

**Universidad del País Vasco/Euskal Herriko
Unibertsitatea**

**Facultad de Ciencias Químicas/Kimika Zientzien
Fakultatea**

Grado en Química

TRABAJO FIN DE GRADO

**Síntesis, caracterización y estudio de nuevos materiales magnéticos con
el ligando 1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrakis(2-hidroxi-3-metoxi-5-
metilbencil)ciclotetradecano (H₄L)**

Autor: Xabier Lopez de Pariza Sanz

Dirigido por: Dr. José Manuel Seco Botana
Dr. Javier Cepeda Ruiz

Donostia-San Sebastián, Julio de 2018

Abreviaturas

$^1\text{H-RMN}$	Resonancia Magnética Nuclear de protón
AC	Corriente alterna
anh	Anhidro
<i>D</i>	Anisotropía magnética
DFT	Density Functional Theory
DRXM/SCXRD	Difracción de rayos X en monocristal
DRXP/PXRD	Difracción de rayos X para muestra policristalina
eq	equivalentes
FTIR	Espectrofotometría Infrarroja con Transformada de Fourier
<i>g</i>	Factor de Landé
H₄L	1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrakis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil)ciclotetradecano
<i>J</i>	Constante de acoplamiento magnético
<i>k_B</i>	Constante de Boltzmann
M	Magnetización
Oe	Oersted
ppm	parte por millón
QTM	Túnel cuántico de magnetización
S	Espín
SCM	Single Chain Magnet
SMM	Single Molecule Magnet
T_B	Temperatura de bloqueo
TGA	Análisis termogravimétrico
<i>U_{eff}</i>	Barrera de activación térmica efectiva
χ_M	Susceptibilidad magnética molar
χ_M'	Susceptibilidad magnética molar en fase
χ_M''	Susceptibilidad magnética molar fuera de fase
β	Magnetón de Bohr
τ	Tiempo de relajación
τ_0	Tiempo de reversión

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	9
1.1 Química de coordinación y magnetismo molecular	9
1.2 Correlaciones magneto-estructurales en compuestos dinucleares de cobre	9
1.3 Moléculas imán	13
1.4 Ligandos compartimentales	15
2. EXPERIMENTAL	18
2.1 Materiales y métodos	18
2.2 Síntesis y caracterización del ligando H ₄ L	19
2.3 Síntesis y caracterización de los complejos	20
2.3.1 Síntesis y caracterización del complejo [Cu(μ-L)Cu]·2H ₂ O (1)	20
2.3.2 Síntesis y caracterización del complejo [{(OAc)Cu(μ-OAc)Cu}(μ-L){Cu(μ-OAc)Cu(OAc)}]·2CHCl ₃ ·MeOH (2)	20
2.3.3 Síntesis del complejo [{(NO ₃) ₂ Dy(μ-OAc)Zn}(μ-L){Zn(μ-OAc) Dy(NO ₃) ₂ }]·2CHCl ₃ ·XH ₂ O (3)	21
2.4 Preparación de cadenas	22
2.4.1 Síntesis y caracterización del complejo [Zn ₂ (μ-H ₂ L) ₂ (μ-succinato)Dy ₂ (NO ₃) ₂] (4)	23
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
3.1 Descripción de las estructuras cristalinas	25
3.1.1 Estructuras de compuestos de Cu ^{II} (1,2)	25
3.1.2 Estructura cristalina del compuesto [{(NO ₃) ₂ Dy(μ-OAc)Zn}(μ-L){Zn(μ-OAc)Dy(NO ₃) ₂ }]·2CHCl ₃ ·H ₂ O (3)	28
3.1.3 Estructura cristalina del compuesto [Zn ₂ (μ-H ₂ L) ₂ (μ-succinato)Dy ₂ (NO ₃) ₂](NO ₃) ₂ ·6MeOH·2H ₂ O (4)	30
3.2 Cadenas	32
3.2.1 Intento de preparación de cadenas trinucleares de Cu ^{II} -Cu ^{II} -Cu ^{II} o Cu ^{II} -M-Cu ^{II}	32
3.2.2 Intento de preparación de cadenas Zn ^{II} -Ln ^{III} con ligandos espaciadores tipo dicarboxilato.	34
3.3 Propiedades magnéticas	36
3.3.1 Medidas para el compuesto 2	36
3.3.2 Medidas para el compuesto 3	38

4. CONCLUSIONES	41
5. APÉNDICE	43
5.1 Caracterización del Ligando H ₄ L	43
5.2 Espectros FTIR	45
5.3 Difracción de Rayos-X en Muestras Policristalinas (XRPD)	49
5.4 Datos cristalográficos	52
5.5 Medidas SHAPE	52
5.6 Medidas magnéticas del compuesto 3	54
6. BIBLIOGRAFÍA	57

RESUMEN

Este trabajo tiene como objetivo la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación formados por un ligando polidentado compartimental tipo base de Mannich 1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrakis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil)ciclotetradecano (**H₄L**) y varios centros metálicos que puedan mostrar propiedades magnéticas. Los objetivos que se persiguen son dos. En primer lugar, se ha buscado la síntesis de complejos que puedan mostrar propiedades de molécula imán (SMM, Single Molecule Magnet) y en segundo lugar se han sintetizado complejos de Cu^{II} para entender el efecto de la estructura en las propiedades magnéticas de estos complejos, es decir establecer correlaciones magneto-estructurales.

En este trabajo se incluye la síntesis y caracterización estructural de un complejo tetranuclear de Cu^{II}, centrosimétrico, con formula general $[(\text{OAc})\text{Cu}(\mu\text{-OAc})\text{Cu}(\mu\text{-L})\{\text{Cu}(\mu\text{-OAc})\text{Cu}(\text{OAc})\}]\cdot 2\text{CHCl}_3\cdot \text{MeOH}$ (**2**). Mediante difracción de rayos X en monocristal se ha conseguido la estructura de este compuesto que muestra un triple puente difenoxo-acetato entre átomos Cu^{II}-Cu^{II}. El estudio de las propiedades magnéticas presenta un comportamiento ferromagnético con un valor de acoplamiento de 40 cm⁻¹.

También se incluye la síntesis y caracterización estructural de dos nuevos compuestos centrosimétricos tetranucleares Zn^{II}-Dy^{III} de formula general $[(\text{NO}_3)_2\text{Dy}(\mu\text{-OAc})\text{Zn}(\mu\text{-L})\{\text{Zn}(\mu\text{-OAc})\text{Dy}(\text{NO}_3)_2\}]\cdot 2\text{CHCl}_3\cdot \text{XH}_2\text{O}$ (**3**) y $[\text{Zn}_2(\mu\text{-H}_2\text{L})_2(\mu\text{-succinato})\text{Dy}_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{MeOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**). Del análisis estructural del compuesto **3** se determina que los átomos Zn^{II}-Dy^{III} forman un triple puente difenoxo-acetato, mientras que el compuesto **4**, muestra un triple puente difenoxo-succinato.

El análisis de las propiedades magnéticas del complejo **3** muestra un comportamiento de molécula imán con una barrera de energía (U_{eff}) para la inversión de la magnetización de 49 K calculada mediante el ajuste lineal de Arrhenius.

ABSTRACT

The aim of this work is the synthesis and characterization of coordination compounds with a compartmental polydentate Mannich base-type ligand 1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrakis(2-hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzyl)cyclo-tetradecane (**H₄L**) and different metal centers that could show magnetic properties. The objectives of this work are divided in two parts. In first place, the synthesis of complexes that behave as Single Molecule Magnets (SMMs) was sought. In second place, Cu^{II} complexes were synthesized to understand the effect of the structure in the magnetic properties of these complexes, i.e. to establish magneto-structural correlations.

In the present work, the synthesis and structural characterization of a novel tetranuclear centrosymmetric Cu^{II} complex with general formula $[\{(OAc)Cu(\mu-OAc)Cu\}(\mu-L)\{Cu(\mu-OAc)Cu(OAc)\}] \cdot 2CHCl_3 \cdot MeOH$ (**2**) is described. The determination of its 3D structure by X-ray diffraction shows a triple diphenoxo-acetate bridge among Cu^{II}-Cu^{II} ions. The magnetic susceptibility studies reveal ferromagnetic interactions with a coupling constant of 40 cm⁻¹.

This work also includes the synthesis and structural characterization of two novel tetranuclear complexes: $[\{(NO_3)_2Dy(\mu-OAc)Zn\}(\mu-L)\{Zn(\mu-OAc)Dy(NO_3)_2\}] \cdot 2CHCl_3 \cdot XH_2O$ (**3**) and $[Zn_2(\mu-H_2L)_2(\mu-succinato)Dy_2(NO_3)_2](NO_3)_2 \cdot 6MeOH \cdot 2H_2O$ (**4**) both of which are centrosymmetric. The structural analysis of compounds **3** and **4** carried out by X-ray diffraction determines that the Zn^{II}-Dy^{III} ions are connected by a triple diphenoxo-acetate and a diphenoxo-succinate bridges respectively.

The AC magnetic measurements for complex **3** show a single molecule magnet behavior with an energy barrier (U_{eff}) of 49 K for the reversal of the magnetization in accordance with Arrhenius fitting.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 *Química de coordinación y magnetismo molecular*

Uno de los campos más importantes y estudiados dentro de la química de coordinación es el magnetismo molecular ya que ofrece la posibilidad de estudiar compuestos con múltiples y diversas aplicaciones como pueden ser el almacenamiento de información, la refrigeración magnética, la espintrónica etc. Otro de los aspectos estudiados desde hace tiempo es la relación entre las propiedades magnéticas y la estructura, para así poder preparar compuestos con mejores o nuevas propiedades.

1.2 *Correlaciones magneto-estructurales en compuestos dinucleares de cobre*

El estudio del acoplamiento entre diferentes centros paramagnéticos de Cu^{II} ha sido motivo de investigación tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Especialmente el estudio de compuestos dinucleares unidos entre sí por un puente monoatómico (μ -OH, μ -OMe, μ -O_{fenoxo}, S y Cl) ya que muestra la interacción magnética más simple con sólo dos electrones desapareados.¹

En el año 1972 Lewis y colaboradores,² determinaron que el ángulo de unión (θ) entre centros metálicos de cobre a través de un átomo de oxígeno puente (Cu-O-Cu) tiene gran importancia en el comportamiento magnético de compuestos dinucleares planos de Cu^{II} (Figura 1a). Estos concluyeron que el acoplamiento entre núcleos disminuía a medida que aumentaba el ángulo θ , pasando de interacciones ferromagnéticas, con estado fundamental triplete (S=1), a interacciones antiferromagnéticas con estado fundamental singlete (S=0).

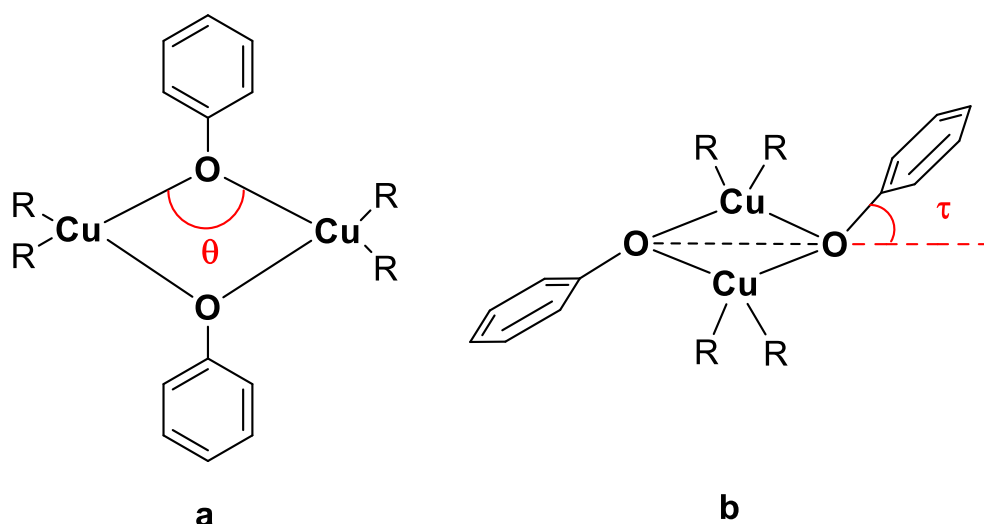


Figura 1: Representación de los ángulos θ y τ para compuestos dinucleares de cobre con puente fenoxo.

Posteriormente se desarrolló un estudio más detallado por Crawford, Richarson y Hodgson,³ en el que demostraron que la constante de acoplamiento disminuye a medida que se estrecha el ángulo θ hasta llegar al valor crítico de $97,55^\circ$ donde se produce un cambio de interacción antiferromagnética-ferromagnética. A partir de correlaciones lineales entre ángulos y cambio en el estado fundamental singlete-triplete establecieron una correlación lineal entre el ángulo θ y la constante de acoplamiento J (Ecuación 1).

$$J = -74,53 \cdot \theta + 7270 \text{ cm}^{-1} \quad \text{Ecuación 1}$$

Para compuestos con puente oxo, se observó que los cálculos teóricos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT, Density Functional Theory) mostraban un cambio de interacción singlete-triplete en torno a 92° , el cual se alejaba de los valores experimentales, aunque seguían una relación lineal entre la constante de acoplamiento J y el ángulo θ . Por ello se estableció otro parámetro que también afectaba a la constante de acoplamiento J , definido como el desplazamiento fuera de plano del grupo unido al átomo de oxígeno puente (τ)⁴ (Figura 1b).

Los datos teóricos predijeron que la interacción ferromagnética aumenta, para valores de θ inferiores a $97,5^\circ$, cuando el ángulo τ se incrementa por encima del umbral de 50° . Estos datos se ajustan bien a los valores experimentales obtenidos por Doyle y colaboradores para compuestos con puente hidroxilo.⁵

La importancia del ángulo τ también fue estudiada para compuestos con puentes alcoxo y fenoxo por E. Ruiz y colaboradores⁶ y se dedujo la misma tendencia. Además, para este tipo de compuestos se observó una interacción antiferromagnética más fuerte que la obtenida para los compuestos con puentes hidroxio análogos.

Por otra parte, cabe destacar que la constante de acoplamiento J para compuestos con puente alcoxo o fenoxo se ve ligeramente aumentada (respecto a los compuestos con puente hidroxio) cuando se cambia el hidrógeno del grupo hidroxio por un átomo más electronegativo, carbono en este caso. Este cambio reduce la densidad electrónica en el oxígeno puente. Por ello, el orbital molecular $3d_{xy}/2p_y$ es menos antienlazante aumentando así la barrera energética (Δ) entre orbitales moleculares (ϕ_1 , ϕ_2) ocupados por un solo electrón,⁶⁻⁸ lo que refuerza la interacción antiferromagnética (Figura 2).

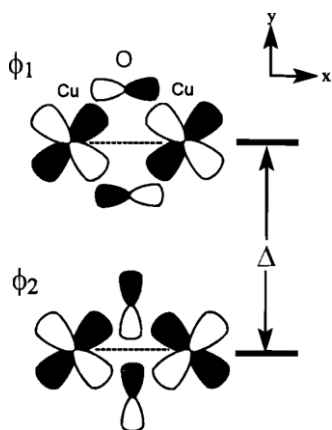


Figura 2: Representación de los orbitales moleculares para el fragmento del entorno Cu₂O₂.⁸

Cabe destacar que todos los trabajos mencionados anteriormente se realizaron sobre compuestos con fragmentos Cu(μ -O)₂Cu planos, sin embargo, se ha demostrado que el ángulo bisagra (γ) en el eje O---O (distorsión tetraédrica), tal y como se muestra en la Figura 3, tiene una importancia significativa en lo que refiere a la constante de acoplamiento.⁹ Se ha observado que la interacción ferromagnética aumenta a medida que el ángulo γ aumenta.¹⁰

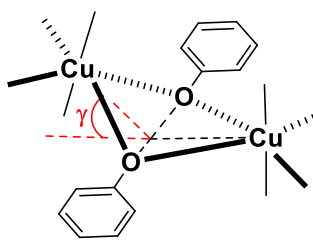


Figura 3: Ángulo bisagra (γ) en la unidad $\text{Cu}(\mu\text{-O})_2\text{Cu}$.

En los compuestos dinucleares de cobre con puente fenoxo la orientación del anillo fenilo respecto al plano Cu_2O_2 es otro factor que afecta a la constante de acoplamiento J . Si éste se orienta perpendicular al plano Cu_2O_2 se aumenta la interacción antiferromagnética, además para conformaciones en las que el anillo se aleja del plano Cu_2O_2 , sustituyentes donantes de electrones disminuyen la interacción antiferromagnética mientras que para conformaciones paralelas al plano los sustituyentes no tienen ningún efecto en la constante de acoplamiento.¹¹

Por otro lado, se han llevado a cabo numerosos estudios magneto-estructurales para compuestos dinucleares de Cu^{II} con puentes carboxilato con conformación *syn-syn*. De ellos se ha deducido que este tipo de puente muestra una interacción antiferromagnética fuerte entre iones metálicos.^{12,13} Este comportamiento se debe a que el solapamiento entre orbitales (orbitales p de los oxígenos del grupo carboxilato y los orbitales magnéticos) es grande aumentando así la contribución a la constante de acoplamiento antiferromagnética.¹⁴ Los cálculos de tipo DFT están de acuerdo con los datos experimentales y además muestran que la interacción antiferromagnética disminuye de formiato a acetato.⁴

No obstante, McKee y colaboradores^{15,16} observaron que cuando los grupos que forman los puentes entre átomos de cobre no son idénticos, los efectos de estos se pueden sumar (efecto de complementariedad) o anular (efecto de contracomplementariedad). Para compuestos con puentes hidroxilo (o alcoxo), se demostró que el puente carboxilato ejercía un efecto contracomplementario y por ello la interacción antiferromagnética puede ser inferior a la esperada o incluso llegar a interacciones ferromagnéticas para ángulos Cu-O-Cu altos.^{14,17}

Teniendo en cuenta la importancia de la estructura en el comportamiento magnético de los compuestos de coordinación basados en iones de cobre, una parte de este trabajo se ha centrado en la preparación, caracterización y estudio magnético

de nuevos compuestos de este tipo, así como en la preparación de nuevos complejos heterometálicos que puedan tener interesante comportamiento magnético.

1.3 Moléculas imán

En el magnetismo molecular, el estudio de los denominados imanes moleculares o moléculas imán está en auge. Los imanes moleculares (SMMs) son especies que mantienen la magnetización después de haber sido magnetizados, o muestran una relajación muy lenta de esta, por debajo de una temperatura denominada como temperatura de bloqueo (T_B), hecho que produce una histéresis magnética. Estos compuestos pueden retener información en una única molécula, representando así la entidad más pequeña para almacenar información. Debido a su tamaño, estos compuestos muestran efectos cuánticos tales como túnel cuántico (QTM, Quantum Tunneling of the Magnetization).¹⁸

El comportamiento de molécula imán deriva de dos factores intrínsecos intramoleculares: estado fundamental de espín alto y magnetoanisotropía grande y negativa, que originan una barrera U que impide la inversión de espín del estado fundamental.¹⁹ La altura de la barrera térmica U depende del valor de espín y de la anisotropía (D) como se muestra en la Ecuación 2 y Ecuación 3.

$$U = S^2 \cdot |D| \quad \{S = \text{entero}\} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$U = (S^2 - 1/4) \cdot |D| \quad \{S = \text{semientero}\} \quad \text{Ecuación 3}$$

De estas ecuaciones se deduce que cuanto mayor sea el valor absoluto de D y el valor de S , mayor será la barrera de energía U y por tanto más lenta será la relajación. Por otro lado, al tratarse de un proceso térmicamente activado, la relajación magnética también dependerá de la temperatura.

Cuando las moléculas se enfrían sin un campo externo, los estados fundamentales $M_S = \pm S$ se ocupan de igual manera y no se observa magnetización ($M=0$). Sin embargo, si el sistema es enfriado utilizando un campo externo, este tenderá a orientarse en dirección al campo utilizado hasta alcanzar la saturación de la magnetización (M) debido al efecto Zeeman. En el momento que se anula el campo externo, el sistema tiende a relajarse para volver al estado sin magnetización ($M=0$), pero para ello es necesario superar la barrera térmica U . Por tanto, en temperaturas inferiores a la conocida como temperatura de bloqueo, T_B , la relajación será lenta,

mostrando así histéresis magnética (Figura 4). No obstante, y debido al carácter cuántico de estas moléculas, la inversión del espín puede ocurrir sin tener que atravesar la barrera de energía U , por efecto de túnel cuántico.

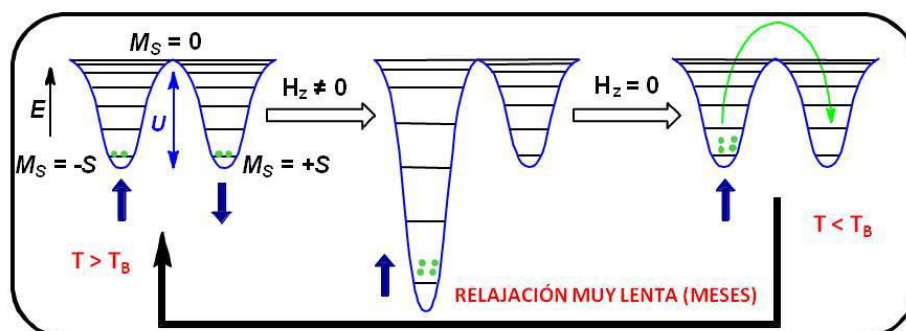


Figura 4: Representación de los niveles M_S sin campo externo (a), aplicando un campo (b) y relajación después de anular el campo (c) para una molécula imán con $D < 0$ y S .²⁰

Como se ha comentado anteriormente, la anisotropía axial grande y negativa es un factor determinante para el comportamiento de molécula imán. Por ello, los elementos del bloque f han suscitado mucha atención ya que poseen una anisotropía magnética muy elevada. Dentro de estos, el ion Dy^{III} ha sido muy estudiado debido a su estado fundamental muy anisotrópico (tipo oblató).^{17,21-23} Otra estrategia a la hora de incrementar la barrera energética ha sido incorporar iones diamagnéticos como Zn^{II} o Y^{III} a compuestos con iones lantánido, conectados entre sí con puentes fenoxo, para preparar compuestos dinucleares. Al introducir un ion diamagnético en el compuesto conectado al ion lantánido, este genera una polarización en la carga del oxígeno puente y por ello una mayor interacción electrostática con el ion lantánido. Así, los niveles excitados se separan más del fundamental incrementando la barrera energética.

Esta idea ha sido desarrollada en este grupo de investigación obteniendo buenos resultados²⁴⁻²⁷ y por ello una parte de este trabajo se ha centrado en sintetizar y estudiar nuevos compuestos que puedan tener propiedades de molécula imán.

Por otro lado, indicar que en los años 60, Glauber predijo que materiales unidimensionales podían exhibir relajación lenta de la magnetización.²⁸ Sin embargo hasta a principios de siglo no se observó experimentalmente este fenómeno.^{29,30} Por analogía a los SMMs estos nuevos compuestos han sido llamados SCMs (Single Chain Magnets). Para que estos materiales presenten esta propiedad tienen que cumplir

dos requisitos: (i) gran anisotropía de los centros magnéticos e (ii) interacciones muy pequeñas entre cadenas en comparación a las interacciones dentro de las cadenas. Basándose en el estudio realizado por Glauber, los sistemas unidimensionales muestran un incremento exponencial del tiempo de relajación a temperaturas muy bajas.²⁹ Esta interesante propiedad ha suscitado mucho interés entre investigadores, con el fin de crear cadenas imán que tengan temperaturas de bloqueo más altas.^{19,31}

1.4 Ligandos compartimentales

Como se ha mencionado anteriormente, el objetivo principal del magnetismo molecular es el estudio de las propiedades magnéticas de nuevas moléculas. Para ello, la elección del ligando, de los iones metálicos y de los coligandos es muy importante.

Ligandos compartimentales tipo base de Schiff han sido muy utilizados con el fin de obtener compuestos polinucleares con metales de transición 3d paramagnéticos ó compuestos heterodinucleares 3d-4f.^{32,33} Ligandos de este tipo que tienen grupos fenoxo en posición *cis* a grupos amino que también actúan como átomos dadores y grupos O dadores (metoxilo, aldehído, etc.) en posición *orto* al grupo fenoxo han sido especialmente estudiados (Ver Figura 5). De esta manera, se crea un compartimiento interior con una esfera de coordinación N_xO_x y otro compartimiento exterior compuesto por átomos de oxígeno en el que átomos oxofílicos como los lantánidos tienden a colocarse, pudiendo formar así compuestos heterodinucleares 3d-4f.

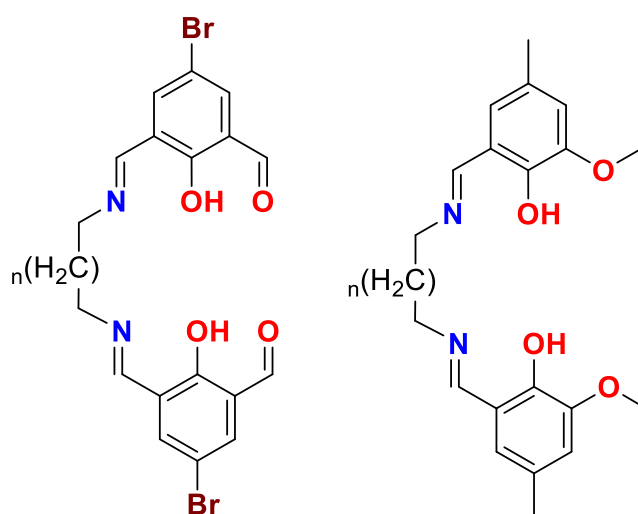


Figura 5: Ejemplos de bases de Schiff compartimentales que pueden formar compuestos con grupos difenoxo puente.

Sin embargo, estos ligandos derivados de bases de Schiff tienen un doble enlace entre el átomo de nitrógeno y carbono. Por ello son ligandos que limitan las estructuras posibles (ligando rígido). Si se elimina el doble enlace C=N de tipo imina y se mantiene el resto del ligando, se consiguen ligandos compartimentales mucho más flexibles y con mayor número de posibles estructuras.²⁰

Siguiendo esta idea, en este grupo de trabajo se han sintetizado varios ligandos tipo base de Mannich, más flexibles, obteniendo nuevos materiales moleculares con metales de transición 3d y heterodinucleares 3d-4f.^{20,25,27} Especial interés puede tener el ligando 1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrakis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil)ciclotetradecano H_4L (Figura 6).

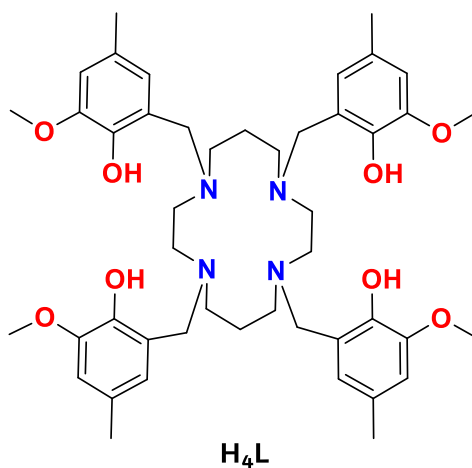


Figura 6: Vista del ligando H_4L .

El ligando H_4L tiene dos unidades compartimentales unidas entre sí por el macrociclo 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecano (cyclam), que pueden acoger iones metálicos tanto en el centro del cyclam (coordinación N_4) como en los compartimientos interiores (coordinación N_2O_2) y en los exteriores (coordinación O_n).

Además, cada unidad compartimental muestra un gran número de modos de coordinación posibles tal y como se muestra en la Figura 7, de los cuales se puede destacar la posibilidad de formar puentes fenoxo que tienen un gran interés en el campo de los materiales magnéticos.¹⁴

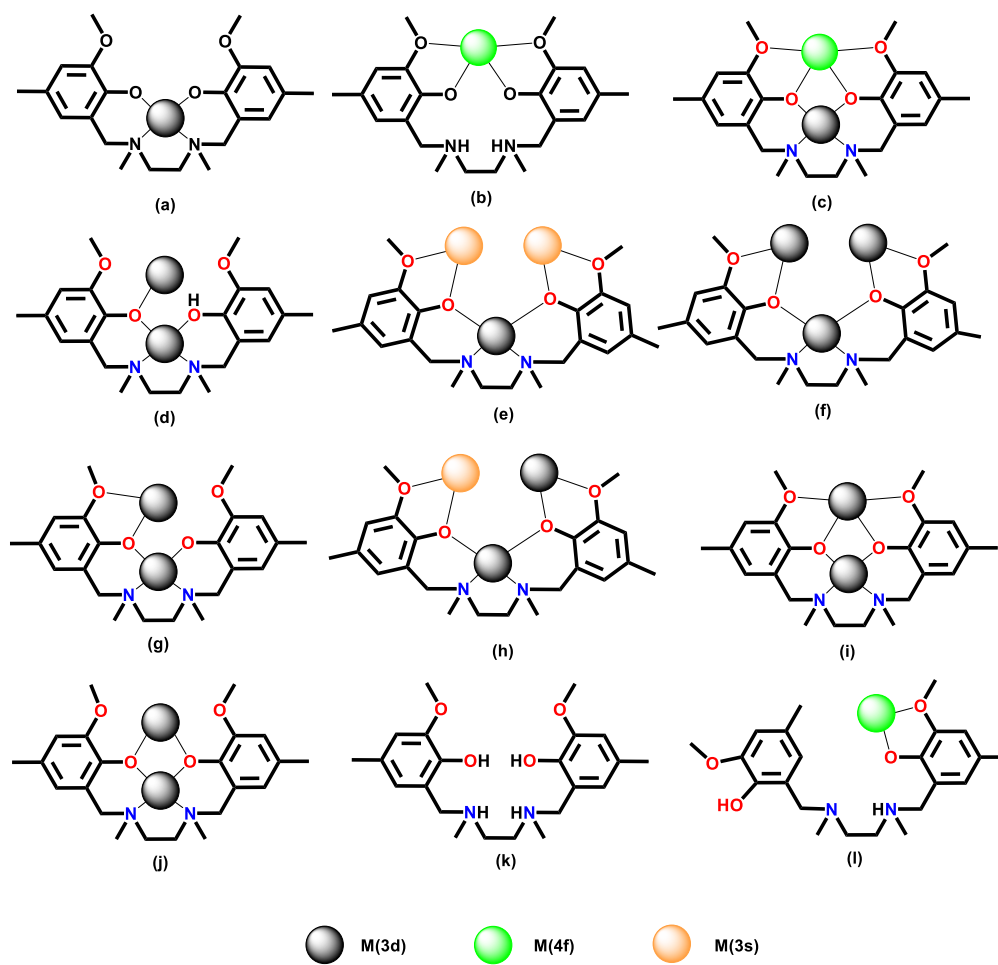


Figura 7: Modos de coordinación de la unidad compartimental del ligando
H₄L.

2 EXPERIMENTAL

2.1 *Materiales y métodos*

Todos los disolventes y reactivos provienen de fuentes comerciales y fueron utilizados sin purificación alguna excepto el metanol que fue destilado para la síntesis del ligando 1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrakis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil)-ciclotetradecano (H_4L), sintetizado como se muestra en el apartado **2.2**.

Los espectros infrarrojos han sido realizados en un espectrofotómetro modelo TERMO-NICOLET 6700 en el rango $400-4000\text{ cm}^{-1}$ utilizando pastillas de KBr como diluyente. Las intensidades de las señales se clasifican de la siguiente manera: a = banda ancha; d = señal débil; i = señal intensa; mi = señal muy intensa.

Los espectros de ^1H -RMN fueron obtenidos en un aparato Bruker AVANCE H III 500. Los compuestos se disolvieron en los disolventes deuterados indicados en cada caso.

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en un aparato Q500 Thermogravimetric Analyzer. El sistema se calentó con un incremento de la temperatura de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$ con flujo continuo de aire sintético (21 % de O_2 / 79 % de N_2).

El estudio de las muestras policristalinas se realizó mediante un difractómetro Philips X'PERT en el rango $5 \leq 2\theta \leq 40^\circ$ con un incremento de paso de $0,02^\circ$, 2,5 s de tiempo de adquisición por paso, utilizando radiación $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$) a temperatura ambiente.

La toma de datos por difracción de rayos X sobre monocristales de calidad adecuada fue realizada en un difractómetro Bruker SMART APEX CCD equipado con un detector de área y usando radiación monocromática de $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54184\text{ \AA}$) para el compuesto **1** y radiación monocromática de $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$) para los compuestos **2**, **3** y **4** a 100 K. Las estructuras fueron resueltas utilizando métodos directos y refinadas con matriz completa de mínimos cuadrados con SHELXL-2014.

La medida de susceptibilidad magnética se registró a temperatura variable (2-300 K) en un magnetómetro Quantum Design SQUID MPMS XL5 para el compuesto **2**. El estudio magnético utilizando corriente alterna con un campo de 3,5 Oe se realizó en un magnetómetro Quantum Design Model 6000 para el compuesto **3**.

2.2 Síntesis y caracterización del ligando H₄L

En un principio, el ligando utilizado para este trabajo, 1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrakis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil)ciclotetradecano, **H₄L**, fue sintetizado de acuerdo con un procedimiento llevado a cabo en el grupo. No obstante, una de las tareas realizadas ha sido la de mejorar el rendimiento variando la ruta sintética, incluyendo ligeras modificaciones^{34,35} tal y como se muestra en la Figura 8. Se ha incrementado el rendimiento desde un 20 % hasta el 50 %.

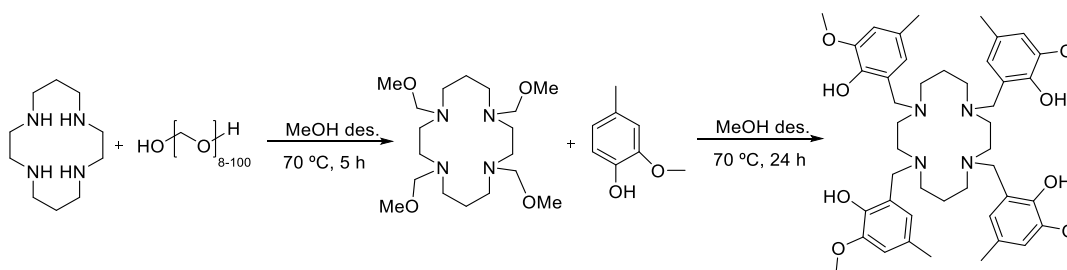


Figura 8: Síntesis del ligando H₄L.

Para ello, se mezclan 0,75 g (3,74 mmol, 1 eq.) de 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano junto con 0,50 g (16,47 mmol, 4,4 eq.) de paraformaldehído en 15 mL de metanol recientemente destilado. La mezcla resultante es mantenida a reflujo a 70 °C durante 5 h. Posteriormente, se añade 2,28 g (16,47 mmol, 4,4 eq.) de 2-metoxi-4-metilfenol y se mantiene a reflujo a 70 °C durante 24 h. Al cabo de este tiempo se forma un precipitado blanco que se filtra, se lava con metanol y finalmente se seca a vacío. Una vez seco, se obtienen 1,48 g (1,85 mmol, 50 %) de producto que es caracterizado por FTIR, ¹H-RMN y DRXM (Apéndice Figuras A1.1, A1.2 y A1.3; Tabla A1.1).

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃, ppm): 9,83 (s, 4H, OH), 6,59 (s, 4H, aril-H), 6,34 (s, 4H, aril-H), 3,83 (s, 12H, OCH₃), 3,61 (s, 8H, aril-CH₂N), 2,76 (s, 8H, NCH₂CH₂N), 2,60 (t, ³J = 7,3 Hz, 8H, NCH₂CH₂CH₂N), 2,19 (s, 12H, aril-CH₃), 1,81 (p, ³J = 7,6 Hz, 4H, NCH₂CH₂CH₂N).

FTIR (KBr, cm⁻¹): 3500 (a), 3000 (d), 2815 (i), 1600 (d), 1500 (mi), 1460 (mi), 1360 (i), 1245 (i), 1220 (mi), 1200 (mi), 1050 (i), 835 (i).

2.3 Síntesis y caracterización de los complejos

2.3.1 Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Cu}(\mu\text{-L})\text{Cu}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)

La preparación del precursor dinuclear (1) se lleva a cabo en una disolución de H_4L 0,50 g (0,63 mmol, 1 eq.) y 0,35 mL (2,5 mmol, 4 eq.) de Et_3N en 75 mL de cloroformo a la que se le añade otra disolución de $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,20 g (1,00 mmol, 1,6 eq.) en 75 mL de metanol. La disolución restante verde oscura se deja evaporar y al cabo de varios días se obtienen cristales verdes. El producto se obtiene prácticamente en cantidades cuantitativas y es caracterizado por DRXM, FTIR y DRXP (Apéndice Figuras A2.1 y A3.1).

2.3.2 Síntesis y caracterización del complejo $\{[(\text{OAc})\text{Cu}(\mu\text{-OAc})\text{Cu}](\mu\text{-L})\}\{\text{Cu}(\mu\text{-OAc})\text{Cu}(\text{OAc})\}\cdot 2\text{CHCl}_3\cdot \text{MeOH}$ (2)

Para la preparación del compuesto tetranuclear de cobre (2) se sigue el mismo procedimiento, pero en este caso, se usan 4 eq. de $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Para ello, en 12 mL de cloroformo se disuelven 80 mg (0,1 mmol, 1 eq.) de ligando H_4L y 0,11 mL (0,4 mmol, 4 eq.) de Et_3N . A esta disolución incolora se le añade otra que contiene 80 mg (0,4 mmol, 4 eq.) de $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 12 mL de metanol. En este caso, se observa que la disolución del ligando cambia gradualmente de color verde a marrón a medida que se le añade la disolución de cobre. Al cabo de varios días se obtienen tanto cristales marrones de calidad suficiente para su estudio por DRXM como polvo marrón que es caracterizado por TGA (Figura 9), FTIR y DRXP (Apéndice Figuras A2.2 y A.3.2). Se consiguen 42 mg (0,04 mmol, 42 %) de producto.

El estudio por difracción de rayos X para muestras policristalinas se realizó con cristales triturados del compuesto 2, secados a vacío. Como era de esperar, debido a la pérdida de las moléculas de disolvente presentes en la celda, los difractogramas simulado y experimental no muestran las mismas reflexiones. Además, se observó que las reflexiones de la muestra anhidra están desplazadas hacia ángulos 2θ mayores respecto a las teóricas. Este resultado es coherente ya que al perder moléculas de disolvente la celda puede contraerse mostrando así las reflexiones en ángulos 2θ mayores. Las medidas se repitieron para una muestra recién sacada de las aguas madre obteniendo el mismo resultado. Se piensa que las moléculas de disolvente se pierden rápidamente ya que están unidas débilmente en la estructura cristalina.

El análisis termogravimétrico del compuesto **2** anhidro muestra una meseta por debajo de 200 °C, lo cual reafirma la hipótesis sobre la pérdida de moléculas de disolvente en la celda unidad. Es a partir de ese punto cuando se observa una pérdida de masa gradual relacionada con la pérdida de fragmentos del ligando hasta llegar a 500 °C donde se observa otra meseta alrededor de 24,7 %, porcentaje que coincide perfectamente con el teóricamente predicho para la formación de óxidos de Cu^{II} en la muestra anhidra (Figura 9).

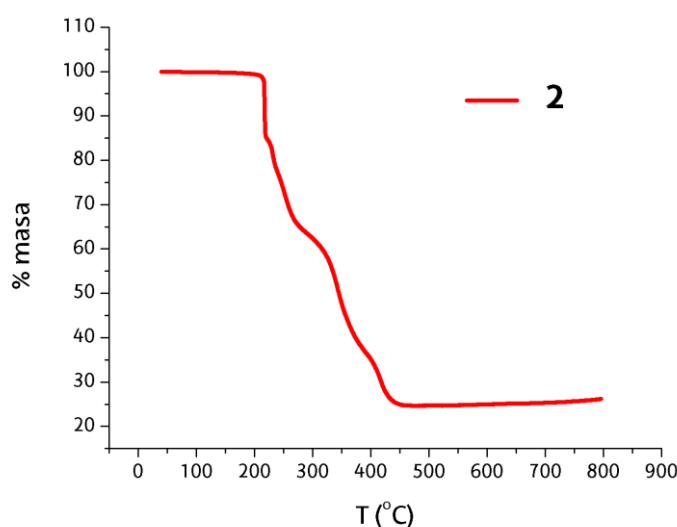


Figura 9: Termograma del compuesto **2**.

Como demuestra la difracción de rayos X para muestras policristalinas, el análisis termogravimétrico y el espectro infrarrojo se obtuvo el producto puro, y por tanto, válido para estudios magnéticos que se han detallado en el apartado **3.3.1**.

2.3.3 Síntesis del complejo $[(\text{NO}_3)_2\text{Dy}(\mu\text{-OAc})\text{Zn}(\mu\text{-L})\{\text{Zn}(\mu\text{-OAc})\text{Dy}(\text{NO}_3)_2\}] \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (**3**)

Para la preparación del complejo tetranuclear de Zn^{II}-Dy^{III} con puente acetato $[(\text{NO}_3)_2\text{Dy}(\mu\text{-OAc})\text{Zn}(\mu\text{-L})\{\text{Zn}(\mu\text{-OAc})\text{Dy}(\text{NO}_3)_2\}] \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (**3**) se disuelven 32 mg (0,04 mmol, 1 eq.) de H₄L junto con 0,02 mL (0,16 mmol, 4 eq.) de Et₃N en 10 mL de CHCl₃. A esta disolución se le añade otra de 10 mL de metanol que contiene 17 mg (0,08 mmol, 2 eq.) de Zn(OAc)₂·2H₂O y 35 mg (0,08 mmol, 2 eq.) de Dy(NO₃)₃·5H₂O. La disolución resultante se deja a temperatura ambiente y al cabo de varios días se obtienen cristales rómbicos incoloros adecuados para su estudio por DRXM y polvo blanco 0,15 mg (0,008 mmol, 21 %) que es caracterizado por FTIR y DRXP. (Apéndice Figuras A2.3 y A.3.3).

Se llevó a cabo el estudio por medio de difracción de rayos X sobre la muestra policristalina del compuesto **3**. Sin embargo, y como era de esperar, el difractograma experimental no coincide con el simulado debido a la pérdida de moléculas de disolvente presentes en la celda. Para solucionar este problema, se repitió el estudio pero esta vez a una muestra sacada recientemente de las aguas madre y por tanto húmeda. En este caso los difractogramas simulado y experimental coinciden (Apéndice Figura A3.3).

2.4 Preparación de cadenas

Se han llevado a cabo varios ensayos con el fin de obtener cadenas formadas por unidades trinucleares tanto de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ como de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-M-Cu}^{\text{II}}$. Para ello se ha utilizado el complejo **1**, sintetizado en este trabajo, como precursor junto con diferentes sales metálicas tal y como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1: Resumen de los ensayos para formar cadenas $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ o $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-M-Cu}^{\text{II}}$ utilizando el complejo **1** como precursor.

Ensayo	Sal metálica	Esteq. (L:M)	Disolvente	Condiciones
1	$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$	1:1	MeOH	0,5 h T. ambiente
2	$\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$	2:1	MeOH:ACN 3:1	0,5 h T. ambiente
3	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	2:1	MeOH: CHCl_3 1:1	0,5 h T. ambiente
4	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	1:1	MeOH: H_2O 3:1	0,5 h T. ambiente
5	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	2:1	MeOH: CHCl_3 2:1	0,5 h T. ambiente

Desafortunadamente, no se ha obtenido ningún resultado positivo hasta ahora. Actualmente se están realizando más ensayos con el fin de obtener cristales adecuados para su estudio por DRXM.

También se llevaron a cabo varios intentos para tratar de sintetizar cadenas de $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Dy}^{\text{III}}$ unidas por ligandos espaciadores tipo dicarboxilato. Esta idea ha sido fruto de los resultados obtenidos en el grupo de trabajo, especialmente por A. Zabala, ya que utilizando un ligando muy similar ha obtenido complejos con diferentes ligandos espaciadores (succinato, tereftalato, etc.).

Para ello se mezcló el ligando H_4L con 6 eq. de Et_3N , diferentes sales metálicas de Zn^{II} y Dy^{III} , y diferentes ácidos dicarboxílicos en diferentes condiciones tal y como se recoge en la Tabla 2.

Tabla 2: Resumen de los ensayos para formar cadenas Zn^{II}-Dy^{III} con ligando espaciador dicarboxilato.

Ensayo	Sales	Ligando espaciador	Esteq. (M ^{II} :M ^{III} :L)	Disolvente	Condiciones
1	Zn(NO ₃) ₂ Dy(NO ₃) ₃	Ácido succínico	2:2:1	MeOH	0,5 h T. ambiente
2	Zn(NO ₃) ₂ Dy(NO ₃) ₃	Ácido succínico	2:2:1	CHCl ₃ :MeOH 1:1	0,5 h T. ambiente
3	Zn(NO ₃) ₂ Dy(NO ₃) ₃	Ácido tereftálico	2:2:1	CHCl ₃ :MeOH:DMF 2:4:1	0,5 h T. ambiente
4	Zn(NO ₃) ₂ Dy(NO ₃) ₃	Ácido fumárico	2:2:1	CHCl ₃ :MeOH 1:1	70 °C 20 h solvotermal
5	Zn(NO ₃) ₂ Dy(NO ₃) ₃	Ácido bifenil-4- 4'-dicarboxílico	2:2:1	MeOH:DMF 4:1	0,5 h T. ambiente
6	Zn(NO ₃) ₂ Eu(NO ₃) ₃	Ácido fumárico	2:2:1	CHCl ₃ :MeOH 1:1	0,5 h T. ambiente
7	Zn(NO ₃) ₂ Eu(NO ₃) ₃	Ácido tereftálico	2:2:1	MeOH:DMF 2:1	Sistema bifásico
8	Zn(OAc) ₂ Eu(NO ₃) ₃	Ácido tereftálico	2:2:1	CHCl ₃ :MeOH 1:1	0,5 h T. ambiente
9	ZnCl ₂ Eu(NO ₃) ₃	Ácido tereftálico	2:2:1	ACN:DMF 2:1	Sistema bifásico

Al finalizar, las aguas madre, tanto de las reacciones que presentaban productos sólidos, que se filtraron, como de las que no los presentaban, se dejaron evaporar lentamente. Solamente se obtuvieron cristales del ensayo número **1**, que desafortunadamente no es una cadena. Una descripción de la síntesis más detallada se muestra a continuación.

2.4.1 Síntesis y caracterización del complejo [Zn₂(μ-H₂L)₂(μ-succinato)Dy₂(NO₃)₂] (4)

A una suspensión de 50 mg (0,06 mmol, 1 eq.) de ligando H₄L en 15 mL de MeOH, se le añade 37 mg (0,13 mmol, 2 eq.) de Zn(NO₃)₂·6H₂O y 7 mg (0,6 mmol, 1 eq.) de ácido succínico y se obtiene una disolución incolora. A esta disolución se le añade 0,02 mL (0,13 mmol, 2 eq.) de Et₃N y 55 mg (0,13 mmol, 2 eq.) de Dy(NO₃)₃·5H₂O. Inmediatamente después aparece un precipitado blanco que se separa por filtración. Las aguas madre se dejan reposar a temperatura ambiente y al cabo de varios días aparecen cristales incoloros de calidad adecuada para su estudio por DRXM, FTIR y DRXP (Apéndice Figuras A2.4 y A3.4).

El estudio por difracción de rayos X sobre policristal muestra un difractograma en el que se puede apreciar la fase deseada. Sin embargo, se observan varias reflexiones que no coinciden con las teóricas. Estas se atribuyen a impurezas en la muestra o a alguna transformación de fase. La preparación de una muestra pura del compuesto **4** está todavía en estudio (Apéndice Figura A3.4).

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Descripción de las estructuras cristalinas

3.1.1 Estructuras de compuestos de Cu^{II} (1,2)

Tal y como se describe en la parte experimental se han obtenido monocristales de calidad suficiente para su estudio por difracción de rayos X para muestras monocristalinas (DRXM) tanto para el precursor dinuclear de cobre [Cu(μ-L)Cu]·2H₂O (**1**), como para el complejo tetranuclear de cobre [{(OAc)Cu(μ-OAc)Cu}(μ-L){Cu(μ-OAc)Cu(OAc)}]·2CHCl₃·MeOH (**2**).

En la estructura del compuesto **1**, previamente preparado por A. Zabala³⁶, se puede observar que el cobre se coordina en las posiciones interiores del ligando y muestra una esfera de coordinación plano cuadrada distorsionada. Dicha esfera de coordinación la forman dos átomos de nitrógeno de los grupos amina y dos átomos de oxígeno de los grupos fenoxo (Figura 10).

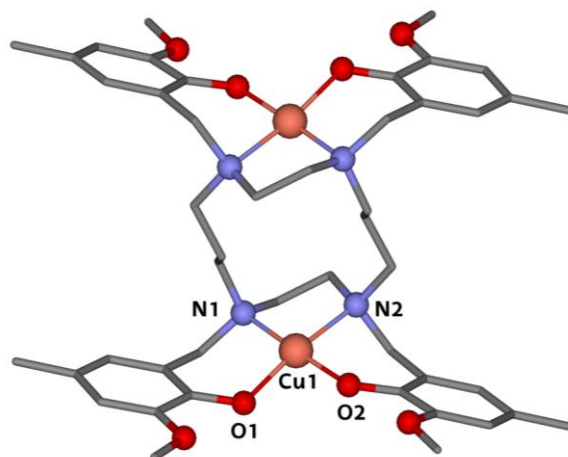


Figura 10: Estructura cristalina del dímero precursor **1**. Código de colores: C, gris; N, azul; O, rojo; Cu, naranja. Los átomos de hidrógeno y moléculas de disolvente han sido omitidos por claridad.

Los átomos en las posiciones interior y exterior podrían estar unidos por puentes fenoxo dada la cercanía entre ambas posiciones de coordinación. Este tipo de compuestos de coordinación han sido extensamente investigados ya que permiten el estudio de la relación entre las propiedades magnéticas y la estructura de los complejos (correlaciones magneto-estructurales) como se ha explicado en la introducción de este trabajo. Con este fin se ha preparado el compuesto **2**.

En lo que respecta al complejo **2**, indicar que cristaliza en grupo espacial P-1 del sistema triclinico. Las distancias y ángulos más relevantes se muestran en la Tabla 3. Los datos cristalográficos del complejo se muestran en la Tabla A4.1.

Tabla 3: Distancias de enlace y ángulos para el complejo **2**.

Enlace	Distancias (Å)	Enlace	Ángulos (°)
Cu1-Cu2	3,055(3)	Cu1-O1-Cu2	101,16
Cu1-Cu1 [´]	5,943	Cu1-O2-Cu2	94,29
Cu2-Cu2 [´]	11,089	O1-Cu1-O2	78,0(5)
Cu1-O1	1,932(10)	O1-Cu1-O5puente	91,3(5)
Cu1-O2	1,979(11)	O2-Cu1-O5puente	92,4(5)
Cu1-O5puente	2,205(12)	N1-Cu1-N2	87,1(5)
Cu1-N1	2,065(13)	O1-Cu2-O2	71,7(4)
Cu1-N2	2,063(12)	O1-Cu2-O6puente	101,2(5)
Cu2-O1	2,016(12)	O2-Cu2-O6	96,2(5)
Cu2-O2	2,178(11)		
Cu2-O3	2,607		
Cu2-O4	2,781		
Cu2-O6puente	1,908(12)		
Cu2-O7nitrato	2,079(12)		
Cu2-O8nitarto	1,993(13)		

La estructura tetranuclear de **2** muestra un centro de inversión en el medio del anillo que forma el ligando derivado del 1, 4, 8, 11-tetraazaciclotetradecano (cyclam). Los iones de Cu^{II} están enlazados por un triple puente difenoxo-acetato. Los átomos de cobre del compartimiento interior están pentacoordinados con una esfera de coordinación N₂O₃. El poliedro de coordinación del átomo interno de Cu^{II} se ha calculado con el programa SHAPE (Apéndice Tabla A5.1) y muestra una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada con valor SHAPE de 1,9 (el software compara diferentes poliedros de coordinación para un número de ligandos y compara su distorsión con respecto a poliedros ideales. El valor más cercano a 0 es la geometría adecuada para cada caso). El poliedro de coordinación se forma por los átomos N1 y N2 de los grupos amina, los átomos O1 y O2 de los grupos fenoxo en las posiciones basales y por el átomo O5 del grupo acetato en la posición apical. Este grupo acetato hace de puente con el átomo de cobre del compartimiento externo (Figura 11). Las distancias Cu-N son 2,063 y 2,065 Å mientras que las distancias Cu-O son 2,203 Å para el enlace Cu-O_{acetato}, y 1,986-1,936 Å los enlaces Cu-O_{fenoxo}.

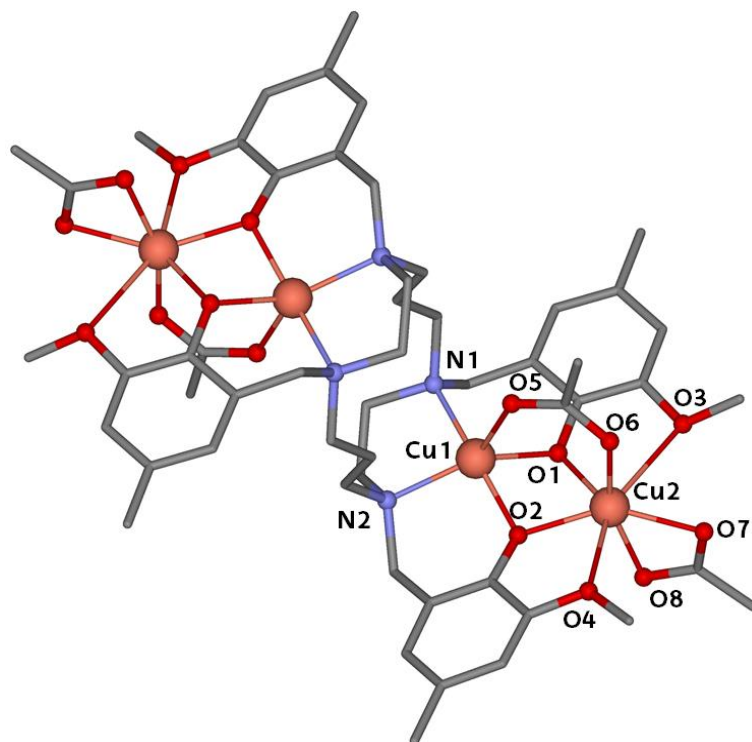


Figura 11: Estructura del complejo **2**. Código de colores: C, gris; N, azul; O, rojo; Cu, naranja. Los átomos de hidrógeno y las moléculas de disolvente han sido omitidos por claridad.

La posición exterior, que acoge otro átomo de cobre (Cu2) muestra una esfera de coordinación O₇ formada por los átomos O3 y O4, de los grupos metoxilo, O1 y O2 de los grupos fenoxo, O6 del acetato puente y O7 y O8 del grupo acetato que coordina de manera bidentada al átomo en la posición externa. Se han observado diferentes distancias Cu-O. Por una parte, distancias cortas, Cu-O_{acetato} entre 1,908-2,079 Å, Cu-O_{fenoxo} 2,016 y 2,178 Å y por otra, distancias Cu-O más largas Cu-O_{metoxilo} 2,607 y 2,781 Å. La falta de uniformidad en las distancias Cu-O provoca que la esfera de coordinación CuO₇ sea bastante asimétrica. Así mismo, los cálculos mediante el software SHAPE (Apéndice Tabla A5.2) predicen una esfera de coordinación entre bipirámide pentagonal y pirámide triangular elongada.

La distancia entre los centros metálicos de cada unidad dinuclear es de 3,055 Å mientras que los ángulos Cu1-O-Cu2 (θ) son de 94,29 y 101,16°. Como consecuencia de los grupos acetato puente, la estructura se pliega en los fragmentos Cu(μ -O)₂Cu formando un ángulo diedro tipo bisagra (γ) de 36,14° si consideramos los planos CuO₂ o de 43,91° entre los planos Cu₂O. Por otra parte, la distancia entre átomos de cobre simétricamente equivalentes es de 5,943 Å en la posición interna y de 11,089 Å para los átomos en posición externa.

3.1.2 Estructura cristalina del compuesto $[(\text{NO}_3)_2\text{Dy}(\mu\text{-OAc})\text{Zn}](\mu\text{-L})\{\text{Zn}(\mu\text{-OAc})\text{Dy}(\text{NO}_3)_2\}] \cdot 2\text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**)

El complejo **3** cristaliza en el sistema monoclinico y grupo espacial P2/c. Los datos cristalográficos del complejo se muestran en la Tabla A4.1 mientras que una selección de las distancias y ángulos se muestran en la Tabla 4. La estructura del compuesto **3** se muestra en la Figura 12.

El complejo está formado por dos unidades dinucleares $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Dy}^{\text{III}}$ unidas por un triple puente difenoxo-acetato que cristaliza junto con tres moléculas de disolvente (2CHCl_3 y H_2O). Estas unidades dinucleares son centro simétricas teniendo el centro de inversión en el centro del ciclo que forma el ligando. El átomo de Zn^{II} de la posición interna presenta una esfera de coordinación N_2O_3 con un poliedro de coordinación tipo pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionado calculado mediante el software SHAPE (Apéndice Tabla A5.1). Los átomos de nitrógeno pertenecen a los grupos amino mientras que los tres átomos de oxígeno pertenecen a los dos grupos fenoxo y acetato puente. Las distancias de enlace Zn-N son 2,098 y 2,221 Å y las de Zn-O de 1,986, 1,996 y 2,047 Å.

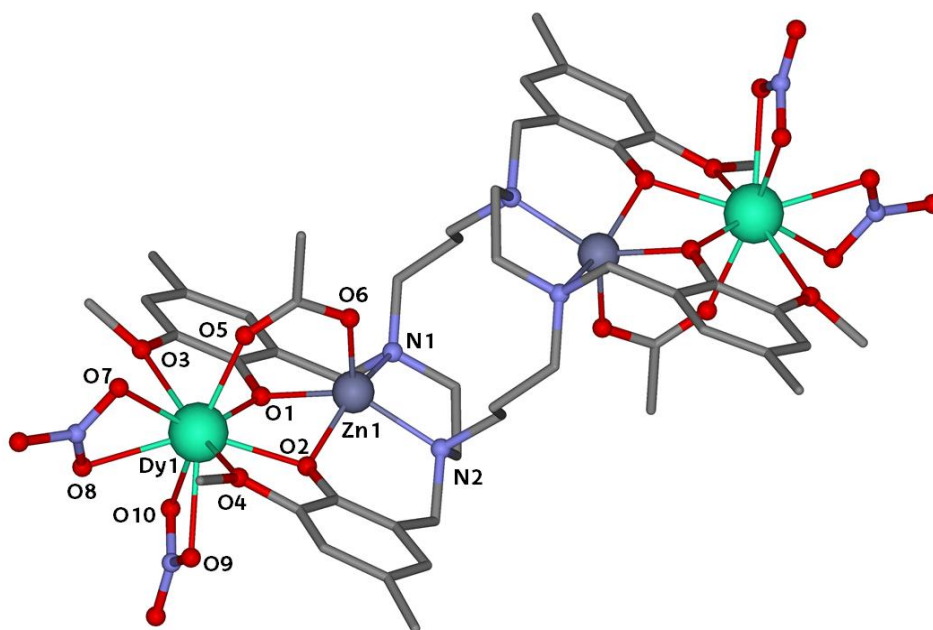


Figura 12: Estructura del compuesto **3**. Código de colores: C, gris; N, azul; O, rojo; Zn azul oscuro; Dy, verde claro. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad, al igual que las moléculas de disolvente.

El átomo Dy^{III} muestra una esfera de coordinación O_9 , con un alto grado de asimetría. El análisis realizado mediante el software SHAPE (Apéndice Tabla A5.3) muestra que el poliedro de coordinación se puede considerar un intermedio entre

muffin, antiprisma cuadrado esférico apicado y prisma trigonal esférico triapicado. La esfera de coordinación está formada por cuatro átomos de oxígeno que pertenecen al ligando desprotonado (L⁻⁴), dos de los sustituyentes fenoxo y dos de los sustituyentes metoxilo, un átomo de oxígeno que corresponde al grupo acetato puente y cuatro átomos de oxígeno de los grupos nitrato bidentados. Las distancias Dy-O se dividen entre distancias largas; Dy-O_{metoxilo} 2,513-2,571 Å y Dy-O_{nitrato} 2,412-2,500 Å, y más cortas; Dy-O_{fenoxo} y Dy-O_{acetato} con distancias comprendidas entre 2,288 y 2,326 Å, consecuencia de la falta de simetría en la esfera de coordinación.

La distancia entre núcleos Zn^{II}-Dy^{III} es de 3,384 Å, mientras que el ángulo Zn-O-Dy ronda los 103°. Las distancias Zn-O_{fenoxo} y Dy-O_{fenoxo} difieren entre si mostrando una unidad bastante asimétrica. El grupo acetato puente fuerza la estructura a plegarse formando un ángulo tipo bisagra de 34,34°. Este ángulo diedro se forma entre los planos O-Zn-O y O-Dy-O. Cabe destacar que la distancia entre átomos Dy^{III} intramolecular son mayores que las distancias intermoleculares, ya que rondan los 12,107 Å y 8,406 Å respectivamente.

Tabla 4: Distancias de enlace y ángulos para el complejo **3**.

Enlace	Distancias (Å)	Enlace	Ángulos (°)
Dy1-Dy1'	12,107	O1-Dy1-O2	64,4(5)
Dy1-Zn1	3,384(3)	O1-Dy1-O6	81,8(6)
Dy1-O1	2,289(15)	O2-Dy1-O6	78,8(5)
Dy1-O2	2,295(13)	O1-Zn-O2	74,5(6)
Dy1-O3	2,513(15)	O1-Zn-O5	100,6(6)
Dy1-O4	2,570(14)	O2-Zn-O5	104,2(6)
Dy1-O6puente	2,326(17)	N1-Zn-N2	84,7(6)
Dy1-O7nitrato	2,412(17)		
Dy1-O8nitrato	2,444(17)		
Dy1-O9nitrato	2,500(17)		
Dy1-O10nitrato	2,455(17)		
Zn1-N1	2,098(18)		
Zn1-N2	2,223(16)		
Zn1-O2fenoxo	1,996(15)		
Zn1-O1fenoxo	2,036(14)		
Zn1-O5puente	1,984(17)		

Especial importancia tiene la orientación del grupo acetato puente, ya que se orienta hacia el ciclo que forma el ligando, posición a priori, estéricamente más impedida. Sin embargo, se ha observado el mismo comportamiento para el compuesto **2**, lo cual hace pensar que esta conformación resulta más estable.

Esta conformación ofrece la posibilidad de formar cadenas uniendo fragmentos tetranucleares de Zn^{II} - Dy^{III} entre sí por puentes dicarboxilato tal y como se se describirá en el apartado 3.2.2.

3.1.3 Estructura cristalina del compuesto $[Zn_2(\mu-H_2L)_2(\mu-succinato)Dy_2(NO_3)_2](NO_3)_2 \cdot 6MeOH \cdot 2H_2O$ (4)

El complejo **4** cristaliza en el sistema ortorrómbico y grupo espacial $Pba2$. Una selección de las distancias y ángulos se muestra en la Tabla 5 mientras que los datos cristalográficos se muestran en la Tabla A4.1.

El compuesto está formado por unidades catiónicas de tipo $[Zn_2(\mu-H_2L)_2(\mu-succinato)Dy_2(NO_3)_2]^{2+}$ que cristaliza junto con dos moléculas de nitrato (que actúan de contraión compensando las cargas del complejo), seis moléculas de metanol y dos de agua. El centro de inversión se encuentra en el medio del succinato. La estructura del compuesto **4** se muestra en la Figura 13.

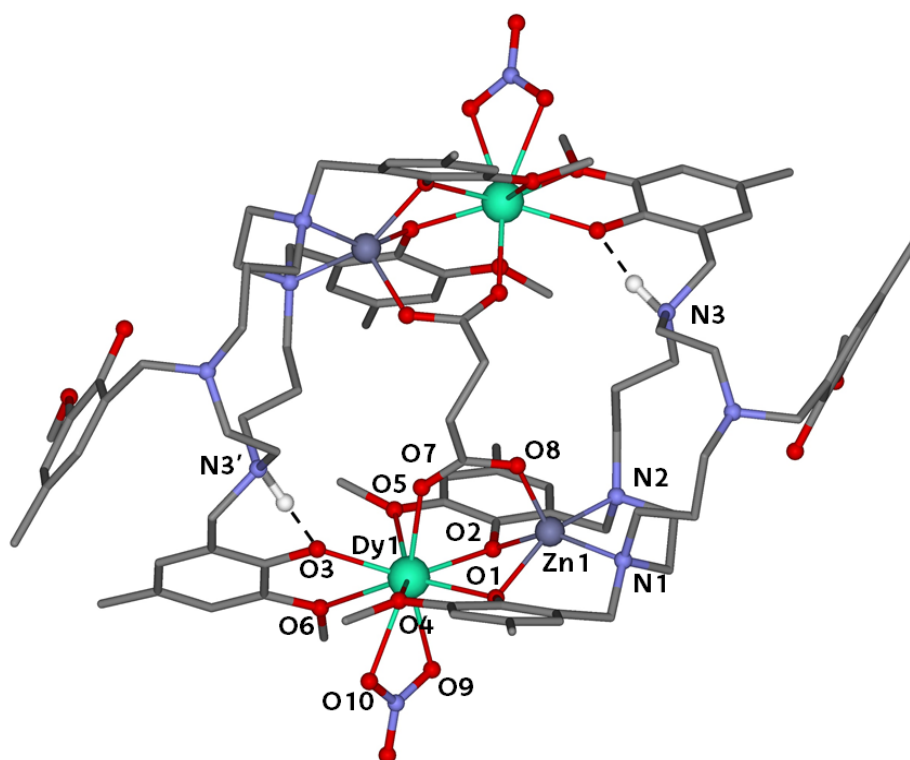


Figura 13: Representación estructural de la unidad catiónica del compuesto **4**. Código de colores: C, gris; N, azul; O rojo; H, blanco; Zn, azul oscuro; Dy, verde claro. Los hidrógenos, excepto los unidos a los N3, han sido omitidos por claridad.

La estructura del compuesto **4** muestra una peculiar conformación en la que en uno de los lados el ligando actúa de modo compartimental (modo de

coordinación *c*, Figura 7) y en el otro lado uno de los anillos fenilo queda libre mientras que el otro se coordina por los dos átomos de oxígeno a un átomo de Dy^{III} (modo de coordinación *l*, Figura 7). La carga positiva presente el nitrógeno N3 del grupo amina protonado se compensa con una molécula de nitrato que actúa de contraión.

En la posición interior el átomo de Zn^{II} muestra una esfera de coordinación N₂O₃ formada por dos átomos de nitrógeno de los grupos amino del ciclo, dos átomos de oxígeno de los grupos fenoxo y uno del oxígeno del grupo succinato que hace puente con el átomo de Dy^{III}. Este ion metálico muestra una geometría de pirámide de base cuadrada calculada mediante el software SHAPE, con un valor SHAPE de 0,729 (Apéndice Tabla A5.1). Las distancias Zn-O están comprendidas entre 1,979 y 2,078 Å, mientras que las distancias Zn-N son de alrededor de 2,143 Å.

Tabla 5: Distancias y ángulos representativos del compuesto **4**.

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Ángulos (°)
Dy1-Dy1'	8,705	Zn1-O1-Dy1	100,7
Dy1-Zn1	3,3682(14)	Zn1-O2-Dy1	102,6
Dy1-O1	2,292(7)	O1-Dy1-O2	65,6(2)
Dy1-O2	2,320(7)	O1-Dy1-O3	137,1(2)
Dy1-O3	2,244(7)	O2-Dy1-O6	111,8(2)
Dy1-O4	2,549(7)	O1-Dy1-O7	80,8(2)
Dy1-O5	2,645(7)	O2-Dy1-O7	84,4(2)
Dy1-O6	2,692(7)	O3-Dy1-O7	75,3(2)
Dy1-O7puente	2,332(7)	O1-Zn-O2	75,7(3)
Dy1-O9nitrato	2,530(7)	O1-Zn-O8	96,4(3)
Dy1-O10nitrato	2,459(7)	O2-Zn-O8	107,7(3)
Zn1-N1	2,103(9)	N1-Zn-N2	84,2(3)
Zn1-N2	2,184(8)		
Zn1-O1	2,078(7)		
Zn1-O2	1,988(7)		
Zn1-O8puente	1,979(7)		

En el compartimiento exterior se sitúa un átomo de Dy^{III}, que presenta una esfera de coordinación O₉ y una geometría que se puede considerar un intermedio entre muffin, antiprisma cuadrado esférico apicado y prisma trigonal esférico triapicado calculada mediante el software SHAPE (Apéndice Tabla A5.3). El poliedro de coordinación está formado por tres oxígenos de los grupos fenoxo (dos actúan de puente con el Zn^{II} y pertenecen a la misma unidad del ligando mientras que el tercero pertenece a otro ligando y actúa como monodentado) tres oxígenos de los grupos metoxilo (monodentados, dos de un ligando y uno del otro) un átomo de oxígeno del

grupo succinato que hace de coligando entre los centros metálicos y por último dos átomos de oxígeno de un grupo nitrato coordinado de manera bidentada.

Al igual que en el compuesto anterior las distancias Dy-O son diversas y varían en el rango 2,244 - 2,692 Å.

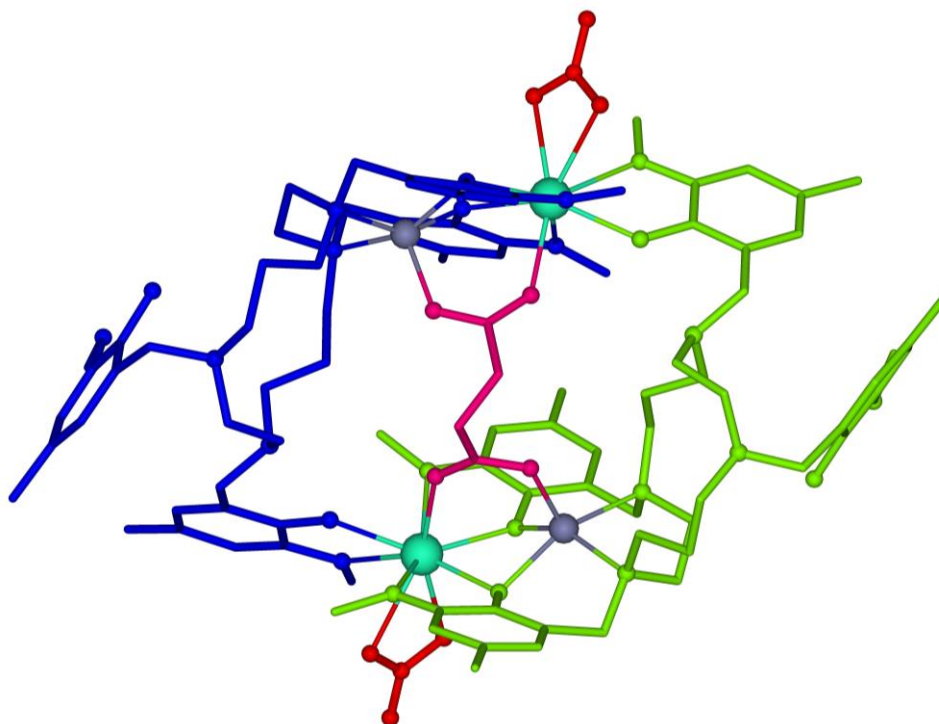


Figura 14: Vista de la unidad catiónica del compuesto **4**. Código de colores: Zn, azul oscuro; Dy, verde claro; los ligandos se han coloreado de verde o azul, los nitratos de rojo y el succinato en rosa. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

La distancia entre núcleos Zn-Dy es de 3,368 Å mientras que el ángulo Zn-O-Dy ronda los 102°. El grupo succinato actúa plegando el fragmento Zn-O-Dy-O, y formando un ángulo diedro tipo bisagra de 36,41°. Las distancias intramoleculares e intermoleculares entre átomos de Dy^{III} son de 8,705 Å y 10,862 Å respectivamente.

3.2 Cadenas

3.2.1 Intento de preparación de cadenas trinucleares de Cu^{II}-Cu^{II}-Cu^{II} o Cu^{II}-M-Cu^{II}

La conformación que muestra el compuesto precursor de cobre **1** (Ver Figura 10) parece adecuada para formar cadenas compuestas de unidades trinucleares tal y como se muestra en la Figura 15.

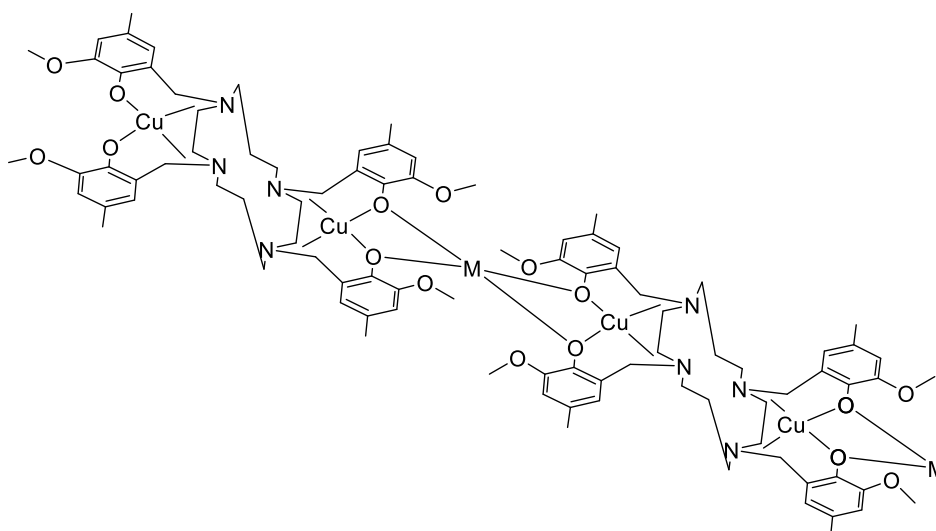


Figura 15: Esquema de la posible estructura de las cadenas formadas por unidades trinucleares.

Los compuestos trinucleares previamente sintetizados en este grupo de investigación, que se muestran en la Figura 16, están formados por un ligando similar al utilizado en este trabajo. Estos complejos centrosimétricos se componen por dos fragmentos mononucleares de Cu^{II} unidos a través de grupos fenoxo puente a un átomo metálico de transición 3d central.²⁰

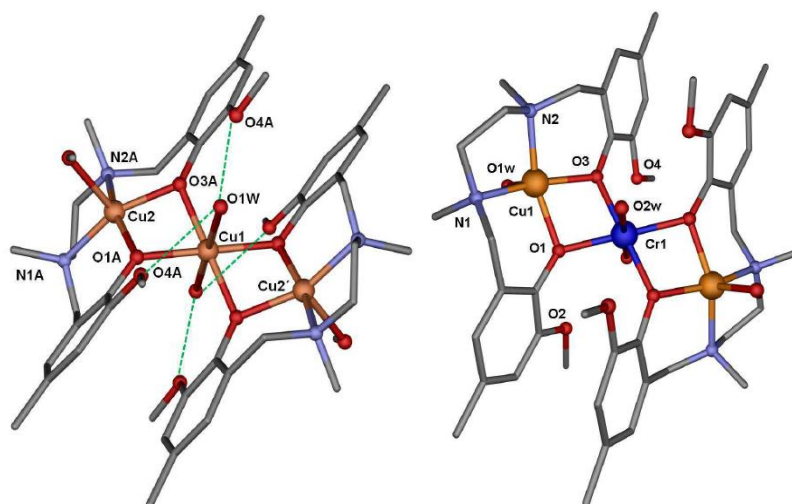


Figura 16: Estructura de los trímeros obtenidos por L. Botana²⁰. Izquierda: trímero de Cu^{II}. Derecha: trímero Cu^{II}-Cr^{III}-Cu^{II}.

Teniendo en cuenta la estructura de dichos complejos triméricos, parece razonable la posibilidad de formar cadenas con estructura similar a las que se muestran en la Figura 15 partiendo del complejo **1** ya que ofrece dos unidades compartimentales centro simétricas.

Se espera que estas cadenas puedan estar compuestas por unidades tanto homotrinnucleares como heterotrinnucleares ya que se ha demostrado la capacidad de los compartimentos de este ligando para coordinar diversos centros metálicos.²⁰

Se han llevado a cabo varios ensayos con el fin de preparar este tipo de cadenas tal y como se muestra en el apartado **2.4** de este trabajo. Desafortunadamente, no se ha conseguido ningún cristal hasta ahora.

Por otra parte, destacar que en el compuesto **2**, el grupo acetato puente se coordina en dirección al ciclo que forma el ligando, posición que parece estéricamente más impedida. No obstante, la formación de cadenas uniendo entidades tetranucleares por medio de ligandos espaciadores tipo dicarboxilato parece razonable. Este aspecto está siendo desarrollado en estos momentos.

3.2.2 Intento de preparación de cadenas Zn^{II} - Ln^{III} con ligandos espaciadores tipo dicarboxilato.

La estructura que muestra el compuesto **3** parece adecuada para formar cadenas compuestas por unidades tetranucleares Zn^{II} - Ln^{III} unidas entre sí por ligandos espaciadores de tipo dicarboxilato (Ver Figura 17).

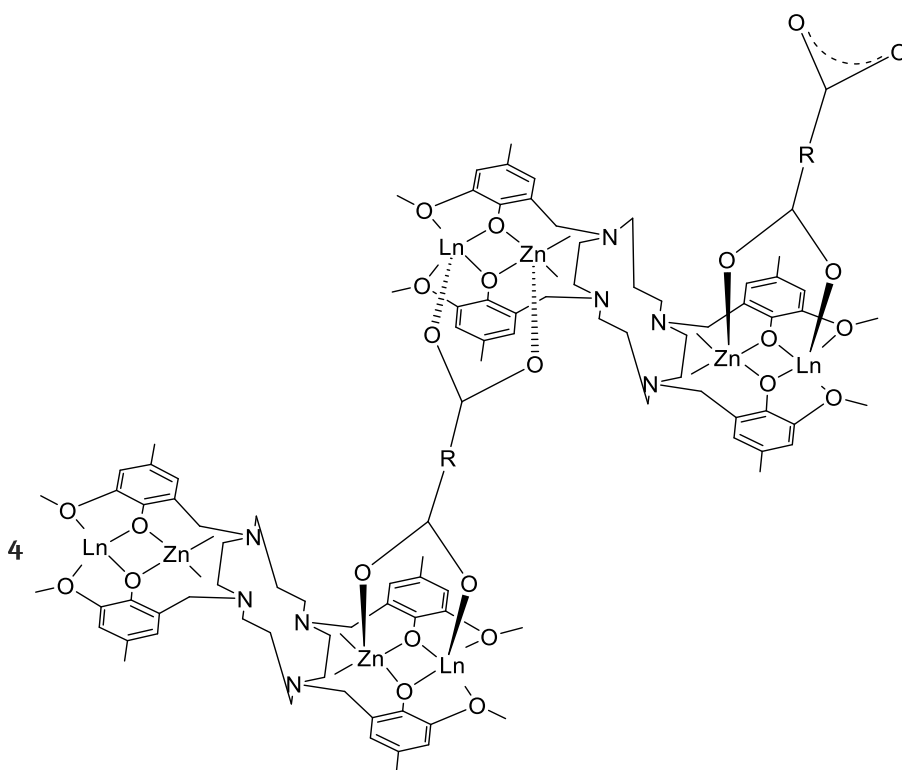


Figura 17: Esquema de la posible estructura de las cadenas Zn^{II} - Ln^{III} con ligando espaciador tipo dicarboxilato.

En el grupo y con un ligando muy similar al utilizado en este trabajo se han preparado compuestos tetranucleares formados por dos unidades dinucleares Zn^{II}-Dy^{III} unidas por diferentes ligandos espaciadores tipo dicarboxilato como la que se muestra a continuación.

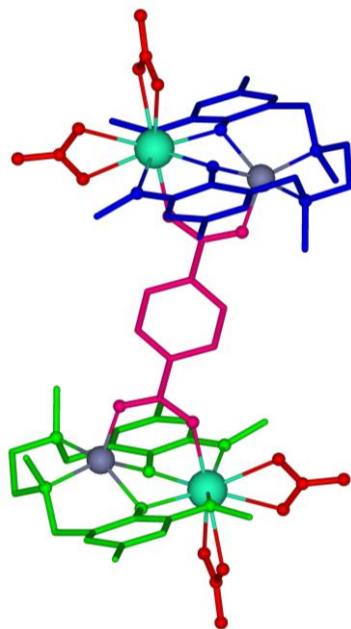


Figura 18: Estructura de un compuesto tetranuclear Zn^{II}-Dy^{III} con ligando espaciador tipo dicarboxilato. Código de colores: Zn, azul oscuro; Dy, verde claro; los ligandos se han coloreado de verde o azul, los nitratos coordinados de rojo y el espaciador (tereftalato) en rosa. Los átomos de hidrógeno y las moléculas de disolvente se han omitido por claridad.

Se han llevado a cabo varios ensayos para sintetizar este tipo de cadenas tal y como se detalla en el apartado experimental de este trabajo (Apartado **2.4**). Hasta ahora, sólo se han obtenido cristales para el compuesto **4** cuya estructura se describe en el apartado **3.1.3**.

No obstante, para los ensayos **2**, **3** y **6** se han obtenido productos sólidos que han sido estudiados mediante espectroscopía infrarroja. Todos estos compuestos muestran espectros muy parecidos entre sí (Apéndice Figura A2.5). Además, en torno a 1575 cm⁻¹ se puede observar una banda significativa correspondiente a la vibración asimétrica de grupo carboxilato,³⁷ lo cual hace pensar que se ha formado un compuesto con un grupo carboxilato coordinado.

Por otra parte, los espectros infrarrojos se han comparado tanto con el espectro del compuesto que se muestra en la Figura 18 como con el espectro

infrarrojo del compuesto **4** sintetizado en este trabajo (Apéndice Figuras A2.6, A2.7 y A2.8). El gran parecido que muestran estos espectros, parece indicar que se han obtenido complejos formados por dos unidades dinucleares Zn^{II} - Dy^{III} unidas por diferentes ligandos espaciadores tipo dicarboxilato. No obstante, los sólidos no han podido ser cristalizados para aclarar su estructura.

3.3 Propiedades magnéticas

3.3.1 Medidas para el compuesto **2**

Para conocer la naturaleza de la interacción entre centros de Cu^{II} de cada unidad dinuclear del compuesto **2**, se ha medido la dependencia del producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura ($\chi_M T$) respecto a la temperatura aplicando un campo magnético de 1000 Oe, despreciando la interacción entre las dos unidades dinucleares. Los datos experimentales se muestran en la Figura 19 junto con un ajuste realizado a bajas temperaturas (75-0 K).

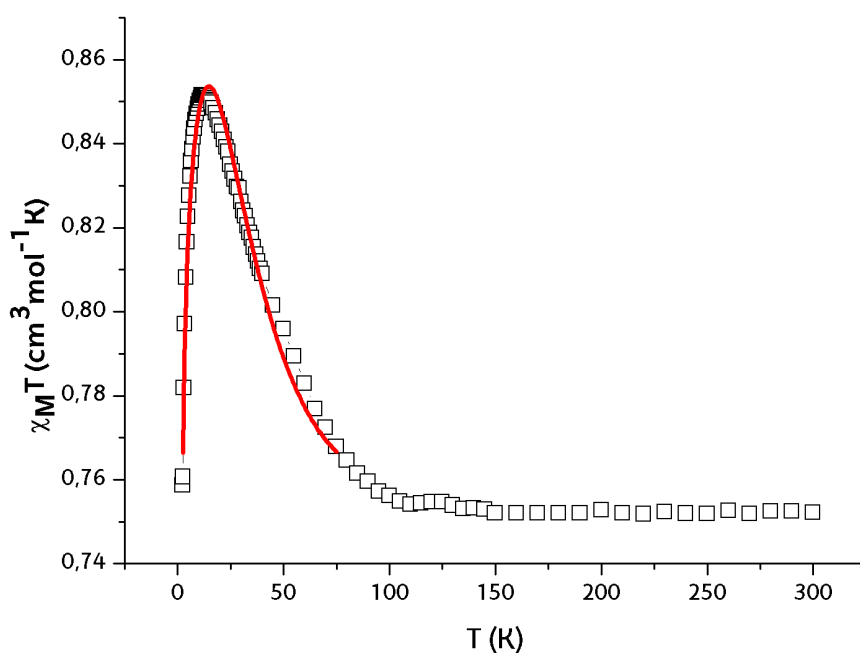


Figura 19: Dependencia del producto $\chi_M T$ respecto a la temperatura para el compuesto **2**. Los cuadrados vacíos muestran los datos experimentales corregidos, la línea roja muestra el ajuste de los datos experimentales a la ecuación teórica.

Tal y como se muestra en la Figura 19, el compuesto **2** muestra una interacción ferromagnética entre átomos de Cu^{II} unidos por un triple puente difenoxo-acetato. El producto $\chi_M T$ muestra una meseta entorno a $0,76 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$

hasta 100 K, valor que está de acuerdo con el esperado para dos átomos de Cu^{II}. A medida que desciende la temperatura, hasta alrededor de 12 K, el producto χ_{MT} crece hasta 0,85 cm³·K·mol⁻¹. Por debajo de 12 K el producto χ_{MT} decrece probablemente debido a interacciones intra y/o internucleares y al desdoblamiento a campo cero.

Para el compuesto **2** al ajustar los datos experimentales a baja temperatura con las ecuaciones teóricas (Ecuaciones 4, 5 y 6) se ha obtenido una constante de acoplamiento J de 40 cm⁻¹ y un valor para g de 2,6.

$$\chi_{\parallel} = \frac{2Ng_{\parallel}^2\beta^2}{kT} \frac{\exp(-\frac{D}{3kT})}{\exp(\frac{2D}{3kT}) + \exp(-\frac{D}{3kT}) + \exp(-\frac{J}{kT})} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$\chi_{\perp} = \frac{2Ng_{\perp}^2\beta^2}{D} \frac{\exp(-\frac{2D}{3kT}) - \exp(-\frac{D}{3kT})}{\exp(\frac{2D}{3kT}) + 2\exp(-\frac{D}{3kT}) + \exp(-\frac{J}{kT})} \quad \text{Ecuación 5}$$

$$\chi_{polvo} = (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}) \quad \text{Ecuación 6}$$

Como se ha mostrado en la introducción de este trabajo, los diversos estudios magneto-estructurales para compuestos dinucleares de Cu^{II} han establecido correlaciones entre la estructura y las propiedades magnéticas. Se ha demostrado que los factores más relevantes para este tipo de compuestos son: θ (ángulo Cu-O-Cu), τ (desplazamiento fuera de plano del anillo fenólico respecto al eje O--O), γ (ángulo diedro entre los planos O-Cu-O), ρ (orientación del anillo fenilo respecto al fragmento Cu₂O₂) y conformación del puente carboxilato.

Para el compuesto **2**, los factores estructurales más relevantes se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6: Resumen de los parámetros más relevantes para las correlaciones magneto-estructurales del compuesto **2**.

Compuesto	θ (°)	τ (°)	γ (°)	ρ (°)
2	94,29	11,2	36,14	13,97
	101,16	7,3		

La estructura del compuesto **2** muestra ángulos θ entre átomos de cobre de 94,29 y 101,16°. El primero y más estrecho está de acuerdo con una interacción ferromagnética entre los átomos metálicos mientras que el segundo favorece la interacción antiferromagnética. El desplazamiento fuera de plano de los anillos fenólicos (τ) es de 11,2 y 7,3°, ángulos relativamente estrechos que conducen a interacciones antiferromagnéticas. El ángulo diedro en el entre planos O-Cu-O en el fragmento puente (γ) es de 36,14° y favorece la interacción ferromagnética.

Por otro lado, el puente acetato presente entre centros metálicos del compuesto **2** también juega un papel importante en la interacción entre átomos. En este complejo el puente adopta una conformación *syn-syn* que transmite una interacción antiferromagnética fuerte. No obstante, la combinación entre diferentes tipos de puente (dos fenoxo y uno acetato) puede incrementar la interacción ferromagnética debido al efecto de contracomplementariedad descrito en la introducción de este trabajo. Es decir, se puede observar una interacción ferromagnética entre átomos de Cu^{II} para ángulos θ grandes.

3.3.2 Medidas para el compuesto 3

Para comprobar si el compuesto **3** muestra comportamiento de molécula imán, se ha medido la susceptibilidad magnética en función de la temperatura y de la frecuencia en un campo de corriente alterna (AC) de 3,5 Oe.

En ausencia de campo externo, el compuesto muestra una ligera dependencia de la frecuencia, pero no muestra ningún máximo en la susceptibilidad fuera de fase (Apéndice Figura A6.2). Este comportamiento puede relacionarse con la presencia de túnel cuántico, ya que este efecto puede acelerar el proceso de relajación ocultando, así, el comportamiento SMM. Por ello, se aplicó un campo externo de 1000 Oe para evitar el efecto túnel y se observó una mayor dependencia en la susceptibilidad fuera de fase respecto a la frecuencia así como dos máximos. El primero por debajo de 3 K y el segundo más ancho y mucho menos definido, entre 5,7 y 10,5 K (Figura 20) que muestran procesos de relajación de la magnetización. El máximo a temperaturas más bajas está relacionado con un proceso de relajación rápida (FR, Fast Relaxation), mientras que el segundo a temperaturas más altas está relacionado con un proceso de relajación lenta (SR, Slow Relaxation).²² A causa de la naturaleza de la muestra, no se ha podido calcular la barrera de energía para el primer máximo, ya que la dependencia fuera de fase de la susceptibilidad respecto a

la frecuencia (χ_M'' vs ν) no muestra máximos en el rango de temperaturas en el que se da el proceso de relajación.

Sin embargo, sí se pudo obtener el valor de la barrera para el proceso de relajación entre 5,7 y 10,5 K. Para ello, se obtuvieron los tiempos de relajación (τ) ajustando las curvas χ_M'' vs ν en el rango de temperaturas indicado (Apéndice Figura A6.5). Los tiempos de relajación cumplen la ley de Arrhenius, por tanto, la barrera de energía U_{eff} se puede calcular mediante la Ecuación 7.

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot \exp(U_{eff}/k_B T) \quad \text{Ecuación 7}$$

Este ajuste para el segundo máximo muestra una barrera de energía de 49 K ($\tau_0 = 5,10 \cdot 10^{-7}$ s) para este compuesto. Se han obtenido valores α en el rango de 0,51 (5,7 K) y 0,63 (10,5 K) a partir de las representaciones de Cole-Cole (χ_M'' vs. χ_M') (Figura A6.4).

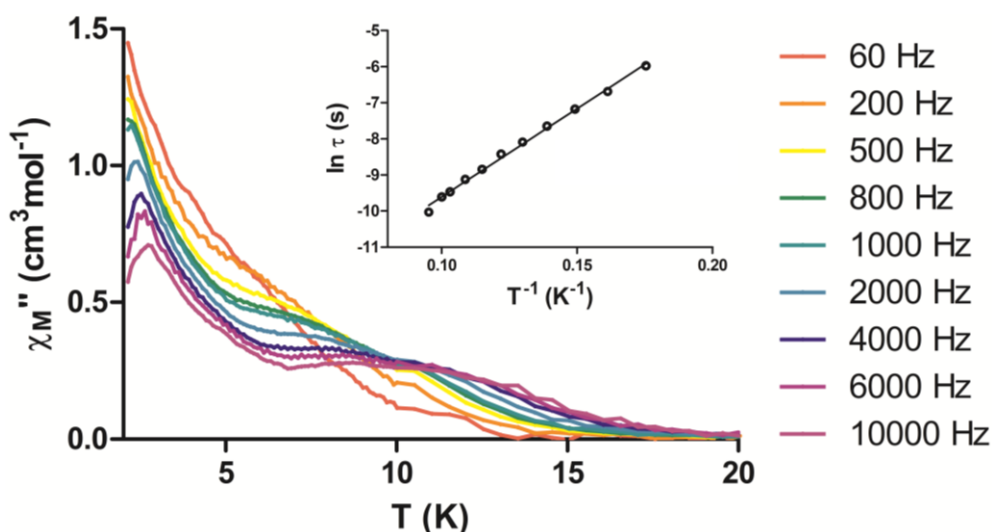


Figura 20: Dependencia de susceptibilidad magnética fuera de fase (χ_M'') respecto a la temperatura. Recuadro interior: La línea negra muestra el ajuste lineal de Arrhenius del tiempo de relajación (τ).

El parámetro α que adopta valores entre 0 y 1, está relacionado con el número de procesos de relajación que tienen lugar simultáneamente. Cuanto mayor sea el valor α mayor será el número de procesos que ocurren. Los valores de α obtenidos para este compuesto son relativamente altos e indican que varios procesos de relajación tienen lugar a temperaturas comprendidas entre 5,7 y 10,5 K. Cuando se dan varios procesos de relajación simultáneamente, los datos experimentales de τ pierden la linealidad y no se ciñen al ajuste lineal de Arrhenius para los tiempos de

relajación.³⁸ Sin embargo, este compuesto se ajusta bien a la ecuación de Arrhenius (Figura 20 Recuadro interior). Esta contradicción puede deberse a interacciones tanto intranucleares como internucleares entre átomos de Dy^{III}. Así, las interacciones pueden provocar que los máximos relacionados con procesos de relajación de la magnetización sean más anchos y menos definidos, dificultando su posterior ajuste y perdiendo cierta fiabilidad de los resultados obtenidos.

Para evitar estas interacciones, una opción es repetir la medida de la magnetización a una muestra diluida magnéticamente.^{39,40} Para ello se deben intercambiar varios centros paramagnéticos por otros diamagnéticos y así disminuir la interacción entre diferentes átomos de Dy^{III}, ya que los centros paramagnéticos quedarán más aislados entre sí. Teniendo en cuenta los radios iónicos, el ion diamagnético más próximo al de Dy^{III} es el Y^{III}, con radio iónico de 1,03 y 1,02 Å⁴¹ respectivamente. En vista de ello, se ha preparado una muestra diluida magnéticamente con una relación molar de Y^{III}:Dy^{III} de 10:1 siguiendo el mismo procedimiento al utilizado para preparar el compuesto **3** (Apartado 2.3.3). El producto obtenido ha sido caracterizado por DRXP (Apéndice Figura A3.5) y el estudio de las propiedades magnéticas de esta muestra está en desarrollo en estos momentos.

4 CONCLUSIONES

- 1) Se ha sintetizado el ligando 1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrakis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil)ciclotetradecano, H₄L, mediante una nueva ruta sintética que ha incrementado el rendimiento hasta el 50 %. El producto obtenido se ha caracterizado mediante FTIR, ¹H-RMN y DRXM y se ha usado para la preparación de todos los compuestos que se muestran en este trabajo.
- 2) Se ha optimizado la síntesis del compuesto dinuclear de cobre (complejo **1**) previamente sintetizado en este grupo modificando las condiciones de reacción para mejorar el rendimiento. El producto ha sido caracterizado por DRXP y FTIR y utilizado como precursor en diversas reacciones con el fin de obtener compuestos unidimensionales.
- 3) Se ha preparado y caracterizado un nuevo compuesto tetranuclear de Cu^{II} (complejo **2**) que muestra un triple puente difenoxo-acetato entre centros metálicos. La interacción entre átomos de Cu^{II} es ferromagnética con una constante de acoplamiento de 40 cm⁻¹.
- 4) Se han obtenido dos compuestos tetranucleares de Zn^{II}-Dy^{III} (complejos **3** y **4**) los cuales han sido caracterizados mediante DRXM, DRXP y FTIR. El complejo **3** muestra un triple puente difenoxo-acetato mientras que el complejo **4** tiene un triple puente difenoxo-succinato. El compuesto **3** exhibe propiedades de molécula imán con una barrera térmica para la inversión de la magnetización de 49 K calculado mediante el ajuste lineal de Arrhenius.
- 5) Se han llevado a cabo numerosos intentos con el propósito de obtener cadenas formadas por el ligando H₄L junto con metales de transición y/o tierras raras y ligandos espaciadores. Hasta ahora, no se han obtenido cristales de ninguno de los ensayos. No obstante, los estudios realizados por espectroscopía infrarroja sugieren la formación de compuestos de coordinación formados por unidades dinucleares Zn^{II}-Ln^{III} unidas entre sí por ligandos espaciadores de tipo dicarboxilato.

CONCLUSIONS

- 1) The ligand 1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrakis(2-hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzyl)cyclotetradecane, H_4L , was synthesized using a new synthetic route that lead to an increase on the yield up to the 50 %. The product was characterized by FTIR, 1H -NMR and SCXRD. The ligand H_4L was used to prepare all the compounds shown in this work.
- 2) The synthesis of the dinuclear copper compound (complex **1**), previously synthesized in this group, was optimized by modifying the reaction conditions to improve the yield. The product was characterized by PXRD and FTIR and used as precursor in several reactions with the aim of obtaining one-dimensional compounds.
- 3) A new tetranuclear Cu^{II} compound (complex **2**) was prepared and characterized by FTIR, TGA, SCXRD and PXRD. The structural analysis by X-ray diffraction determines a triple bridge difenoxo-acetate among metal centers. The interaction between Cu^{II} ions is ferromagnetic with a coupling constant of 40 cm^{-1} .
- 4) Two tetranuclear Zn^{II} - Dy^{III} compounds (complexes **3** and **4**) were obtained and characterized by SCXRD, PXRD and FTIR. Complex **3** shows a triple bridge diphenoxo-acetate while complex **4** has a triple bridge diphenoxo-succinate among metal centers. Compound **3** behaves as a single molecule magnet with a thermal energy barrier for reversal of the magnetization of 49 K according to Arrhenius analysis.
- 5) Numerous attempts were developed with the purpose of obtaining chains formed by the ligand, H_4L , together with transition metals and/or rare earth metals and dicarboxylate-type spacer ligands. No single crystal or crystalline powder was obtained so far, nevertheless, FTIR analyses suggest the formation of dinuclear Zn^{II} - Ln^{III} units bound together by dicarboxylate-type spacer ligands.

5 APÉNDICE

5.1 Caracterización del Ligando H₄L

Espectro FTIR del ligando H₄L

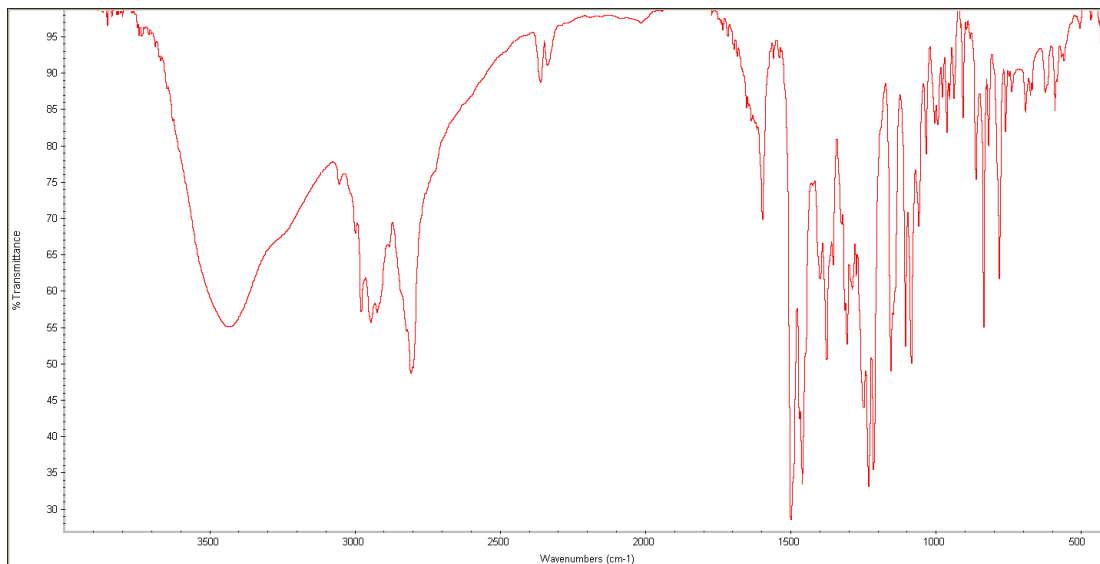


Figura A1.1: Espectro infrarrojo del ligando H₄L.

Espectro ¹H-RMN del ligando H₄L

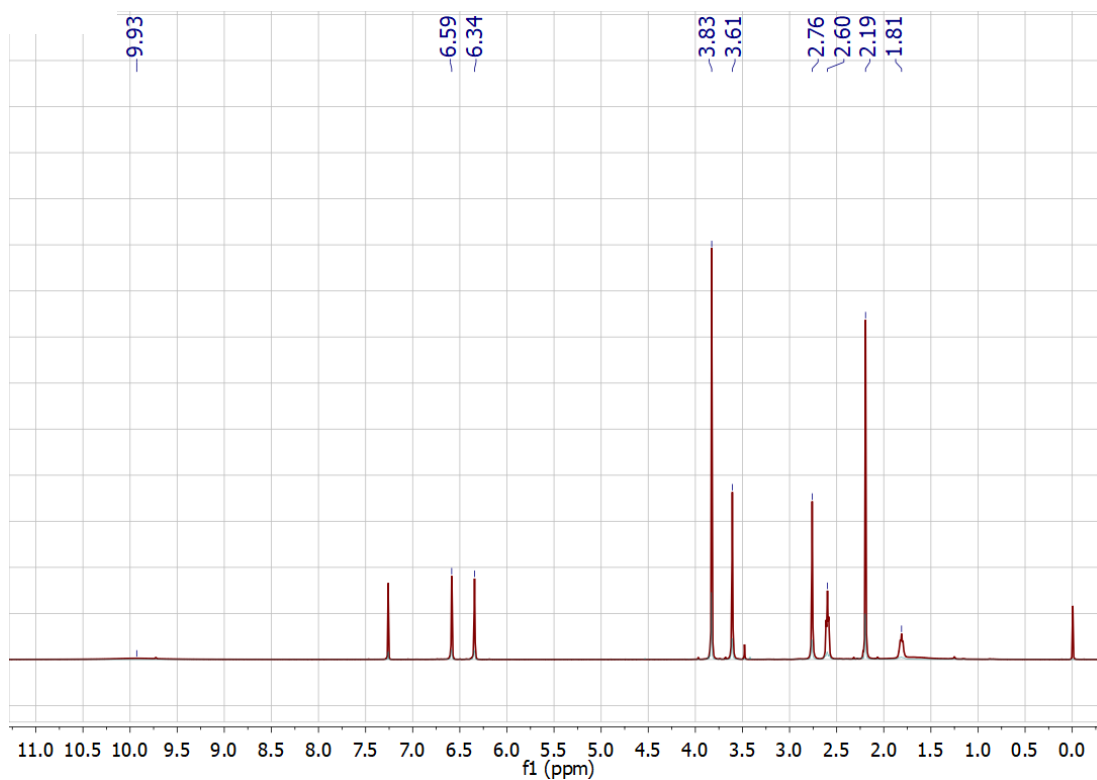


Figura A1.2: Espectro ¹H-RMN del ligando H₄L.

Estructura cristalina del ligando H₄L

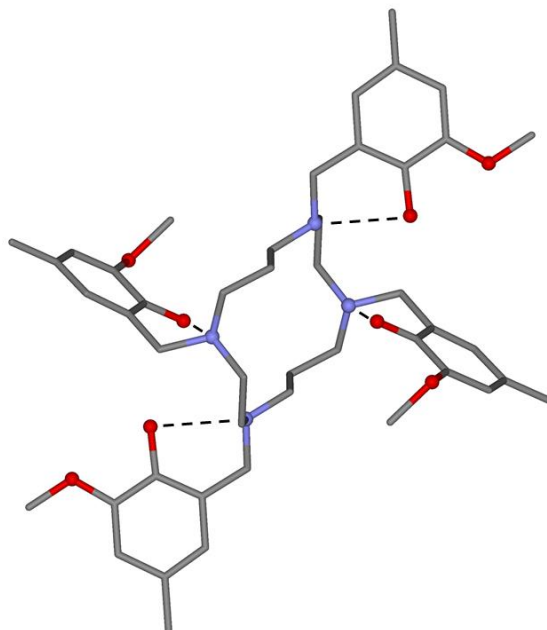


Figura A1.3: Estructura del ligando H₄L. Las líneas negras a puntos muestran los enlaces de hidrógeno. Código de colores: C, gris; N, azul; O, rojo. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Tabla A1.1: Datos cristalográficos para el ligando H₄L.

Compuesto	H ₄ L
Fórmula (anh)	C ₄₆ H ₆₄ N ₄ O ₈
Mr (g/mol)	801,04
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
<i>a</i> (Å)	7,694(5)
<i>b</i> (Å)	12,033(5)
<i>c</i> (Å)	14,142(5)
α (°)	110,072(5)
β (°)	102,950(5)
γ (°)	100,016(5)
<i>V</i> (Å ³)	1152,6(10)
μ (MoK) (mm ⁻¹)	0,71069
<i>T</i> (K)	100(2)

5.2 Espectros FTIR

Compuesto 1

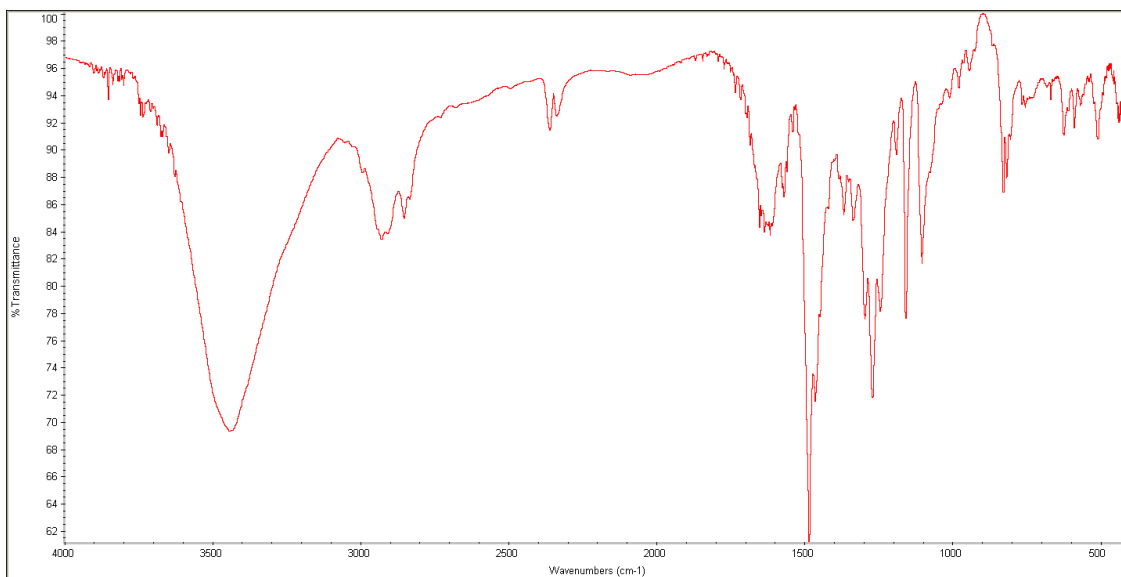


Figura A2.1: Espectro infrarrojo del compuesto 1.

Compuesto 2

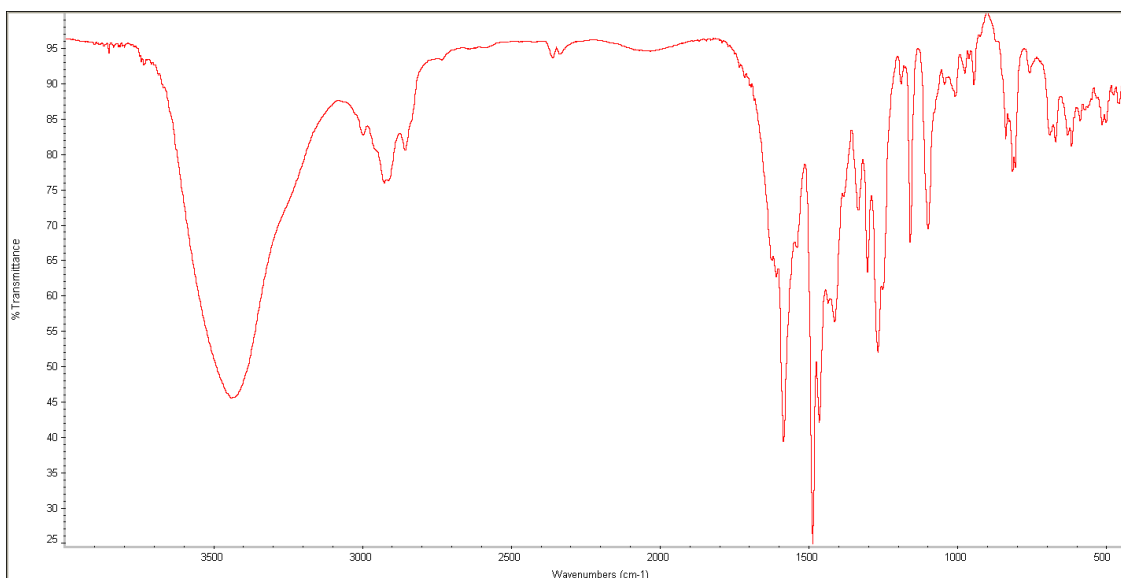


Figura A2.2: Espectro infrarrojo del compuesto 2.

Compuesto 3

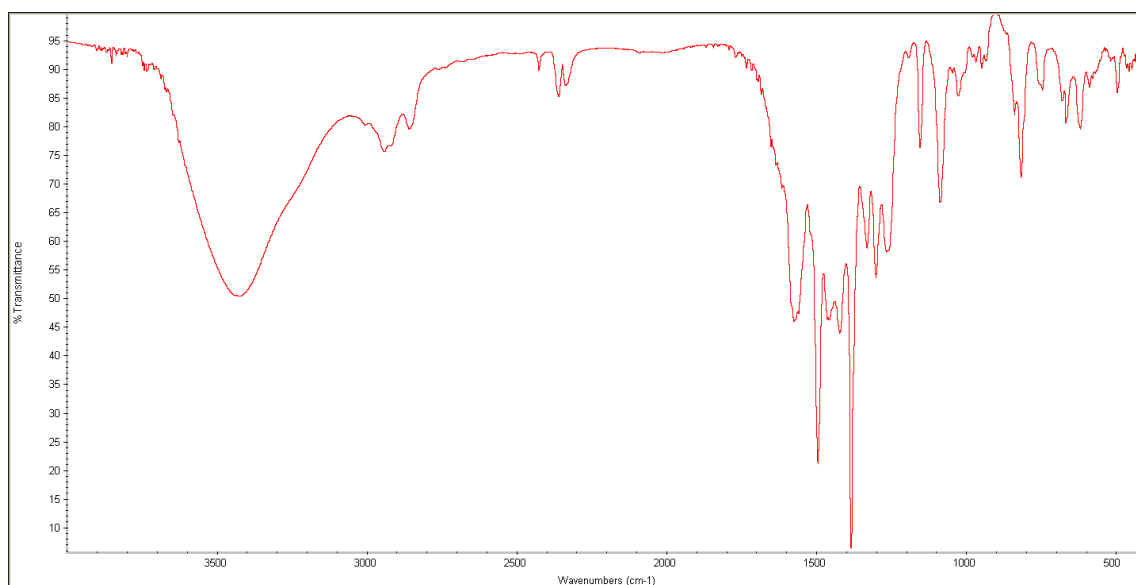


Figura A2.3: Espectro infrarrojo del compuesto 3.

Compuesto 4



Figura A2.4: Espectro infrarrojo del compuesto 4.

Ensayos 2, 3 y 6

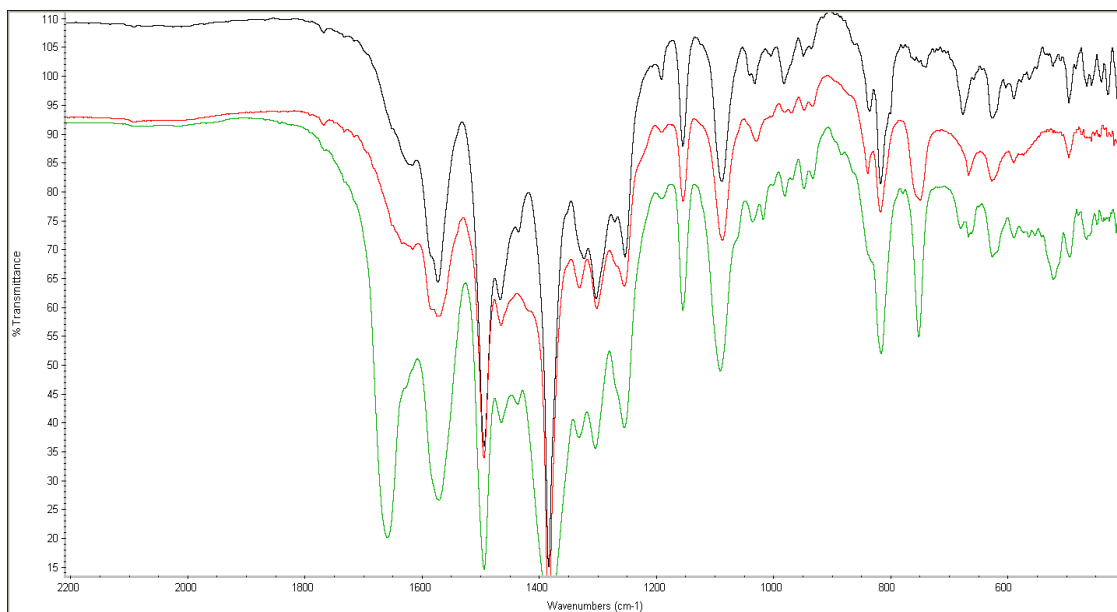


Figura A2.5: Espectro infrarrojo de los productos sólidos de los ensayos **2** en rojo, **3** en verde y **6** en negro.

Ensayo 2 y compuesto 4

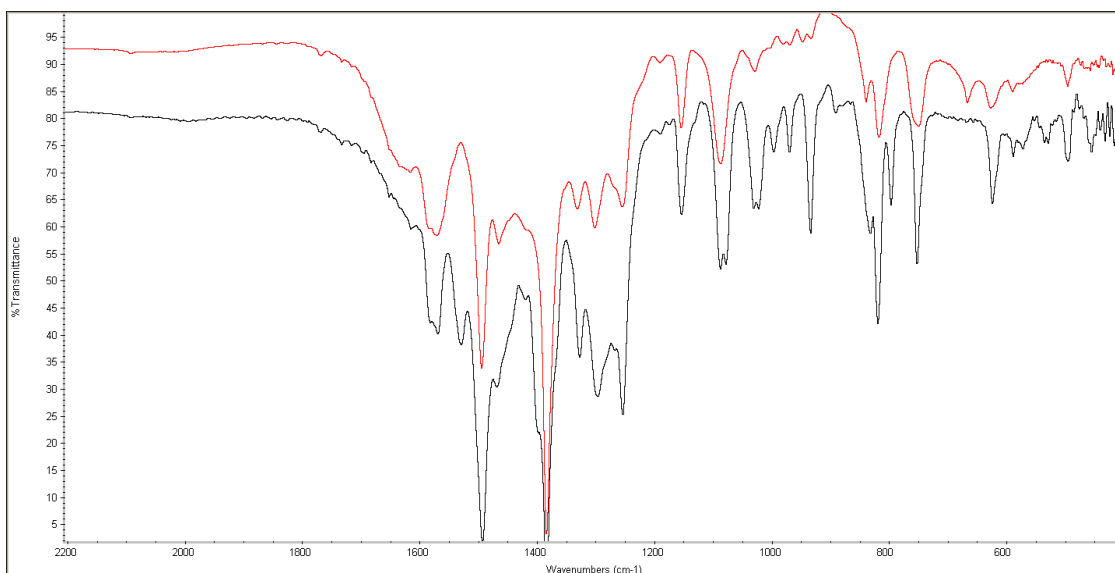


Figura A2.6: Espectro infrarrojo del producto sólido del ensayo **2** en rojo, y del compuesto **4** en negro.

Ensayo 3 y compuesto de la Figura 18

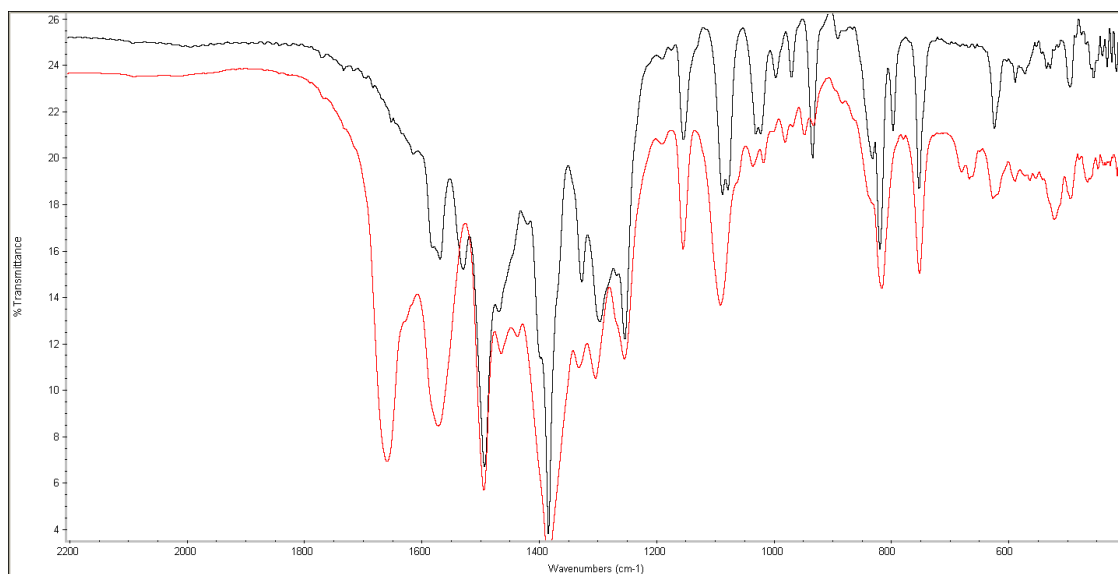


Figura A2.7: Espectro infrarrojo del producto sólido del ensayo **3** en rojo y del compuesto que se muestra en la Figura 18 en negro.

Ensayo 6 y compuesto de la Figura 18

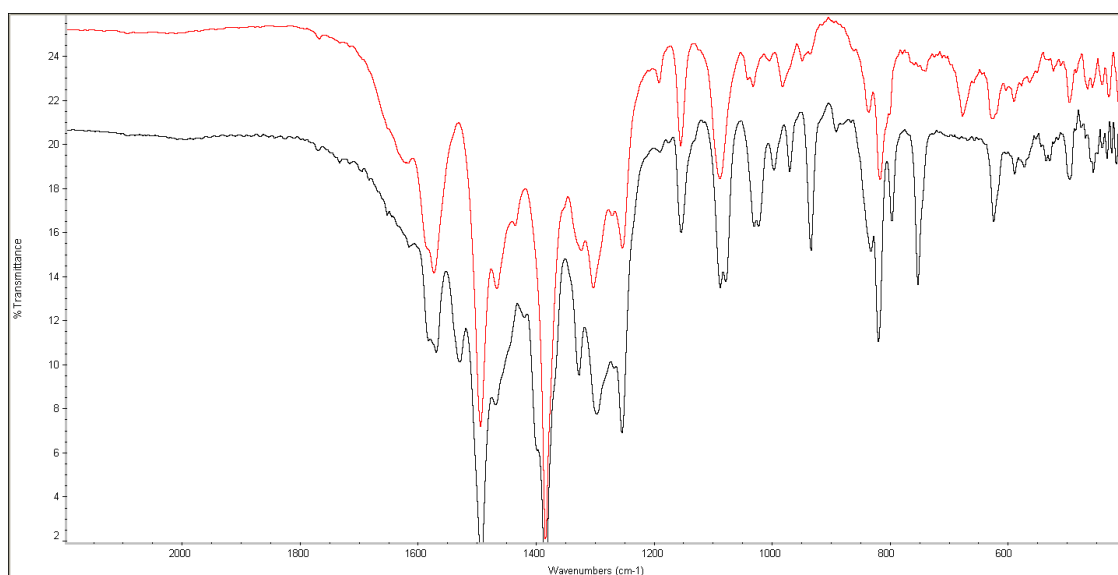


Figura A2.8: Espectro infrarrojo del producto sólido del ensayo **6** en rojo y del compuesto que se muestra en la Figura 18 en negro.

5.3 Difracción de Rayos-X en Muestras Policristalinas (XRPD)

Compuesto 1

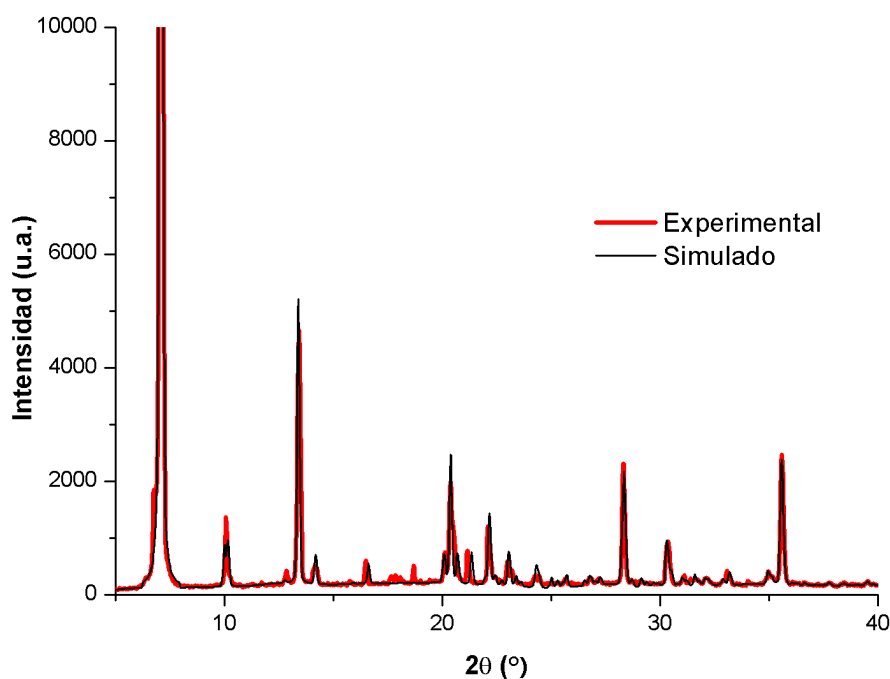


Figura A3.1: Análisis de concordancia y difractograma para una muestra policristalina del compuesto **1**. Línea negra difractograma simulado, línea roja difractograma experimental.

Compuesto 2

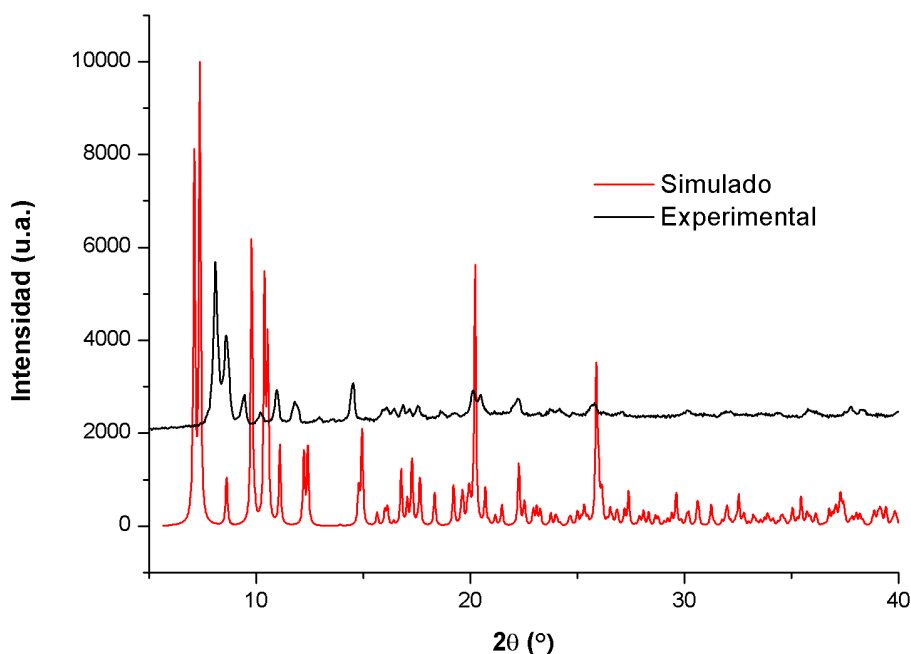


Figura A3.2: Análisis por DRXP para una muestra del compuesto **2**. Línea negra difractograma experimental, línea roja difractograma simulado.

Compuesto 3

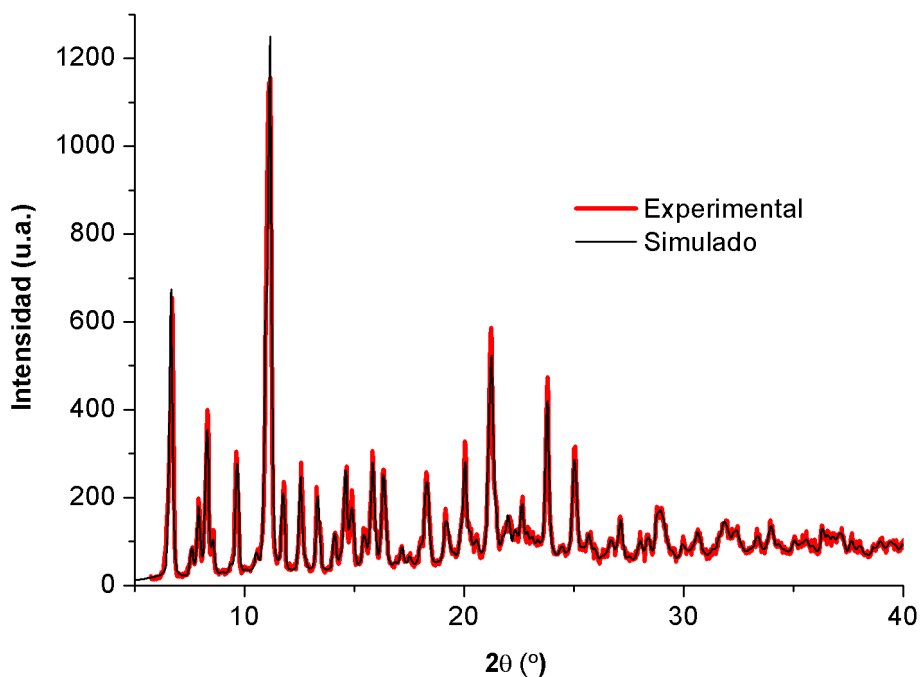


Figura A3.3: Análisis de concordancia y difractograma para una muestra policristalina del compuesto 3. Línea negra difractograma simulado, línea roja difractograma experimental.

Compuesto 4

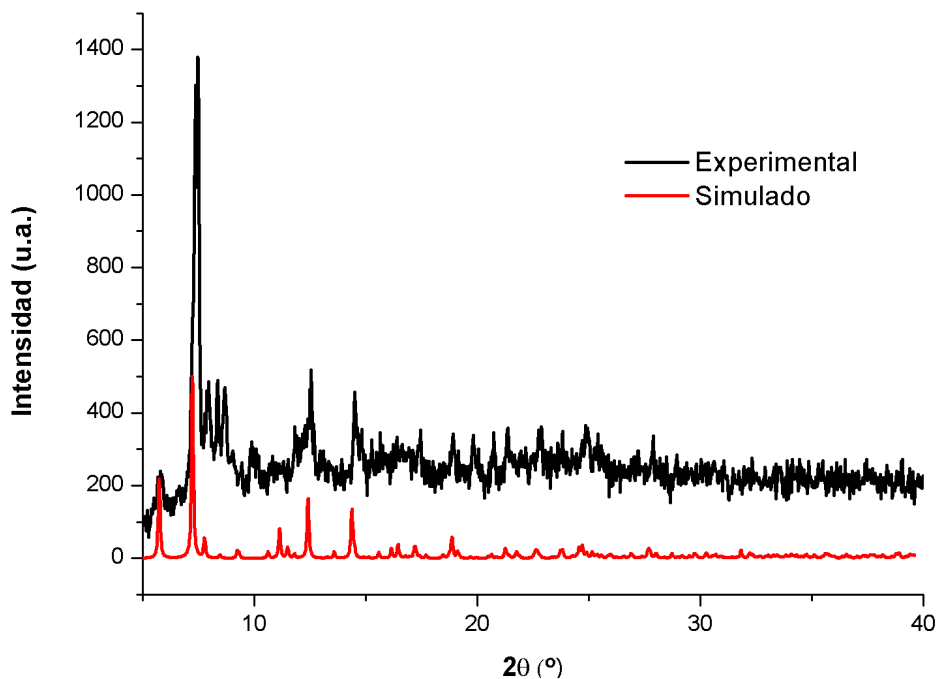


Figura A3.4: Análisis por DRXP para una muestra del compuesto 4. Línea negra difractograma experimental, línea roja difractograma simulado.

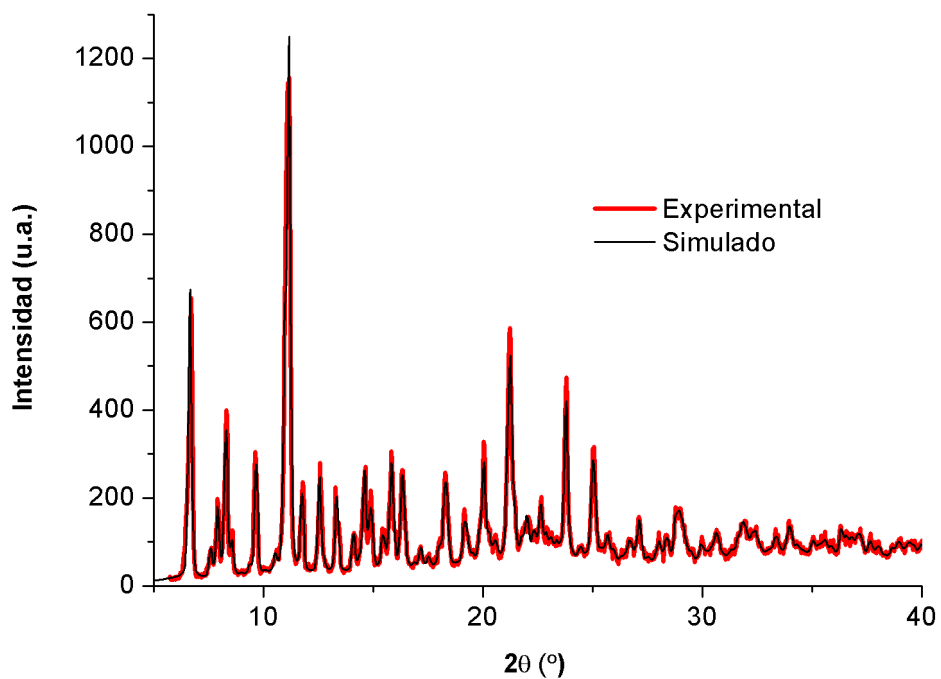


Figura A3.5: Análisis por DRXP para una muestra diluida del compuesto **2**. Línea negra difractograma simulado, línea roja difractograma experimental.

5.4 Datos cristalográficos

Tabla A4.1: Datos cristalográficos para los compuestos 1, 2, 3 y 4.

Compuesto	1	2	3	4
Fórmula (anh.)	C ₄₆ H ₆₄ N ₄ O ₁₀ Cu ₂	C ₅₄ H ₇₂ N ₄ O ₁₆ Cu ₄	C ₅₀ H _{59,5} N ₈ O ₂₄ Dy ₂ Zn ₂	C ₄₀ H ₈₀ N ₆ O ₁₄ Dy ₂ Zn ₂
Mr (g/mol)	996,12	1558,09	1824,92	1200,82
Sistema cristalino	monoclínico	triclínico	monoclínico	ortorrómbico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	P-1	P2/c	Pba2
a (Å)	12,6992(2)	10,738(5)	22,394(2)	20,893(5)
b (Å)	10,21400(10)	12,220(5)	11,4678(9)	22,743(5)
c (Å)	17,5302(2)	12,863(5)	26,5603(17)	12,225(5)
α (°)	90	84,150(5)	90	90
β (°)	100,0440(10)	75,503(5)	97,066(3)	90
γ (°)	90	79,472(5)	90	90
V (Å ³)	2238,99(5)	1603,8(12)	6769,1(9)	5809,0(3)
Z	2	1	4	4
D _c (g cm ⁻³)	1,478	1,612	1,791	1,373
μ(Mo-Kα) (mm ⁻¹)	1,54184 ^d	0,71073	0,71073	0,71069
T (K)	100(2)	100 (2)	100 (2)	100(2)
Ref. observadas	4638 (4422)	4657(3425)	14013(8792)	4593(4427)
R _{int}	0,02	-	-	0,0504
GOF	1,001	1,084	1,185	1,057
R ₁ ^{ab}	0,0380(0,0366)	0,1361(0,1102)	0,1576(0,1189)	0,0304(0,0287)
wR ₂ ^c	0,1029(0,1016)	0,3179(0,3049)	0,2840(0,2752)	0,0789(0,0779)

^aR₁=∑||F_o|-|F_c||/∑|F_o|. ^bValores en paréntesis para reflexiones con I > 2σ(I).

^cwR₂={∑[w(F_o²-F_c²)²]/∑[w(F_o²)²]}^{1/2}. ^dμ(Cu-Kα) (mm⁻¹).

5.5 Medidas SHAPE

Tabla A5.1: Medidas SHAPE para el entorno de coordinación CuN₂O₃.

PP-5	1 D5h	Pentágono
vOC-5	2 C4v	Octaedro vacante
TBPY-5	3 D3h	Bipirámide trigonal
SPY-5	4 C4v	Pirámide de base cuadrada
JTBPY-5	5 D3h	Bipirámide trigonal de Johnson J12

Compuesto [ML5]	PP-5	vOC-5	TBPY-5	SPY-5	JTBPY-5
2 (Cu1)	28,803	3,256	3,296	1,901	6,474
3 (Zn1)	31,754	2,921	4,449	0,828	6,759
4 (Zn1)	28,985	2,122	4,982	0,729	6,992

Tabla A5.2: Medidas SHAPE para el entorno de coordinación CuO₇,

HP-7	1 D7h	Heptágono
HPY-7	2 C6v	Pirámide hexagonal
PBPY-7	3 D5h	Bipirámide pentagonal
COC-7	4 C3v	Octaedro apicado
CTPR-7	5 C2v	Prisma trigonal apicado
JBPY-7	6 D5h	Bipirámide pentagonal de Johnson J13
JETPY-7	7 C3v	Pirámide triangular elongada de Johnson J7

Compuesto [ML7]	HP-7	HPY-7	PBPY-7	COC-7	CTPR-7	JBPY-7	JETPY-7
2 (Cu ₂)	30,920	18,765	3,638	8,817	6,933	4,114	17,668

Tabla A5.3: Medidas SHAPE para el entorno de coordinación DyO₉,

EP-9	1 D9h	Eneágono
OPY-9	2 C8v	Pirámide octagonal
HBPY-9	3 D7h	Bipirámide heptagonal
JTC-9	4 C3v	Cúpula triangular de Johnson J3
JCCU-9	5 C4v	Cubo apicado J8
CCU-9	6 C4v	Spherical-relaxed capped cube
JCSAPR-9	7 C4v	Antiprisma cuadrado apicado J10
CSAPR-9	8 C4v	Antiprisma cuadrado esférico apicado
JTCTPR-9	9 D3h	Prisma trigonal triapicado J51
TCTPR-9	10 D3h	Prisma trigonal esférico triapicado
JTDIC-9	11 C3v	Icosaedro tridisminuido J63
HH-9	12 C2v	Hula-hoop
MFF-9	13 Cs	Muffin

Compuesto [ML9]	EP-9	OPY-9	HBPY-9	JTC-9	JCCU-9	CCU-9	JCSAPR-9
3 (Dy ₁)	32,122	25,284	16,978	12,648	9,769	8,124	6,516
4 (Dy ₁)	31,110	18,993	17,221	14,516	15,090	13,101	8,188

Compuesto [ML9]	CSAPR-9	JTCTPR-9	TCTPR-9	JTDIC-9	HH-9	MFF-9
3 (Dy ₁)	5,308	6,940	5,903	11,261	8,688	5,170
4 (Dy ₁)	6,568	8,725	6,518	14,389	13,596	5,931

5.6 **Medidas magnéticas del compuesto 3**

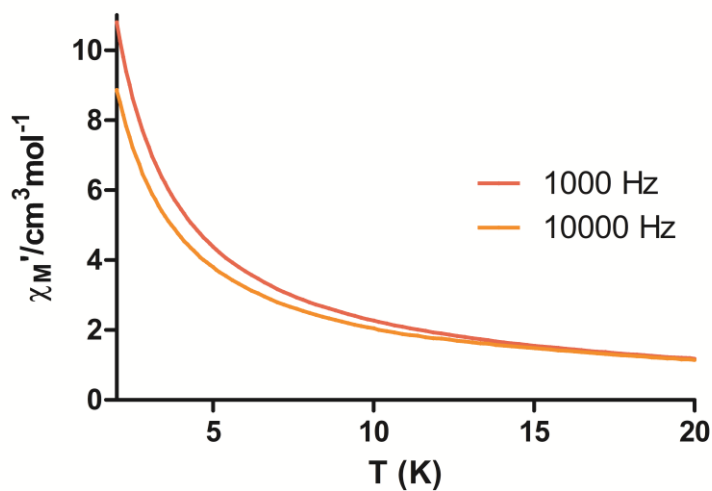


Figura A6.1: Dependencia de la susceptibilidad magnética en fase (χ_M') respecto a la temperatura para el compuesto **3**.

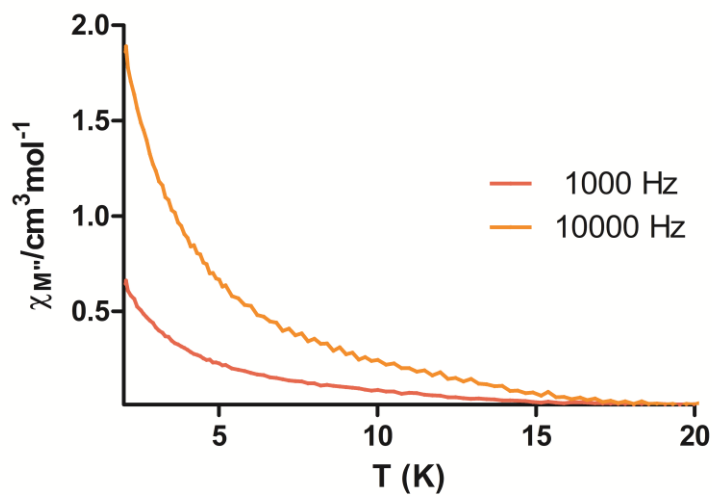


Figura A6.2: Dependencia de la susceptibilidad magnética fuera de fase (χ_M'') respecto a la temperatura para el compuesto **3**.

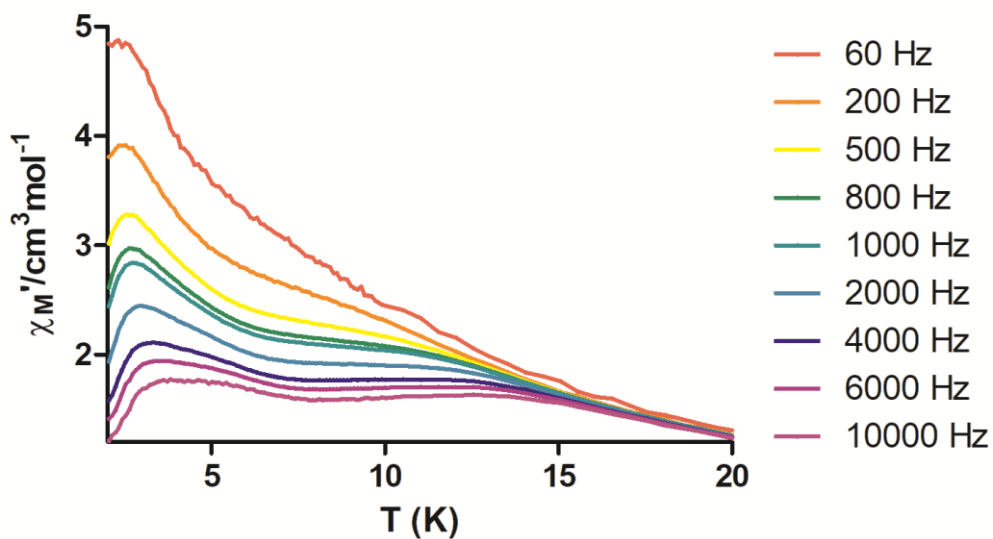


Figura A6.3: Dependencia de la susceptibilidad magnética en fase (χ_M') respecto a la temperatura aplicando un campo externo de 1000 Oe para el compuesto 3.

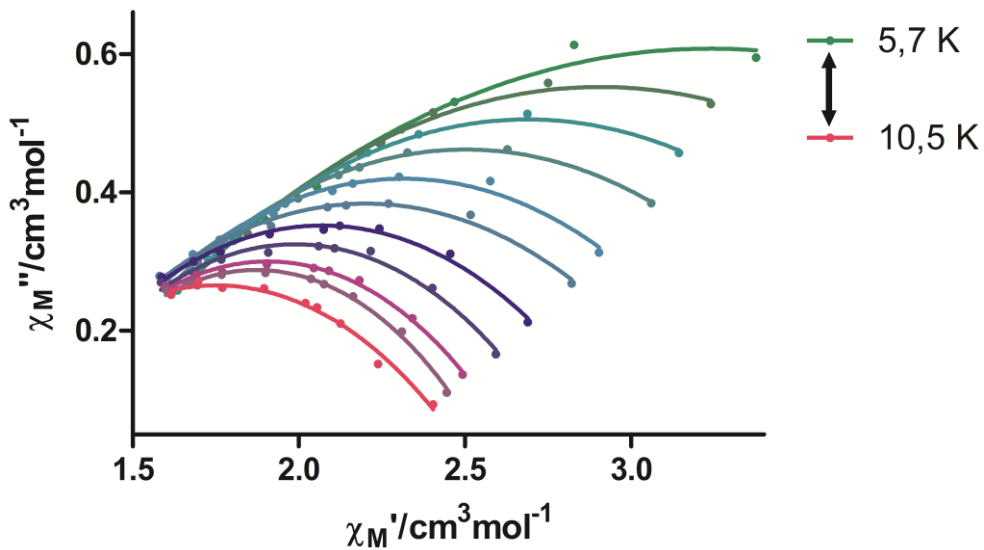


Figura A6.4: Ajustes de Cole-Cole para el compuesto 3 aplicando un campo externo de 1000 Oe. Los puntos muestran los datos experimentales mientras que las líneas sólidas representan los mejores ajustes obtenidos.

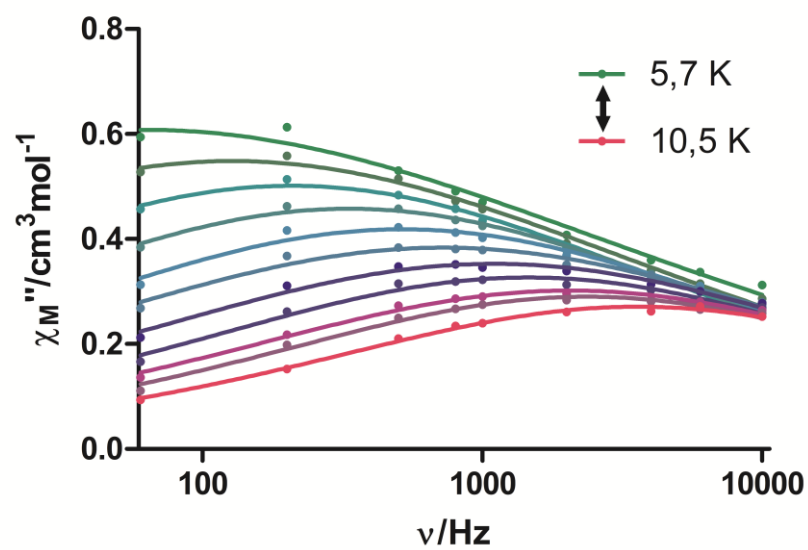


Figura A6.5: Dependencia de la susceptibilidad fuera de fase (χ_M'') con respecto a la frecuencia aplicando un campo externo de 1000 Oe a diferentes temperaturas para el compuesto 3. Los puntos muestran los datos experimentales mientras que las líneas sólidas representan los mejores ajustes obtenidos.

6 BIBLIOGRAFÍA

- (1) Du, M.; Guo, Y. M.; Bu, X. H.; Ribas, J.; Monfort, M. Ferromagnetic coupling in a unique Cu(II) metallacyclophane with functionalized diazamesocyclic ligands formed by Cu(II)-directed self-assembly: magneto-structural correlations for dichloro-bridged Cu(II) dinuclear complexes. *New J. Chem.* **2002**, 26(5), 645-650.
- (2) Lewis, D. L.; Hatfield, W. E.; Hodgson, D. Crystal and molecular structure of di- μ -hydroxo-bis[2-(2-ethylaminoethyl)pyridine]dicopper(II) perchlorate. *Inorg. Chem.* **1972**, 11(9), 2216-2221.
- (3) Crawford, V. H.; Richardson, H. W.; Wasson, J. R.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. Relation between the singlet-triplet splitting and the copper-oxygen-copper bridge angle in hydroxo-bridged copper dimers. *Inorg. Chem.* **1976**, 15(9), 2107-2110.
- (4) Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. Toward the prediction of magnetic coupling in molecular systems: Hydroxo- and alkoxo-bridged Cu(II) binuclear complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119(6), 1297-1303.
- (5) Doyle, R. P.; Julve, M.; Lloret, F.; Nieuwenhuyzen, M.; Kruger, P. E. Hydrogen-bond tuning of ferromagnetic interactions: synthesis, structure and magnetic properties of polynuclear copper(II) complexes incorporating p-block oxo-anions. *Dalt. Trans.* **2006**, 2081.
- (6) Ruiz, E.; Alvarez, S.; Alemany, P. Theoretical search for new ferromagnetically coupled transition metal complexes. *Chem. Commun.* **1998**, 2767-2768.
- (7) Galy, J.; Jaud, J.; Kahn, O.; Tola, P. Crystal structure and magnetic properties of Cu₂(fsa)₂en, CH₃OH, with H₄(fsa)₂en = N,N-bis(2-hydroxy, 3-carboxybenzylidene)-1,2-diaminoethane. *Inorganica Chim. Acta* **1979**, 36, 229-236.
- (8) Thompson, L. K.; Mandal, S. K.; Tandon, S. S.; Bridson, J. N.; Park, M. K. Magnetostructural Correlations in Bis(μ -phenoxide)-Bridged Macrocyclic Dinuclear Copper(II) Complexes. Influence of Electron-Withdrawing Substituents on Exchange Coupling. *Inorg. Chem.* **1996**, 35(11), 3117-3125.
- (9) Chiari, B.; Piovesana, O.; Tarantelli, T.; Zanazzi, P. F. Exchange interaction in multinuclear transition-metal complexes. Bridging and twist angles dependence of magnetic coupling in doubly bridged copper (II) dimers. The x-ray structure of bis[chloro(N-phenyl(2-hydroxybenzylidene)aminato-N-(μ -O)copper(II)]. *Inorg. Chem.* **1987**, 26(6), 952-955.

- (10) Chaudhuri, P.; Wagner, R.; Weyhermüller, T. Ferromagnetic vs antiferromagnetic coupling in bis(μ -phenoxo) dicopper(II) complexes. Tuning of the nature of exchange coupling by remote ligand substituents. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*(13), 5134-5136.
- (11) Venegas-Yazigi, D.; Aravena, D.; Spodine, E.; Ruiz, E.; Alvarez, S. Structural and electronic effects on the exchange interactions in dinuclear bis(phenoxo)-bridged copper(II) complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*(17-18), 2086-2095.
- (12) Muto, Y.; Hirashima, N.; Tokii, T.; Kato, M.; Suzuki, I. Magnetic properties of dimeric copper(II) 2,2-dimethylpropanoate complexes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 3672-3674.
- (13) Colacio, E.; Domínguez-Vera, J. M.; Ghazi, M.; Kivekäs, R.; Klinga, M.; Moreno, J. M. Singly anti-anti Carboxylate-Bridged Zig-Zag Chain Complexes from a Carboxylate-Containing Tridentate Schiff Base Ligand and $M(\text{hfac})_2$ [$M=\text{MnII}$, NiII , and CuII]: Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 441-445.
- (14) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; Wiley-VCH Publishers Inc., 1993.
- (15) McKee, V.; Zvagulis, M.; Dagdigan, J. V.; Patch, M. G.; Reed, C. A. Hemocyanin models: synthesis, structure, and magnetic properties of a binucleating copper(II) system. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*(17), 4765-4772.
- (16) McKee, V.; Zvagulis, M.; Reed, C. A. Further insight into magnetostructural correlations in binuclear copper(II) species related to methemocyanin: X-ray crystal structure of 1,2- μ -nitrito complex. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*(19), 2914-2919.
- (17) Ruiz, J.; Mota, A. J.; Rodríguez-Diéguez, A.; Oyarzabal, I.; Seco, J. M.; Colacio, E. Rational design of ferromagnetic coupled diphenoxycarboxylate triply bridged dinuclear nickel(II) complexes: orbital countercomplementarity of the bridging ligands. *Dalt. Trans.* **2012**, *41*(47), 14265.
- (18) Milios, C. J.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Lloret, F.; Vicente, R.; Perlepes, S. P.; Escuer, A. Hexanuclear Manganese(III) Single-Molecule Magnets. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, *43*(2), 210-212.
- (19) Gatteschi, D.; Sessoli, R. Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, *42*(3), 268-297.

- (20) Botana, L. Síntesis, caracterización y estudio de compuestos de coordinación con el ligando N,N'-dimetil-N,N'-bis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil)etilendiamina (H₂L), Tesis Doctoral, Euskal Herriko Unibertsitatea, 2016.
- (21) Guo, Y. N.; Xu, G. F.; Wernsdorfer, W.; Ungur, L.; Guo, Y.; Tang, J.; Zhang, H. J.; Chibotaru, L. F.; Powell, A. K. Strong axiality and ising exchange interaction suppress zero-field tunneling of magnetization of an asymmetric Dy₂ single-molecule magnet. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*(31), 11948-11951.
- (22) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. Lanthanide single-molecule magnets. *Chem. Rev.* **2013**, *113*(7), 5110-5148.
- (23) Rinehart, J. D.; Long, J. R. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chem. Sci.* **2011**, *2*(11), 2078.
- (24) Oyarzabal, I.; Ruiz, J.; Seco, J. M.; Evangelisti, M.; Camón, A.; Ruiz, E.; Aravena, D.; Colacio, E. Rational electrostatic design of easy-axis magnetic anisotropy in a ZnII-DyIII-ZnII single-molecule magnet with a high energy barrier. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*(44), 14262-14269.
- (25) Oyarzabal, I.; Artetxe, B.; Rodríguez-Dieguez, A.; Angel Garcia, J.; Manuel Seco, J.; Colacio, E. A family of acetato-diphenoxo triply bridged dimetallic Zn(II)Ln(III) complexes: SMM behavior and Luminescent properties. *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 9712-9726.
- (26) Oyarzabal, I.; Rodríguez-Dieguez, A.; Barquín, M.; M Seco, J.; Colacio, E. The effect of the disposition of coordinated oxygen atoms on the magnitude of the energy barrier for magnetization reversal in a family of linear trinuclear Zn-Dy-Zn complexes with square-antiprism DyO₈ coordination sphere. *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 4278-4286.
- (27) Zabala-Lekuona, A.; Cepeda, J.; Oyarzabal, I.; Rodríguez-Diéguez, A.; García, J. A.; Seco, J. M.; Colacio, E. Rational design of triple-bridged dinuclear ZnII-LnIII-based complexes: a structural, magnetic and luminescence study. *CrystEngComm* **2017**, *19*(2), 256-264.
- (28) Glauber, R. TimeDependent Statistics of the Ising Model. *Journal of Mathematical Physics*, 1963, *4*, 294-307.
- (29) Coulon, C.; Clérac, R.; Lecren, L.; Wernsdorfer, W.; Miyasaka, H. Glauber dynamics in a single-chain magnet: From theory to real systems. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *69*(13), 3-6.

- (30) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Lalioti, N.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Venturi, G.; Vindigni, A.; Rettori, A.; Pini, M. G.; Novak, M. A. Cobalt(II)-Nitronyl Nitroxide Chains as Molecular Magnetic Nanowires. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40*(9), 1760-1763.
- (31) Bernot, K.; Bogani, L.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. [TmIII(hfac)₃(NITPhOPh)]_∞: A new member of a lanthanide-based Single Chain Magnets family. *Inorganica Chim. Acta* **2007**, *360*(13), 3807-3812.
- (32) Cristóvão, B. Spectral, thermal and magnetic properties of Cu(II) and Ni(II) complexes with Schiff base ligands. *J. Serbian Chem. Soc.* **2011**, *76*(12), 1639-1648.
- (33) Jana, A.; Majumder, S.; Carrella, L.; Nayak, M.; Weyhermueller, T.; Dutta, S.; Schollmeyer, D.; Rentschler, E.; Koner, R.; Mohanta, S. Syntheses, structures, and magnetic properties of diphenoxo-bridged CuII LnIII and NiII(low-spin) LnIII compounds derived from a compartmental ligand (Ln = Ce-Yb). *Inorg. Chem.* **2010**, *49*(19), 9012-9025.
- (34) Comba, P.; Enders, M.; Großhauser, M.; Hiller, M.; Müller, D.; Wadepohl, H. Solution and solid state structures and magnetism of a series of linear trinuclear compounds with a hexacoordinate LnIII and two terminal NiII centers. *Dalt. Trans.* **2017**, *46*(1), 138-149.
- (35) Murphy, B. P.; Quinti, L.; Kelly, D. G.; Martin, W. J.; Perotti, A.; Hursthouse, M. B.; Gelbrich, T. Lanthanide complexes of new ditopic, tripodal macrocycles: Synthetic, structural, stability and luminescence studies. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*(8), 577-580.
- (36) Zabala, A. Síntesis, caracterización y estudio de nuevos ligandos y materiales magnéticos multifuncionales, Trabajo de fin de grado, Euskal Herriko Unibertsitatea, 2011.
- (37) Hadzija, O.; Spoljar, B. Quantitative determination of carboxylate by infrared spectroscopy: application to humic acids Adsorptive voltammetry for the determination of trace amounts of aluminium in blood serum derived products. *Fresenius. J. Anal. Chem.* **1995**, *351*(7), 692-693.
- (38) Krylov, D. S.; Liu, F.; Brandenburg, A.; Spree, L.; Bon, V.; Kaskel, S.; Wolter, A. U. B.; Büchner, B.; Avdoshenko, S. M.; Popov, A. A. Magnetization relaxation in the single-ion magnet DySc₂N@C₈₀: Quantum tunneling, magnetic dilution, and unconventional temperature dependence. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*(17), 11656-11672.
- (39) Liddle, S. T.; Van Slageren, J. Improving f-element single molecule magnets. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*(19), 6655-6669.

- (40) Mookherji, A.; Lal, R. B. Effect of Magnetic Dilution on the Paramagnetic Behaviour of an Ni²⁺ Ion in the Crystal of Ni(SO₄)₂(NH₄)₂·6H₂O. *Nature* **1965**, 207, 853-854.
- (41) Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32 (5), 751-767.