura 5. 3 està representada la magnetització per gram de material en funció del camp, es pot veure com la magnetització de saturació a 5 T es diferents per ambdós sistemes. El valor de la magnetització de saturació per **26**: NP-Ni₄Tb es veu reduït un 3% respecte a les NP-dopamina, mitjançant la magnetització de saturació de **12**: Ni₄Tb es troba que aproximadament un 4-8% en pes de la mostra és del complex. Aquest valor coincideix amb el càlcul aproximat de les molècules de **12**: Ni₄Tb que hi cabrien a la superfície de les NPs esfèriques amb un radi de 5 nm.

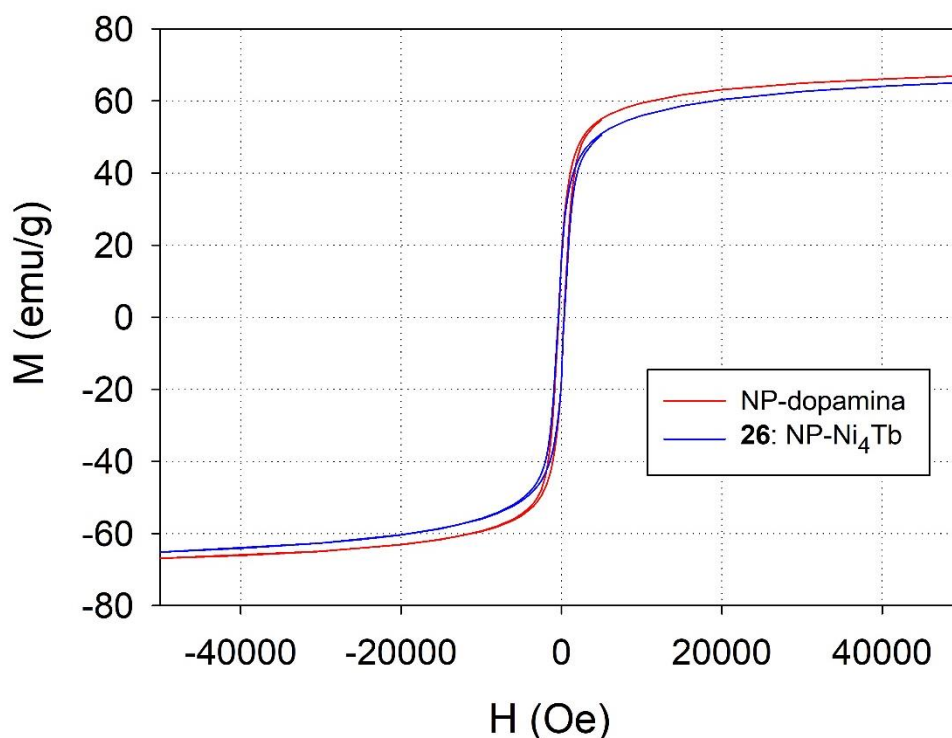


Figura 5. 3. Magnetització per gram en funció del camp magnètic aplicat a 2 K per les NP-dopamina (vermell) i pel sistema híbrid **26**: NP-Ni₄Tb (blau).

A la Figura 5. 4 es mostra també la magnetització per gram en funció del camp ampliada a 2 K a la zona entre -4000 i 4000 Oe. Es pot observar com el camp coercitiu (H_c) és lleugerament diferent, aquest es pot definir com l'amplitud del cicle d'histeresi quan la magnetització és 0, com el cicle gairebé mai és simètric respecte l'eix vertical tenim camp coercitiu positiu i negatiu, tal com s'indica a la pròpia Figura 5. 4. Els valors de camp coercitiu obtinguts pels dos sistemes es mostren a la Taula 5.1. A més, el cicle està desplaçat cap a camps negatius, o el que és el mateix, té un camp de biaix d'intercanvi (H_E = Exchange bias field) negatiu, tal i com passaria amb els cicles d'histeresi de l'Esquema 5. 6.

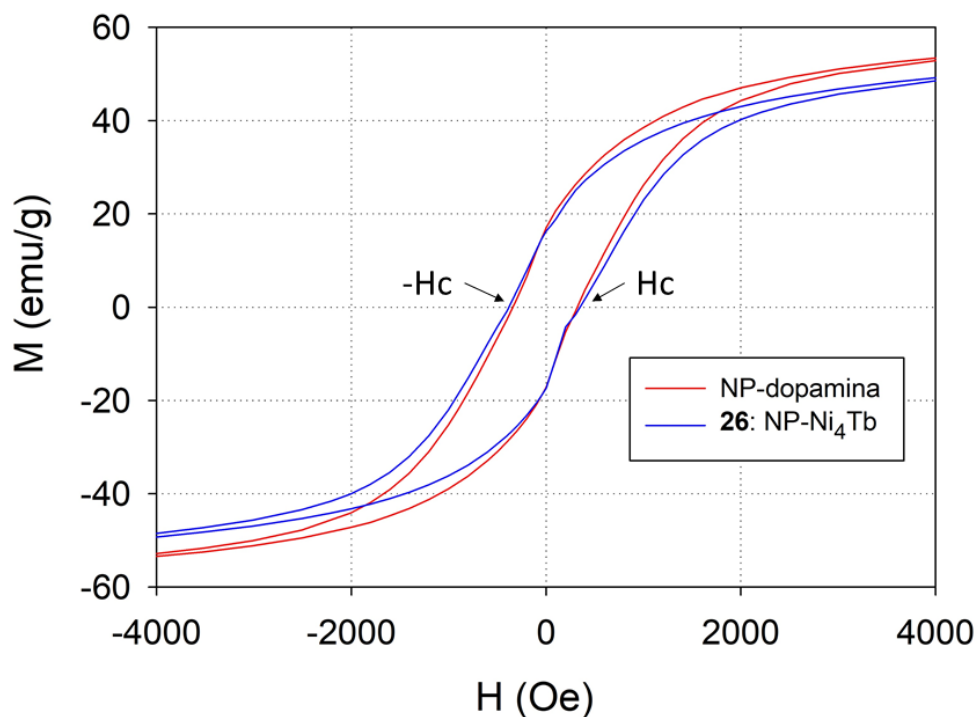
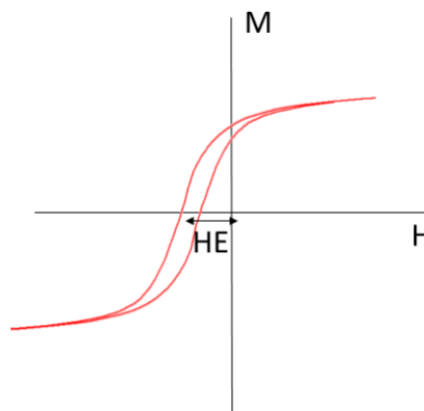


Figura 5. 4. Magnetització per gram en funció del camp magnètic aplicat a 2 K ampliada entre -4000 i 4000 Oe, per les NP-dopamina (vermell) i pel sistema híbrid **26**: NP-Ni₄Tb (blau).

Taula 5.1. Valors de camp coercitiu per les NP-dopamina i **26**: NP-Ni₄Tb.

NP-dopa	26 : NP-Ni ₄ Tb
328 Oe	350 Oe
-337 Oe	-399 Oe



Esquema 5. 6. Desplaçament del cicle d'histèresi a camps negatius.

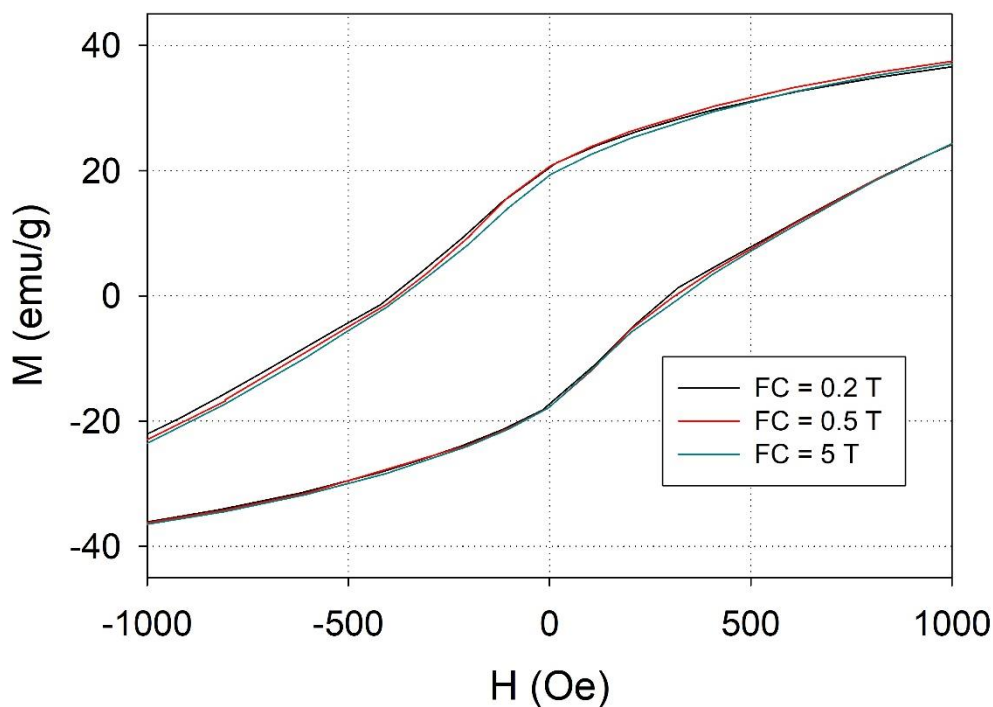


Figura 5. 5. Magnetització en funció del camp aplicat al refredar la mostra pel sistema híbrid **26**: NP-Ni₄Tb.

També es van mesurar les dades de la magnetització en funció del camp pel sistema **26**: NP-Ni₄Tb, refredant la mostra a diferents camps aplicats, per tal de veure si hi havia desplaçament del camp HE. A la Figura 5. 5 es mostren les corbes obtingudes a camps aplicats de 0.2 T, 0.5 T i 5 T, i a la Taula 5.2 els valors obtinguts de HE a cada camp.

Taula 5.2. Valors de HE per **26**: NP-Ni₄Tb.

FC = 0.2 T	-48 Oe
FC = 0.5 T	-32 Oe
FC = 5 T	-17 Oe

A mesura que el camp aplicat és major el valor de HE és menor, per tant es va desplaçant cap a la dreta, cap a valors més positius. Aquest tipus de desplaçament horitzontal s'atribueix a acoblaments antiferromagnètics entre capes, que en aquest sistema **26**: NP-Ni₄Tb equivaldria als acoblaments entre la nanopartícula i la capa de molècules exterior.^{19,20} Hi ha exemples a la literatura on succeeix aquest fenomen

amb molècules imant enllaçades a substrats magnètics,^{21,22} o en NPs amb estructura nucli-corona (core-shell).²³ Tot i així els valors de HE que es reporten son més grans que els del sistema **26**: NP-Ni₄Tb, de manera que mitjançant les mesures en els cicles d'histeresi no es pot confirmar dit acoblament antiferromagnètic.

A la Figura 5. 6 es mostra la susceptibilitat fora de fase en funció de la temperatura sense camp aplicat i a 10 Hz per les NP-dopamina i pel sistema **26**: NP-Ni₄Tb. Es pot veure com les dues corbes de susceptibilitat estan lleugerament desplaçades una respecte l'altre. La banda petita que s'observa a 30-50 K en ambdós casos pot ser deguda a la presència de nanopartícules molt petites, ja que a menys mida de NP la temperatura de bloqueig és menor. Aquesta temperatura no depèn només del volum de les NPs, sinó que l'orientació i l'anisotropia també influeixen.^{23,24}

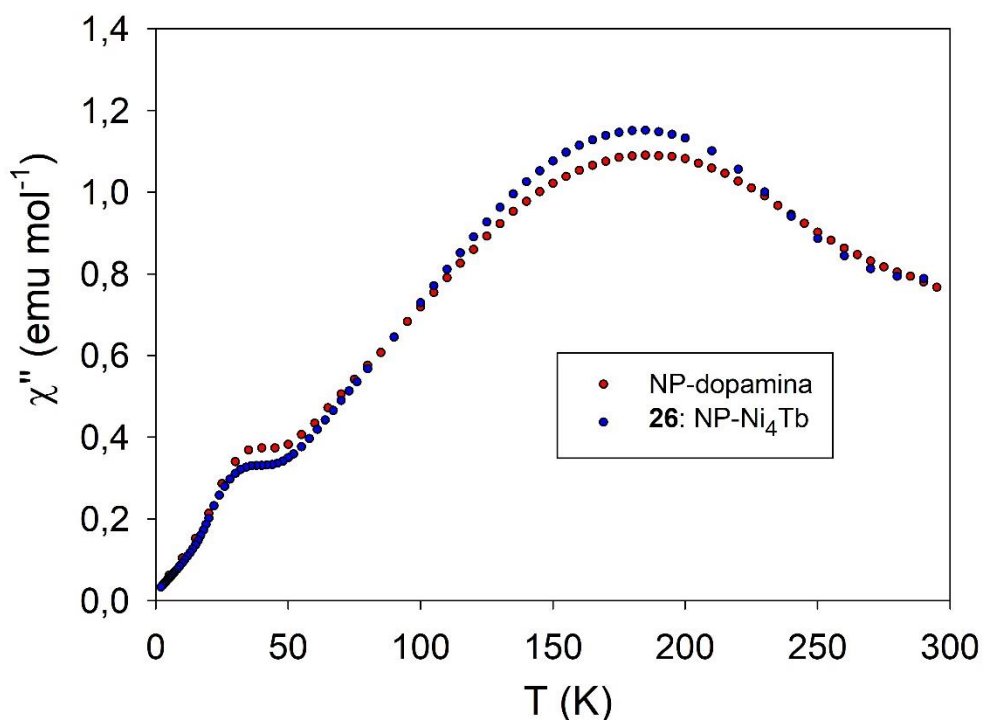


Figura 5. 6. Susceptibilitat fora de fase en funció de la temperatura a 10 Hz i sense camp aplicat per les NP-dopamina (vermell) i pel sistema híbrid **26**: NP-Ni₄Tb (blau).

Donat que les mesures de magnetisme obtingudes fins ara es veuen dominades per la senyal del substrat magnètic, és difícil parlar amb certesa de l'acoblament entre les NPs i el compost **12**: Ni₄Tb a través de la dopamina, per aquest motiu també es realitzen mesures de dicromisme circular magnètic de raig X (XMCD).

Les mesures les va realitzar la doctora Erika Jiménez a Grenoble (ESRF, European Synchrotron Radiation Facility) a la línia ID32.

Les dades obtingudes de XAS i XMCD pels compostos **12**: Ni₄Tb i **26**: NP-Ni₄Tb es mostren conjuntament a la Figura 5. 7 tant amb les bandes del Tb(III) (esquerra) com amb les del Ni(II) (dreta). Les bandes d'absorció pel Tb(III) M₅ i M₄ corresponen a la promoció d'un electró de l'orbital 3d¹⁰- 4f⁸ al 3d⁹- 4f⁹. Les bandes d'absorció del Ni(II) L₃ i L₂ corresponen a la promoció d'un electró de l'orbital 2p⁶-3d⁸ al 2p⁵-3d⁹.

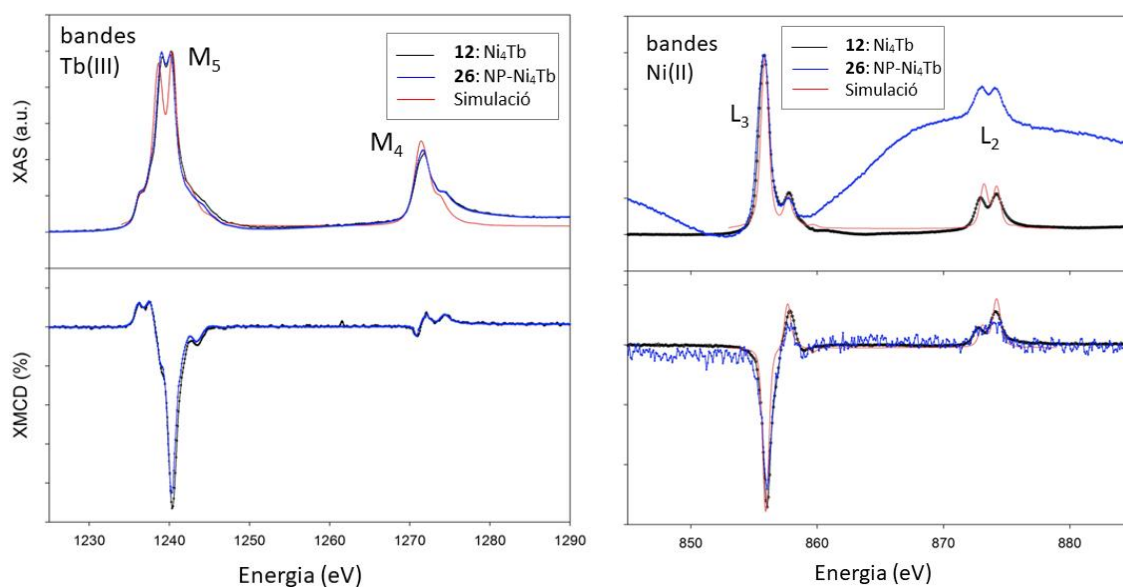


Figura 5. 7. Espectres de XAS i XMCD de **12**: Ni₄Tb (negre) i **26**: NP-Ni₄Tb (blau). A l'esquerra les bandes del Tb(III) i la dreta les bandes del Ni(II). La corba vermella correspon a la simulació realitzada amb el programa CTM4XAS.

Si ens fixem en les corbes negres corresponents a **12**: Ni₄Tb d'ambdues figures podem observar com el Tb(III) i el Ni(II) tenen els espins alineats paral·lelament ja que presenten les bandes amb el mateix signe, i a la vegada els dos tenen els espins també paral·lels al camp aplicat. Cal recordar que els pics d'XMCD de M₄ i L₂ son positius quan son paral·lels al camp mentre que M₅ i L₃ canvien de signe.

Les corbes blaves de la Figura 5. 7 corresponen a la mostra híbrida **26**: NP-Ni₄Tb, tant les bandes del Ni(II) com del Tb(III) tenen la mateixa forma que les corbes obtingudes només pel complex, fet que indica que el complex està intacte a la superfície de la nanopartícula sense patir modificacions en l'estructura i que el níquel i el terbi segueixen acoblats ferromagnèticament.

L'espectre XAS del níquel i el terbi, i l'espectre XMCD del níquel es van simular en el grup, utilitzant el programa CTM4XAS (<http://www.anorg.chem.uu.nl/CTM4XAS/>) considerant l'acoblament espín-òrbita i el camp cristal·lí del Ni(II). Les simulacions es mostren amb una línia vermella a la Figura 5. 7 i es pot veure com coincideixen amb les obtingudes experimentalment. Només es va simular l'XMCD pel níquel ja que no és possible introduir al programa el camp cristal·lí pels ions lantànid.

També es van realitzar les mesures corresponents al ferro present a la NP, per tal de veure l'acoblament entre aquest i el Ni(II) i el Tb(III). A la Figura 5. 8 es mostra la magnetització específica obtinguda pels tres metalls en el sistema híbrid **26**: NP-Ni₄Tb a 5 K, aquestes gràfiques es poden representar a partir dels pics dels espectres d'XMCD obtinguts a diferents camps. Per la magnetització del ferro s'han considerat els pics obtinguts a 709 eV que corresponen al Fe(III) tetraèdric. Es pot observar que Ni (triangles negres) i Tb (cercles negres) tenen un comportament paramagnètic amb els seus espins alineats paral·lelament, tal com s'ha vist anteriorment. La magnetització obtinguda pel Fe(III) tetraèdric (cercles blancs) és de signe contrari a la del Ni(II) i el Tb(III).

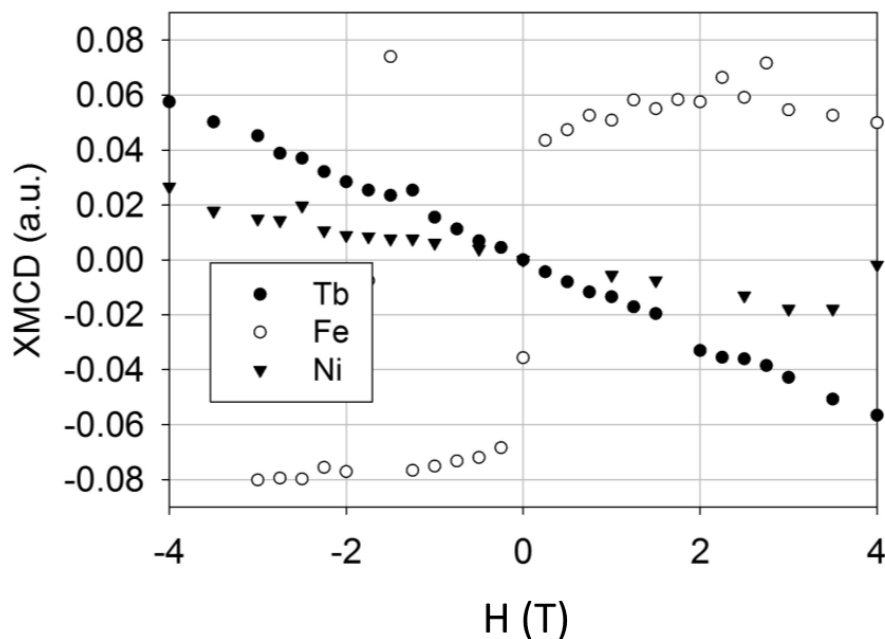
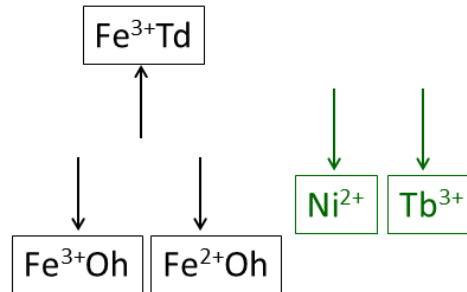


Figura 5. 8. Magnetització específica dels tres metalls en funció del camp. La del Tb(III) en cercles negres, la del Ni(II) en cercles blancs i la del Fe(III) tetraèdric en triangles negres.

A l'Esquema 5. 7 es mostra l'alineació dels espins dels diferents metalls del sistema. De manera que Ni i Tb estan acoblats paral·lelament entre ells, ho estan antiparal·lelament al Fe(III) tetraèdric i paral·lelament al Fe(II) i Fe(III) octaèdrics.



Esquema 5. 7. Alineació dels espins dels metalls del sistema **26:** NP-Ni₄Tb.

A partir dels espectres de XAS i XMCD, amb la regla de la suma (en anglès Sum Rule Analysis), es pot calcular el moment magnètic efectiu m_z dels metalls en magnetons de Bohr, aquest s'obté a partir de les àrees de les corbes i els valors de la projecció de l'orbital $\langle L_z \rangle$ i del moment d'espín $\langle S_z \rangle$ que es troben considerant les normes de transició dipolar.²⁵

Pels metalls 3d el valor de $\langle S_z \rangle$ es pot aproximar a S_{eff} perquè el valor de $\langle T_z \rangle$ és molt petit, i es calcula mitjançant l'equació 5.1.

$$\text{Equació 5.1} \quad S_{eff} = \langle S_z \rangle + \frac{7}{2} \langle T_z \rangle = \frac{3}{2} \left(\frac{A-2B}{I_{L3} I_{L2}} \right) \cdot n_h$$

I el valor de la projecció de l'orbital $\langle L_z \rangle$ es calcula mitjançant l'equació 5.2.²⁶

$$\text{Equació 5.2} \quad \langle L_z \rangle = 2 \left(\frac{A+B}{I_{L3} I_{L2}} \right) \cdot n_h$$

On A i B corresponen a les integrals de l'XMCD, IL3 i IL2 corresponen a les integrals de XAS i n és el nombre d'electrons.

Pels lantànids, i més concretament pel terbi, es calcula $\langle L_z \rangle$ aplicant l'equació 5.3.

$$\text{Equació 5.3} \quad \langle L_z \rangle = \frac{q(14-n)}{r}$$

I $\langle S_z \rangle$ mitjançant l'equació 5.4.²⁵

$$\text{Equació 5.4} \quad \langle S_z \rangle = \frac{(5p-3q)(14-n)}{4r} - 3\langle T_z \rangle$$

On q correspon a la integral de l'XMCD, p correspon també a la integral de l'XMCD però només per la banda M5 i r fa referència a la integral de XAS. A més s'ha calculat que pel Tb $\langle T_z \rangle = -0.081 \cdot S_z$,²⁷ podent substituir el terme a l'equació 5.4.

Per tal de trobar els valors de m_z cal aplicar l'equació 5.5 pels metalls 3d i l'equació 5.6 pels lantànids.

$$\text{Equació 5.5} \quad m_z = \langle S_z \rangle + \langle L_z \rangle$$

$$\text{Equació 5.6} \quad m_z = -(2 \cdot \langle S_z \rangle + \langle L_z \rangle)$$

A la Taula 5.3 es mostren els valors del moment d'espín $\langle S_z \rangle$, de la projecció orbital $\langle L_z \rangle$ i del moment magnètic efectiu m_z pels metalls en el compost **12**: Ni₄Tb i en el sistema **26**: NP-Ni₄Tb.

Taula 5.3. Valors obtinguts en la regla de la suma pel compost i pel sistema híbrid.				
	12: Ni₄Tb		26: NP-Ni₄Tb	
	Ni(II)	Tb(III)	Ni(II)	Tb(III)
$\langle S_z \rangle$	-1.37	-1.15	-0.28	-0.58
$\langle L_z \rangle$	-0.53	-1.54	-0.18	-0.59
m_z	3.28 μ_B	3.84 μ_B	0.45 μ_B	1.74 μ_B

Els valors obtinguts per l'ió Tb(III) en el compost **12**: Ni₄Tb son menors que els que s'obtenen seguint les regles de Hund amb $S = 3$, $J = 6$ i $L = 3$ i un moment magnètic teòric de 9 μ_B . La diferència de valors es deu a que l'ió Tb(III) no es troba com un ió lliure, està acoblat amb la resta de la molècula, de manera que el camp cristal·lí i els acoblaments magnètics fan que el valor obtingut sigui menor al teòric. Per al Ni(II) en el compost **12**: Ni₄Tb s'obtenen valors similars als teòrics per l'ió en un camp cristal·lí, tenint una $S_{\text{eff}} = 1$ i un moment magnètic efectiu de 2.82 μ_B .

Anteriorment s'ha comentat que els moments magnètics del Tb(III) i del Ni(II) tenen el mateix signe i per tant son paral·lels, fet que es confirma també amb els valors obtinguts per la regla de la suma.

Si mirem els valors obtinguts pels dos metalls en el sistema **26**: NP-Ni₄Tb podem veure que han disminuït respecte als valors del compost **12**: Ni₄Tb, quelcom esperable ja que quan el compost està coordinat a la nanopartícula no tots els espins segueixen el camp magnètic de la mateixa manera que ho feien en el compost lliure.

5.4.3. Nanopartícules amb oleat i sistemes híbrids **27**: NP-Dy₂, **28**: NP-Dy₁₂, **29**: NP-Co₄Dy, **30**: NP-Co₄Gd. Síntesi, morfologia i caracterització

Les nanopartícules amb oleat de ferro s'han obtingut amb el mètode B, que consisteix en una descomposició tèrmica d'oleat de ferro en presència d'àcid oleic com a tensioactiu. Seguint el mètode de la literatura s'obtenen NPs esfèriques (o cubs truncats) d'entre 10 i 20 nm de diàmetre, monodisperses, cristal·lines i superparamagnètiques. Les seves propietats magnètiques fan que siguin fàcils de separar de la solució utilitzant un imant, tal com es mostra a la Figura 5. 9. A la Figura 5. 10 es mostren les NPs dels diferents lots juntament amb els seus histogrames. El fet d'utilitzar diferents controladors de temperatura o d'iniciar la rampa de temperatura amb alguns segons de diferència provoca disparitat en els diàmetres de les NPs. Es mostren quatre lots de NPs ja que no tots els sistemes híbrids s'han realitzat amb el mateix lot. Al llarg del document s'anomenaran els lots tal com estan etiquetats a la Figura 5. 10: A, B, C i D. A la Taula 5.4 es mostra el diàmetre amb el corresponent error (RSD) per cada lot.



Figura 5. 9. NPs precipitades amb un imant.

Taula 5.4. Diàmetre de les NPs.

Lot A = NP-A	17.09 nm ± 2.2%
Lot B = NP-B	13.08 nm ± 5.3%
Lot C = NP-C	10.40 nm ± 6.8%
Lot D = NP-D	6.58 nm ± 14.7%
Lot E = NP-E	14.54 nm ± 9.7%

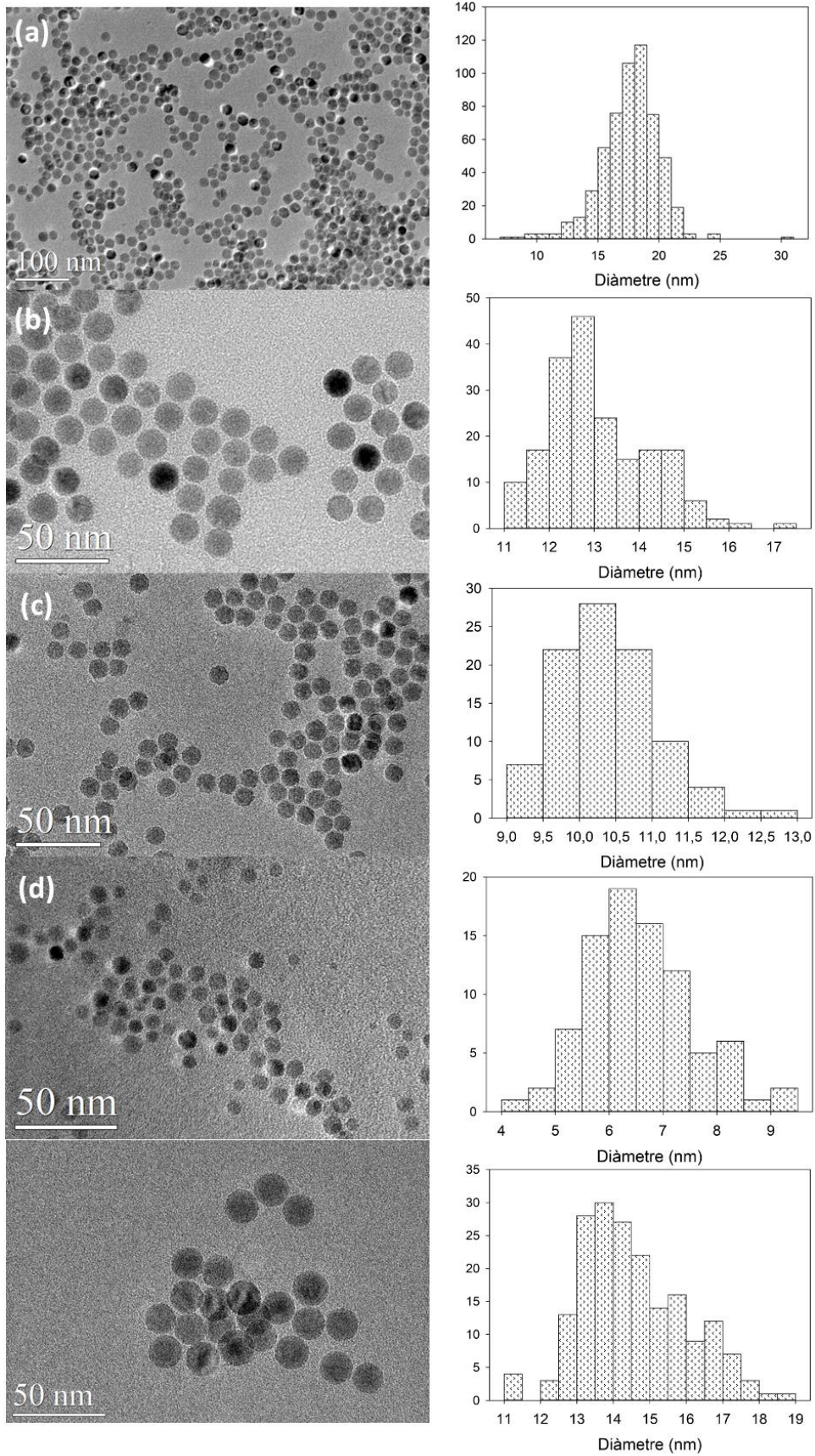


Figura 5. 10. Imatges TEM de les NPs amb oleic i els corresponents histogrames. (a) NP-A, (b) NP-B, (c) NP-C, (d) NP-D, (e) NP-E.

Es poden comparar els espaiats entre plans de la nanopartícula amb d'altres guardats en bases de dades cristal·logràfiques per assegurar-nos de la fase que tenim. Els espaiats de la magnetita i la maghemita son molt similars de manera que costen de diferenciar.²⁸ A la Figura 5. 11 es mostra una imatge amb NPs on es poden apreciar els plans dins la NP i també una imatge de la transformada de Fourier de la difracció a un agregat de NPs, d'on es poden extreure els espaiats dels diferents punts marcats de color verd. A la Taula 5.5 es mostren els espaiats comparats amb els de referència per la magnetita²⁹ i la família de plans als que pertanyen.

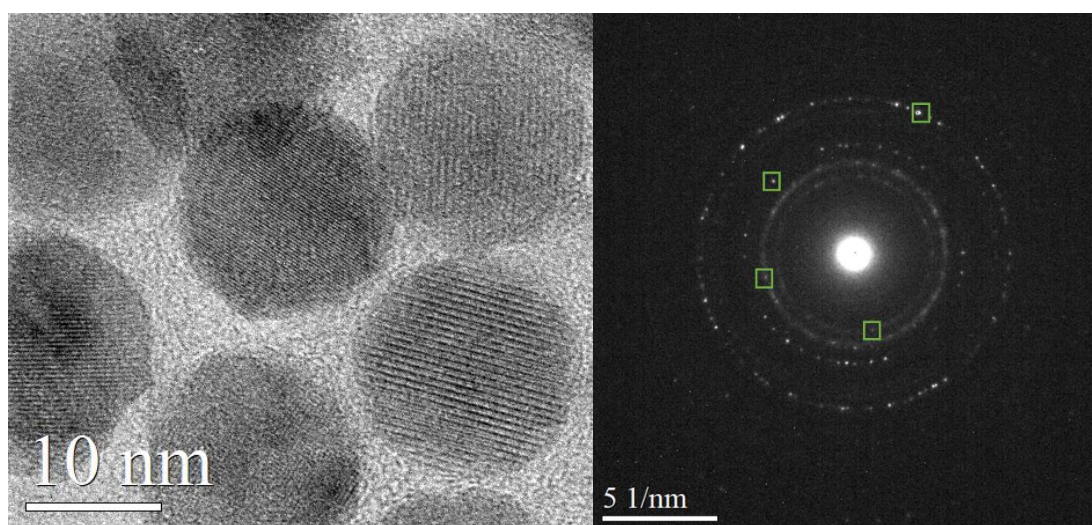


Figura 5. 11. Imatge TEM d'alta resolució de les NPs i transformada de Fourier de la difracció d'un agregat de NPs.

Taula 5.5. Espaiats de la NP comparats amb els de la magnetita.

Experimental (Å)	Referència (Å)	Família de plans
1.487	1.480	440
2.103	2.090	400
2.582	2.540	311
2.935	2.980	220

En els casos en que s'ha pogut realitzar espectroscòpia d'infraroig, s'han observat els pics corresponents als grups carboxilats en el mode *syn, syn*. El DLS es va obtenir per les NPs del lot D amb un radi dinàmic de 70-90 nm, major que el del TEM degut a que la solució no estava prou diluïda i s'havien format agregats.

A les imatges de TEM es pot apreciar que les NPs no son perfectament esfèriques sinó que tenen forma de poliedre, i com s'ha dit abans, es pot dir que son cubs truncats.

Això fa que les cadenes d'oleat ocupin dues posicions diferents: al mig de la cara o en una bora/cantonada de la NP. Les que estan a la cantonada són més fàcils de treure perquè gairebé no interaccionen amb cadenes d'oleat veïnes. En canvi les que es troben a les cares estan rodejades d'altres cadenes formant capes autoensamblades (SAM, de les sigles en anglès) per interaccions $\text{CH}\cdots\text{HC}$ que les estableixen. Amb l'anàlisi termogravimètric (TGA de les sigles en anglès) del lot A, com les NPs són molt grans, no es diferencien els dos salts deguts a pèrdues de matèria orgànica corresponents als dos tipus d'oleat, sinó que només s'observa un salt a 516°C on es perd un 3.65%. En canvi en el cas de les NP-C que són més petites si que es poden diferenciar dos salts, tot i que queden força solapats.

El primer sistema híbrid que es mostra és el **27**: NP-Dy₂, amb una molècula senzilla que presenta anisotropia magnètica i amb la qual s'estudia la interacció amb les cadenes d'oleat a partir de càlculs teòrics, en col·laboració amb el Dr. Echeverria que en el moment dels càlculs estava a la Universitat de Barcelona i un membre del grup que realitzava el TFM.

A la Figura 5. 12 es mostra l'estructura del compost **25**: Dy₂, que té forma de doble sandvitx i és molt semblant al compost **23**: SymL-Yb₂ del capítol anterior, amb lligands aromàtics.

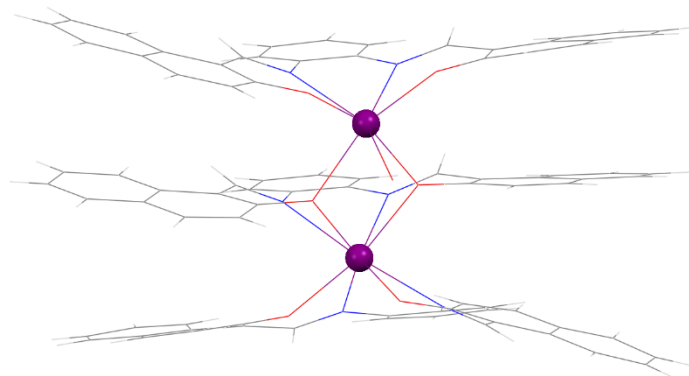


Figura 5. 12. Estructura cristal·lina de **25**: Dy₂. El disprosi es mostra en lila, l'oxigen en vermell, el nitrogen en blau, el carboni en gris i els hidrògens de color blanc.

Les imatges de TEM i l'espectre EDX pel sistema **27**: NP-Dy₂ s'observen a la Figura 5. 13. Els diàmetres són similars als de les NP-A, segueixen sent cristal·lins i mantenen la forma. A l'espectre EDX estan encerclades en verd les senyals pel Dy, que tot i ser poc intenses estan presents, la baixa intensitat és deguda a la poca quantitat de Dy present a la mostra en comparació amb la quantitat de Fe. En alguns casos es solapen les bandes del Fe i el Dy donant una banda més ampla i asimètrica que confirma la presència d'ambdós metalls.

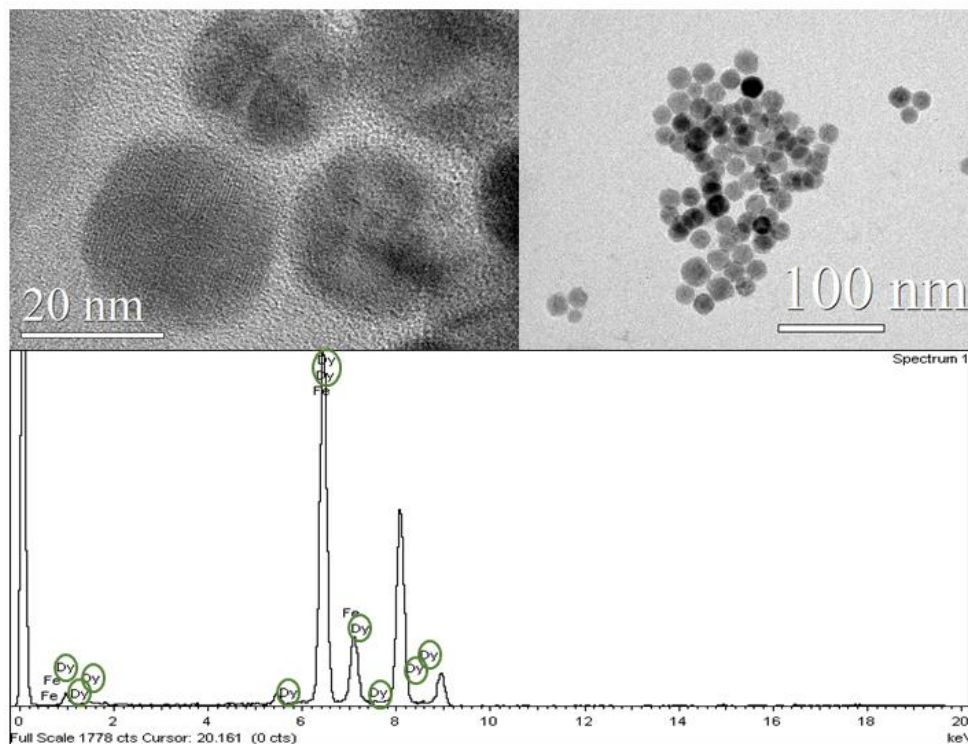


Figura 5. 13. Imatges TEM i espectre EDX pel sistema híbrid **27**: NP-Dy₂.

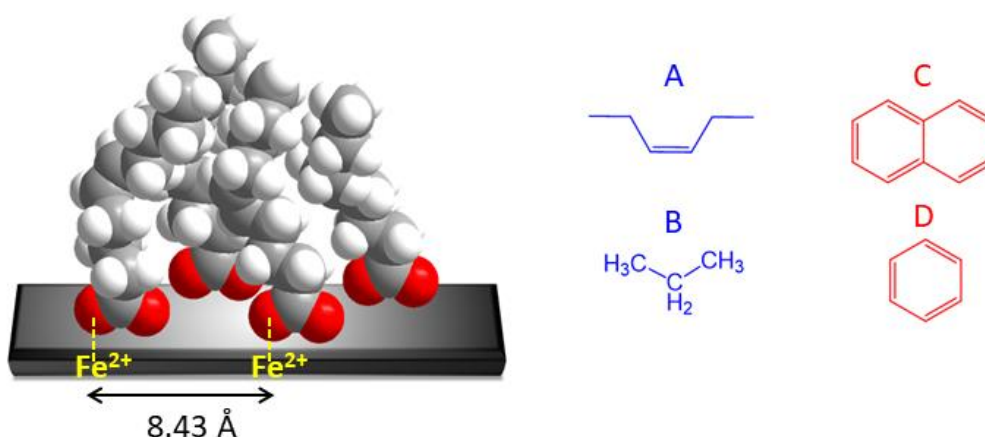
L'espectrometria de masses del sistema **27**: NP-Dy₂ també confirma la presència del compost **25**: Dy₂ ja que s'observa el pic del compost menys una molècula d'aigua a Ms/z = 1569 i aquest segueix la distribució isotòpica corresponent.

Mitjançant càlculs per mètodes DFT-D un membre del grup (R. Royo-TFM de Nanociència) va estudiar la interacció entre les cadenes d'oleat, i entre aquestes i el compost **25**: Dy₂, per veure d'una manera simplificada com els compostos metàl·lics interaccionen amb les monocapes capes d'oleic.

Primerament es considera que les cadenes d'oleic s'enllacen a les posicions del Fe²⁺ del pla [001] de la NP, quedant a una distància entre elles de 8.43 Å tal com es mostra a l'Esquema 5. 8, i també es considera que la superfície de la NP és plana. Per simplificar els càlculs s'utilitza l'àcid (E)-dec-5-enoic (C₁₀H₁₈O₂) en substitució de l'àcid oleic. Es disposen quatre cadenes d'àcid com les que es mostren a l'Esquema 5. 8 i els àtoms d'oxigen de l'enllaç Fe-O es deixen fixes simulant la superfície de la NP. Després dels càlculs es pot afirmar que les interaccions principals entre cadenes d'àcid són H···H amb distàncies intermoleculares d'entre 2.3 i 2.5 Å, típiques d'interaccions d'hidrogen,^{18,30,31} i a més s'ha vist que múltiples interaccions H···H juntes porten a una interacció global forta.³² El fet de que totes les cadenes d'àcid tinguin la mateixa alçada fa que tinguem una superfície d'alcans exposada per interaccionar amb el compost, i no ens hem d'oblidar de les cadenes d'àcid que es troben a les bores de la NP, com

aquestes no estan envoltades d'altres cadenes tindran el doble enllaç exposat. A la literatura es reporta un exemple d'àcids carboxílics enllaçats a una superfície d'òxid de ceri en diferents modes de coordinació i inclinació depenent de si es troben a la cara o a l'aresta de la superfície.³³

Per estudiar les possibles interaccions s'han proposat dos grups reactius per les cadenes d'àcid (grup A i B, de color blau) i dos pel compost **25**: Dy₂ (grup C i D, de color vermell), els quatre grups es mostren a l'Esquema 5. 8.



Esquema 5. 8. Model de la interacció entre cadenes d'oleic i els possibles grups reactius A, B, C i D de les cadenes d'oleic i del compost **25**: Dy₂.

Les possibles geometries amb els grups reactius es van optimitzar al nivell $\omega B97xD/6-31G(d,p)$ i es van obtenir els valors d'energia per cada adducte mitjançant interaccions no covalents que es mostren a la Taula 5.6.

Taula 5.6. Energies pels adductes dels grups reactius.		
Adducte	Energia (Kcal/mol)	Interacció
A-C	-5.67	$\pi-\pi$
B-C	-4.98	C-H $\cdots\pi$
A-D	-3.60	$\pi-\pi$
B-D	-2.63	C-H $\cdots\pi$

L'adducte més estable energèticament és el A-C, per tant esperaríem que el naftalè es diposités a la monocapa d'àcids interaccionant amb el doble enllaç de les cadenes, però aquest està impedit estèricament dificultant dita interacció, per tant seria més favorable que es donés aquest enllaç amb les cadenes d'àcid que es troben a les cantonades. El segon adducte amb menor energia és el B-C, on el naftalè

interaccionaria amb la superfície d'alcans sense tenir cap impediment estèric, ara sí amb les cadenes que ocupen la part plana de la NP.

El sistema híbrid **28**: NP-Dy₁₂ està format per la molècula **22**: Dy₁₂ descrita al Capítol 4 i les NPs d'òxid de ferro, en aquest cas s'ha obtingut el sistema amb les NP-B i les NP-C.

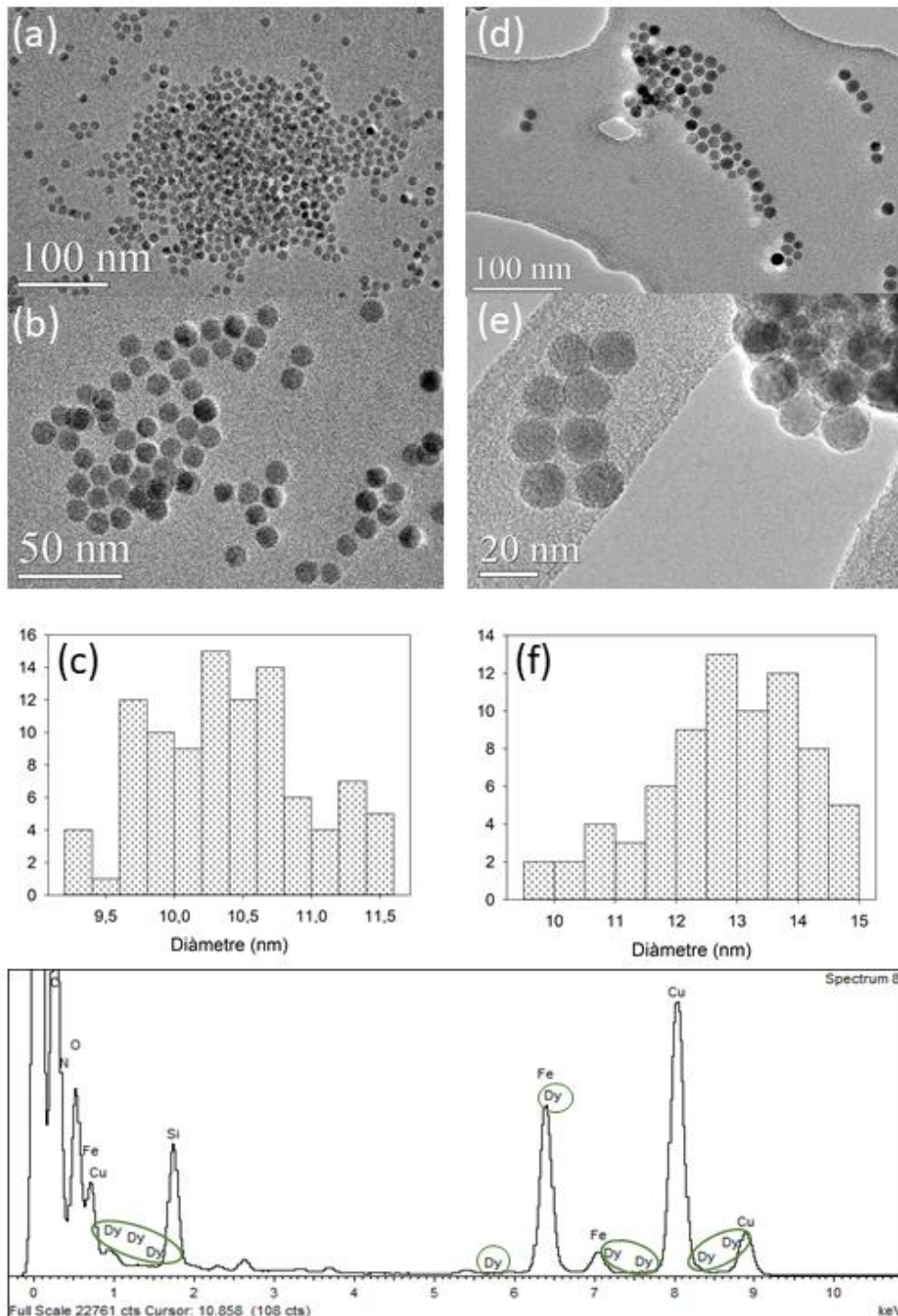


Figura 5. 14. Imatges TEM del sistema híbrid, histogrames i espectre EDX. A la part esquerra (a, b i c) es mostren els resultats obtinguts amb NP-C, a la part dreta (d, e i f) els obtinguts amb NP-B.

Les imatges TEM i l'histograma de **28**: NP-Dy₁₂ (NP-C) es mostren a la part esquerra de la Figura 5. 14, mentre que el sistema format amb NP-B es mostra a la part dreta. A la part inferior hi ha l'espectre EDX on es poden veure els pics del Dy encerclats de color verd. A les imatges de TEM es veu com les nanopartícules en el sistema híbrid mantenen la forma i la cristal·linitat, i no estan agregades. Els diàmetres obtinguts per **28**: NP-Dy₁₂ son de 13.3 nm ± 10.5% amb les NP-B i 10.4 nm ± 5.4% amb les NP-C.

Donat que les distàncies entre nanopartícules son molt similars en les NPs soles i en el sistema híbrid, es pot considerar que les molècules de **22**: Dy₁₂ queden integrades o atrapades en l'esfera d'oleic o inclús que hi ha intercanvi amb aquest, tal com es confirma amb l'anàlisi de TGA. En el grup s'ha vist que compostos de coordinació amb el lligand tBuSALOH formen espais hidrofòbics on cadenes alifàtiques encaixen molt bé.³⁴

S'ha fet un càlcul aproximat per saber quantes molècules de **22**: Dy₁₂ es troben al voltant de la NP assumint que es forma una monocapa. Considerant que una NP és esfèrica i té un radi de 5 nm (NP-C), té una superfície de 314 nm² que estarà recoberta per àcid oleic (1250 molècules, aproximadament un 17% de la mostra). Sabent que el compost **22**: Dy₁₂ té unes dimensions aproximades de 2 x 2 x 1.5 nm³, depenent de com es col·loqui tindrem entre 50 i 150 molècules rodejant la NP. A la Taula 5.7 es mostren els valors del diàmetre i el % de matèria orgànica perduda en l'anàlisi termogravimètric. El percentatge de matèria orgànica que es perd en les NPs soles és menor del que caldria esperar si es perdés tota la capa d'oleic (17%). Comparant els % de les NPs soles i dels sistemes híbrids podem veure com en aquests últims el percentatge de matèria orgànica que es perd és major, indicant la presència de molècules de **22**: Dy₁₂, tot i així el recobriment no és complet.

Taula 5.7. Diàmetre de NP i % de matèria orgànica perduda a la TGA.				
	NP-B	28 : NP-Dy ₁₂	NP-C	28 : NP-Dy ₁₂
Diàmetre (nm)	13.1	13.3	10.4	10.4
% matèria orgànica perduda a la TGA	6.3	7.4	9.2	11.4

A la Figura 5. 15 es mostra l'espectre XPS del compost **22**: Dy₁₂ i del sistema híbrid **28**: NP-Dy₁₂. Pel sistema híbrid que es mostra de color blau s'observen els pics del Disprosi, tot i ser poc intensos estan presents. La poca intensitat és deu a que la ratio Dy:Fe és baixa.

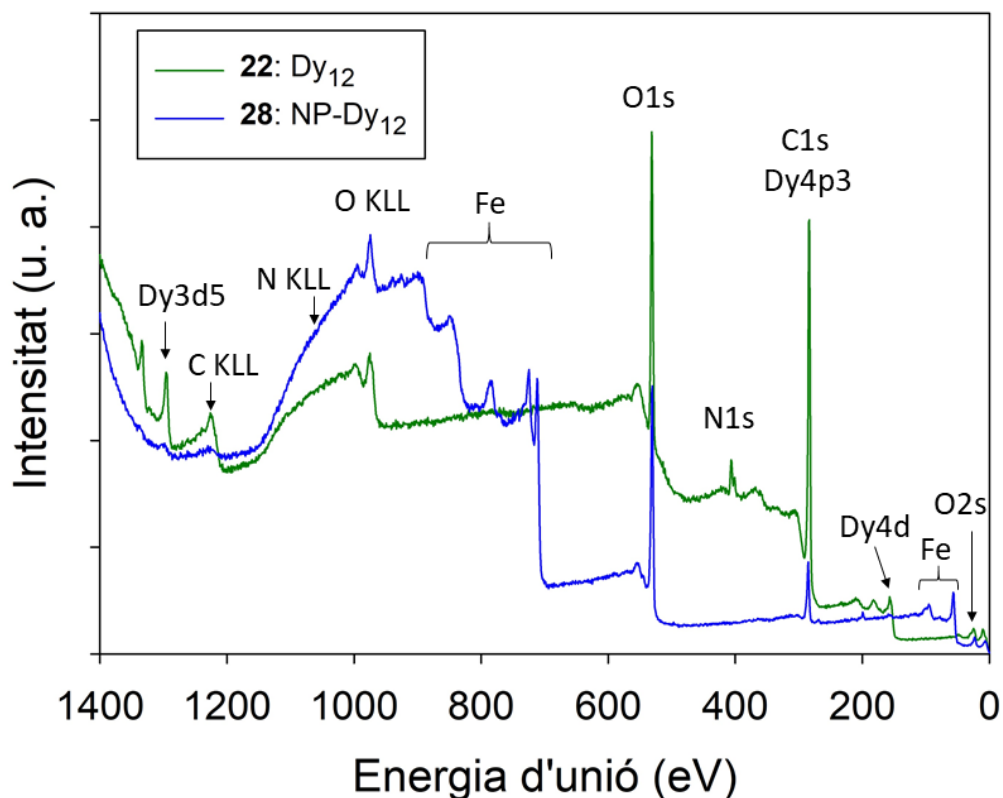
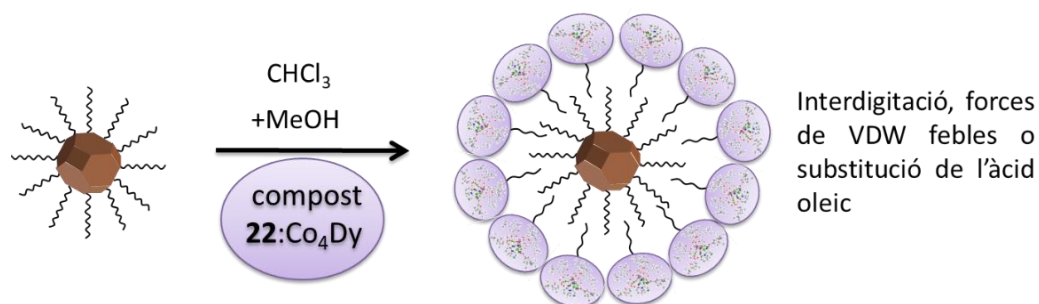


Figura 5. 15. Espectres XPS de **22**: Dy₁₂ (color verd) i de **28**: NP-Dy₁₂ (color blau).

El sistema híbrid **29**: NP-Co₄Dy està format per NP-B o NP-D i el compost **17**: Co₄Dy descrit i caracteritzat al Capítol 3. A l'Esquema 5. 9 es mostra de manera simplificada la reacció de formació del sistema híbrid.



Esquema 5. 9. Reacció d'obtenció del sistema híbrid **29**: NP-Co₄Dy.

Les imatges de TEM, EDX i els histogrames pel sistema híbrid es mostren a la Figura 5. 16. A la part esquerra es mostren les dades obtingudes amb NP-D i a la part dreta amb NP-B. A les imatges TEM es pot veure que les nanopartícules dels sistemes híbrids mantenen la mida, la forma i la cristal·linitat. Els diàmetres obtinguts per **29**: NP-Co₄Dy són de $8.2 \pm 17\%$ amb NP-D i $13.8 \pm 5.3\%$ amb NP-B. En el cas de NP-D la polidispersitat és major ja que tal com es mostrava a la Taula 5.4 les nanopartícules soles ja ho són

amb un error del 15%. A l'espectre EDX que es mostra a la part inferior de la Figura 5. 16 es veuen els pics poc intensos corresponents al Dy (marcats en verd), els corresponents al Co (marcats en blau) i també de clor confirmant així la presència del compost **17**: Co_4Dy a la superfície de la NP.

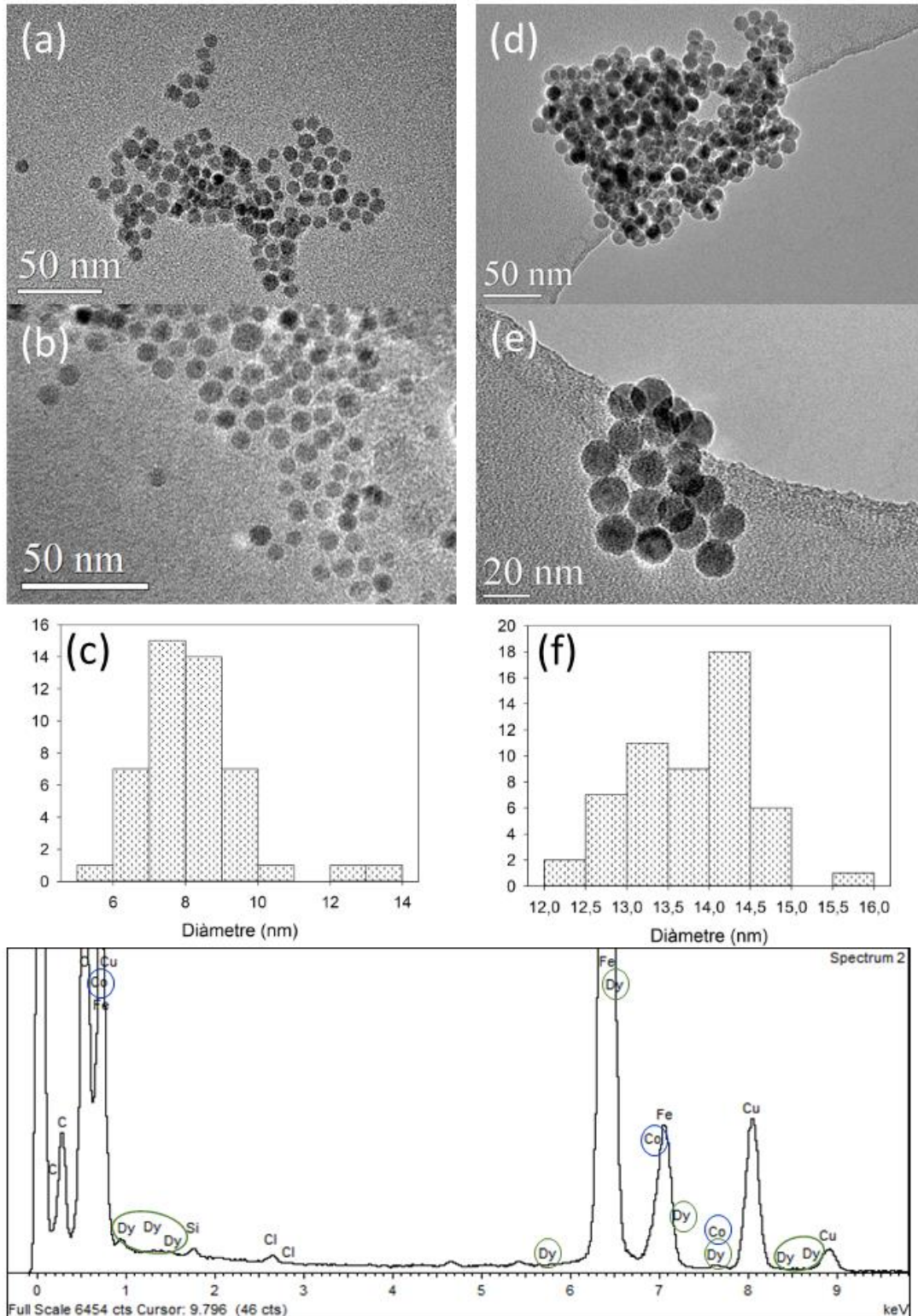


Figura 5. 16. Imatges TEM del sistema híbrid, histogrames i espectre EDX. A la part esquerra (a, b i c) es mostren els resultats obtinguts amb NP-D, a la part dreta (d, e i f) els obtinguts amb NP-B.

El sistema **29**: NP-Co₄Dy s'ha caracteritzat per XPS per tal de confirmar la presència dels diferents elements. A la Figura 5. 17 es mostren els espectres de les NP-D, del compost **17**: Co₄Dy i de **29**: NP-Co₄Dy.

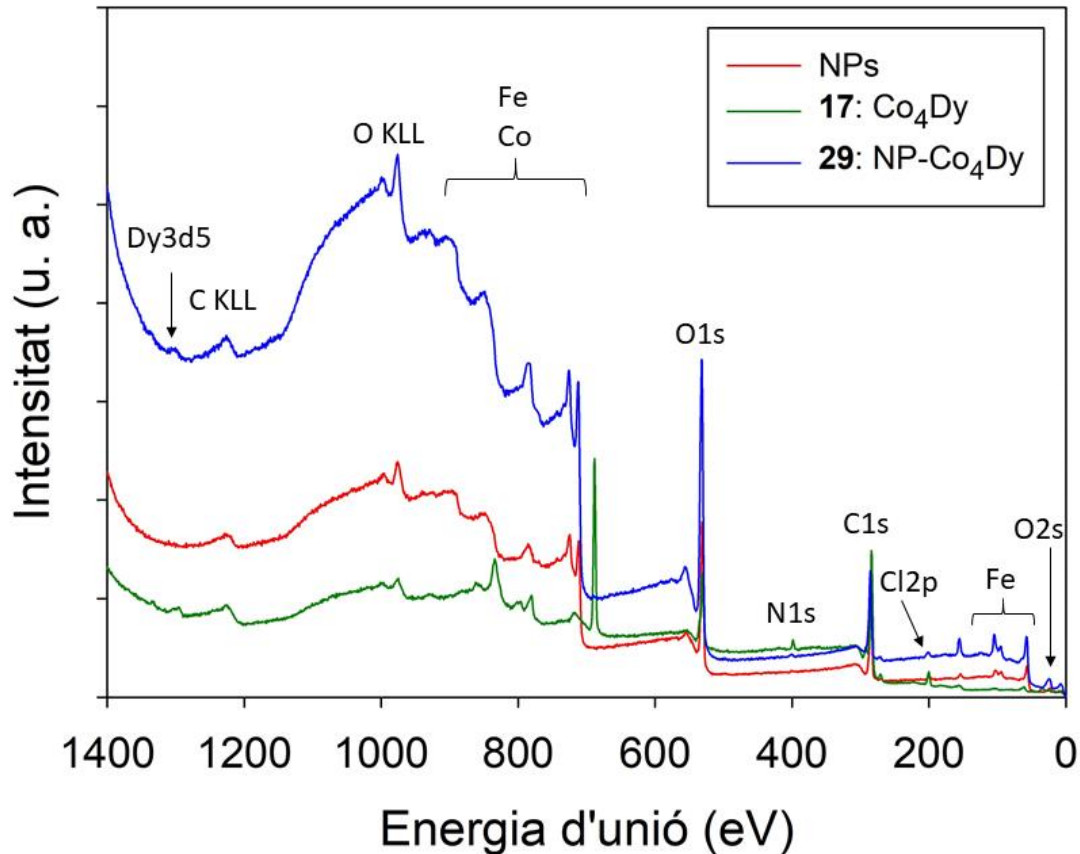


Figura 5. 17. Espectres XPS de les NPs (color vermell), de **17**: Co₄Dy (color verd) i de **29**: NP-Co₄Dy (color blau).

El sistema híbrid **29**: NP-Co₄Dy té els pics corresponents al disprosi, cobalt, clor i nitrogen tot indicant que el compost **17**: Co₄Dy està present a les NPs.

L'últim sistema híbrid és el **30**: NP-Co₄Gd format pel compost **15**: Co₄Gd i les NPs amb oleat, que en aquest cas han estat les NP-B i les NP-C, ambdues de diàmetres propers, 13 nm i 14.5 nm respectivament. Les imatges TEM, els histogrames i l'espectre d'EDX es mostren a la Figura 5. 18. A la part esquerra hi ha els resultats del sistema híbrid obtingut amb NP-B (a i c) i a la dreta els de l'obtingut amb NP-E (d i e). Els diàmetres de **30**: NP-Co₄Gd (NP-B) són de 13.45 nm ± 7.4% i els de **30**: NP-Co₄Gd (NP-E) són de 15.65 nm ± 8.6%, lleugerament més grans que els de les NPs soles. Les NPs segueixen sent esfèriques i cristal·lines com quan estan sense funcionalitzar. A l'espectre EDX es veuen els pics corresponents al Gd (marcats de color verd) i els corresponents al Co

(marcats de color blau). La presència d'aquests dos metalls i també del clor indiquen que el compost **15**: Co_4Gd està present a les NPs, tot i que no podem dir si manté la seva estructura inicial.

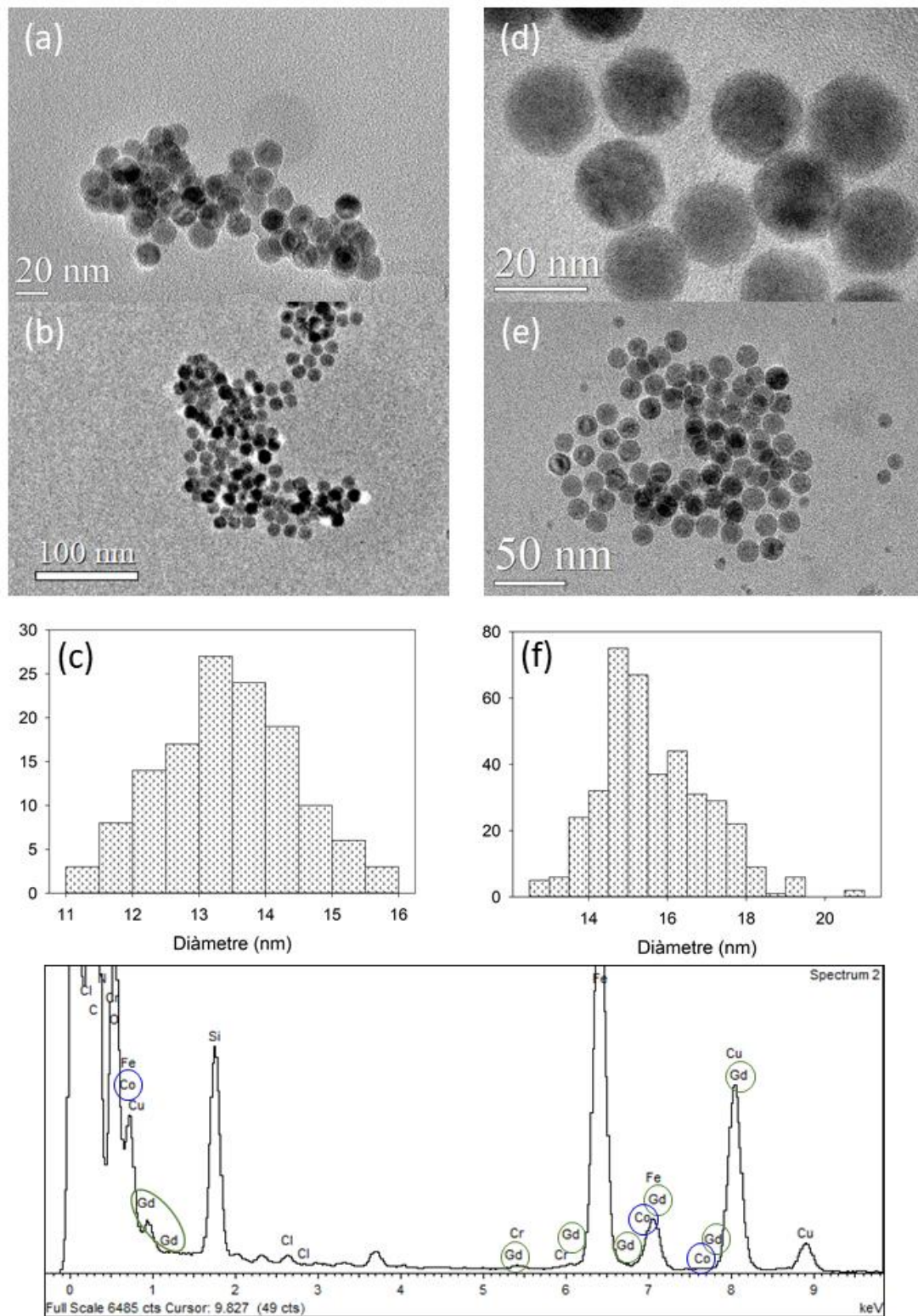


Figura 5. 18. Imatges TEM del sistema híbrid, histogrames i espectre EDX. A la part esquerra (a, b i c) es mostren els resultats obtinguts amb NP-B, a la part dreta (d, e i f) els obtinguts amb NP-E.

A la Figura 5. 19 es mostren els espectres XPS de **15**: Co_4Gd i **30**: $\text{NP-Co}_4\text{Gd}$. Es pot veure com al sistema híbrid hi ha els pics corresponents al Gd, Co i Cl indicant que aquests elements estan presents a la NP i per tant el compost **15**: Co_4Gd .

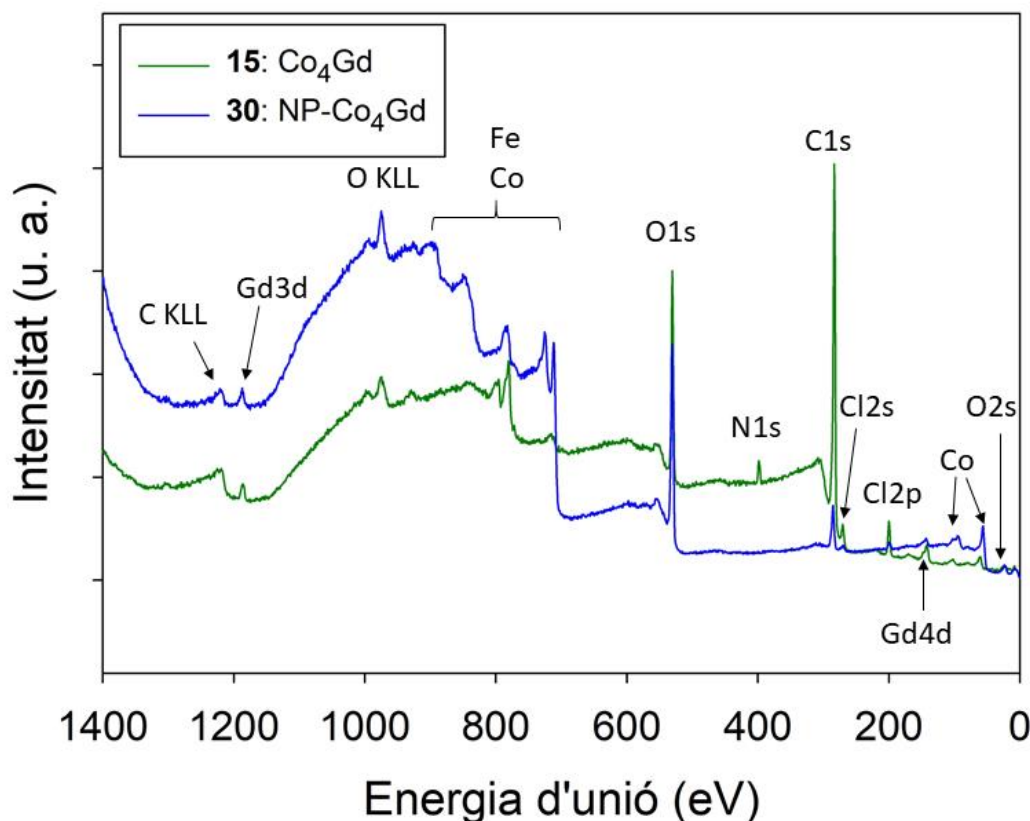


Figura 5. 19. Espectres XPS de **15**: Co_4Gd (color verd) i de **30**: $\text{NP-Co}_4\text{Gd}$ (color blau).

Cal esperar que aquest sistema es formi de la mateixa manera que **29**: $\text{NP-Co}_4\text{Gd}$ ja que els compostos de coordinació son isoestructurals.

5.4.4. Nanopartícules amb oleat i sistemes híbrids **27**: NP-Dy_2 , **28**: NP-Dy_{12} , **29**: $\text{NP-Co}_4\text{Dy}$, **30**: $\text{NP-Co}_4\text{Gd}$. Magnetisme i dicroisme circular magnètic de raig X (XMCD)

En aquest apartat es mostrarà el magnetisme dels diferents sistemes híbrids amb oleic **27**: NP-Dy_2 , **28**: NP-Dy_{12} , **29**: $\text{NP-Co}_4\text{Dy}$ i **30**: $\text{NP-Co}_4\text{Gd}$, i el dicroisme circular magnètic de raig X dels sistemes **28**: NP-Dy_{12} i **29**: $\text{NP-Co}_4\text{Dy}$.

Les dades de la magnetització en funció del camp magnètic per les NP-A i el sistema **27**: NP-Dy₂ es van recollir a 2 K. A la Figura 5. 20 està representada la magnetització per gram de material en funció del camp fins a 1 T, la magnetització de saturació a 5 T per **27**: NP-Dy₂ és de 67.72 emu/g de mostra i la de les NPs és de 69.88 emu/g.

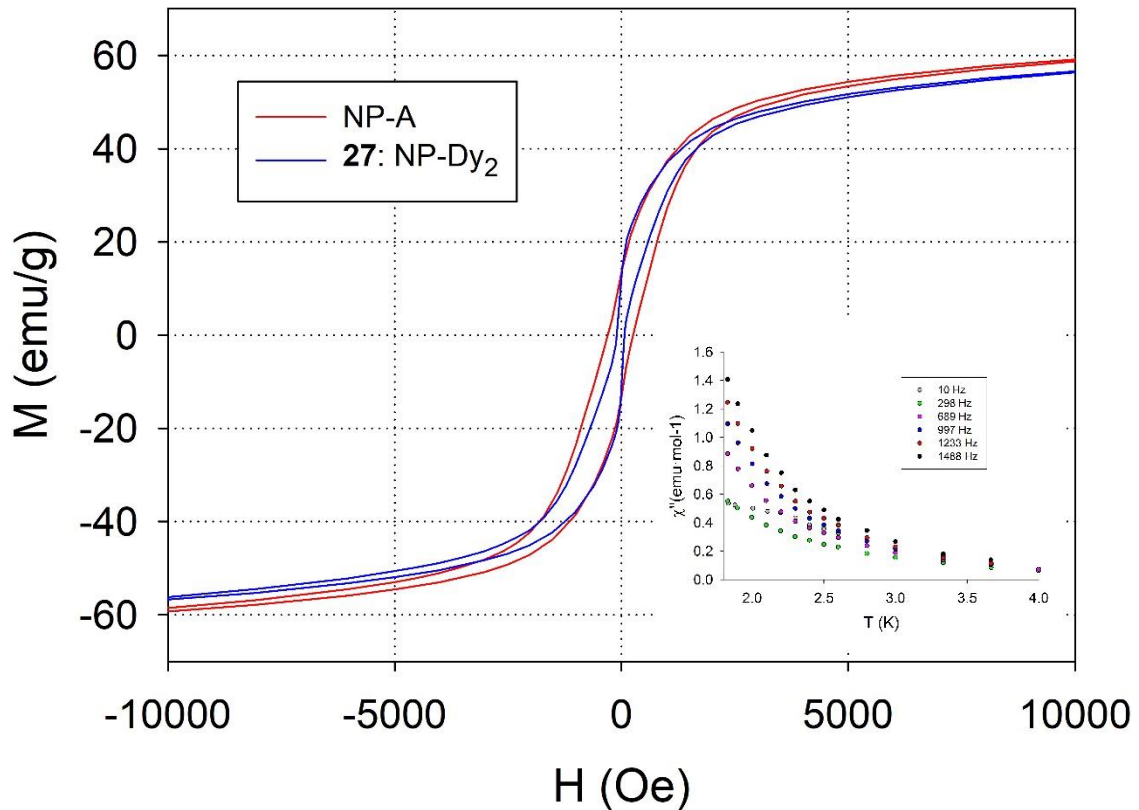


Figura 5. 20. Magnetització per gram en funció del camp magnètic aplicat a 2 K per les NP-A (vermell) i pel sistema híbrid **27**: NP-Dy₂ (blau). La imatge inserida mostra la gràfica de la susceptibilitat fora de fase en funció de la temperatura de **25**: Dy₂.

En l'anàlisi per TGA s'observa una pèrdua de matèria orgànica del 8.33% a les NPs i del 12.11% al sistema **27**: NP-Dy₂. Tenint en compte aquest resultat i els de la magnetització de saturació podem trobar els resultats de dita magnetització per gram d'òxid de ferro (i no per gram de sistema híbrid) que son: 76.23 emu/g òxid de ferro en les NPs i 77.05 emu/g òxid de ferro en **27**: NP-Dy₂. Ara la magnetització és major pel sistema híbrid perquè el compost **25**: Dy₂ juga un paper important augmentant la magnetització del sistema **27**: NP-Dy₂. A més el valor obtingut per les NPs és similar al que s'espera per les NPs de magnetita d'entre 80 i 100 emu/g d'òxid de ferro.³⁵

A la imatge inserida a la Figura 5. 20 es mostra la susceptibilitat fora de fase a diferents freqüències i un camp aplicat de 2000 Oe pel compost **25**: Dy₂, on es pot veure una cua de pic que indica comportament de molècula imant amb camp, fent disminuir el QTM, molt freqüent en molècules imant formades per lantànids.³⁶ Tot i així s'ha vist que no mostra obertura del cicle d'histèresi per sobre dels 1.8 K. Si ens fixem en la histèresi del sistema híbrid **27**: NP-Dy₂ de color blau a la Figura 5. 20, es veu un graó que s'atribueix al QTM.³⁷ El camp coercitiu també disminueix de 560.86 Oe per les NPs a 177.2 Oe pel sistema híbrid degut al QTM a camp zero. Aquest fenomen ve donat per la presència de **25**: Dy₂ en el sistema híbrid, que tal com mostren els càlculs teòrics existeix una interacció dipolar entre la magnetita i el compost a través de la capa autoensablada d'oleat.

Abans de parlar del sistema **28**: NP-Dy₁₂ cal descriure breument les propietats magnètiques de **22**: Dy₁₂ que estan reportades pel grup a la bibliografia¹⁶ i a una Tesi (M. Ledezma). És un compost que presenta una cua de pic a la susceptibilitat fora de fase indicant possible comportament de molècula imant. Per això s'estudia l'anisotropia dels ions Dy(III) amb el programa Magellan,³⁸ que es basa en un model electrostàtic i un estat fonamental de doblet quantitzat a través de l'eix d'anisotropia amb $m_j = \pm 15/2$. A la Figura 5. 21 es mostren els eixos d'anisotropia calculats amb el programa, no estan els 12 alineats paral·lelament però tampoc són del tot perpendiculars de manera que globalment la molècula té anisotropia axial. Això està d'acord amb que **22**: Dy₁₂ tingui una barrera energètica per la relaxació de la magnetització petita, de 5.75 K segons l'ajust amb el model d'Arrhenius i amb una elevada distribució de processos de relaxació. També s'ha mesurat la histèresi per sota de 2 K amb un microsquid tal com es mostra a la Figura 5. 21, per sota d'1 K hi ha obertura del cicle i a més existeix dependència amb la velocitat d'escaneig, comportament esperat per les molècules imant.

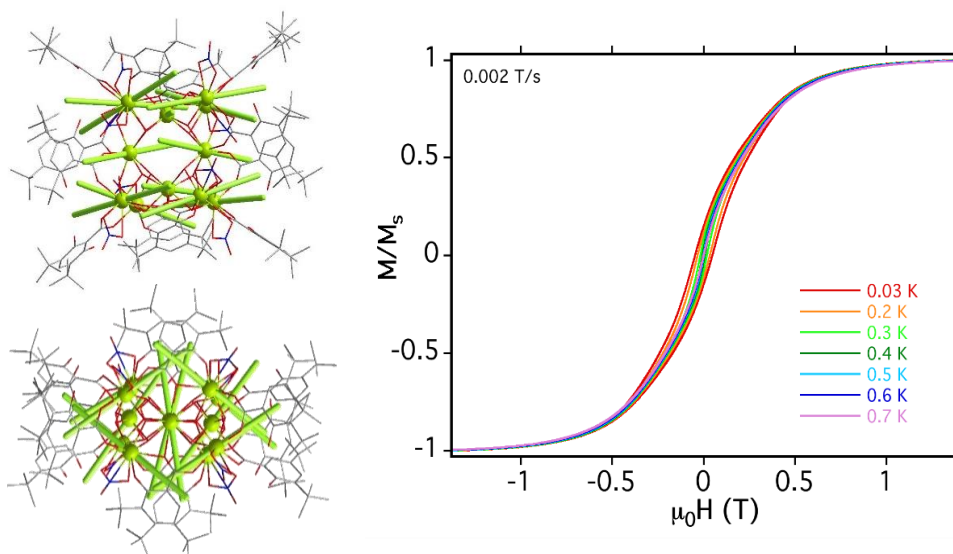


Figura 5. 21. Estructura cristal·lina de **22**: Dy₁₂ amb els eixos d'anisotropia de color verd i la histèresi del compost mesurada per sota de 2 K.

Les mesures de la magnetització en funció del camp magnètic pel sistema híbrid **28**: NP-Dy₁₂ es mostren a la Figura 5. 22. A la part esquerra hi ha les gràfiques de les NPs i a la dreta dels obtinguts amb NP-C.

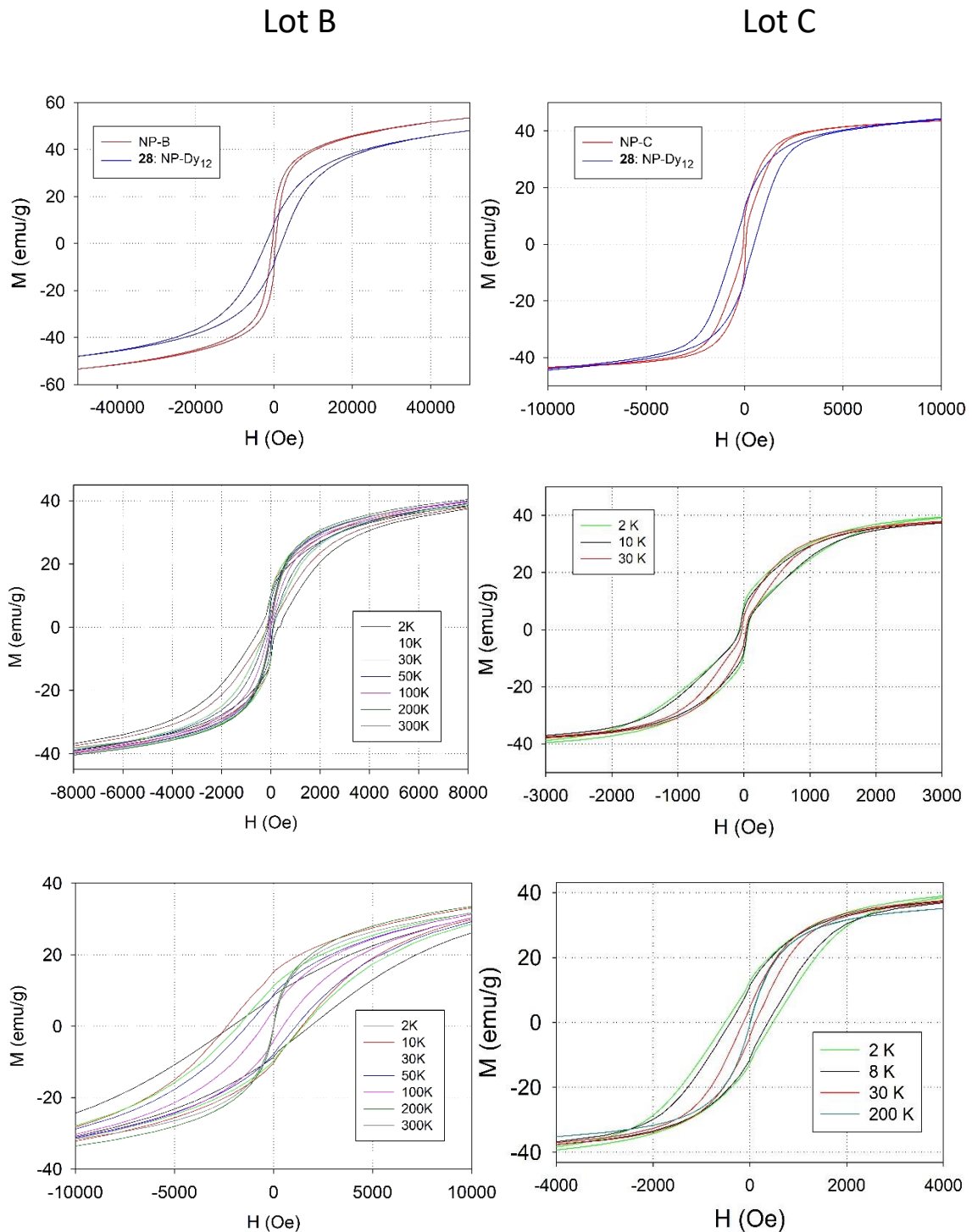


Figura 5. 22. Gràfiques de magnetització en funció del camp pel sistema híbrid **28**: NP-Dy₁₂. A la part superior es compara la magnetització de les NPs i del sistema híbrid. A les gràfiques del mig es mostra la magnetització de les NPs a diferents temperatures i a les de baix la magnetització del sistema híbrid a diferents temperatures.

A les primeres gràfiques es mostra la mesura de les NPs soles (color vermell) i del sistema híbrid (color blau) a 2 K, en els dos casos el cicle d'histèresi s'obre més quan està present el compost **22**: Dy₁₂. A les gràfiques del mig es mesura la histèresi de les NPs soles a diferents temperatures, observant-se un tancament del cicle en augmentar la temperatura fins que a 200 K, quan ja s'ha superat la temperatura de bloqueig, desapareix la histèresi. A les gràfiques de la part inferior es mostren les magnetitzacions dels sistemes híbrids a diferents temperatures, aquests tenen un comportament similar al de les NPs soles però amb valors de camps coercitius majors. El sistema híbrid obtingut amb NP-C (part dreta) té un Hc = 100 Oe a 30 K i el sistema híbrid obtingut amb NP-B (part esquerra) té un Hc = 700 Oe a 100 K. El sistema **28**: NP-Dy₁₂ obtingut amb NP-C presenta un petit graó que pot venir donat per la contribució de les NPs que ja tenien un graó i per la histèresi que té el propi compost **22**: Dy₁₂.

A la Taula 5.8 es mostren els valors del camp coercitiu a 2 K i la magnetització de saturació a 5 T pels dos sistemes i les seves NPs. L'obertura del cicle d'histèresi és més notable pel sistema **28**: NP-Dy₁₂ format per les NP-C, la magnetització de saturació del sistema híbrid augmenta amb NP-C i disminueix amb NP-B. Es calcula la magnetització de saturació per gram d'òxid de ferro a partir de les pèrdues de pes de la TGA, els valors es mostren també a la Taula 5.8.

Taula 5.8. Valors de camp coercitiu i magnetització de saturació per gram de mostra i per gram d'òxid de ferro.

	Hc (Oe)	Ms (emu/g)	Ms (emu/g òxid de ferro)
NP-C	50	50.14	55.22
28: NP-Dy₁₂	487	55.48	62.62
NP-B	375	53.5	57.1
28: NP-Dy₁₂	2028	48.3	52.16

Els valors de Ms per gram d'òxid de ferro més baixos es deuen a que la quantitat de maghemita present a la mostra és notable i aquesta fa que baixi. Les diferències que s'observen entre sistemes de NP-C i NP-B es deuen a que quan les NPs són més grans d'aproximadament 12 nm (recordar que NP-B té un diàmetre de 13.08 nm i NP-C de 10.40 nm) l'efecte produït per les molècules de **22**: Dy₁₂ disminueix.

També s'han realitzat les mesures de magnetització refredant amb camp pel sistema **28**: NP-Dy₁₂ obtingut amb les NP-C que es poden observar a la Figura 5. 23, per veure el desplaçament del cicle d'histèresi. Els valors de He es troben a la Taula 5.9.

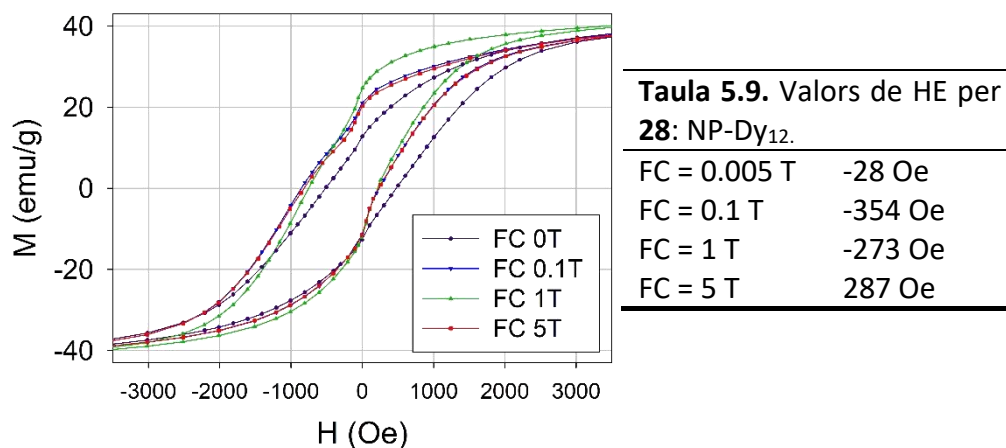


Figura 5. 23. Gràfiques de magnetització en funció del camp aplicat al refredar la mostra pel sistema híbrid **28: NP-Dy₁₂**.

El camp de biaix d'intercanvi es desplaça cap a valors més negatius fins que el camp aplicat és d'1 T que es desplaça cap a valors positius. Aquest desplaçament que també s'ha vist amb **26: NP-Ni₄Tb** s'atribueix a acoblaments antiferromagnètics en nanopartícules nucli-corona,²³ i donat el valor baix de M_s per gram d'òxid de ferro també es pot atribuir a la presència de maghemita.

S'ha mesurat la susceptibilitat fora de fase en funció de la temperatura per conèixer la temperatura de bloqueig que també es pot obtenir amb les mesures de ZFCFC. En els dos casos, tal com es mostra a la Figura 5. 24, el pic a la susceptibilitat fora de fase a 10 Hz i sense aplicar camp es desplaça a major temperatura pel sistema híbrid indicant una major temperatura de bloqueig. A les mesures de ZFCFC s'observa també el desplaçament a major temperatura.

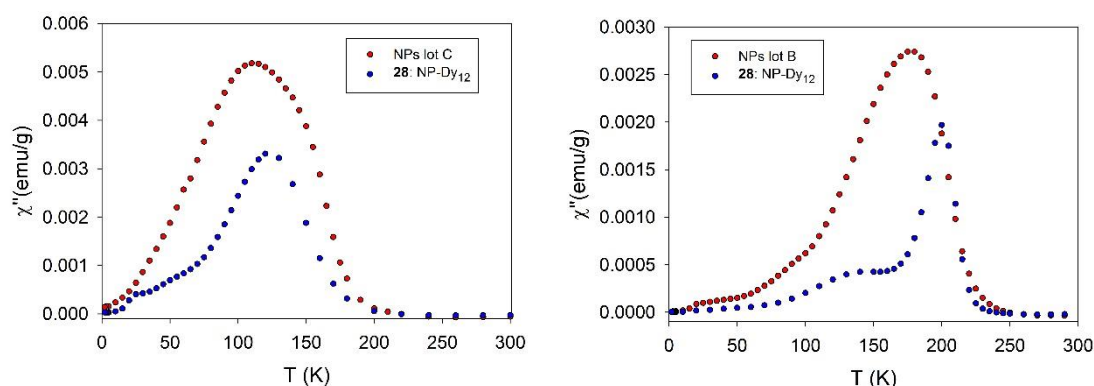


Figura 5. 24. Gràfiques de susceptibilitat fora de fase a camp zero i 10 Hz per les NPs i pel sistema híbrid **28: NP-Dy₁₂**.

Per acabar de determinar l'origen de l'eixamplament de la corba d'histèresi s'han realitzat mesures de XAS i XMCD a les bandes del ferro (L_2 i L_3) i a les bandes del disprosi (M_4 i M_5). A la Figura 5. 25 es mostren les dades obtingudes del sistema **28**: NP-Dy₁₂ a 2 K i camps de 6.8 T i 0 T. Les mesures les ha fet el Dr. Dreiser del Swiss Light Source a Suïssa.

L'absència de magnetització remanent pel disprosi indica que aquest no participa directament en el canvi observat en la histèresi però sí que provoca canvis en la magnetització de les NPs, de manera que existeix un efecte sinèrgic entre el compost **22**: Dy₁₂ que té anisotropia i la histèresi observada. La falta de remanència també ens diu que a la temperatura de la mesura no hi ha acoblament entre **22**: Dy₁₂ i la NP.

La relació entre la magnetització remanent i la magnetització de saturació (M_{rem}/M_{sat}) es mostra a la Taula 5.10. En les NPs del lot C que són més petites augmenta lleugerament i en l'altre es manté, aquest augment indica interaccions antiferromagnètiques entre NPs. El mateix fenomen està reportat a la bibliografia per Prado *et al.* on milloren l'obertura del cicle al unir covalentment les NPs amb un compost de Co(II) anisotròpic, en el nostre cas la unió es dóna per forces de VDW a través de l'àcid oleic.

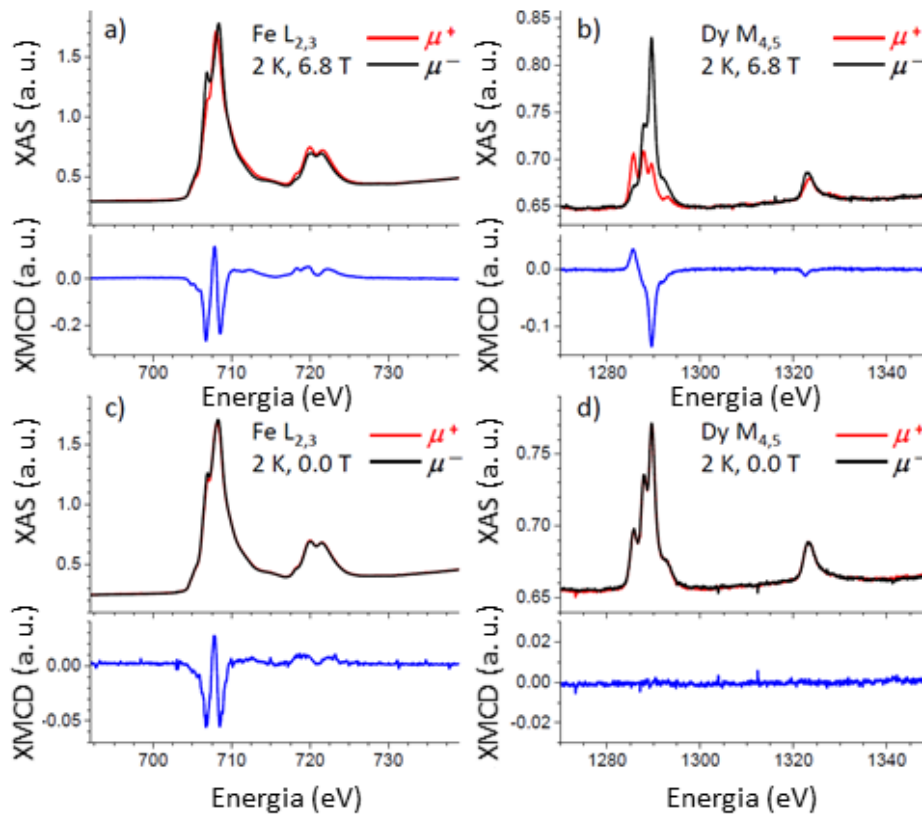


Figura 5. 25. Espectres XAS i XMCD del sistema híbrid **28**: NP-Dy₁₂ a 6.8 T i 0.0 T. A l'esquerra les bandes del Fe (a i c) i a la dreta les bandes del Dy (b i d).

Tot i el canvi en la histèresi, la morfologia, la mida i la no agregació entre NPs es manté. En els altres sistemes híbrids vists fins ara (**26**: NP-Ni₄Tb i **27**: NP-Dy₂) no s'observa un canvi tant notable en la magnetització, per tant s'atribueix a l'efecte del compost **22**: Dy₁₂ que té una magnetització per gram molt elevada. A la Taula 5.10 hi ha els valors de la relació superfície/volum que es relacionen directament amb l'efecte que veiem. Quan la relació és del 19% (NP-C) el camp coercitiu augmenta 10 vegades amb el sistema híbrid i quan la relació és del 15% (NP-B) el camp coercitiu augmenta en 5 vegades, per tant l'efecte és major en nanopartícules de radi més petit com son les NP-C.

	M_{rem}/M_{sat}	Superfície/volum (%)
NP-C	0.20	19.23
28: NP-Dy₁₂	0.24	19.23
NP-B	0.18	14.93
28: NP-Dy₁₂	0.18	14.95

Les mesures de la magnetització en funció del camp magnètic pel sistema híbrid **29**: NP-Co₄Dy es mostren a la Figura 5. 26. A la part esquerra hi ha les gràfiques obtingudes amb les NP-B i a la part dreta les de les NP-D. A les gràfiques de la part superior es compara la magnetització de les NPs soles (color vermell) amb les del sistema híbrid (color blau), en ambdós casos la histèresi es fa més gran pel sistema híbrid mentre que la magnetització de saturació disminueix, tal i com s'ha observat en la majoria dels sistemes híbrids anteriors.

Les gràfiques de baix corresponen a les magnetitzacions dels sistemes híbrids a varies temperatures. En els dos casos per sobre de 200 K la histèresi desapareix. Si comparem aquestes magnetitzacions amb les de la segona fila que corresponen a les NPs soles veiem que per les NP-D augmenta la histèresi i es manté la forma, per les NP-B augmenta la histèresi i aquesta canvia de forma ja que es formen graons.

A la Taula 5.11 es mostren els valors a 2 K del camp coercitiu i la magnetització de saturació a 5 T pels dos sistemes **29**: NP-Co₄Dy i les seves NPs. Els valors de camp coercitiu dels sistemes híbrids no es poden calcular degut a que tenen un graó. També es donen els valors de Ms per gram d'òxid de ferro trobats a partir de les pèrdues de pes de matèria orgànica de les TGA.

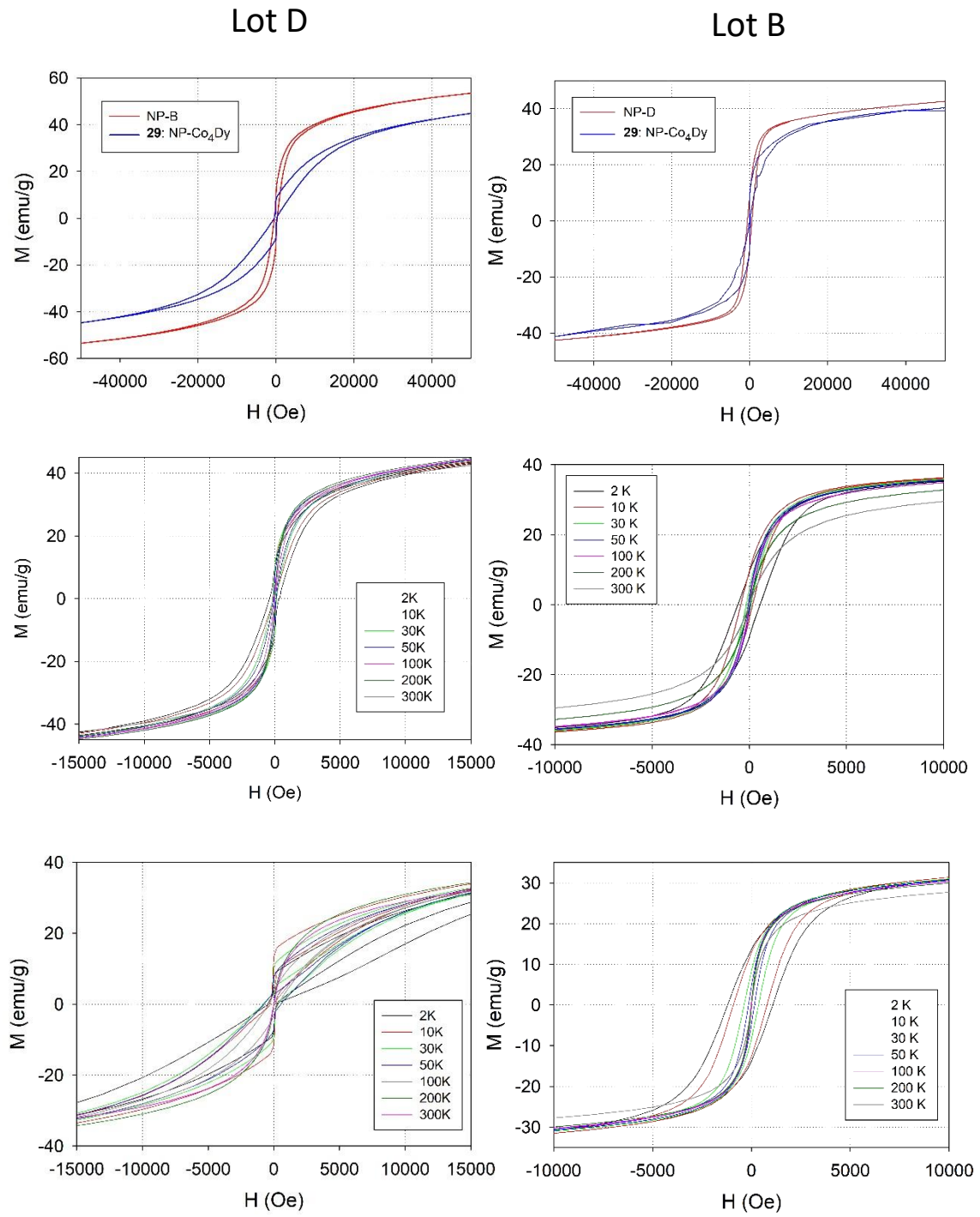


Figura 5. 26. Gràfiques de magnetització en funció del camp pel sistema híbrid **29**: NP-Co₄Dy. A la part superior es compara la magnetització de les NPs i del sistema híbrid. A les gràfiques del mig es mostra la magnetització de les NPs a diferents temperatures i a les de baix la magnetització del sistema híbrid a diferents temperatures.

Taula 5.11. Valors de camp coercitiu, magnetització de saturació per gram de material i per gram d'òxid de ferro i % de matèria orgànica perdut a la TGA.

	Hc (Oe)	Ms (emu/g)	% perdut TGA	Ms (emu/g òxid de ferro)
NP-D	566	42.6	12.4	48.63
29: NP-Co₄Dy	-	40.1	8.54	43.83
NP-B	375	53.5	6.3	57.1
29: NP-Co₄Dy	-	44.9	10.5	50.17

En aquest sistema no estem millorant la remanència de les NPs com passava amb **28**: NP-Dy₁₂ perquè el compost **17**: Co₄Dy no té tanta anisotropia com **22**: Dy₁₂ i no hi ha tant d'efecte sobre les NPs. Per les NP-D la Ms es redueix en un 3-7%, indicant que un 4-8% en pes de la mostra és **17**: Co₄Dy. Per les NP-B la Ms es redueix en un 12-16% indicant que aproximadament un 30% en pes de la mostra és del compost. Cal tenir en compte que les NP-D són de 6.58 nm i les NP-B de 13.08 nm, és a dir el doble, de manera que no s'espera que els sistemes híbrids es comportin de la mateixa manera. Amb les NP-D que són més petites, la pèrdua de pes a la TGA és menor pel sistema híbrid indicant que s'està donant una substitució de cadenes d'oleic per deixar lloc al compost **17**: Co₄Dy. En canvi per les NP-B que tenen un diàmetre de 13 nm, la pèrdua de matèria orgànica a la TGA és major, per tant podem dir que el compost s'insereix entre les cadenes d'oleic, al ser la NP més gran pot ser que la distància entre cadenes sigui lleugerament més gran.

També s'han recollit les dades de la susceptibilitat fora de fase sense camp aplicat i a 10 Hz per les sistemes híbrids i les NPs, i es mostren a la Figura 5. 27.

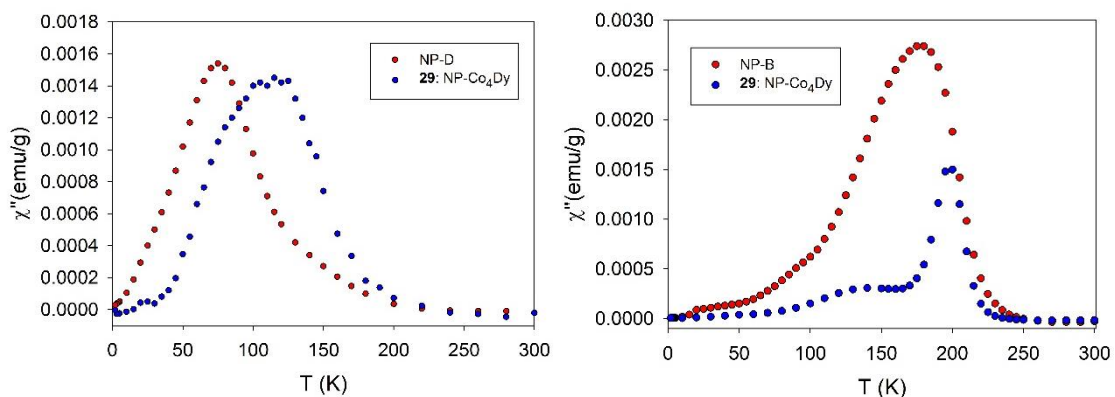


Figura 5. 27. Gràfiques de susceptibilitat fora de fase a camp zero i 10 Hz per les NPs i pel sistema híbrid **29**: NP-Co₄Dy.

En els dos casos la temperatura de bloqueig augmenta al tenir les molècules de **17**: Co₄Dy a la superfície de la NP. Per NP-D augmenta de 75 K fins a 110 K aproximadament i per NP-B augmenta de 176 K a 199 K.

L'eixamplament de la histèresi observat no pot ser degut directament a la suma de les remanències de les NPs i del compost **17**: Co₄Dy, ja que aquest últim té un pic a la susceptibilitat fora de fase quan se li aplica camp però no té histèresi almenys fins a 2 K. Per saber si realment el compost **17**: Co₄Dy està intacte a la superfície de la NP i quines són les contribucions magnètiques en el sistema híbrid s'han fet les mesures de XAS i XMCD en col·laboració amb el Dr. Dreiser del Swiss Light Source a Suïssa.

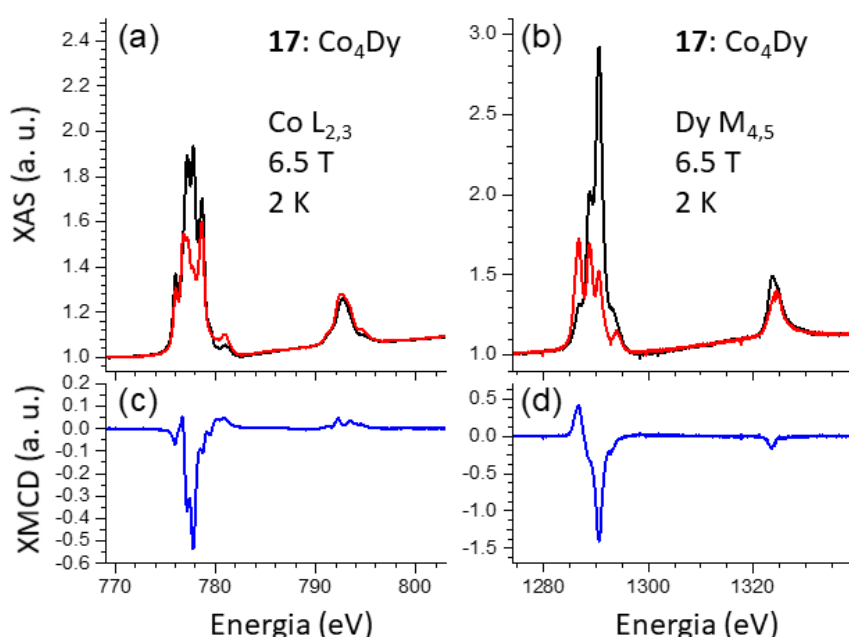


Figura 5. 28. Espectres XAS i XMCD del compost **17**: Co₄Dy a 6.5 T. A l'esquerra es mostren les bandes del Co i a la dreta les bandes del Dy.

A la Figura 5. 28 es mostren els espectres de XAS i XMCD pel compost **17**: Co₄Dy a 2 K i un camp aplicat de 6.5 T. A l'esquerra (a i c) hi ha les bandes del Co i la dreta (b i d) hi ha les del Dy, els dos metalls presenten senyals intensos i amb multiplets molts fins que són propis dels estats d'oxidació (2 i 3) dels metalls presents. Els valors obtinguts amb la regla de la suma en l'espectre del Dy es mostren a la Taula 5.12, amb un moment magnètic de 4 μ_B a 6.5 T, molt propera al que s'esperaria pel Dy(III) amb una forta anisotropia magnètica (5 μ_B). Les senyals de XMCD són negatives tant pel Dy com pel Co perquè el moment magnètic s'orienta en la mateixa direcció que el camp. Això pot indicar que els metalls de **17**: Co₄Dy estan acoblats ferromagnèticament o que ho estan antiferromagnèticament però de manera molt dèbil.

Taula 5.12. Valors del moment magnetic del Dy obtinguts amb la regla de la suma.

	Field	S_z	L_z	m_z	L_z/S_z	Esperat Dy(III)
29 :NP-Co ₄ Dy	6.50	0.76	1.95	3.47	2.57	2.00
29 :NP-Co ₄ Dy	0.50	0.21	0.41	0.83	1.95	2.00
17 :Co ₄ Dy	6.50	0.86	2.25	3.97	2.62	2.00
17 :Co ₄ Dy	0.50	0.62	1.53	2.77	2.47	2.00

Les dades de XAS i XMCD a 2 K i sense camp pel sistema **29**: NP-Co₄Dy es mostren a la Figura 5. 29, a l'esquerra les bandes del Co (a i c) i a la dreta les del Dy (b i d). Les corbes son similars a les observades a la Figura 5. 28 pel compost de coordinació, les petites diferències venen donades per diferents entorns del metall com podrien ser diferents orientacions del compost a la superfície. Els valors obtinguts amb la regla de la suma del Dy estan a la Taula 5.12.

A l'espectre XAS de la part dreta de la Figura 5. 29 s'observen les bandes del Co per **17**: Co₄Dy (color blau) i **29**: NP-Co₄Dy (color vermell) superposades. Les dues corbes tenen la mateixa forma, per tant el compost està intacte mantenint la seva estructura a la superfície de la NP.

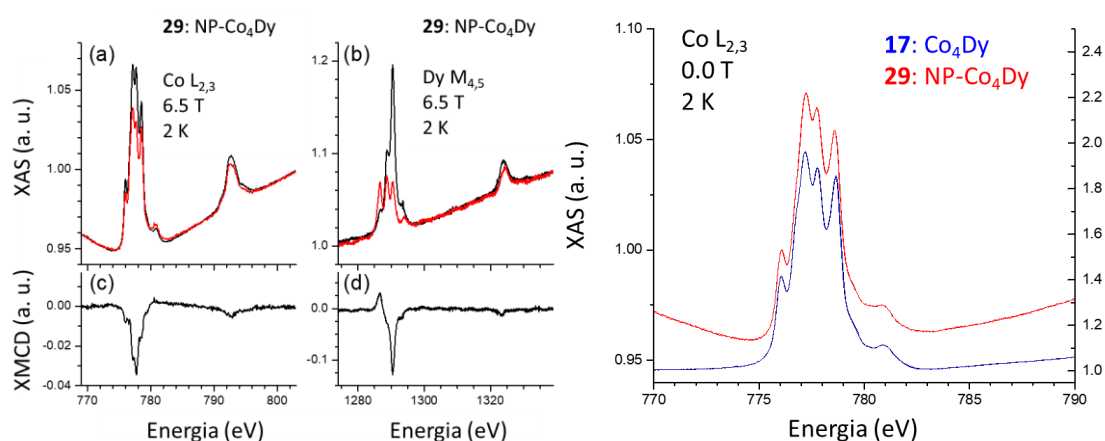


Figura 5. 29. Espectres XAS i XMCD del sistema **29**: NP-Co₄Dy a 6.5 T. A l'esquerra es mostren les bandes del Co i a la dreta les bandes del Dy. A la dreta es mostren els espectres de XAS superposats pel compost (color blau) i pel sistema híbrid (color vermell).

Els espectres de XMCD del compost **17**: Co_4Dy i del sistema **29**: NP- Co_4Dy a diferents camps aplicats i els espectres de remanència (0.0 T) estan recollits a la Figura 5. 30, a l'esquerra les bandes del Co i a la dreta les bandes del Dy.

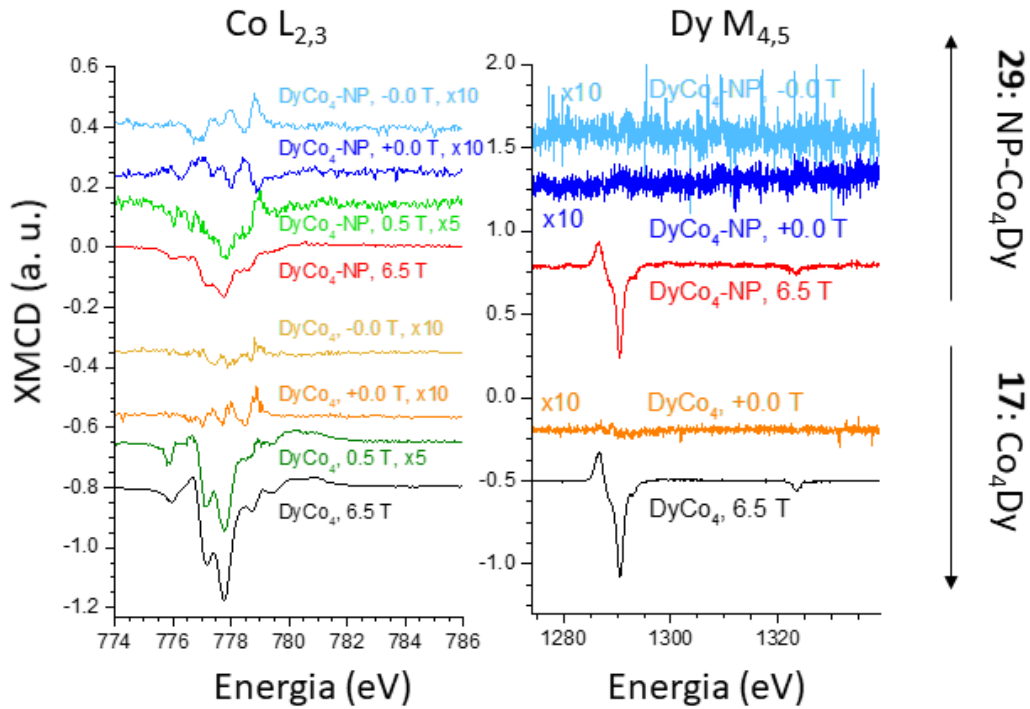


Figura 5. 30. Espectres XMCD a diferents camps aplicats i de remanència pel compost **17**: Co_4Dy i pel sistema **29**: NP- Co_4Dy .

La remanència de les NPs s'observa amb els espectres de les bandes del ferro que es mostren a la Figura 5. 31.

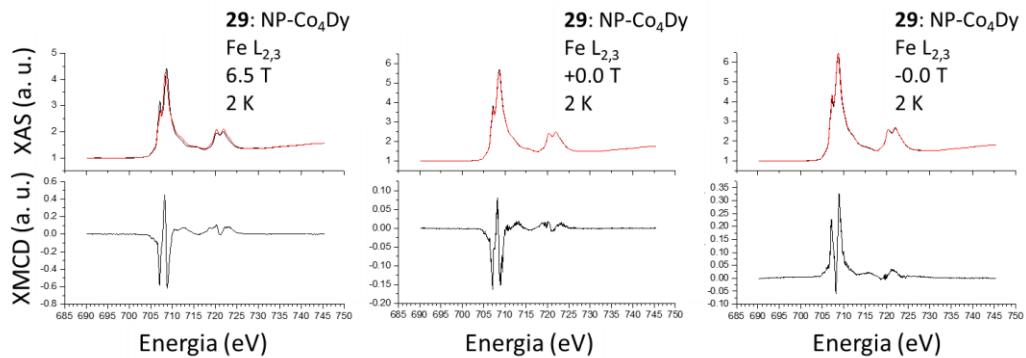


Figura 5. 31. Espectres XAS i XMCD de les bandes del Fe en el sistema **29**: NP- Co_4Dy a 6.5 T i a 0.0 T.

A les bandes del Co la senyal XMCD és més dèbil pel sistema híbrid que pel compost i aquesta és proporcional al moment magnètic del metall.

Per estudiar l'acoblament entre NP i compost cal mirar les senyals de remanència. Si hi ha acoblament el compost ha de seguir la remanència de les NPs, és a dir, s'ha d'observar diferent signe en les remanències en les dues direccions de camp aplicat (0.0 T i -0.0 T). A la banda del Co pel sistema **29**: NP-Co₄Dy existeix el canvi de signe que indica que hi ha acoblament.

Amb les senyals de XMCD a 0 T i 0.5 T, i l'equació 5.7 es calcula el camp magnètic que prové de **17**: Co₄Dy.

$$\text{Equació 5.7} \quad B_{\text{eff,max}} = \frac{\max(|\text{XMCD}(E)^{+0.0} - \text{XMCD}(E)^{-0.0}|)}{2 \max(|\text{XMCD}(E)^{+0.5}|)} \times 0.5 \text{ T}$$

Per **17**: Co₄Dy s'obté un valor de $B_{\text{eff,max}} = 33 \text{ mT}$ i per **29**: NP-Co₄Dy un valor de $B_{\text{eff,max}} = 110 \text{ mT}$. El valor del compost de coordinació és semblant al del imant superconductor utilitzat en la mesura que és aproximadament de 10 mT, el valor del sistema híbrid pot venir per un acoblament dèbil NP-compost. Tot i així, el camp efectiu i per tant l'acoblament, és molt petit.

Si mirem la banda del Dy, no hi ha remanència pel sistema híbrid suggerint que no hi ha acoblament amb el lantànid. Aquest fet podria indicar que el compost **17**: Co₄Dy es diposita a la superfície de la NP per la banda dels cobalts fent que el disprosi estigui massa lluny com per acoblar-se magnèticament a l'òxid de ferro.

Donat que el compost **15**: Co₄Gd té més espín que el **17**: Co₄Dy també s'ha fet la nanoestructuració amb aquest i s'han realitzat les mesures de **30**: NP-Co₄Gd. Les mesures de la magnetització en funció del camp magnètic pel sistema híbrid **30**: NP-Co₄Gd es mostren a la Figura 5. 32. A la part esquerra hi ha les gràfiques obtingudes amb les NP-B i a la part dreta les de les NP-E. A les gràfiques de la part superior es compara la magnetització de les NPs soles (color vermell) amb les del sistema híbrid (color blau), en ambdós casos la histèresi es fa més gran pel sistema híbrid mentre que la magnetització de saturació disminueix en NP-B i augmenta en NP-E.

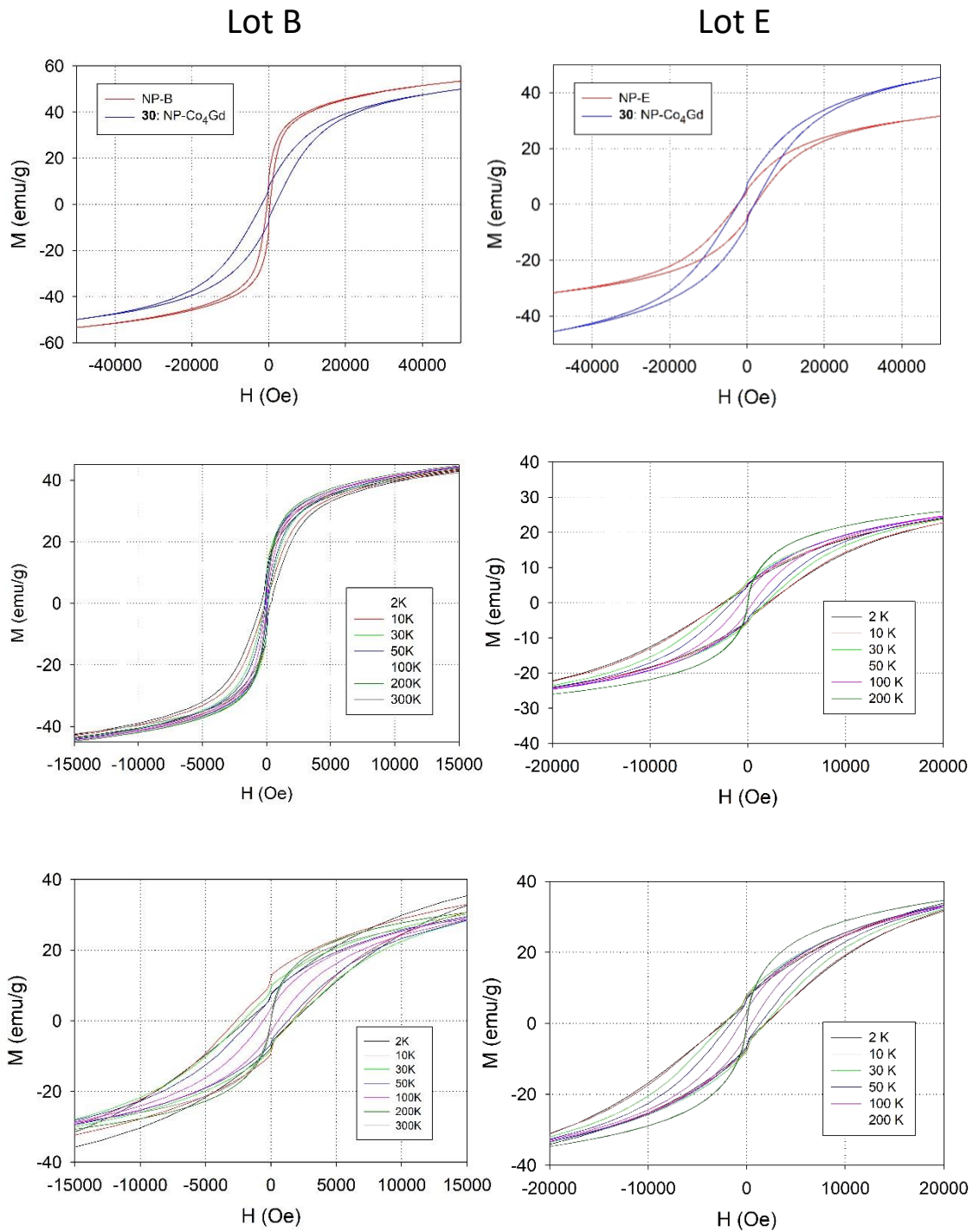


Figura 5. 32. Gràfiques de magnetització en funció del camp pel sistema híbrid **30: NP-Co₄Gd**. A la part superior es compara la magnetització de les NPs i del sistema híbrid. A les gràfiques del mig es mostra la magnetització de les NPs a diferents temperatures i a les de baix la magnetització del sistema híbrid a diferents temperatures.

Les gràfiques de baix corresponen a les magnetitzacions dels sistemes híbrids a varies temperatures. En els dos casos per sobre de 200 K la histèresi desapareix. Si comparem aquestes magnetitzacions amb les de la segona fila que corresponen a les NPs soles veiem que per les NP-B augmenta la histèresi i aquesta canvia de forma ja que es formen graons, tal com passava amb el sistema híbrid **29**: NP-Co₄Dy. Per les NP-E el canvi no és tant notable.

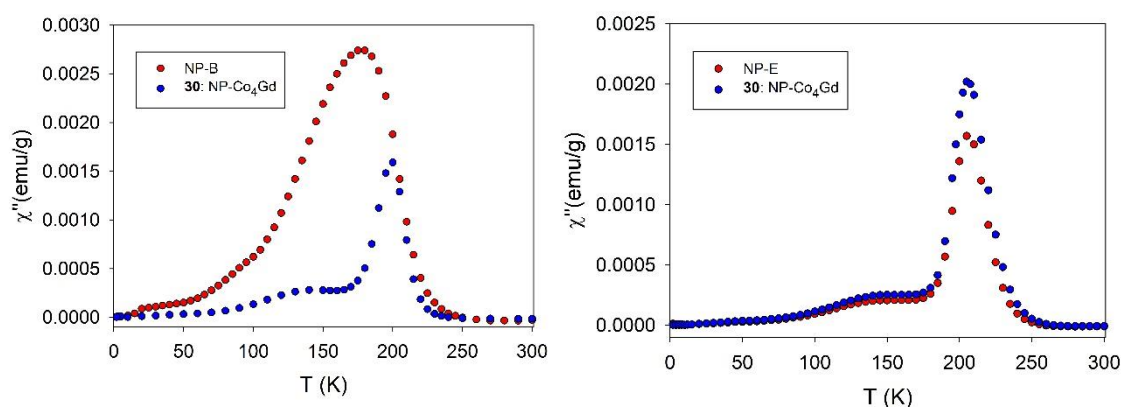


Figura 5. 33. Gràfiques de susceptibilitat fora de fase a camp zero i 10 Hz per les NPs i pel sistema híbrid **30**: NP-Co₄Gd.

A la Figura 5. 33 es mostren les gràfiques de la susceptibilitat fora de fase en funció de la temperatura sense camp aplicat i a 10 Hz. Amb les NP-B la temperatura de bloqueig es desplaça a temperatures majors amb el sistema híbrid, tal com passava amb els altres sistemes. En canvi amb les NP-E la temperatura de bloqueig es troba al voltant dels 210 K tant per les NPs com pel sistema híbrid.

A la Taula 5.13 es mostren els valors a 2 K del camp coercitiu, la magnetització de saturació a 5 T pels dos sistemes **30**: NP-Co₄Gd i les seves NPs, i els valors de Ms per gram d'òxid de ferro trobats a partir de les pèrdues de pes de matèria orgànica de les TGA.

Les NP-E son 1.5 nm més grans que les NP-B, una de les raons per les que els resultats siguin diferents, ja que amb les NP-E els canvis en la histèresi no son tant notables al comparar-los amb el sistema híbrid, i a més la magnetització de saturació del sistema híbrid dóna un valor menor al de les NPs soles. Si mirem el valor de la Ms per gram d'òxid de ferro que es mostra a la última columna de la Taula 5.13 veiem que el valor per les NP-E és molt baix, de 33.3 emu/g d'òxid de ferro, quan caldria esperar un valor proper a 80 emu/g d'òxid de ferro per nanopartícules de magnetita. Això indica que una bona part de l'òxid de ferro és de maghemita, portant també al comportament diferent del sistema.

Taula 5.13. Valors de camp coercitiu, magnetització de saturació a 2 K per gram de material i per gram d'òxid de ferro i % de matèria orgànica perdut a la TGA.

	Hc (Oe)	Ms (emu/g)	% perdut TGA	Ms (emu/g òxid de ferro)
NP-B	375	53.5	6.3	57.1
30: NP-Co₄Gd	1756	49.9	10.5	55.7
NP-E	2082	31.7	4.8	33.3
29: NP-Co₄Gd	2049	45.7	4.2	47.7

A la Taula 5.14 es mostra un resum dels diferents sistemes híbrids obtinguts en funció de les NPs de partida, el seu diàmetre, la magnetització de saturació per gram de mostra i per gram d'òxid de ferro. És difícil comparar entre sistemes que s'han fet amb NPs de partida diferents, ja que el diàmetre i la proporció magnetita/maghemita varien en cada cas, si hi ha més maghemita present la Ms per òxid de ferro és més petita. Les NP-A, que són les més grans tenen la Ms més propera al valor de la magnetita, en canvi les NP-E que són les segones més grans tenen el valor de Ms més petit, quelcom que pot venir donat per diferències en la rampa de temperatures o per un probable error en la síntesi que han provocat una major oxidació a maghemita. Per tant, les NP-E tenen major proporció de maghemita i segurament no s'ha produït una cobertura uniforme de la superfície d'oleic.

Taula 5.14. Diàmetre, magnetització de saturació per gram de mostra i per gram d'òxid de ferro pels diferents sistemes obtinguts amb les NPs amb àcid oleic.

	Diàmetre (nm)	Ms (emu/g)	Ms (emu/g òx. Ferro)
NP-A	17.09	69.88	76.23
27: NP-Dy₂		67.72	77.05
NP-B	13.08	53.5	57.1
28: NP-Dy₁₂		48.3	52.16
29: NP-Co₄Dy		44.9	50.17
30: NP-Co₄Gd		49.9	55.7
NP-C	10.40	50.14	55.22
28: NP-Dy₁₂		55.48	62.62
NP-D	6.58	42.6	48.63
29: NP-Co₄Dy		40.1	43.83
NP-E	14.54	31.7	33.3
30: NP-Co₄Gd		45.7	47.7

La molècula **25**: Dy₂ té certa anisotropia que fa augmentar la magnetització del sistema híbrid obtingut amb les NP-A. La molècula **22**: Dy₁₂ té una forta anisotropia, quan tenim el sistema amb NP-C de 10.4 nm la magnetització també augmenta, però quan tenim les NP-B més grans de 13.08 nm la magnetització del sistema disminueix, indicant que a major diàmetre l'efecte de la nostra molècula imant sobre el sistema híbrid es fa més petit. Al comparar els tres sistemes obtinguts amb NP-B veiem que les magnetitzacions de saturació pels sistemes híbrids disminueixen. La més petita s'obté per **29**: NP-Co₄Dy ja que **17**: Co₄Dy té poca anisotropia i s'acobla antiferromagnèticament amb la NP, amb la molècula **22**: Dy₁₂ que és més anisotròpica el valor de Ms per **28**: NP-Dy₁₂ és més proper al de les NPs, quan hi ha la molècula imant **15**: Co₄Gd que té un elevat espín la Ms de **30**: NP-Co₄Gd és més gran que pels altres sistemes híbrids. Amb NP-D que son les més petites s'ha obtingut el sistema híbrid **29**: NP-Co₄Dy, amb valors de Ms petits indicant oxidació a maghemita, a més la pèrdua de matèria orgànica a la TGA és elevada indicant que cadenes d'oleat s'han substituït per molècules de **17**: Co₄Dy. La Ms disminueix pel sistema híbrid com passava amb NP-B. Per últim el sistema **30**: NP-Co₄Gd obtingut amb NP-E té la Ms més baixa i aquesta augmenta en un 30% respecte les NPs soles. Les pèrdues de matèria orgànica vistes a la TGA son molt baixes indicant que la capa autoensablada d'oleat no és uniforme, provocant un major acoblament NP-molècula perquè no hi ha prou oleat per aïllar magnèticament les dues parts, de manera que la molècula imant **15**: Co₄Gd, que té elevat espín, provoca un efecte molt gran en les NPs. Per altra banda, a l'observar la forma de la AC dels diferents sistemes híbrids obtinguts amb NP-B, veiem que tenen una forma similar a la AC de les NP-E, suggerint que al funcionalitzar les NP-B hem afavorit el procés d'oxidació a maghemita.

5.4.5. Deposició del sistema híbrid **28**: NP-Dy₁₂ en Au

El sistema híbrid **28**: NP-Dy₁₂ s'ha dipositat en un substrat d'or mitjançant "dip coating" amb una concentració desconeguda en cloroform, per conèixer el comportament en superfície de les NPs recobertes de **22**: Dy₁₂. Per tal de netejar el substrat primer es submergeix en una dissolució piranya 5 segons, després es renta amb aigua MiliQ, es deixa 20 segons amb flama d'hidrogen, es deixa refredar i finalment s'afegeixen 5 gotes d'etanol.

Els resultats mostren NPs dipositades en illes de nanopartícules i en alguns casos en grups de 2 o 3 NPs, tal com es mostra a la Figura 5. 34.

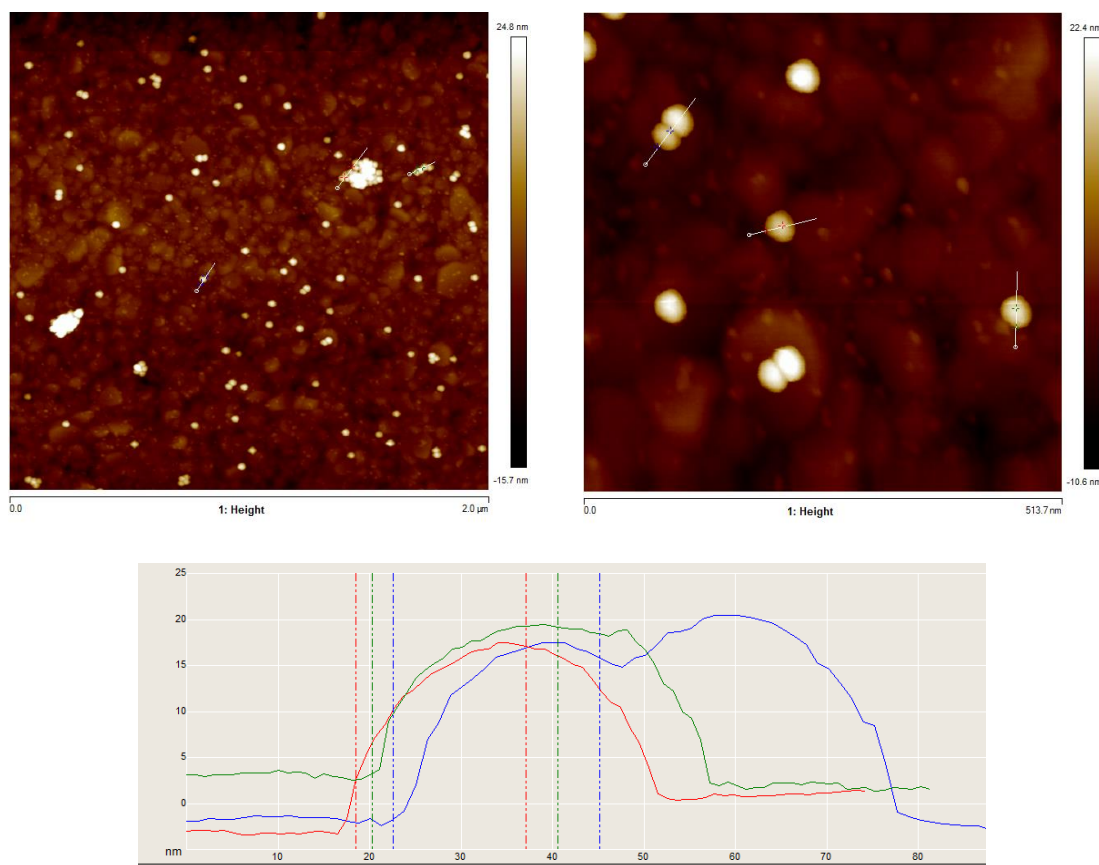


Figura 5. 34. Imatges d'AFM i el perfil d'alçades obtingut en la deposició de **28**: NP-Dy₁₂.

Cada forma esfèrica té l'alçada aproximada d'una nanopartícula, entre 10-16 nm. Tot i trobar-se aïllades és fàcil dipositar-les a la superfície, per tant amb una concentració més elevada es podria obtenir una monocapa de NPs. La interacció que es dona és de VDW entre el substrat d'or i els tert-butils que rodegen la molècula de **22**: Dy₁₂, tenint interaccions Au...H-C.³⁹

5.5. Conclusions

- S'ha establert un mètode de síntesi per obtenir sistemes híbrids nanopartícula-molècula complexa.
- La unió del compost amb la nanopartícula depèn de com aquesta estigui funcionalitzada. Pel sistema **26**: NP-Ni₄Tb es dona un enllaç d'hidrogen entre la dopamina i l'aigua coordinada al complex. Pels sistemes que tenen oleic es donen interaccions de VDW entre les cadenes d'oleic i els tert-butils presents al compost de coordinació.
- La magnetització es veu modificada en tots els casos quan es forma el sistema híbrid, però no sempre es pot afirmar que hi ha acoblament magnètic entre la nanopartícula i el compost. La capa autoensablada d'oleat serveix per desacoblar la NP de la molècula imant, fet que es podria aprofitar per mantenir l'entitat de la molècula imant en una superfície dins del camp de l'espíntrònica molecular.
- Els sistemes híbrids **26**: NP-Ni₄Tb, **28**: NP-Dy₁₂ i **29**: NP-Co₄Dy s'han format i s'ha vist que les molècules es mantenen intactes a la superfície de la nanopartícula. En els sistemes **26**: NP-Ni₄Tb i **29**: NP-Co₄Dy existeix acoblament magnètic dèbil entre metalls, mentre que per **28**: NP-Dy₁₂ no hi ha acoblament magnètic Fe-Dy però si es dona una sinergia entre el compost i la NP, millorant la histèresi d'aquestes. Mitjançant els càlculs amb el sistema **27**: NP-Dy₂ s'ha comprovat que la interacció entre cadenes d'oleic i els anells aromàtics del compost és favorable energèticament, confirmant la interacció de VDW entre cadenes i compost inorgànic.

5.6. Bibliografia

- (1) Gomez-Segura, J.; Veciana, J.; Ruiz-molina, D. *Chem. Commun.* **2007**, 3699–3707.
- (2) Gatteschi, D.; Cornia, A.; Mannini, M.; Sessoli, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3408–3419.
- (3) Heras-Ojea, M. J.; Mañeru, D. R.; Rosado, L.; Zuazo, J. R.; Castro, G. R.; Tewary, S.; Rajaraman, G.; Aromí, G.; Jiménez, E.; Sañudo, E. C. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (33), 10439–10445.
- (4) Campbell, V. E.; Tonelli, M.; Cimatti, I.; Delprat, S.; Moussy, J.-B.; Tortech, L.; Mattana, R.; Seneor, P.; Dappe, Y. J.; Riviere, E.; Guillot, R.; Ohresser, P.; Choueikani, F.; Otero, E.; Koprowiak, F.; Chilkuri, V. G.; Suaud, N.; Guihery, N.; Galtayries, A.; Miserque, F.; Arrio, M.; Saintavit, P.; Mallah, T. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13646.
- (5) Zoppellaro, G.; Tuček, J.; Herchel, R.; Šafářová, K.; Zbořil, R. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (14), 8144–8150.
- (6) Prado, Y.; Daffé, N.; Michel, A.; Georgelin, T.; Yaacoub, N.; Grenèche, J. M.; Choueikani, F.; Otero, E.; Ohresser, P.; Arrio, M. A.; Cartier-Dit-Moulin, C.; Saintavit, P.; Fleury, B.; Dupuis, V.; Lisnard, L.; Fresnais, J. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1–8.
- (7) Mitcov, D.; Pedersen, A. H.; Ceccato, M.; Gelardi, R. M.; Hassenkam, T.; Konstantatos, A.; Reinholdt, A.; Sørensen, M. A.; Thulstrup, P. W.; Vinum, M. G.; Wilhelm, F.; Rogalev, A.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K.; Piligkos, S. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (10), 3065–3073.
- (8) Teja, A. S.; Koh, P. Y. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2009**, *55*, 22–45.
- (9) Klotz, S.; Steinle-Neumann, G.; Strässle, T.; Philippe, J.; Hansen, T.; Wenzel, M. J. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**, *77* (1), 2–5.
- (10) Ali, A.; Zafar, H.; Zia, M.; Ul Haq, I.; Phull, A. R.; Ali, J. S.; Hussain, A. *Nanotechnol. Sci. Appl.* **2016**, *9*, 49–67.
- (11) Polshettiwar, V.; Varma, R. S. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1582–1586.
- (12) Guin, D.; Baruwati, B.; Manorama, S. V. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2006–2008.
- (13) Bronstein, L. M.; Huang, X.; Retrum, J.; Schmucker, A.; Pink, M.; Stein, B. D.; Dragnea, B.; December, R. V.; Re, V.; Recci, M.; April, V. *Chem. Mater* **2007**, *19* (15), 3624–3632.
- (14) Piquer, L. R.; Sánchez, R. R.; Sañudo, E. C.; Echeverría, J. *Molecules* **2018**, *23* (6), 1–15.
- (15) Rosado Piquer, L.; Jiménez Romero, E.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Aromí, G.; Sañudo, E. C. *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *4* (4), 595–603.
- (16) Rosado Piquer, L.; Escoda-Torroella, M.; Ledezma Gairaud, M.; Carneros, S.;

- Daffé, N.; Studniarek, M.; Dreiser, J.; Wernsdorfer, W.; Carolina Sañudo, E. *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6* (3), 705–714.
- (17) Park, J.; An, K.; Hwang, Y.; Park, J.; Noh, H.; Kim, J.; Park, J.; Hwang, N.; Hyeon, T. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 891–895.
- (18) Danovich, D.; Shaik, S.; Alvarez, S.; Aullon, G. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 323–330.
- (19) Schuller, I. K. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *192*, 203–232.
- (20) Nogués, J.; Lederman, D.; Moran, T. J.; Schuller, I. K. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76* (24), 4624–4627.
- (21) Ruben, M.; Stepanow, S.; Gambardella, P.; Lodi Rizzini, A.; Krull, C.; Balashov, T.; Mugarza, A.; Nistor, C.; Yakhou, F.; Sessi, V.; Klyatskaya, S. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5703–5707.
- (22) Nistor, C.; Krull, C.; Mugarza, A.; Stepanow, S.; Stamm, C.; Soares, M.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Gambardella, P. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2015**, *92*, 1–7.
- (23) Golosovsky, I. V.; Vasilakaki, M.; Estrader, M.; López-Ortega, A.; Estradé, S.; Salazar-Alvarez, G.; Trohidou, K. N.; Varela, M.; Stanley, D. C.; Sinko, M.; Pechan, M. J.; Keavney, D. J.; Peiró, F.; Suriñach, S.; Baró, M. D.; Nogués, J. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2960.
- (24) Guardia, P.; Labarta, A.; Batlle, X. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 390–396.
- (25) Cuartero, V.; Lafuerza, S.; Subías, G.; García, J.; Schierle, E.; Blasco, J.; Herrero-Albillos, J. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2015**, *91* (165111), 1–8.
- (26) Carra, P.; Thole, B. T.; Altarelli, M.; Wang, X. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70* (5), 694–697.
- (27) Abe, N.; Taniguchi, K.; Ohtani, S.; Takenobu, T.; Iwasa, Y.; Arima, T. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 1–4.
- (28) Kim, W.; Suh, C. Y.; Cho, S. W.; Roh, K. M.; Kwon, H.; Song, K.; Shon, I. J. *Talanta* **2012**, *94*, 348–352.
- (29) Chesley, A. *Am. J. Sci.* **1931**, *22*, 1–2.
- (30) Danovich, D.; Shaik, S.; Neese, F.; Echeverría, J.; Aullón, G.; Alvarez, S. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9* (4), 1977–1991.
- (31) Echeverría, J.; Aullón, G.; Alvarez, S. *Dalt. Trans.* **2017**, *46* (9), 2844–2854.
- (32) Wang, C.; Mo, Y.; Wagner, J. P.; Schreiner, P. R.; Jemmis, E. D.; Danovich, D.; Shaik, S. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11* (4), 1621–1630.
- (33) Mitchell, K. J.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 1–7.
- (34) Ledezma-gairaud, M.; Grangel, L.; Aromí, G.; Fujisawa, T.; Yamaguchi, A.; Sumiyama, A.; Sañudo, E. C. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5878–5880.
- (35) Goya, G. F.; Berquó, T. S.; Fonseca, F. C.; Morales, M. P. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*

- (5), 3520–3528.
- (36) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. a. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (7), 5110–5148.
- (37) Friedman, J. R.; Sarachik, M. P.; Tejada, J.; Ziolo, R. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76* (20), 3830–3833.
- (38) Chilton, N. F.; Collison, D.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P.; Soncini, A. *Nat. Commun.* **2013**, *4* (August 2016), 1–7.
- (39) Schmidbaur, H.; Raubenheimer, H. G.; Dobrzańska, L. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (1), 345–380.
- (40) Piamonteze, C. In *CTM4XAS (PSI)*; pp 1–28.
- (41) Stöhr, J. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *200* (1), 470–497.

Conclusions generals

Primerament, s'ha dissenyat un mètode de síntesi per a l'obtenció de compostos polinuclears amb propietats magnètiques interessants basat en la síntesi assistida per microones. S'han obtingut diferents molècules homo- i heterometàliques que contenen metalls 3d i 4f, entre les quals la família de molècules amb nucli M-O isoestructural M_4Ln , on $M = Ni(II)$ o $Co(II)$ i $Ln = La(III)$, $Gd(III)$, $Tb(III)$ o $Dy(III)$. El nou mètode de síntesi ha permès obtenir tota la sèrie de compostos M_4Ln podent canviar el metall 3d o 4f. D'aquesta manera s'ha vist que al substituir l'ió $Ni(II)$ pel $Co(II)$, les propietats de molècula imant dels compostos ha millorat degut a l'anisotropia del nou metall 3d. Tots els compostos Co_4Ln tenen comportament de molècula imant, sent el compost amb $Gd(III)$ el que presenta millors propietats. Així doncs, podem afirmar que en aquesta sèrie de compostos l'anisotropia del lantànid no és el més important, sinó que ho és l'elevat estat fonamental d'espín. Els càlculs teòrics pel compost amb $Dy(III)$ han confirmat la presència de múltiples estats excitats de baixa energia, que provoquen túnel quàntic de la magnetització en absència de camp, fent que el compost amb $Dy(III)$, tot i tenir anisotropia no sigui tant bon exemple de molècula imant.

Per altra banda, la deposició de les molècules magnètiques en HOPG ens ha permès conèixer l'afinitat d'aquestes pel substrat, veient les diferents interaccions depenent del tipus de molècula. El mètode establert de nanoestructuració en nanopartícules magnètiques d'òxid de ferro permet simular i entendre el comportament de les molècules imant en elèctrodes magnètics per a futures aplicacions d'espintrònica. S'ha vist mitjançant XMCD com les molècules imant es mantenen intactes a la superfície de la nanopartícula. En funció de com està funcionalitzada la nanopartícula es donen diferents interaccions amb la molècula imant, ja que en el cas de la dopamina s'afavoreix l'enllaç d'hidrogen i en els casos de l'oleic es promouen les interaccions de VDW. La capa de lligand que es forma al voltant de la NP també determina les interaccions magnètiques entre les dues entitats, podent aïllar la molècula del substrat, quelcom necessari per a l'espintrònica molecular. En alguns casos s'ha vist acoblament magnètic NP-molècula, mentre que en d'altres no s'observa acoblament directe però sí una sinergia entre les dues entitats que millora les propietats magnètiques de les NPs.

Mètodes de caracterització i instrumentació

Anàlisi elemental (AE)

Les anàlisis elementals C, H i N s'han realitzat al Servei de Microanàlisi del CSIC (Consell Superior d'Investigacions Científiques) de Barcelona. L'instrument utilitzat ha estat un Analitzador Elemental (A5) Thermo Finnigan amb analitzador CHN, model Flash 1112 i catalitzador de V_2O_5 i WO_3 .

Espectroscopia d'infraroig (IR)

Els espectres d'infraroig s'han realitzat en l'espectrofotòmetre de Química Inorgànica de la UB Thermo Nicolet Avatar 330 FT-IR en un interval de longituds d'ona de 4000 a 400 cm^{-1} . Les mostres es van preparar mitjançant pastilles amb KBr.

Mesures magnètiques

Les mesures magnètiques s'han dut a terme a la Unitat de Mesures Magnètiques de la Universitat de Barcelona utilitzant un magnetòmetre Quantum Design MPMS-XL SQUID equipat amb un imant de 5 T. Les correccions diamagnètiques pel suport i per la mostra s'han fet amb les constants de Pascal.

Algunes mesures d'histèresi s'han realitzat en un micro-SQUID que treballa en el rang de temperatures entre 0.04 K i 5 K i a camps de fins 1.4 T amb velocitats d'escaneig de fins a 0.28.

Microscòpia de forces atòmiques (AFM)

La caracterització de les superfícies mitjançant mesures de forces atòmiques s'han realitzat als CCiT-UB amb un microscopi AFM Multimode8 amb electrònica Nanoscope V (Bruker). En el mode Peak Force TP amb Scan Assyst s'ha utilitzat una punta SNL (Bruker) amb una constant (0.5 N/m) i 1 Hz. En el Tapping Mode s'ha utilitzat una punta amb constant (40 N/m) amb una freqüència de ressonància de 300 Hz. Les imatges tenen una resolució de 512×512 píxels, fetes a una velocitat de 1 fila/s.

Microscòpia electrònica de transmissió (TEM)

Les mostres es van analitzar als CCiT-UB un microscopi de transmissió electrònica JEOL JEM-2100 LaB6 amb anàlisi d'energia dispersiva de raig X (EDX), operant a 200 kV. L'espectròmetre és un Oxford INCA x-sight amb detector Si (Li), l'adquisició es fa amb el programa INCA Microanalysis Suite versió 4.09. Les imatges s'obtenen amb la càmera Gatan CCD Camera Orius SC1000 i el programa Digital Micrograph v.1.82.80.

Espectroscòpia de fotoelectrons emesos per raig X (XPS)

Les mesures d'espectroscòpia de fotoelectrons emesos per raig X s'han realitzat als CCiT-UB amb un instrument PHI 5500 Multitechnique System (de Physical Electronics) amb una font de raig X monocromàtica (línia d'alumini K-alfa de 1486.6 eV i 350 W), perpendicular a l'eix de l'analitzador i calibrat utilitzant una línia de Ag 3d5/2 amb una amplada completa a la meitat del màxim (FWHM) de 0.8 eV. L'àrea analitzada és un cercle de 0.8 mm de diàmetre, la resolució seleccionada per l'espectre general és de 187.85 eV de Pass Energy i 0.8 eV/step, pels espectres específics dels diferents elements és de 23.5 eV/step de Pass Energy i 0.1 eV/step. Un canó d'electrons de baixa energia (menys de 10 eV) s'ha utilitzat per descarregar la superfície quan era necessari. Totes les mesures s'han fet en una cambra de pressió d'ultrabuit (UHV) entre 5×10^{-9} i 2×10^{-8} torr.

Anàlisi termogravimètric (TGA)

Les mesures de termogravimetria es van dur a terme als CCiT-UB amb un METTLER TOLEDO model TGA/DSC1 en el rang de temperatures de 30-800 °C a una velocitat d'escalfament de 10 °C/min sota corrent de N₂ (50 ml/min).

Difracció de raig X de monocristall (DRX)

GMMF: La majoria de mesures de difracció de Raig X de monocristall s'han enregistrat amb un difractòmetre Bruker APEXII SMART del grup GMMF utilitzant com a font de radiació un microfocus de molibdè ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

ALBA: Algunes mesures de difracció de Raig X de monocristall s'han dut a terme a la línia XALOC del sincrotró Alba-CELLS (Espanya) a una $T = 100 \text{ K}$ i $\lambda = 0.729 \text{ \AA}$.

Berkeley: Algunes mesures s'han recollit al Advanced Light Source Station a Berkeley (EE.UU.) a una $T = 173 \text{ K}$ i $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$.

Les estructures s'han resolt per mètodes directes, Patterson o fase intrínseca (SHELXS2014 i SHELXT) i s'han refinat en F² (SHELXL-2014). La posició dels àtoms d'hidrogen ha estat calculada.

Espectroscòpia de raig X (XAS) i dicroisme circular magnètic de raig X (XMCD)

ESRF: Les mesures es realitzen a la línia ID-32 del ESRF a Grenoble en col·laboració amb la Dra. Erika Jiménez. S'utilitza una bobina superconductora aplicant camps magnètics de fins a 9 T amb una temperatura del criòstat de 5 K, sent la temperatura de la mostra lleugerament major a la d'aquest. La temperatura més baixa, de 4 K, s'assoleix amb heli líquid, però la mostra es manté a 7 K. El mètode de detecció utilitzat és el rendiment total d'electrons (TEY, Total Electron Yield).

SLS: Les mesures es realitzen a la línia X-Treme del Swiss Light Source, a l'institut Paul Scherrer a Suïssa en col·laboració amb el Dr. Jan Dreiser. Els espectres es fan amb la mostra en pols pressionada en una làmina d'indi amb el mode TEY. La direcció del feix

de raig X i l'eix del camp magnètic son paral·lels i la mida del feix de mesura de 1 mm². El grau de la polarització circular és del 99.5% o del 100%. Els espectres es normalitzen al flux de fotons enregistrant simultàniament el TEY en una reixeta d'or col·locada abans del punt de mesura. Els espectres de remanència s'obtenen aplicant un camp de 6.8 T i després fent una rampa fins a 0.0 T, en algun cas es realitza la mitja de 10-20 espectres.

Dispersió dinàmica de la llum (DLS)

Les mesures de dispersió de la llum es van dur a terme a 20 °C al Parc Científic de la Universitat de Barcelona amb un instrument Malvern Zetasizer NanoZS.

Annex

Detalls dels càlculs teòrics per **14**: Co₄La

To calculate the exchange interactions, a phenomenological Heisenberg Hamiltonian was used, excluding the terms related to magnetic anisotropy (D and E zero-field splitting parameters) to describe the exchange coupling in the polynuclear complex.

$$\mathcal{H} = - \sum_{a < b} J_{ab} \hat{S}_a \hat{S}_b \quad [1]$$

where \hat{S}_a and \hat{S}_b are the spin operators of the different magnetic centers. The J_{ab} parameters are the pairwise coupling constants between the paramagnetic centers of the molecule. In order to solve the system, we need to calculate the energy of $n + 1$ spin distributions for a given system with n different exchange coupling constants.¹⁻³ In our particular case, 6 calculations were done for complex Co₄La.

	<i>La</i>	<i>Co1</i>	<i>Co2</i>	<i>Co3</i>	<i>Co4</i>
<i>HS</i>	0.003890	2.777339	2.780759	2.781731	2.784847
<i>SD1</i>	0.004963	-2.777480	2.779240	2.779592	2.784676
<i>SD2</i>	-0.001529	2.779681	-2.778515	2.782905	2.783251
<i>SD3</i>	0.005730	-2.777535	2.776841	2.777244	-2.785769
<i>SD4</i>	-0.000752	2.779608	-2.780911	2.780483	-2.787194
<i>SD5</i>	-0.000447	-2.775132	-2.780083	2.780754	2.783088

In particular, they correspond to the high-spin $S_z = 6$ solution, two $S = 3$ solution, corresponding to the spin inversion of one cobalt center, and three $S = 0$ solutions corresponding to the spin inversion of two cobalt centers (see ESI Table S03). These energy values allowed us to build a system of n equations in which the J values are the unknowns.

All calculations were performed using Gaussian09 (rev D01)⁴ with the hybrid functional B3LYP,⁵⁻⁷ using a guess function generated with the help of the fragments option, which employs a procedure that allows us to individually assign local electronic structures to atoms and/or ligands. A triple- ζ all electron Gaussian basis set was used for all the atoms, including polarization functions for the Co centers.⁸ An all electron basis set was also used for La atom. In order to include 2nd order scalar relativistic effects in the calculations, a Douglas–Kroll–Hess Hamiltonian (DKH) was used.^{9,10}

Table S.3.2.	
	<i>Energy/au</i>
<i>HS</i>	-18513.2446968
<i>SD1</i>	-18513.2447865
<i>SD2</i>	-18513.2448076
<i>SD3</i>	-18513.2448641
<i>SD4</i>	-18513.2446354
<i>SD5</i>	-18513.2450280

Table S.3.3.			
	Estimate	Standard error	Confidence Interval
J_1	-2.671	0.1639	(-3.376, -1.965)
J_2	+0.625	0.2086	(-0.272, +1.523)
J_3	+5.795	0.1475	(+5.160, +6.430)

Detalls dels càlculs teòrics per 17: Co₄Dy

All the DFT calculations have been performed using B3LYP functional using Gaussian09 suite of program. To reduce the computational costs, calculations have been performed on modelled structure of **17**: Co₄Dy in which methyl groups was replaced with hydrogens. The five spin state configurations were considered to estimate the four J values (see Figure S06). The Noodleman broken symmetry method was employed to extract the J values as it is well known to reproduce the experimental ones [Inorg. Chem. 2018, 57, 3683–3698, J. Chem. Phys., 1981, 74, 5737–5743]. As we are using density

functional method for the estimation of J and this cannot be done for the degenerate systems such as Dy(III), we have replaced Dy(III) by isotropic Gd(III) ions. The resultant exchange values was rescaled by multiplying with 5/7 (spin of the Dy(III)/spin of the Gd^{III}). This procedure has been employed earlier to understand qualitatively the strength and nature of exchange interactions. Three kinds of basis sets were employed for all the atoms. Ahlrichs basis set of triple- ξ plus polarization quality (TZVP) was used for Co and split valence plus polarization basis set (SVP) for rest of atoms except Gd for which double zeta (CSDZ) basis set which considers Cundari-Stevens (CS) relativistic effective core potential was employed [(a) T. R. Cundari and W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5555; (b) A. Schaefer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, 97, 2571; (c) A. Schaefer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1994, 100, 5829; (d) G. E. Scuseria and H. F. Schaefer, III *J. Chem. Phys.*, 1989, 90, 3700]. Quadratic convergence method was followed to get the most stable wave function.

The single-ion anisotropy of all the metal sites have been computed using *ab initio* CASSCF/RASSI-SO methodology using the X-ray structure. To obtain realistic model for the estimation of single ion anisotropy, diamagnetic substitution method was employed. Here except the desire metal ions all the other metal atoms are replaced by diamagnetic ions such as Zn²⁺ and La³⁺. All the *ab initio* calculation has been performed by means of MOLCAS 8.0 programme package. In this programme relativistic effects is considered by Douglas-Kroll-Hess (DKH) Hamiltonian. The basis sets of all the atoms has been taken from the ANO-RCC library implemented in MOLCAS8.0. The employed basis sets of all the atoms are shown in Table S.3.4. In the basis set generation scalar terms were included and it is used to generate spin free wave function in complete active space self-consistent field (CASSCF) method [Langley, S. K.; Ungur, L.; Chilton, N. F.; Moubaraki, B.; Chibotaru, L. F.; Murray, K. S. *Inorg. Chem.* 2014, 53, 4303–4315]. The disk space was reduced by Cholesky decomposition technique [Koch, H.; Sánchez de Merás, A.; Pedersen, T. B. *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 9481–9484]. The active space of CASSCF calculation of Dy considered only the nine electrons in seven 4f orbitals CAS(9,7) since we are interested in the ligand field states generated from the 4f orbitals. The charge transfer states are very high energy due to the localized 4f orbital and not relevant for magnetism. We have only considered 21 sextet states to compute the anisotropy. The

active space of Co^{+2} composed of seven electrons in five 3d orbitals CAS(7,5). The spin-orbit interaction was taken into account by RASSI-SO where spin free states were mixed to generate spin-orbit multiplets. The g tensors, anisotropic magnetic properties of lowest states were evaluated by SINGLE_ANISO which uses the energy of the spin-orbit multiplets from RASSI-SO calculation [Chibotaru, L. F.; Ungur, L. J. Chem. Phys. 2012, 137, 064112–22]. In a nutshell the magnetic properties of metal ion are described by complete ab initio methodology in which the spin-orbit interaction was taken into account non-perturbatively.

Atom	Basis set
Dy	Dy.ANO-RCC...8s7p5d3f2g1h.
La	Lu.ANO-RCC...8s7p5d3f2g1h.
Co	Co.ANO-RCC...6s5p3d2f1g.
Zn	Zn.ANO-RCC...6s5p3d2f1g.
Cl	Cl.ANO-RCC...4s3p1d.
O	O.ANO-RCC...3s2p1d.
N	N.ANO-RCC...3s2p1d.
C	C.ANO-RCC...3s2p.
H	H.ANO-RCC...2s.

To estimate the exchange coupling quantitatively in the $[\text{Co}_4\text{Dy}]$ framework, we have employed POLY_ANISO routine, where the magnetic properties of individual metal ions (CASSCF+RASSI-SO+SINGLE_ANISO) are combined with Lines model to fit the susceptibility data [Chibotaru, L. F.; Ungur, L.; Aronica, C.; Elmoll, H.; Pilet, G.; Luneau, D. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 12445–12455].

Structure	Point Group	Full name	Deviation parameter
ETBPY-8	D3h	Elongated trigonalbipyramid	18.168
TT-8	Td	Triakis tetrahedron	19.339
JSD-8	D2d	Snub diphenooid J84	9.011
BTPR-8	C2v	Biaugmentedtrigonal prism	5.532
JBTPR-8	C2v	Biaugmentedtrigonal prism J50	6.671
JETBPY-8	D3h	Johnson elongated triangular bipyramid J14	23.796

JGBF-8	D2d	Johnson gyrobifastigium J26	9.958
TDD-8	D2d	Triangular dodecahedron	7.689
SAPR-8	D4d	Square antiprism	8.321
CU-8	Oh	Cube	18.749
HBPY-8	D6h	Hexagonal bipyramid	14.745
HPY-8	C7v	Heptagonal pyramid	18.105
OP-8	D8h	Octagon	26.733

Figure S.3.1. (a) Spin density of HS configuration. (b) Spin density of BS1 configuration (c) Spin density of BS2 configuration (d) Spin density of BS3 configuration (e) Spin density of BS4 configuration. All spin densities were plotted with spin density value of 0.005.

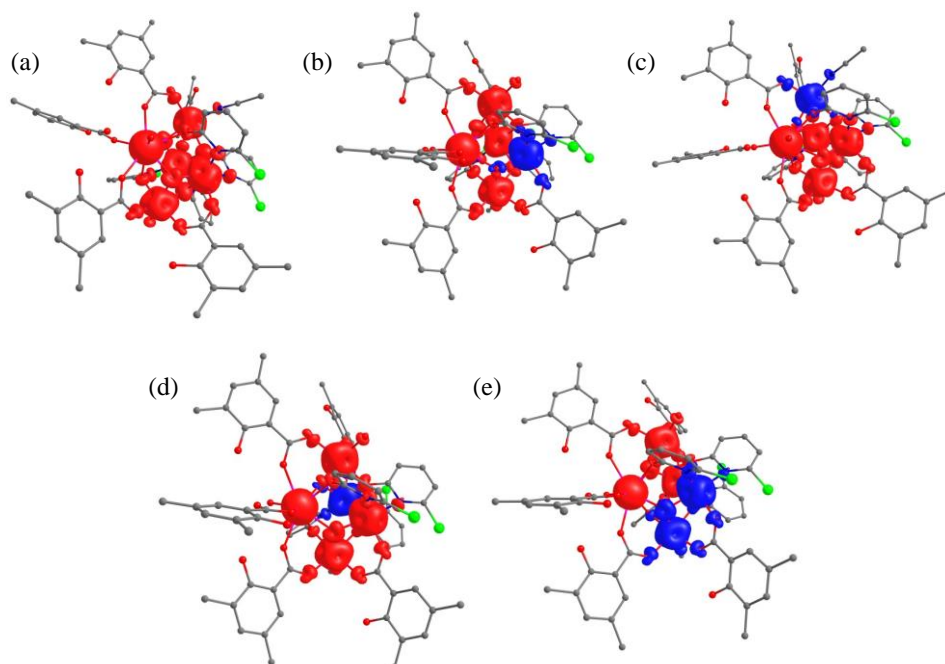


Table S.3.6. Computed energy spectrum along with g tensors and the angle of the anisotropy axis of excited KDs with the ground KDs of Dy center of complex **17**: **Co₄Dy**.

Energy (cm ⁻¹)	g_x	g_y	g_z
0.00	0.427	1.255	17.397
31.73	1.417	1.652	14.068
63.62	2.878	5.038	11.439
109.25	0.087	5.294	10.511
164.31	3.651	5.582	7.963

201.58	8.127	5.873	3.026
243.03	0.665	2.721	13.931
297.81	0.237	0.484	18.272

Table S.3.7 contains the SINGLE_ANISO computed crystal field parameters for the Dy center in complex **17**: Co₄Dy. The crystal field Hamiltonian: $\hat{H}_{CF} = \sum \sum_{k=-q}^q B_k^q \tilde{O}_k^q$ Where \tilde{O}_k^q and B_k^q are the computed extended Stevens operator and crystal field (CF) parameter, respectively. Quantization axis is considered as the main magnetic axis of the KD1.

Table S.3.7. SINGLE_ANISO computed crystal field parameters for the Dy center in complex 17 : Co ₄ Dy.		
k	q	B_k^q (Dy1)
2	-2	-2.12E-01
	-1	-7.09E-01
	0	-4.27E-01
	1	4.08E-01
	2	1.92E+00
4	-4	3.31E-03
	-3	4.21E-02
	-2	8.00E-03
	-1	-9.52E-03
	0	-2.53E-03
	1	-1.86E-02
	2	3.41E-03
3	-1.92E-02	
4	3.55E-03	
6	-6	-5.45E-05
	-5	8.72E-04
	-4	4.09E-05
	-3	-1.70E-04
	-2	2.10E-04
	-1	9.66E-05
	0	-6.69E-06
	1	-6.58E-05
	2	5.40E-05
	3	1.03E-04
	4	-2.86E-05
5	3.59E-04	
6	1.06E-06	

Bibliografia

- (1) Ruiz, E. *Struct. Bond.* **2004**, *113*, 71–102.
- (2) Ruiz, E.; Rodríguez-Fortea, A.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24* (8), 982–989.
- (3) Ruiz, E. *Comprehensive Inorganic Chemistry II*; 2013.
- (4) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Had, and D. J. F. *Gaussian Inc., Wallingford*. 2013.
- (5) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38* (6), 3098–3100.
- (6) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652.
- (7) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785–789.
- (8) Schafer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100* (8), 5829–5835.
- (9) Douglas, M.; Kroll, N. M. *Ann. Phys. (N. Y.)* **1974**, *82* (1), 89–155.
- (10) Hess, B. A. *Phys. Rev. A* **1985**, *32* (2), 756–763.

Llistat de publicacions

Els articles marcats amb un * corresponen a treballs fets durant una estada a l'estiu i la tutorització d'una alumna d'intercanvi (S. Gholizadeh). La resta de publicacions s'han realitzat dins del marc de la Tesi Doctoral.

L'article 9 està enviat a la revista pendent de revisions.

*1. "New nanostructured materials: Nanostructuring of a fluorescent magnet based on acridine yellow." D. Reta Mañeru, M. J. Heras Ojea, L. Rosado, G. Aromí, J. Zuazo, G. Castro, E. C. Sañudo; *Polyhedron*, **2013**, 66, 136-141.

*2. "Characterization of a robust Co(II) fluorescent nanomagnet deposited intact on HOPG." M. J. Heras Ojea, D. Reta Mañeru, L. Rosado, J. Zuazo, G. Castro, S. Tewary, G. Rajamaran, G. Aromí, E. Jiménez, E. C. Sañudo; *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 10439-10445.

3. "Heterometallic 3d-4f single-molecule magnets." L. Rosado Piquer, E. C. Sañudo; *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 8771-8780.

*4. "Co(II) and Cu(II) fluorescent complexes with acridine-based ligands." S. Gholizadeh Dogaheh, M. J. Heras Ojea, L. Rosado Piquer, L. Artús Suárez, H. Khanmohammadi, G. Aromí, E. C. Sañudo. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 3314-3321.

5. "Hybrid molecular-inorganic materials: a heterometallic [Ni₄Tb] complex grafted on superparamagnetic iron oxide nanoparticles." L. Rosado Piquer, E. Jiménez Romero, Y. Lan, W. Wernsdorfer, G. Aromí, E. C. Sañudo. *Inorg. Chem. Front.*, **2017**, 4, 595-603.

6. "Understanding the Molecule-Electrode Interface for Molecular Spintronic Devices: A Computational and Experimental Study" L. Rosado Piquer, R. Royo Sánchez, E. C. Sañudo, J. Echeverría. *Molecules*, **2018**, 23 (6), 1441.

7. "Hysteresis enhancement on a hybrid Dy(III) single molecule magnet/iron oxide nanoparticle System" L. Rosado Piquer, M. Escoda-Torroella, M. Ledezma Gairaud, S. Carneros, N. Daffé, M. Studniarek, J. Dreiser, W. Wernsdorfer, E. C. Sañudo. *Inorg. Chem. Front.*, **2019**, 6, 705-714.

8. "Microwave assisted synthesis of polynuclear Ni(II) complexes" L. Rosado Piquer, E. C. Sañudo. *Polyhedron*, **2019**, 169, 195-201.

9. "Microwave assisted synthesis of heterometallic 3d-4f M_4Ln complexes" L. Rosado Piquer, S. Dey, L. Castilla-Amorós, S. J. Teat, J. Cirera, G. Rajaraman, E. C. Sañudo. *Dalton Trans.*, SENT FOR PUBLICATION.