



ESCOLA DE DOUTORAMENTO
INTERNACIONAL DA USC

Julio
Corredoira Vázquez

Tese de doutoramento

Complexos de lantanoides como
potenciais moléculas imán

Santiago de Compostela, 2021

Programa de Doutoramento en Ciencia e Tecnoloxía Química



TESE DE DOUTORAMENTO

COMPLEXOS DE LANTANOIDES COMO POTENCIAIS MOLÉCULAS IMÁN

Julio Corredoira Vázquez

ESCOLA DE DOUTORAMENTO INTERNACIONAL DA UNIVERSIDADE DE
SANTIAGO DE COMPOSTELA

PROGRAMA DE DOUTORAMENTO EN CIENCIA E TECNOLOXÍA
QUÍMICA



SANTIAGO DE COMPOSTELA

2021

D. **Julio Corredoira Vázquez**

Título da tese: **Complexos de lantanoides como potenciais moléculas imán**

Presento a miña tese, seguindo o procedemento axeitado ao Regulamento, e declaro que:

- 1) A tese abarca os resultados da elaboración do meu traballo.
- 2) De ser o caso, na tese faise referencia ás colaboracións que tivo este traballo.
- 3) Confirmo que a tese non incorre en ningún tipo de plaxio doutros autores nin de traballos presentados por min para a obtención doutros títulos.
- 4) A tese é a versión definitiva presentada para a súa defensa e coincide a versión impresa coa presentada en formato electrónico.

E comprométome a presentar o Compromiso Documental de Supervisión no caso de que o orixinal non estea na Escola.

En **Santiago de Compostela, 12 de Novembro de 2021.**

Ado.: Julio Corredoira Vázquez

AUTORIZACIÓN DO DIRECTOR / TITOR DA TESE

Complexos de lantanoides como potenciais moléculas imán

Dna. M. Matilde Fondo Busto (directora / titora)

D. Jesús Sanmartín Matalobos (director)

INFORMAN:

Que a presente tese, correspóndese co traballo realizado por D. Julio Corredoira Vázquez, baixo a nosa dirección/titorización, e autorizamos a súa presentación, considerando que reúne os requisitos esixidos no Regulamento de Estudos de Doutoramento da USC, e que como directores desta non incorre nas causas de abstención establecidas na Lei 40/2015.

De acordo co indicado no Regulamento de Estudos de Doutoramento, declaramos tamén que a presente tese de doutoramento é idónea para ser defendida en base á modalidade de Monográfica con reprodución de publicacións, nos que a participación do doutorando foi decisiva para a súa elaboración e as publicacións se axustan ao Plan de Investigación.

En **Santiago de Compostela, 12 de novembro de 2021**

A presente Tese de Doutoramento realizouse ao amparo dos fondos do «Programa de axudas á etapa predoutoral» da Xunta de Galicia (Consellería de Cultura, Educación e Ordenación Universitaria) na súa convocatoria do ano 2018 (ED481A-2018/136); e coa financiación do proxecto PGC2018102052-B-C21 do programa estatal de xeración de coñecemento e fortalecemento científico e tecnolóxico do sistema de I + D +i (Ministerio de Ciencia e Innovación, Gobierno de España).



CONTIDOS

<i>Abreviaturas e acrónimos</i>	V
<i>Resumo de ligandos e compostos</i>	VII
<i>Summary</i>	IX
<i>Resumen</i>	XV
<i>Resumo</i>	XXI

CAPÍTULO 1: Introducción **1**

1.1 <i>Magnetismo Molecular</i>	2
1.2 <i>Imáns unimoleculares</i>	3
1.2.1 Temperatura de bloqueo e barreira enerxética	4
1.2.2 Mecanismos de relaxación	7
1.3 <i>Identificación dos SMMs</i>	15
1.4 <i>Antecedentes e estado actual</i>	17
1.5 <i>Propiedades luminescentes</i>	29

CAPÍTULO 2: Obxectivos **33**

CAPÍTULO 3: Complexos metálicos derivados dunha imidazolidina compartimental vía síntese *template* **35**

3.1 <i>Síntese dos complexos metálicos</i>	36
3.2 <i>Caracterización estrutural dos complexos metálicos</i>	38
3.3 <i>Estudos magnéticos</i>	44
3.3.1 Propiedades magnéticas <i>dc</i>	44
3.3.2 Estudo do comportamento como imán molecular	46
3.4 <i>Propiedades luminescentes</i>	51
3.5 <i>Experimental</i>	53
3.5.1 Síntese dos complexos	53
3.5.2 Métodos experimentais de estudo	55
3.6 <i>Contribucións do capítulo a publicacións</i>	58

CAPÍTULO 4: Complexos metálicos derivados de imidazolidinas compartimentais a partir dos ligandos **59**

4.1 <i>Síntese e caracterización estrutural dos ligandos</i>	60
4.2 <i>Síntese dos complexos metálicos</i>	62

4.2.1	Complexos derivados de H_3L^2	62
4.2.2	Complexos derivados de H_4L^3	65
4.2.3	Complexos derivados de H_3L^4	66
4.3	<i>Caracterización estrutural dos complexos metálicos</i>	67
4.3.1	Complexos derivados de H_3L^2	67
4.3.2	Complexos derivados de H_4L^3	80
4.3.3	Complexos derivados de H_3L^4	82
4.4	<i>Estudos magnéticos</i>	86
4.4.1	Propiedades magnéticas <i>dc</i>	86
4.4.2	Estudo do comportamento como imán molecular	92
4.5	<i>Experimental</i>	96
4.5.1	Síntese dos ligandos	96
4.5.2	Síntese dos complexos	97
4.5.3	Métodos experimentais de estudo	100
4.6	<i>Contribucións do capítulo a publicacións</i>	106
 CAPÍTULO 5: Compostos derivados de óxidos de fosfina ou arsina		 107
5.1	<i>Síntese dos complexos metálicos</i>	107
5.2	<i>Caracterización estrutural dos complexos metálicos</i>	112
5.3	<i>Estudos magnéticos</i>	120
5.3.1	Propiedades magnéticas <i>dc</i>	120
5.3.2	Estudo do comportamento como imán molecular	121
5.4	<i>Experimental</i>	126
5.4.1	Síntese dos complexos metálicos	126
5.4.2	Métodos experimentais de estudo	128
5.5	<i>Contribucións do capítulo a publicacións</i>	132
 CAPÍTULO 6: Complexos de lantanoides derivados de H_4daps		 133
6.1	<i>Síntese dos complexos metálicos</i>	135
6.2	<i>Caracterización estrutural dos complexos metálicos</i>	137
6.3	<i>Estudos magnéticos</i>	150
6.3.1	Propiedades magnéticas <i>dc</i>	151
6.3.2	Estudo do comportamento como imán molecular	154
6.4	<i>Experimental</i>	156
6.4.1	Síntese dos ligandos	156
6.4.2	Síntese dos complexos metálicos	157
6.4.3	Métodos experimentais de estudo	159

6.5 Contribucións do capítulo a publicacións	164
CAPÍTULO 7: Compostos de disprosio derivados de H_2L^5	165
7.1 Síntese dos complexos metálicos	166
7.2 Caracterización estrutural dos complexos metálicos	170
7.3 Estudos magnéticos	181
7.3.1 Propiedades magnéticas <i>dc</i>	181
7.3.2 Estudo do comportamento como imán molecular	182
7.4 Cálculos da estrutura electrónica	190
7.5 Experimental	196
7.5.1 Síntese dos ligandos	196
7.5.2 Síntese dos complexos metálicos	196
7.5.3 Métodos experimentais de estudo	198
7.6 Contribucións do capítulo a publicacións	202
CAPÍTULO 8: Compostos de lantanoides con ligandos aminofenol heptadentados	203
8.1 Síntese e caracterización estrutural dos ligandos	204
8.2 Compostos Ln , Ln_2 e Ln_4 derivados de ligandos aminofenol	206
8.2.1 Síntese dos complexos metálicos	206
8.2.2 Caracterización estrutural dos complexos metálicos	210
8.2.3 Estudos magnéticos	221
8.2.4 Cálculos teóricos da estrutura electrónica	239
8.2.5 Caracterización fotofísica	248
8.3 Experimental	252
8.3.1 Síntese dos ligandos	252
8.3.2 Síntese dos complexos metálicos	254
8.3.3 Métodos experimentais de estudo	256
8.4 Contribucións do capítulo a publicacións	262
CAPÍTULO 9: Compostos de disprosio con ligandos ciclopentadienilo substituídos.	263
9.1 Síntese dos complexos metálicos	264
9.2 Caracterización estrutural dos complexos metálicos	266
9.3 Experimental	273
9.3.1 Síntese dos ligandos	273
9.3.2 Síntese dos complexos metálicos	273
9.3.3 Métodos experimentais de estudo	275

Chapter 10: Conclusions **279**

Anexos **287**

Transferencia de resultados **337**

Listado de publicacións **337**

Índices de calidade, contribucións do doutorando, permisos editoriais do contido publicado e manuscritos **339**

Declaracións: conflito de intereses e uso de imaxes **447**

****A bibliografía empregada na redacción desta Tese aparece a pé de páxina ao longo de toda a obra***

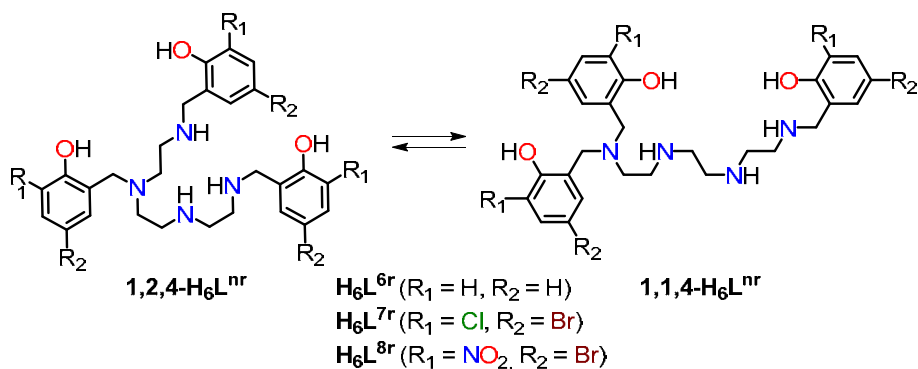
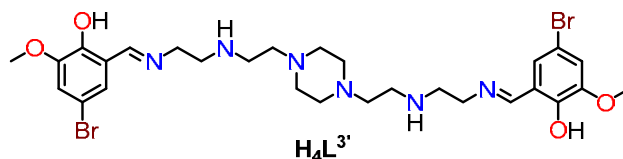
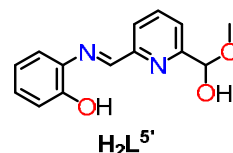
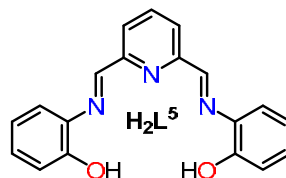
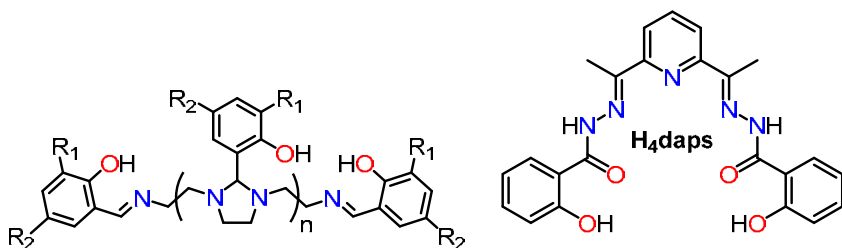


ABREVIATURAS E ACRÓNIMOS

<i>ac</i>	Corrente alterna (<i>alternating current</i>)
ATR	Reflectancia total atenuada
bpp	Bipirámide pentagonal
CASSCF	Espazo activo completo nun campo autoconsistente (<i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i>)
<i>C</i>	Coeficiente Raman
χ_s	Susceptibilidade adiabática
χ_T	Susceptibilidade isotérmica
χ'	Susceptibilidade magnética en fase
χ''	Susceptibilidade magnética fóra de fase
Cp	Ciclopentadienilo
<i>D</i>	Anisotropía magnética
<i>dc</i>	Corrente continua (<i>direct current</i>)
δ	Desprazamento químico en ppm referenciado a TMS (RMN)
DFT	Teoría do funcional da densidade
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difracción de raios X
Et	Etilo
<i>g</i>	Factor de Landé
<i>H</i>	Campo magnético
i.c.	Índice de coordinación
ⁱ Pr	Isopropilo
IV	Infravermello
<i>J</i>	Número cuántico do momento angular total ou constante de acoplamento
H ₄ daps	2,6-bis(1-saliciloilhidrazonoetil)piridina
k_B	Constante de Boltzmann
KD	Dobrete de Kramers
<i>L</i>	Número cuántico do momento angular orbital
Ln	Lantanoide
m	Multipleto
<i>M</i>	Magnetización
Me	Metilo

Mm	Masa molecular
M_s	Número cuántico magnético de espín
M_J	Número cuántico magnético total
OAc ⁻	Acetato
OTf ⁻	Triflato
Ph	Fenilo
QTM	Túnel cuántico da magnetización (<i>Quantum Tunnelling of Magnetization</i>)
QTM-TA	Túnel cuántico da magnetización termicamente asistido
RMN	Resonancia magnética nuclear
RX	Raios X
s	Singuleto
S	Número cuántico do momento angular de espín
SIM	Imán mononuclear unimolecular
SMM	Imán unimolecular
t.a.	Temperatura ambiente
T_B	Temperatura de bloqueo
^t Bu	Tertbutilo
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Trimetilsilano
ttt	Tritertbutilo
τ	Tempo de relaxación
U	Barreira enerxética para a inversión da magnetización
UV-Vis	Ultravioleta-Visible

RESUMO DE LIGANDOS



RESUMO DE COMPOSTOS

$\{\text{Gd}(\text{H}_3\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)(\text{NO}_3)_2\}$ (1)	$\{\text{Tb}(\text{H}_3\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)(\text{NO}_3)_2\}$ (2)
$\{\text{Dy}(\text{H}_3\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)(\text{NO}_3)_2\}$ (3)	$\{\text{Er}(\text{H}_3\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)(\text{NO}_3)_2\}$ (4)
$[\text{Zn}_2\text{DyL}^1(\text{NO}_3)_3(\text{OH})]$ (5)	$\{\text{ZnGd}(\text{HL}^2)(\text{CH}_3\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{OAc})(\text{NO}_3)\}$ (6)
$\{\text{ZnTb}(\text{HL}^2)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)(\text{OAc})(\text{NO}_3)\}$ (7)	$\{\text{ZnDy}(\text{HL}^2)(\text{CH}_3\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{OAc})(\text{NO}_3)\}$ (8)
$\{\text{ZnEr}(\text{HL}^2)(\text{CH}_3\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{OAc})(\text{NO}_3)\}$ (9)	$[\text{Zn}_2\text{L}^2(\text{OAc})]$ (10)
$[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2(\text{OAc})_2]$ (11)	$\{\text{Zn}_2\text{Er}(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2(\text{OAc})_2\}$ (12)
$\{\text{Zn}_2\text{Ho}(\text{L}^2)(\text{ald})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{NO}_3)_2\}$ (13)	
$[\text{Zn}_3\text{L}^3(\text{OAc})_2]$ (14)	$[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L}^{3'})](\text{NO}_3)_2$ (15)
$[\text{Co}_2(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)]$ (16)	$[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{PO})_3]$ (17)
$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{PO})_3]$ (18)	$[\text{Dy}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ (19)
$[\text{Dy}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{AsO})_2]$ (20)	$\{[\text{DyCl}_2(\text{Ph}_3\text{AsO})_4]\text{Cl}\}$ (21)
$\{[\text{Dy}(\text{MePh}_2\text{PO})_4(\text{OTf})_2]\text{OTf}\}$ (22)	$[\text{Tb}(\text{hfa})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ (23)
$[\text{Dy}(\text{hfa})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ (24)	$\{[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{CH}_3\text{OH})_{5.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}](\text{Cl})_2\}$ (25)
$\{[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\}$ (26)	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Dy}(\text{H}_2\text{daps})(\text{Cl})_2]$ (27)
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Er}(\text{H}_2\text{daps})(\text{Cl})_2]$ (28)	$\{[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OTf})_2\}$ (29)
$[\text{Zn}_2\text{Dy}_4(\text{daps})_2(\text{Hdaps})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2]$ (30)	
$[\text{Dy}(\text{HL})(\text{NO}_3)_2]$ (31)	$[\text{Dy}(\text{L}^5)(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]$ (32)
$[\text{Dy}(\text{HL}^{5'})_2][\text{Dy}(\text{L}^5)(\text{Cl})_2]$ (33)	$[\text{Dy}(\text{L})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (34)
$[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Dy}_{0.09}\text{Y}_{0.91}(\text{L}^5)(\text{NO}_3)_2]$ (35)	$[\text{Yb}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})]$ (36)
$[\text{Dy}_2(1,2,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})_2]$ (37)	$[\text{Ho}_2(1,2,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})_2]$ (38)
$[\text{Dy}_4(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})_2(\text{OAc})_6]$ (39)	$[\text{Dy}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{7r})(\text{H}_2\text{O})]$ (40)
$[\text{Dy}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{8r})(\text{H}_2\text{O})]$ (41)	$[\text{Dy}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{7r})(\text{Py})]$ (42)
$[\text{Y}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{7r})(\text{CH}_3\text{OH})]$ (43)	$[\text{Y}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{8r})(\text{H}_2\text{O})]$ (44)
$[\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})(\kappa^3\text{H-BH}_4)_2(\text{THF})]$ (45)	$[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Me4Et}})(\kappa^2\text{H-BH}_4)]$ (46)
$[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Me4iPr}})(\kappa^2\text{H-BH}_4)]$ (47)	$[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Me4tBu}})(\kappa^2\text{H-BH}_4)]$ (48)
$[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Me4TMS}})(\kappa^2\text{H-BH}_4)]$ (49)	$[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Me4tBu}})\{\kappa^1\text{F-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}]$ (50)
$[\text{Dy}_2(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})_2(\mu_2\text{-F})_2\{\kappa^4\text{F-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}_2]$ (51)	

NOTA. Para simplificar, omitem-se as moléculas de solvatação dos compostos.

Summary

The work described in this PhD thesis falls within the area of molecular magnetism and coordination chemistry, and its final objective is the isolation of new lanthanoid molecular magnets with high energy barriers, and high blocking temperatures. This work is focused on the rational design, synthesis, structural characterisation, the study of magnetic properties and, in some cases, theoretical and luminescence studies. This research aims to further the knowledge of those structural characteristics that allow to obtain molecular magnets with improved properties. Since Gatteschi and collaborators discovered single molecule magnets in 1993, the field of molecular magnetism has continuously thrived due to the potential applications of molecular magnets in high density storage, in molecular spintronics or in the generation of qubits that improve the field of quantum computing.

This PhD thesis has ten chapters.

Chapter 1 is a brief introduction that reviews the most important aspects of the field of this thesis: we describe the two main groups into which molecular magnets can be divided, and then focus on single-molecular magnets, which will be the object of study in this work. There is also a description of the main characteristics that define a single molecular magnet, the mechanisms that govern its functioning, and the experimental measurements that must be carried out to identify them. Finally, we present an exhaustive review of the background, from the beginning of this field to the current panorama, focused on lanthanoid single molecular magnets. The chapter ends with a brief discussion of the luminescent properties of lanthanoids and their correlation with magnetic properties.



Chapter 2 gathers the main objectives of the work carried out in this PhD thesis.

Chapter 3 describes the template synthesis of complexes derived from the compartmental ligand H_3L^1 , with stoichiometry $\{[Ln(H_3L^1)(H_2O)(NO_3)](NO_3)_2\}$

[Ln = Gd (**1**), Tb (**2**), Dy (**3**) or Er (**4**)], and $[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_3(\text{OH})]$ (**5**). Single-crystal X-ray diffraction studies show a LnO_9 core with a muffin-like arrangement for the mononuclear complexes **1-4**, while the geometry of the DyO_9 core in the heterotrinnuclear complex **5** seems to be closer to a spherical square antiprism. The analysis of the magnetic properties of all the complexes shows that the mononuclear lanthanoid compounds do not exhibit slow relaxation of the magnetisation, even when the samples are diluted with a diamagnetic matrix and subjected to a *dc* external magnetic field ($H_{dc} = 1000$ Oe). However, the heterotrinnuclear dysprosium complex **5** exhibits SMM-like behaviour induced by the external magnetic field, with an estimated U_{eff} of 59 K. The study of the luminescence of all the complexes in methanol at 298 K also reveals that the heterotrinnuclear compound shows a significant increase in fluorescence emission with respect to the mononuclear ones, so that **5** is fluorescent with field-induced magnet-like behaviour.

Chapter 4 aims to deepen the study of the influence of the number of diamagnetic ions, as well as other ions with high magnetic anisotropy, on the magnetic behaviour of lanthanoid derivatives. For this purpose, complexes derived from the new H_3L^2 compartmental ligand were initially synthesised. With this ligand, it is possible to obtain heterodinuclear ZnLn complexes of stoichiometry $\{[\text{ZnLn}(\text{HL}^2)(\text{D})(\text{NO}_3)(\text{OAc})](\text{NO}_3)\}$ [Ln = Gd, D = CH_3OH (**6**); Ln = Tb, D = H_2O (**7**); Ln = Dy, D = CH_3OH (**8**) or Ln = Er, D = CH_3OH (**9**)], and heterotrinnuclear Zn_2Ln complexes of formula $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2(\text{OAc})_2]$ [Ln = Dy (**11**), Er (**12**)] and $\{[\text{Zn}_2\text{Ho}(\text{L}^2)(\text{ald})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})](\text{NO}_3)_2\}$ (**13**). All of them crystallise with different solvates, and their structures were unequivocally determined by single-crystal X-ray diffraction studies. Only **8**, **11**, and **12** behave as if they were SMMs in the presence of an external magnetic field ($H_{dc} = 1000$ Oe), with U_{eff} values of *ca.* 41, 48, and 21 K, respectively, showing that the energy barrier seems to increase with the increasing Zn:Ln ratio. To improve this ratio, the new tricompartamental ligand H_4L^3 was synthesised, but multiple attempts to obtain heterotetranuclear Zn_3Ln complexes revealed its instability. Even when the trinuclear derivative $[\text{Zn}_3(\text{L}^3)(\text{OAc})^2]$ (**14**) is used as precursor, the reaction with lanthanoids leads to obtain $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L}^{3*})(\text{NO}_3)_2]$ (**15**), containing the new Schiff base $[\text{H}_2\text{L}^{3*}]^{2-}$, with a piperazine ring, resulting from the hydrolysis of the precursor in solution. Finally, another previously described compartmental ligand, H_3L^4 , was also used in an attempt to synthesise heterotrinnuclear $\text{LnCo}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$ complexes. Multiple efforts were unsuccessful, and only the homodinuclear mixed-valence complex $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)]$ could be identified, and unequivocally characterised **16**.

Chapter 5 describes the coordination chemistry of dysprosium and terbium ions *versus* some phosphine and arsine oxides, with the aim to isolate pentagonal bipyramidal complexes similar to the previously reported $\{[\text{Ln}(\text{Cy}_3\text{PO})_2(\text{OH}_2)_5](\text{X})_3\}$ (X = halide) ones. Thus, the compounds $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{PO})_3]$, $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{PO})_3]$ [Ln = Tb (**17**) and Ln = Dy (**18**)] $[\text{Dy}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{XO})_2]$ [X = P (**19**) or As (**20**)], $\{[\text{Dy}(\text{Cl})_2(\text{Ph}_3\text{AsO})_4]\text{Cl}\}$ (**21**), $\{[\text{Dy}(\text{MePh}_2\text{PO})_4(\text{OTf})_2]\text{OTf}\}$ (**22**) and $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ [hfa = hexafluoroacetylacetonate, Ln = Tb (**23**) or Dy (**24**)] are fully characterised, but none of them show pbp geometry. By comparison of their magnetic behaviour, it is possible to analyse which metal ion (Tb or Dy), phosphine or arsine oxide, or anionic ligand favour more the slow relaxation of the magnetisation, showing that only **18**, **20**, and **24** show a slow relaxation of magnetisation in the presence of an external magnetic field, **24** being the complex with the highest U_{eff} (ca. 45 K) of those described in this chapter.

Chapter 6 describes the chemistry of the well-known planar ligand H_4daps (2,6-bis(1-salicyloylhydrazonoethyl)pyridine) with lanthanoid ions. Thus, it was possible to identify: a) three new dinuclear complexes, $\{[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{CH}_3\text{OH})_{5.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}](\text{Cl})_2\}$ (**25**), $\{[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\}$ (**26**) and $\{[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OTf})_2\}$ (**29**); b) two mononuclear complexes $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Ln}(\text{H}_2\text{daps})(\text{Cl})_2]$ (Ln = Dy (**27**) or Er (**28**)); c) a heterohexanuclear compound $[\text{Zn}_2\text{Dy}_4(\text{daps})_2(\text{Hdaps})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2]$ (**30**). In the case of compounds with more than one metal centre, the hydrazone ligand behaves as hexa- or heptadentate, exhibiting $\mu_2\text{-}\kappa^5\text{:}\kappa^1$, $\mu_3\text{-}\kappa^5\text{:}\kappa^4\text{:}\kappa^1$, $\mu_4\text{-}\kappa_5\text{:}\kappa_4\text{:}\kappa^1\text{:}\kappa^1$, or $\mu_4\text{-}\kappa^5\text{:}\kappa^2\text{:}\kappa^1\text{:}\kappa^1$ hitherto unknown coordination modes for this ligand. The crystal structures obtained by X-ray diffraction show that the ligand is acting as pentadentate only in mononuclear pentagonal bipyramidal complexes **27** and **28**, with the hydrazone allocated in the equatorial plane, and the axial positions occupied by chloride ligands. The magnetic study of all the complexes allows us to affirm that: a) it is not possible to perform a rigorous magnetic characterisation of the mononuclear complexes, since they do not reproduce the magnetic data. This fact seems to be related to changes in the crystalline structure at low temperature; b) none of the dinuclear complexes behave as molecular magnets, and it is not possible to eliminate the quantum tunnel by dilution of any of the complexes, except for $\{[\text{Y}_{1.904}\text{Dy}_{0.096}(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}\}$ (**26@Y**), which exhibits weak molecular magnet-like behaviour induced by an external magnetic field; c) heterohexanuclear complex **30** also lacks slow relaxation of the magnetisation.

Chapter 7 describes the reactivity of Dy^{III} towards the previously described flat pentadentate N_2O_3 Schiff base H_2L^5 (2,6-bis(2-hydroxyphenyliminomethyl)pyridine), in an attempt to obtain complexes with pbp geometry. This reactivity notably depends on the pH of the medium, the starting salt and the solvent used. Thus, two different complexes could be obtained, $[\text{Dy}(\text{HL}^5)(\text{NO}_3)_2]$ (**31**) and $[\text{Dy}(\text{L}^5)(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]$ (**32**), from dysprosium(III) nitrate and H_2L^5 in ethanol 96%, as a function of the pH of the medium. Besides, the reaction of H_2L^5 with dysprosium(III) chloride produces $[\text{Dy}(\text{HL}^{5'})_2][\text{Dy}(\text{L}^5)(\text{Cl})_2]$ (**33**) or $[\text{Dy}(\text{L}^5)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**34**), depending on the solvent and the base used, where $\text{H}_2\text{L}^{5'}$ ((6-(2-hydroxyphenyliminomethyl)-2-methoxyethyl)pyridine) is a hemiacetal N_2O_2 donor derived from the partial hydrolysis of H_2L^5 , and the subsequent addition of the solvent (methanol) to the carbonyl group. This last reaction has been firstly described for a lanthanoid metal. The single crystal X-ray diffraction studies of the complexes show that only the $[\text{Dy}(\text{L})(\text{Cl})_2]^-$ anion in **33** has a distorted pentagonal bipyramid geometry. The compound $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Dy}_{0.09}\text{Y}_{0.91}(\text{L}^5)(\text{NO}_3)_2]$ (**35**), obtained from an attempt to prepare an analogue of **31** diluted with yttrium, does not display this pbp geometry either. Dynamic magnetic studies for **31-35** show that **32**, **33**, and **34** present a field-induced slow relaxation of the magnetisation, with U_{eff} barriers of 46.1, 31.0, and 113.5 K, respectively, while **31** does not present frequency-dependent peaks for the out-of-phase magnetic susceptibility, even in the presence of an external *dc* magnetic field. By contrast, the diluted sample **35** is a zero-field SIM, with an energy barrier of *ca.* 49 K. The *ab initio* calculations performed for **31**, **32**, **33**, and **35** qualitatively support the experimental magnetic results, indicating that axuality is not the only factor to be taken into account to increase the values of the effective energy barriers.

Chapter 8 describes the reactivity of heptadentate aminophenol ligands towards lanthanoid and yttrium ions, in an attempt to obtain complexes with lanthanoid ions in an N_5O_2 environment with pbp geometry. This type of ligands gave rise to coordination compounds with a wide variety of structures. A total of three homologous aminophenol ligands (H_6L^{6r} , H_6L^{7r} and H_6L^{8r}) were used, of which only H_6L^{6r} had been previously described. The difference among these three ligands lies on the non-coordinating substituents of the aromatic rings. Depending on the ligand, metal salt used, and reaction conditions, a total of nine compounds displaying two different ligand isomers (1,1,4- $\text{H}_6\text{L}^{\text{nr}}$ or 1,2,4- $\text{H}_6\text{L}^{\text{nr}}$) with different nuclearity were obtained. There are four derivatives of H_6L^{6r} : $[\text{Yb}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})]$ (**36**), $[\text{Dy}_2(1,2,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})_2]$ (**37**), $[\text{Ho}_2(1,2,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})_2]$ (**38**), and $[\text{Dy}_4(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})_2(\text{OAc})_6]$ (**39**); three of H_6L^{7r} : $[\text{Dy}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{7r})(\text{H}_2\text{O})]$ (**40**),

[Dy(1,1,4-H₃L^{7r})(Py)] (**42**), and [Y(1,1,4-H₃L^{7r})(CH₃OH)] (**43**); and two of H₆L^{8r}: [Dy((1,1,4-H₃L^{8r}))(H₂O)] (**41**) and [Y((1,1,4-H₃L^{8r}))(H₂O)] (**44**). Except **44**, all them were characterised by single-crystal X-ray diffraction studies. For **36**, where Yb^{III} is found in an N₅O₂ pbp environment, its opto-magnetic properties were analysed, showing that this complex is a bifunctional compound. Thus, **36** shows a molecular magnet-like behaviour induced by an external magnetic field, as well as a dependence of the Yb^{III}-centred NIR fluorescence on temperature (25–300 K). In fact, **36** is the first mononuclear Yb complex that can be described as a luminescent thermometer with field-induced molecular magnet behaviour. Magnetic analyses of **37** and **38** reveal that **37** is a molecular magnet, with an energy barrier of 367.7 K, the highest barrier to date for double unsupported phenoxo-bridged dysprosium complexes. Besides, **38** is one of the few holmium dinuclear complexes that presents dependence of the out-of-phase magnetic susceptibility with frequency, although this is not enough to present SMM behaviour even in the presence of an external magnetic field above 2 K. The tetranuclear complex **39** is also an SMM, with $U_{\text{eff}} = 33.8$ K. The magnetic analysis of **40**, **41**, and **42** and their diluted analogues **40@Y**, **41@Y**, and **42@Y** reveals that none of them seem to relax through an Orbach mechanism at $H_{\text{dc}} = 0$. However, the three non-diluted complexes (**40–42**) show Orbach relaxation in $H_{\text{dc}} = 1000$ Oe, while **42** has the highest energetic barrier (358 K) among these three complexes. The magnetic study also brings to light a clear correlation between the energy barrier and the substituents in the aromatic ring: the increasing electron-withdrawing character of the substituents decreases the anisotropic energy barrier. Besides, replacement of a water ancillary ligand by a pyridine donor in the distorted square antiprism environment of the dysprosium atom increases the energy barrier of the complexes. This is attributed to an increase of the donor capacity of the atoms coordinated to the metal ion. The last part of the chapter deals with the *ab initio* calculations for the described compounds, except for the tetranuclear complex **39**. These studies validate the magnetic relaxation mechanisms, while support the magnetic and spectroscopic results.

Chapter 9 describes the isolation of metallocene [(η^5 -Cp^{ttt})Dy(η^5 -Cp^{Me4R})(κ^2 H-BH₄)] (R = Et (**46**), ⁱPr (**47**), ^tBu (**48**) e TMS (**49**)) complexes by metathesis reactions from [Dy(η^5 -Cp^{ttt})(κ^3 H-BH₄)₂(THF)] (**45**) and the corresponding KCp^{Me4R} salt, as well as the attempts to obtain [(η^5 -Cp^{ttt})Dy(η^5 -Cp^{Me4R})] [B(C₆F₅)₄] complexes from **46–49** precursors. These attempts lead to identify two by-products by single crystal X-ray diffraction studies, namely [(η^5 -Cp^{ttt})Dy(η^5 -Cp^{Me4tBu}){ κ^1 F-B(C₆F₅)₄}] (**50**) and

$[\text{Dy}_2(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})_2(\mu_2\text{-F})_2\{\kappa^4\text{F-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}_2]\cdot(\mathbf{51})$. Nevertheless, the desired compounds could not be isolated. The work described in this chapter was carried out at the University of Sussex (UK), under the supervision of Professor Richard Layfield.

Chapter 10 collects the most relevant conclusions after the completion of the work included in this PhD thesis.



NOTE: Throughout the summary, the solvate molecules of the compounds being recompiled are omitted for clarity

Resumen

El trabajo descrito en esta Tesis Doctoral se enmarca en el área del magnetismo molecular y de la química de coordinación, y tiene por objetivo final la obtención de nuevos imanes moleculares de lantanoides con barreras energéticas y temperaturas de bloqueo elevadas. El trabajo llevado a cabo para la obtención de dichos complejos metálicos se enfoca en el diseño racional, síntesis, caracterización estructural, estudio de las propiedades magnéticas y, en algunos casos, estudios teóricos y de luminiscencia. Este tipo de investigación pretende profundizar en el conocimiento de las características estructurales que permitan obtener imanes moleculares con propiedades mejoradas. Desde que Gatteschi y colaboradores descubrieron las moléculas imán en el 1993, el campo del magnetismo molecular estuvo en continua expansión, motivado por las potenciales aplicaciones de los SMMs en el almacenamiento magnético de alta densidad, la espintrónica molecular o en la generación de qubits que proporcionen mejoras en el campo de la computación cuántica.

Esta Tesis Doctoral está organizada en diez capítulos.

El **Capítulo 1** es una breve introducción que hace un repaso de los aspectos más generales del área en la que se enmarca esta Tesis. En concreto, se describen los dos grandes grupos en los que se pueden dividir los imanes moleculares, para centrarnos a continuación en los imanes unimoleculares o moléculas imán, que serán objeto de estudio de este trabajo. Posteriormente, se relatan las principales características que definen un imán unimolecular, los mecanismos que gobiernan el funcionamiento de este tipo de imanes, y las medidas experimentales que se deben de llevar a cabo para su identificación. Finalmente, se presenta una exhaustiva revisión de los antecedentes, desde el inicio del campo de los imanes moleculares hasta el panorama actual, centrada en los últimos años en los imanes de lantanoides. El capítulo termina con una breve discusión de las propiedades luminiscentes de los lantanoides y su correlación con las propiedades magnéticas.

El **Capítulo 2** recoge los objetivos principales del trabajo realizado en esta Tesis Doctoral.

El **Capítulo 3** describe la síntesis *template* de complejos derivados del ligando compartimental H_3L^1 , de estequiometría $\{[Ln(H_3L^1)(H_2O)(NO_3)](NO_3)_2\}$ [$Ln = Gd$ (**1**), Tb (**2**), Dy (**3**) o Er (**4**)], y $[Zn_2Dy(L^1)(NO_3)_3(OH)]$ (**5**). Los estudios por difracción de RX de monocristal desvelan un núcleo LnO_9 con una disposición tipo *muffin* para los complejos mononucleares **1-4**, mientras que la geometría del núcleo DyO_9 en el complejo heterotrinuclear **5** parece estar más cerca del antiprisma cuadrado apicado esférico. El análisis de las propiedades magnéticas de todos los complejos demuestra que los compuestos mononucleares de lantanoides no presentan relajación lenta de la magnetización, incluso cuando las muestras se diluyen con una matriz diamagnética y se someten a un campo magnético externo de corriente continua ($H_{dc} = 1000$ Oe). Sin embargo, el complejo heterotrinuclear de disprosio (**5**) presenta comportamiento de imán molecular inducido por el campo magnético externo con una U_{eff} estimada de 59 K. Los estudios de luminiscencia de todos los complejos en metanol a 298 K también permiten ver que el compuesto heterotrinuclear presenta un notable aumento de la emisión de fluorescencia con respecto a los mononucleares, de manera que este puede definirse como un compuesto con comportamiento de imán unimolecular fluorescente.

En el **Capítulo 4** se estudia la influencia del número de iones diamagnéticos, así como de otros iones con elevada anisotropía magnética, en el comportamiento magnético de derivados de lantanoides. Para ello, inicialmente se sintetizaron complejos derivados del nuevo ligando compartimental H_3L^2 . Con este ligando es posible aislar complejos heterodinucleares ($ZnLn$) de estequiometría $\{[ZnLn(HL^2)(D)(NO_3)(OAc)](NO_3)\}$ [$Ln = Gd$, $D = CH_3OH$ (**6**); $Ln = Tb$, $D = H_2O$ (**7**); $Ln = Dy$, $D = CH_3OH$ (**8**) o $Ln = Er$, $D = CH_3OH$ (**9**)] y complejos heterotrinucleares (Zn_2Ln) de fórmula $[Zn_2Ln(L)(H_2O)(NO_3)_2(OAc)_2]$ [$Ln = Dy$ (**11**), Er (**12**)] y $\{[Zn_2Ho(L^2)(ald)(H_2O)(CH_3CN)(OH)](NO_3)_2\}$ (**13**). Todos ellos cristalizan con diferentes solvatos, y sus estructuras se determinaron inequívocamente mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal. De estos complejos estudiados magnéticamente, tan solo **8**, **11** y **12** presentan comportamiento de imán en presencia de un campo magnético externo ($H_{dc} = 1000$ Oe), con valores de U_{eff} de 41.05, 47.69 y 20.81 K, respectivamente, demostrando que la barrera energética parece aumentar con el incremento de la relación Zn:Ln. En un intento de aumentar dicha relación, se sintetizó un nuevo ligando tricompartimental H_4L^3 pero los múltiples intentos en obtención de complejos

heterotetranucleares Zn_3Ln dejaron en evidencia su inestabilidad frente a iones lantanoides. Incluso cuando se parte del derivado trinuclear $[Zn_3(L^3)(OAc)_2]$ (**14**) solo es posible obtener el complejo $[Zn_2(H_2L^3)(NO_3)_2]$ (**15**), con un nuevo ligando base de Schiff $[H_2L^3]^{2-}$ que contiene un anillo de piperazina, fruto de la hidrólisis del precursor en disolución. Finalmente, también se empleó otro ligando compartimental ya descrito previamente, H_3L^4 , para intentar sintetizar complejos heterotrinucleares $LnCo^{II}Co^{III}$. Los múltiples intentos fueron infructuosos, y tan solo fue posible aislar y caracterizar de forma inequívoca el complejo de valencia mixta homodinuclear $[Co^{II}Co^{III}(L^4)(H_2O)(O_2CCH_2CO_2)]$ (**16**), que contribuye a engrosar la escasa lista de compuestos de esta naturaleza.

El **Capítulo 5** describe la química de coordinación de disprosio y terbio frente a algunos óxidos de fosfina y arsina. Así, se aislaron y caracterizaron completamente los compuestos $[Ln(NO_3)_3(Ph_3PO)_3]$ [$Ln = Tb$ (**17**) o Dy (**18**)], $[Dy(CH_3CH_2OH)(NO_3)_3(Ph_3XO)_2]$ ($X = P$ (**19**) o As (**20**)), $\{[Dy(Cl)_2(Ph_3AsO)_4]Cl\}$ (**21**), $\{[Dy(MePh_2PO)_4(OTf)_2]OTf\}$ (**22**) y $[Ln(hfa)_3(Ph_3PO)_2]$ ($Ln = Tb$ (**23**) o Dy (**24**), $hfa =$ hexafluoroacetilacetato). La comparativa del comportamiento magnético de todos los complejos permite analizar qué ion metálico (Tb o Dy), óxido de fosfina o arsina, o ligando aniónico favorecen más la relajación lenta de la magnetización. Las medidas magnéticas *ac* muestran que solo **18**, **20** y **24** presentan una relajación lenta de la magnetización en presencia de un campo magnético externo, siendo **24** el complejo con la U_{eff} más alta (44.85 K) de los descritos en este capítulo.

El **Capítulo 6** describe la química del bien conocido ligando plano H_4daps (2,6-bis(1-saliciloilhidrazonoetil)piridina) frente a los iones lantanoides. Así, fue posible aislar: a) tres nuevos complejos dinucleares, $\{[Tb_2(H_2daps)_2(CH_3OH)_{5.5}(H_2O)_{0.5}](Cl)_2\}$ (**25**), $\{[Dy_2(H_2daps)_2(CH_3OH)_3(Cl)(H_2O)]Cl\}$ (**26**) y $\{[Dy_2(H_2daps)_2(H_2O)_6](OTf)_2\}$ (**29**); b) dos complejos mononucleares $[(CH_3)_4N][Ln(H_2daps)(Cl)_2]$ ($Ln = Dy$ (**27**) o Er (**28**)); c) un compuesto heterohexanuclear $[Zn_2Dy_4(daps)_2(Hdaps)(Cl)_3(OH)_2(CH_3OH)(H_2O)_5]$ (**30**). En el caso de los compuestos de más de un centro metálico, los ligandos hidrazona se comportan como hexa- o heptadentados, presentando modos de coordinación puente $\mu_2-\kappa^5:\kappa^1$, $\mu_3-\kappa^5:\kappa^4:\kappa^1$, $\mu_4-\kappa^5:\kappa^4:\kappa^1:\kappa^1$, o $\mu_4-\kappa^5:\kappa^2:\kappa^1:\kappa^1$, hasta el momento desconocidos para este ligando. Las estructuras cristalinas de rayos X revelan que únicamente en los complejos mononucleares **27** y **28** el ligando actúa como pentadentado, que junto con los ligandos cloruro apicales llevan a los iones lantanoides a un índice de coordinación de siete con una geometría de bipirámide pentagonal distorsionada. El estudio magnético de todos los complejos permite afirmar que: a) no es posible realizar una caracterización

magnética rigurosa de los mononucleares, puesto que no reproducen los datos magnéticos, hecho que parece estar relacionado con los cambios en la estructura cristalina a baja temperatura; b) ninguno de los complejos dinucleares se comporta como imán molecular, no siendo posible eliminar el túnel cuántico por dilución de ninguno de los complejos, excepto para el complejo diluido $\{[\text{Dy}_{0.096}\text{Y}_{1.904}(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}\}$ (**26@Y**), que presenta comportamiento de imán molecular débil inducido por un campo magnético externo; c) complejo heterohexanuclear **30** también carece de relajación lenta de la magnetización.

El **Capítulo 7** describe la reactividad de la base de Schiff pentadentada plana H_2L^5 (2,6-bis(2-hidroxifeniliminometil)piridina), previamente descrita, frente a Dy^{III} , en un intento de obtener complejos con geometría bpp. Esta reactividad depende notablemente del pH del medio y de la sal metálica de partida empleada. Así, se pudieron aislar dos complejos diferentes, $[\text{Dy}(\text{HL}^5)(\text{NO}_3)_2]$ (**31**) y $[\text{Dy}(\text{L}^5)(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]$ (**32**), a partir de nitrato de disprosio(III) y H_2L^5 . Además, la reacción de H_2L^5 con cloruro de disprosio(III) en función del disolvente y la base empleada produce $[\text{Dy}(\text{HL}^{5'})_2][\text{Dy}(\text{L}^5)(\text{Cl})_2]$ (**33**) o $[\text{Dy}(\text{L}^5)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**34**), donde $\text{H}_2\text{L}^{5'}$ ((6-(2-hidroxifeniliminometil)-2-metoxietil)piridina) es un dador hemiacetal N_2O_2 derivado de la hidrólisis parcial del ligando H_2L^5 , y la posterior adición del disolvente metanol al grupo carbonilo. Esta última reacción se describe por primera vez para un metal lantanoide en este trabajo. Los estudios de difracción de rayos X de monocristal de los complejos desvelan que únicamente en **33**, en el anión $[\text{Dy}(\text{L})(\text{Cl}_2)]^-$ el disprosio se encuentra en un entorno de bipirámide pentagonal distorsionado. Tampoco presenta esta geometría bpp el compuesto $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Dy}_{0.09}\text{Y}_{0.91}(\text{L})(\text{NO}_3)_2]$ (**35**), obtenido en un intento de preparar el análogo diluido con itrio de **31**. Los estudios magnéticos *ac* para **31-35** presenta una relajación lenta de la magnetización inducida por un campo magnético externo para **32**, **33** y **34**, con barreras U_{eff} de 46.1, 31.0 y 51.9 K, respectivamente; mientras que **31** no presenta máximos dependientes de la frecuencia para la susceptibilidad magnética fuera de fase, incluso en presencia de un campo magnético externo *dc*. Por lo contrario, la muestra diluida **35** se comporta como un SIM en ausencia de H_{dc} , con una barrera energética de aproximadamente 49 K. Los cálculos *ab initio* realizados para **31**, **32**, **33** y **35** apoyan a modo cualitativo los resultados magnéticos obtenidos de forma experimental, indicando que la axialidad no es el único factor que debe tenerse en cuenta para aumentar los valores de las barreras energéticas efectivas.

El **Capítulo 8** describe la reactividad de ligandos aminofenoles heptadentados frente a iones lantanoideos e itrio, en un intento de obtener complejos con el ion lantanoide en un ambiente N_5O_2 y geometría bpp. Este tipo de ligandos dieron lugar a complejos metálicos con una variedad estructural bastante amplia. En total se emplearon tres ligandos aminofenol homólogos (H_6L^{6r} , H_6L^{7r} e H_6L^{8r}), radicando su diferencia en los sustituyentes no dadores de los anillos aromáticos; y de los cuales únicamente fue descrito con anterioridad el primero de ellos. En función del ligando, sal metálica empleada y condiciones de reacción se aislaron un total de nueve compuestos con distinto grado de nuclearidad. Cuatro derivados de H_6L^{6r} , $[Yb(1,1,4-H_3L^{6r})]$ (**36**), $[Dy_2(1,2,4-H_3L^{6r})_2]$ (**37**), $[Ho_2(1,2,4-H_3L^{6r})_2]$ (**38**) y $[Dy_4(1,1,4-H_3L^{6r})_2(OAc)_6]$ (**39**); tres de H_6L^{7r} , $[Dy(1,1,4-H_3L^{7r})(H_2O)]$ (**40**), $[Dy(1,1,4-H_3L^{7r})(Py)]$ (**42**) y $[Y(1,1,4-H_3L^{7r})(CH_3OH)]$ (**43**); y dos de H_6L^{8r} , $[Dy(1,1,4-H_3L^{8r})(H_2O)]$ (**41**) y $[Y(1,1,4-H_3L^{8r})(H_2O)]$ (**44**). Excepto **44**, todos fueron caracterizados por DRX de monocristal. Para **36**, donde el Yb se encuentra en un entorno N_5O_2 con geometría bpp, se analizaron sus propiedades opto-magnéticas, demostrándose que este complejo es un compuesto bifuncional: presenta un comportamiento de imán molecular inducido por un campo magnético externo H_{dc} y una dependencia de la fluorescencia NIR del centro de Yb^{III} con la temperatura (25–300 K). De esta forma, **36** es el primer complejo mononuclear de Yb que se puede describir como termómetro luminiscente con comportamiento de imán inducido por el campo. El análisis magnético de **37** y **38** desvela que **37** es un imán molecular, con una barrera energética a campo cero de 367.7 K, la barrera más elevada hasta la fecha para complejos de disprosio dinucleares con dobles puentes fenóxido. En el caso de **38** es uno de los escasos complejos dinucleares de holmio que presenta dependencia de la susceptibilidad magnética fuera de fase con la frecuencia, aunque esto no es suficiente para presentar comportamiento de SMM ni tan siquiera en presencia de un campo magnético externo por encima de los 2 K. El complejo tetranuclear **39** también presenta comportamiento de imán molecular en ausencia de campo magnético externo, con un valor de $U_{eff} = 33.8$ K. Para **40**, **41** y **42** los datos magnéticos y sus análogos diluidos **40W@Y**, **41@Y** y **42W@Y** revelan que ninguno de ellos parece relajarse a través de un mecanismo Orbach a $H_{dc} = 0$. Sin embargo, los tres complejos presentan relajación Orbach bajo $H_{dc} = 1000$ Oe, presentando **42** un comportamiento de SIM en presencia de un campo magnético externo con la mayor barrera energética (358 K) entre los tres complejos aquí descritos. Los datos magnéticos obtenidos permiten establecer una clara correlación entre el comportamiento magnético ac y los sustituyentes en el anillo aromático:

aquellos sustituyentes que retiran carga electrónica del anillo fenólico de los ligandos aminofenol, así como los dadores de oxígeno auxiliares, reducen las barreras energéticas de los complejos, lo que se atribuye a una reducción de la capacidad dadora de los átomos coordinados al metal. Los cálculos *ab initio* apoyan los resultados experimentales. Así, la última parte del capítulo recoge los cálculos *ab initio* para gran parte de los compuestos descritos (todos excepto para el complejo tetranuclear **39**). Estos ayudan a validar los mecanismos de relajación magnética y respaldan los resultados experimentales. Para **36** permiten también complementar los resultados espectroscópicos.

El **Capítulo 9** describe la química de algunos ligandos ciclopentadienilo sustituidos frente al ion Dy^{III}. Bajo las condiciones de reacción descritas fue posible aislar un total de siete compuestos: [Dy(η⁵-Cp^{ttt})(κ³H-BH₄)₂(THF)] (**45**), [(η⁵-Cp^{ttt})Dy(η⁵-Cp^{Me4R})(κ²H-BH₄)] (R = Et (**46**), ⁱPr (**47**), ^tBu (**48**) y TMS (**49**)), [(η⁵-Cp^{ttt})Dy(η⁵-Cp^{Me4tBu}){κ¹F-B(C₆F₅)₄}] (**50**) y [Dy₂(η⁵-Cp^{ttt})₂(μ₂-F)₂{κ⁴F-B(C₆F₅)₄}]₂ (**51**). Aunque **50** y **51** resultaron ser sensibles a la temperatura, fue posibles la caracterización de todos los compuestos por difracción de rayos X de monocristal. El trabajo descrito a lo largo de este capítulo fue realizado en la Universidad de Sussex (UK), bajo la supervisión del profesor Richard Layfield.

El **Capítulo 10** presenta las conclusiones más relevantes luego de la realización del trabajo que recoge la presente Tesis Doctoral.



NOTA. A lo largo del resumen se omiten las moléculas de solvato de los compuestos que se recopilan por simplificación.

Resumo

O traballo descrito na presente Tese de Doutoramento enmarcase na area do magnetismo molecular e da química de coordinación, e ten por obxectivo final a obtención de novos imáns moleculares de lantanoides con barreiras enerxéticas e temperaturas de bloqueo elevadas. O traballo levado a cabo para a obtención dos complexos metálicos enfocouse no deseño racional, síntese, caracterización estrutural, estudo das propiedades magnéticas e, nalgúns casos, estudos teóricos e de luminescencia. Este tipo de investigación pretende afondar no coñecemento das características estruturais que permitan obter imáns moleculares con propiedades melloradas. Dende que Gatteschi e colaboradores descubriran as moléculas imán no ano 1993, o campo do magnetismo molecular estivo en continua expansión, motivado polas potenciais aplicacións dos imáns moleculares no almacenamento magnético de alta densidade, na espintrónica molecular ou na xeración de qubits que proporcionen melloras no campo da computación cuántica.

Esta Tese de Doutoramento está organizada en dez capítulos.

O **Capítulo 1** é unha breve introdución que fai un repaso dos aspectos máis xerais da área na que se enmarca esta Tese. En concreto, descríbense os dous grandes grupos nos que se poden dividir os imáns moleculares, para centrarnos a continuación nos imáns unimoleculares ou moléculas imán, que serán obxecto de estudo deste traballo. Posteriormente, relátanse as principais características que definen un imán unimolecular, os mecanismos que gobernan o funcionamento deste tipo de imáns, e as medidas experimentais que se deben levar a cabo para a súa identificación. Finalmente, preséntase unha exhaustiva revisión dos antecedentes, dende o inicio do campo dos imáns moleculares ata o panorama actual, centrada nos últimos anos nos imáns de lantanoides. O capítulo remátase cunha breve discusión das propiedades luminescentes dos lantanoides e a súa correlación coas propiedades magnéticas.

O **Capítulo 2** recolle os principais obxectivos do traballo realizado nesta Tese de Doutoramento.

O **Capítulo 3** describe a síntese *template* de complexos derivados do ligando compartimental H_3L^1 , de estequiometría $\{[Ln(H_3L^1)(H_2O)(NO_3)](NO_3)_2\}$ [$Ln = Gd$ (**1**), Tb (**2**), Dy (**3**) ou Er (**4**)], e $[Zn_2Dy(L^1)(NO_3)_3(OH)]$ (**5**). Os estudos por difracción de RX de monocristal amosan un núcleo LnO_9 cunha disposición tipo *muffin* para os complexos mononucleares **1-4**, mentres que a xeometría do núcleo DyO_9 no complexo heterotrinuclear **5** parece estar máis cerca do antiprisma cadrado apicado esférico. A análise das propiedades magnéticas de tódolos complexos demostra que os compostos mononucleares de lantanoides non amosan relaxación lenta da magnetización, incluso cando as mostras se dilúen cunha matriz diamagnética e se someten a un campo magnético externo de corrente continua ($H_{dc} = 1000$ Oe). Non obstante, o complexo heterotrinuclear de disprosio (**5**) presenta comportamento de imán molecular inducido polo campo magnético externo cunha U_{eff} estimada de 59 K. O estudo da luminescencia de tódolos complexos en metanol a 298 K tamén permite ver que o composto heterotrinuclear amosa un notable aumento da emisión de fluorescencia con respecto aos mononucleares, de maneira que este pode definirse como un composto con comportamento de imán unimolecular fluorescente.

No **Capítulo 4** estúdase a influencia do número de ións diamagnéticos, así como doutros ións con elevada anisotropía magnética, no comportamento magnético de derivados de lantanoides. Para elo, inicialmente sintetizáronse complexos derivados do novo ligando compartimental H_3L^2 . Con este ligando é posible illar complexos heterodinucleares ($ZnLn$) de estequiometría $\{[ZnLn(HL^2)(D)(NO_3)(OAc)](NO_3)\}$ [$Ln = Gd$, $D = CH_3OH$ (**6**); $Ln = Tb$, $D = H_2O$ (**7**); $Ln = Dy$, $D = CH_3OH$ (**8**) ou $Ln = Er$, $D = CH_3OH$ (**9**)] e complexos heterotrinucleares (Zn_2Ln) de fórmula $[Zn_2Ln(L)(H_2O)(NO_3)_2(OAc)_2]$ [$Ln = Dy$ (**11**), Er (**12**)] e $\{[Zn_2Ho(L^2)(ald)(H_2O)(CH_3CN)(OH)](NO_3)_2\}$ (**13**). Todos eles cristalizan con diferentes solvatos, e as súas estruturas determináronse inequivocamente mediante estudos de difracción de raios X de monocristal. Destes complexos estudados magneticamente, tan só **8**, **11** e **12** presentan comportamento de imán en presenza dun campo magnético externo ($H_{dc} = 1000$ Oe), con valores de U_{eff} de 41.05, 47.69 e 20.81 K, respectivamente, demostrando que a barreira enerxética semella aumentar co incremento da relación Zn:Ln. Nun intento de mellorar dito ratio, sintetizouse o novo ligando tricompartimental H_4L^3 , pero os múltiples intentos na obtención de complexos heterotetranucleares Zn_3Ln deixaron en evidencia a súa inestabilidade fronte a ións lantanoides. Incluso

cando se parte do derivado trinuclear $[Zn_3(L^3)(OAc)_2]$ (**14**) só é posible obter o complexo $[Zn_2(H_2L^{3'})(NO_3)_2]$ (**15**), cun novo ligando base de Schiff $[H_2L^{3'}]^{2-}$ que contén un anel de piperazina, froito da hidrólise do precursor en disolución. Finalmente tamén se empregou outro ligando compartimental xa descrito previamente, H_3L^4 , para tentar sintetizar complexos heterotrinucleares $LnCo^{II}Co^{III}$. Os múltiples intentos foron infrutuosos, e tan só foi posible illar e caracterizar de xeito inequívoco o complexo de valencia mixta homodinuclear $[Co^{II}Co^{III}(L^4)(H_2O)(O_2CCH_2CO_2)]$ (**16**), que contribúe a engrosar a escasa lista de compostos desta natureza.

O **Capítulo 5** describe a química de coordinación de disprosio e terbio fronte a algúns óxidos de fosfina e arsina. Deste xeito, illáronse e caracterizáronse completamente os compostos $[Ln(NO_3)_3(Ph_3PO)_3]$ $[Ln = Tb$ (**17**) ou Dy (**18**)], $[Dy(CH_3CH_2OH)(NO_3)_3(Ph_3XO)_2]$ ($X = P$ (**19**) ou As (**20**)), $\{[Dy(Cl)_2(Ph_3AsO)_4]Cl\}$ (**21**), $\{[Dy(MePh_2PO)_4(OTf)_2]OTf\}$ (**22**) e $[Ln(hfa)_3(Ph_3PO)_2]$ ($Ln = Tb$ (**23**) ou Dy (**24**), $hfa =$ hexafluoroacetilacetionato). A comparativa do comportamento magnético de tódolos complexos permite analizar que ión metálico (Tb ou Dy), óxido de fosfina ou arsina, ou ligando aniónico favorece máis a relaxación lenta da magnetización. As medidas magnéticas *ac* mostran que só **18**, **20** e **24** presentan unha relaxación lenta da magnetización en presenza dun campo magnético externo, sendo **24** o complexo coa U_{eff} máis alta (44.85 K) dos descritos neste capítulo.

O **Capítulo 6** describe a química do ben coñecido ligando plano H_4daps (2,6-bis(1-saliciloilhidrazonoetil)piridina) fronte aos ións lantanoides. Así, foi posible illar: a) tres novos complexos dinucleares, $\{[Tb_2(H_2daps)_2(CH_3OH)_{5.5}(H_2O)_{0.5}](Cl)_2\}$ (**25**), $\{[Dy_2(H_2daps)_2(CH_3OH)_3(Cl)(H_2O)]Cl\}$ (**26**) e $\{[Dy_2(H_2daps)_2(H_2O)_6](OTf)_2\}$ (**29**); b) dous complexos mononucleares $[(CH_3)_4N][Ln(H_2daps)(Cl)_2]$ ($Ln = Dy$ (**27**) ou Er (**28**)); c) un composto heterohexanuclear $[Zn_2Dy_4(daps)_2(Hdaps)(Cl)_3(OH)_2(CH_3OH)(H_2O)_5]$ (**30**). No caso dos compostos de máis dun centro metálico, os ligandos hidrazona compórtanse como hexa- ou heptadentados, amosando modos de coordinación ponte $\mu_2-K^5:K^1$, $\mu_3-K^5:K^4:K^1$, $\mu_4-K^5:K^4:K^1:K^1$, ou $\mu_4-K^5:K^2:K^1:K^1$, ata o de agora descoñecidos para este ligando. As estruturas cristalinas de raios X amosan que unicamente nos complexos mononucleares **27** e **28** o ligando actúa como pentadentado, que xunto cos ligandos cloruro apicais levan aos ións lantanoide a un índice de coordinación de sete cunha xeometría de bipirámide pentagonal distorsionada. O estudo magnético de tódolos complexos permite afirmar que: a) non é posible realizar unha caracterización magnética rigorosa dos mononucleares, posto que non reproducen os datos magnéticos, feito que

parece estar relacionado cos cambios na estrutura cristalina a baixa temperatura; b) ningún dos complexos dinucleares se comporta como imán molecular, non sendo posible eliminar o túnel cuántico por dilución de ningún dos complexos, excepto para o complexo diluído $\{[Dy_{0.096}Y_{1.904}(H_2daps)_2(Cl)(H_2O)_4]Cl\}$ (**26@Y**), que amosa comportamento de imán molecular débil inducido por un campo magnético externo; c) o complexo heterohexanuclear **30** tamén carece de relaxación lenta da magnetización.

O **Capítulo 7** describe a reactividade da previamente descrita base de Schiff pentadentada plana H_2L^5 (2,6-bis(2-hidroxifeniliminometil)piridina), fronte a Dy^{III} , nun intento de obter complexos con xeometría bpp. Esta reactividade depende notablemente do pH do medio e do sal metálico de partida empregado. Así, puidéronse illar dous complexos diferentes, $[Dy(HL^5)(NO_3)_2]$ (**31**) e $[Dy(L^5)(CH_3CH_2OH)(H_2O)(NO_3)]$ (**32**), a partir de nitrato de disprosio(III) e H_2L^5 . Ademais, a reacción de H_2L^5 con cloruro de disprosio(III) en función do disolvente e a base empregada produce $[Dy(HL^{5'})_2][Dy(L^5)(Cl)_2]$ (**33**) ou $[Dy(L^5)(Cl)(H_2O)_2]$ (**34**), onde $H_2L^{5'}$ ((6-(2-hidroxifeniliminometil)-2-metoxietil)piridina) é un dador hemiacetal N_2O_2 derivado da hidrólise parcial do ligando H_2L^5 , e a posterior adición do disolvente metanol ao grupo carbonilo. Esta última reacción descríbese por primeira vez para un metal lantanoide neste traballo. Os estudos de difracción de raios X de monocristal dos complexos amosan que unicamente en **33**, no anión $[Dy(L)(Cl)_2]^-$ se atopa disprosio nun ambiente de bipirámide pentagonal distorsionado. Tampouco amosa este xeometría bpp o composto $[Et_3NH][Dy_{0.09}Y_{0.91}(L)(NO_3)_2]$ (**35**), obtido nun intento de preparar o análogo diluído con itrio de **31**. Os estudos magnéticos *ac* para **31-35** amosan unha relaxación lenta da magnetización inducida por un campo magnético externo para **32**, **33** e **34**, con barreiras U_{eff} de 46.1, 31.0 e 51.9 K, respectivamente; namentres que **31** non presenta máximos dependentes da frecuencia para a susceptibilidade magnética fóra de fase, incluso en presenza dun campo magnético externo *dc*. Pola contra, a mostra diluída **35** compórtase como un SIM en ausencia de H_{dc} , con unha barrera enerxética de aproximadamente 49 K. Os cálculos *ab initio* realizados para **31**, **32**, **33** e **35** apoian de xeito cualitativo os resultados magnéticos obtidos de xeito experimental, indicando que a axilidade non é o único factor que debe terse en conta para aumentar os valores das barreiras enerxéticas efectivas.

O **Capítulo 8** describe a reactividade de ligandos aminofenóis heptadentados fronte a ións lantanoides e itrio, nun intento de obter complexos co lantanoide nun ambiente N_5O_2 e xeometría bpp. Este tipo de ligandos deron lugar a complexos metálicos cunha variedade estrutural bastante ampla. En

total empregáronse tres ligandos aminofenol homólogos (H_6L^{6r} , H_6L^{7r} e H_6L^{8r}), radicando a súa diferenza nos substituíntes non dadores dos aneis aromáticos, dos cales unicamente foi descrito con anterioridade o primeiro deles. En función do ligando, sal metálico empregado e condicións de reacción, illáronse un total de nove compostos con distinto grao de nuclearidade. Catro derivados de H_6L^{6r} , $[Yb(1,1,4-H_3L^{6r})]$ (**36**), $[Dy_2(1,2,4-H_3L^{6r})_2]$ (**37**), $[Ho_2(1,2,4-H_3L^{6r})_2]$ (**38**) e $[Dy_4(1,1,4-H_3L^{6r})_2(OAc)_6]$ (**39**); tres de H_6L^{7r} , $[Dy(1,1,4-H_3L^{7r})(H_2O)]$ (**40**), $[Dy(1,1,4-H_3L^{7r})(Py)]$ (**42**) e $[Y(1,1,4-H_3L^{7r})(CH_3OH)]$ (**43**); e dous de H_6L^{8r} , $[Dy(1,1,4-H_3L^{8r})(H_2O)]$ (**41**) e $[Y(1,1,4-H_3L^{8r})(H_2O)]$ (**44**). Excepto **44**, todos foron caracterizados por DRX de monocristal. Para **36**, onde o Yb se atopa nun ambiente N_5O_2 con xeometría bpp, analizáronse as súas propiedades optomagnéticas, demostrándose que este complexo é un composto bifuncional: presenta un comportamento de imán molecular inducido por un campo magnético externo H_{dc} e unha dependencia da fluorescencia NIR do centro de Yb^{III} coa temperatura (25–300 K). Deste xeito, **36** é o primeiro complexo mononuclear de Yb que se pode describir como termómetro luminescente con comportamento de imán inducido polo campo. A análise magnética de **37** e **38** desvela que **37** é un imán molecular, cunha barreira enerxética a campo cero de 367.7 K, a barreira máis elevada ata a data para complexos de disprosio dinucleares con dobres pontes fenóxido. No caso de **38** é un dos escasos complexos dinucleares de holmio que presenta dependencia da susceptibilidade magnética fóra de fase coa frecuencia, aínda que isto non é suficiente para presentar comportamento de SMM nin tan sequera en presenza dun campo magnético externo por encima dos 2 K. O complexo tetranuclear **39** tamén presenta comportamento de imán molecular en ausencia de campo magnético externo, cun valor de $U_{eff} = 33.8$ K. Para **40**, **41** e **42** os datos magnéticos, e os dos seus análogos diluídos **40W@Y**, **41@Y** e **42W@Y**, revelan que ningún deles parece relaxarse a través dun mecanismo Orbach a $H_{dc} = 0$. Non obstante, os tres complexos presentan relaxación Orbach baixo $H_{dc} = 1000$ Oe, presentando **42** comportamento de SIM en presenza dun campo magnético externo coa maior barrera enerxética (358 K) dos tres complexos aquí descritos. Os datos magnéticos obtidos permiten establecer unha clara correlación entre o comportamento magnético *ac* e os substituíntes no anel aromático: aqueles substituíntes que retiran carga electrónica do anel fenólico dos ligandos aminofenol, así como os dadores de osíxeno auxiliares, reducen as barreras enerxéticas dos complexos, o que se atribúe a unha redución da capacidade dadora dos átomos coordinados ao metal. Os cálculos *ab initio* apoian os

resultados experimentais. A última parte do capítulo recolle os cálculos *ab initio* para gran parte dos compostos descritos (todos excepto para o complexo tetranuclear **39**). Estes axudan a validar os mecanismos de relaxación magnética e complementan os resultados experimentais. Para **36** permiten tamén complementar os resultados espectroscópicos.

O **Capítulo 9** describe a química dalgúns ligandos ciclopentadienilo substituídos fronte ao ión Dy^{III}. Baixo as condicións de reacción descritas foi posible illar un total de sete compostos: [Dy(η⁵-Cp^{ttt})(κ³H-BH₄)₂(THF)] (**45**), [(η⁵-Cp^{ttt})Dy(η⁵-Cp^{Me⁴R})(κ²H-BH₄)] (R = Et (**46**), ⁱPr (**47**), ^tBu (**48**) e TMS (**49**)), [(η⁵-Cp^{ttt})Dy(η⁵-Cp^{Me⁴tBu}){κ¹F-B(C₆F₅)₄}] (**50**) e [Dy₂(η⁵-Cp^{ttt})₂(μ₂-F)₂{κ⁴F-B(C₆F₅)₄}₂] (**51**). Aínda que **50** e **51** resultaron ser sensibles a temperatura, foi posible a caracterización de tódolos compostos por difracción de raios X de monocrital. O traballo descrito ao longo deste capítulo foi realizado na Universidade de Sussex (UK), baixo a supervisión do profesor Richard Layfield.

O **Capítulo 10** presenta as conclusións máis relevantes logo da realización do traballo que recolle a presente Tese de Doutoramento.



NOTA. Ao longo do resumo omítense as moléculas de solvato dos compostos que se recompilan por simplificación.



Introducción

O magnetismo é un fenómeno físico coñecido dende a antigüidade, xa que as primeiras descrições dos imáns e as súas propiedades rexistráronse fai uns 2.500 anos en Grecia, India e China. Pero non sería ata o século pasado cando a humanidade comezaría a explotar realmente as súas aplicacións, tales como: a xeración de enerxía eléctrica (mediante a indución magnética descrita pola lei de Faraday), en medicina (como, por exemplo, en técnicas de imaxe como a resonancia magnética nuclear) ou no campo da electrónica, e máis concretamente no da computación, a cal tivo un impacto xeral no mundo no que vivimos.

A orixe da área do magnetismo molecular pódese situar a principios da década de 1950, cando Bhagawati Guha describiu as propiedades magnéticas do acetato de cobre(II),¹ e posteriormente, en 1952, Bleaney e Bowers² estudaron o seu comportamento magnético (susceptibilidade magnética e resonancia paramagnética electrónica), chegando a postular a estrutura dinuclear do complexo incluso antes da súa resolución cristalográfica. Este labor pode considerarse como a pedra angular dunha nova etapa no magnetismo, dirixida fundamentalmente á comprensión das propiedades magnéticas resultantes do acoplamento entre dous ou máis centros metálicos en compostos moleculares. Así, os estudos nesta dirección conduciron ao nacemento desta nova disciplina, que actualmente se encontra en rápida expansión, e cuxo obxectivo principal é o deseño e o estudo de moléculas e materiais magnéticos con propiedades modulables para o seu uso como novos dispositivos multifuncionais.³

¹ B. C. Guha, W. G. Penney; Magnetic properties of some paramagnetic crystals at low temperatures. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1951**, 206, 353-373, 10.1098/rspa.1951.0075.

² B. Bleaney, K. D. Bowers; Anomalous paramagnetism of copper acetate. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1952**, 214, 451-465, 10.1098/rspa.1952.0181.

³ *Molecular Magnetic Materials: Concepts and Applications*, B. Sieklucka, D. Pinkowicz (Editores), Wiley-VCH, Weinheim, **2017**.

O gran auxe que experimentou a investigación neste campo, tamén se viu impulsado polo desenvolvemento da química de coordinación. Esta área de coñecemento proporciona as ferramentas necesarias para lograr deseños racionais que permiten, en moitos casos, dirixir as sínteses cara a obtención de compostos coas propiedades desexadas. En definitiva, os avances no magnetismo molecular e na química de coordinación están intimamente relacionados, polo que na presente introdución se analizarán aspectos de ámbalas dúas áreas conxuntamente.

1.1 Magnetismo molecular

Cando un material, ao aplicarlle un campo magnético externo H , presenta un valor determinado do seu momento magnético μ , que se mantén ao desaparecer ese campo externo, dise que presenta memoria magnética e chámase imán. Un imán molecular, tal como o seu nome indica, é un composto molecular con propiedades típicas dos imáns clásicos, é dicir, con magnetización permanente e histérese magnética, pero que presenta propiedades adicionais propias ligadas ao seu carácter molecular. Entre elas, destacaremos aquelas que supoñen unha vantaxe destes imáns con respecto aos clásicos, tales como a súa natureza cuántica, o que permitiría que almacenasen a información en cantidades e a velocidades sen precedentes, ou a súa potencial multifuncionalidade.

Un dos primeiros obxectivos no campo do magnetismo molecular foi precisamente o deseño e síntese de imáns moleculares. O primeiro composto molecular que se demostrou que amosaba comportamento de ferroimán foi o composto cloro-bis-(*N,N*-dietilditiocarbamato)ferro(III) (Figura 1.1),⁴ no cal as moléculas se atopan ligadas na rede por débiles forzas de van der Waals, e onde a interacción magnética é de tipo cooperativo, como nos imáns clásicos.

Este imán, que presenta unha temperatura crítica de 2.46 K, foi descrito por Wickman *et al.* na década de 1960,⁵ e con el o campo do magnetismo deixou de pertencer de xeito exclusivo ao mundo do estado sólido e dos sólidos convencionais, entendidos como materiais formados por redes tridimensionais de catións metálicos con anións, e con redes metálicas.

⁴ B. F. Hoskins, A. H. White; Crystal and molecular structure of monochlorobis(diethyldithiocarbamato)iron(III). *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 1668-1674, 10.1039/J19700001668.

⁵ H. H. Wickman, A. M. Trozzolo, H. J. Williams, G. W. Hull, F. R. Merritt; Spin-3/2 iron ferromagnet: its Mössbauer and magnetic properties. *Phys. Rev.*, **1967**, *155*, 563-566, 10.1103/PhysRev.155.563.

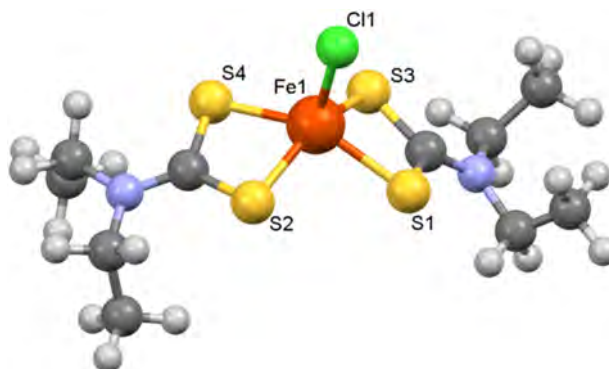


Figura 1.1. Estrutura do composto cloro-bis-(*N,N*-dietilditiocarbamato)ferro(III).⁴

Entre estes materiais magnéticos moleculares existen grandes peculiaridades pero, a groso modo, todos eles pódense dividir en dous grandes grupos:

Imáns de base molecular: son materiais sintetizados a partir de moléculas sinxelas que, coordinadas a ións metálicos, dan lugar a estruturas moleculares con diferentes graos de dimensionalidade, dende un ata tres. Isto último pode deberse á interacción das unidades moleculares recoñecibles a través de enlace covalente dativo ou iónico, ou ben as redes poden estar construídas grazas a interaccións non covalentes, tales como enlace de hidróxeno, interaccións π - π e/ou interaccións dipolo-dipolo. Estes materiais presentan histérese magnética de tipo cooperativo, ao igual que os imáns clásicos.

Imáns unimoleculares: tamén coñecidos como moléculas imán ou polo seu acrónimo inglés SMMs (Single Molecule Magnets). Estes son moléculas discretas (0 D) nas que os fenómenos magnéticos se producen, de xeito exclusivo, no interior de cada unha das moléculas e non por interaccións de longo alcance. Por iso, é condición necesaria que as moléculas estean magneticamente illadas unhas respecto das outras.

Dado que o obxectivo deste traballo é a obtención de imáns deste último tipo, a introdución focalizarase a partir de agora nas principais características e nos avances máis relevantes neste campo en particular. Deste xeito, preséntase unha actualizada revisión bibliográfica da evolución temporal e da tendencia futura na área dos SMMs.

1.2 Imáns unimoleculares

Os imán unimoleculares, tal como xa se anticipou, son moléculas de tamaño finito (moléculas discretas) que se comportan como imáns por debaixo dunha determinada temperatura, a cal se coñece como temperatura de

bloqueo (T_B).⁶ Por debaixo desta temperatura, estas especies dan lugar á aparición de fenómenos de histérese magnética. Estes sistemas foron descubertos por Gatteschi e colaboradores no ano 1993,⁷ ao demostrar que o complexo $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$ (Figura 1.2), coñecido como Mn_{12} , amosaba relaxación lenta da magnetización, iniciándose así o campo de investigación das moléculas imán. Estas presentan a vantaxe de que o seu comportamento magnético depende unicamente da molécula, e polo tanto, é alí onde reside o único centro de almacenaxe da información magnética no material.

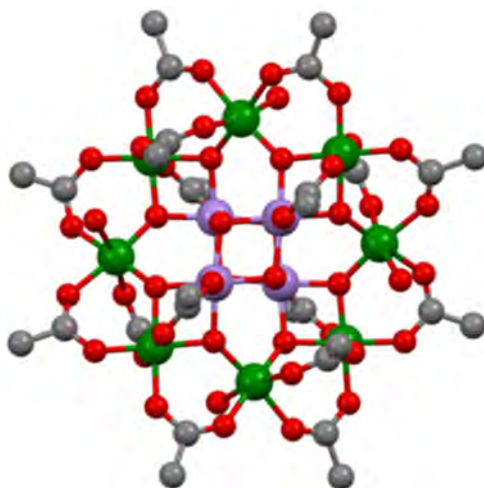


Figura 1.2. Primeiro SMM $[Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4]$ ($S = 10$). Mn^{IV} : violeta, Mn^{III} : verde, O: vermello, C: gris.

1.2.1 Temperatura de bloqueo e barreira enerxética

A funcionalidade dos SMMs depende de dúas magnitudes características: a temperatura de bloqueo e a barreira enerxética para a inversión da magnetización, denominada U_{eff} ($U_{efectiva}$). Ambas magnitudes condicionarán a relaxación lenta da magnetización.

⁶ (a) D. Gatteschi, R. Sessoli; Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 268-297, 10.1002/anie.200390099. (b) C. J. Milios, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, F. Lloret, R. Vicente, S. P. Perlepes, A. Escuer; Hexanuclear manganese(III) single-molecule magnets. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 210-212, 10.1002/anie.200351079. (c) E. Coronado, A. Forment-Aliaga, A. Gaita-Ariño, C. Giménez-Saiz, F. M. Romero, W. Wernsdorfer; Polycationic Mn_{12} single-molecule magnets as electron reservoirs with $S > 10$ ground states. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 6152-6156, 10.1002/anie.200460282.

⁷ (a) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak; Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature*, **1993**, 365, 141-143, 10.1038/365141a0. (b) R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson; High-spin molecules: $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1804-1816, 10.1021/ja00058a027.

A temperatura de bloqueo (T_B) xa foi definida como a temperatura límite ata a cal unha determinada molécula retén a magnetización en ausencia dun campo magnético aplicado. Este parámetro fundamental pódese determinar de xeito experimental por varios métodos:

(a) mediante a medición do ciclo de histérese, que proporciona cal é a temperatura máxima á que se mantén a magnetización en ausencia de campo magnético externo ($H_{dc} = 0$ Oe) (Figura 1.3a). En xeral, para SMMs de alto rendemento, os ciclos de histérese rexístranse a unha velocidade de barrido de campo próxima aos 20 Oe/s, se ben non existe unha convención acordada e as velocidades de barrido poden chegar ata os 200 Oe/s. A temperatura de bloqueo pode verse afectada por esta velocidade de barrido.

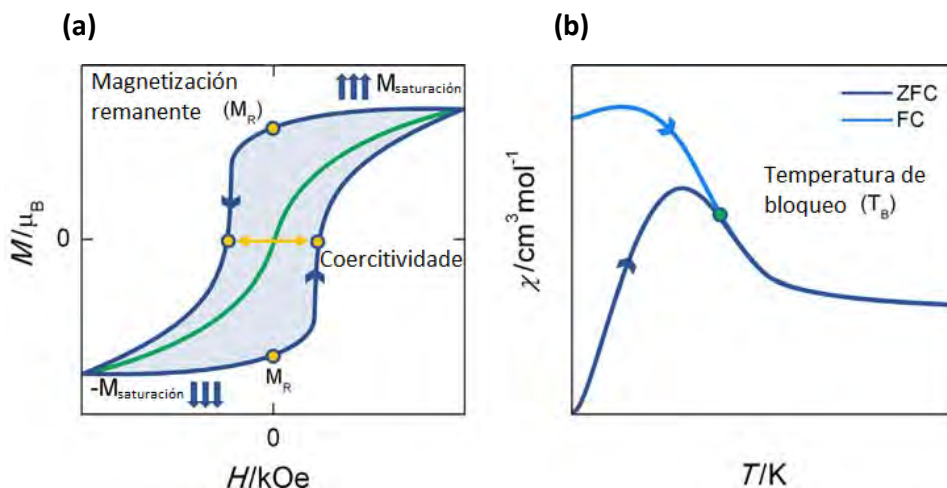


Figura 1.3. Representación esquemática de: (a) ciclo de histérese; (b) medidas Zero-Field-Cooled (ZFC) e Field-Cooled (FC). (Adaptada con permiso da referencia 8. Copyright 2019, Elsevier Inc.).

(b) outra opción é facer dúas medidas de susceptibilidade magnética: unha aplicando un campo magnético mentres se arrefría a mostra (Field Cooled en inglés, FC), e outra en presenza do mesmo campo ao quentar a mostra tras arrefrialo en ausencia de campo (Zero Field Cooled en inglés, ZFC), sendo o punto no que converxen ambas curvas o valor de temperatura de bloqueo (Figura 1.3b).⁹ O comportamento das curvas de susceptibilidade magnética por debaixo desta temperatura diferirá debido á orientación preferente do momento magnético ao longo dun determinado eixe (anisotropía magnética),

⁸ K. L. M. Harriman, D. Errulat, M. Murugesu; Magnetic axiality: design principles from molecules to materials. *Trends Chem.*, **2019**, 1, 425-439, 10.1016/j.trechm.2019.04.005.

⁹ M. F. Hansen, S. Mørup; Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1999**, 203, 214-216, 10.1016/S0304-8853(99)00238-3.

ata un punto no cal o momento magnético xa non se mantén e ambas curvas se comportarán de forma idéntica. Neste tipo de medidas, a susceptibilidade magnética amosa dependencia coa velocidade de barrido da temperatura.

(c) outra definición alternativa, proposta por Gatteschi e *col.*, considera que a temperatura de bloqueo é a temperatura á cal o tempo de relaxación é de 100 s.¹⁰ Esta definición comezou a ser viable nos últimos anos, xa que actualmente existen sistemas que superan os 100 s de tempo de relaxación. Neste caso, a temperatura de bloqueo non depende de ningunha variable experimental.

O ideal sería que a comunidade científica que traballa no eido do magnetismo molecular establecese unha definición universal. Dado que non é así, cando se estima un valor de temperatura de bloqueo é necesario especificar a definición adoptada, dado que os valores obtidos poden ser bastante dispares segundo o sistema empregado. Por este motivo, de aquí en diante, tendo en conta a orde na que foron definidas as distintas formas de establecer a temperatura de bloqueo, empregaremos a terminoloxía T_H (a), T_{B1} (b) e T_{B2} (c), respectivamente, para referirnos a cada unha delas.

Para que as moléculas se comporten como nanoimáns, en principio son requisitos necesarios, pero non suficientes, que estas posúan un alto valor de spin no estado fundamental (S), o cal debe ser biestable, e que presenten unha elevada anisotropía magnética negativa (D). Ambos factores orixinan que o spin do estado fundamental encontre unha barreira térmica (U_{eff}) que lle impide inverter a súa orientación. Cabe resaltar que fronte a esta situación ideal, hai exemplos de moléculas na bibliografía que incluso presentando valores positivos de anisotropía e/ou baixos valores de S , amosan unha relaxación lenta da magnetización, tales como algúns complexos de Fe^{II} , Co^{II} e Yb^{III} publicados nos últimos anos.¹¹

¹⁰ D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press: Oxford, **2006**.

¹¹ (a) D. E. Freedman, W. H. Harman, T. D. Harris, G. J. Long, C. J. Chang, J. R. Long; Slow magnetic relaxation in a high-spin iron(II) complex. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 1224-1225, 10.1021/ja909560d. (b) J. M. Zadrozny, J. Liu, N. A. Piro, C. J. Chang, S. Hill, J. R. Long; Slow magnetic relaxation in a pseudotetrahedral cobalt(II) complex with easy-plane anisotropy. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 3927-3929, 10.1039/C2CC16430B. (c) J. Vallejo, I. Castro, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, G. De Munno, W. Wernsdorfer, E. Pardo; Field-induced slow magnetic relaxation in a six-coordinate mononuclear cobalt(II) complex with a positive anisotropy. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 15704-15707, 10.1021/ja3075314. (d) J.-L. Liu, K. Yuan, J.-D. Leng, L. Ungur, W. Wernsdorfer, F.-S. Guo, L. F. Chibotaru, M.-L. Tong; A six-coordinate ytterbium complex exhibiting easy-plane anisotropy and field-induced single-ion magnet behavior. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 8538-8544, 10.1021/ic301115b.

A relaxación lenta da magnetización nos SMMs provén da presenza do dobre pozo de enerxía potencial (Figura 1.4) provocado polo desdobramento a campo cero do estado fundamental, causado polo acoplamento spin-órbita xunto a unha pequena distorsión do poliedro de coordinación do ión metálico, que rompe a dexeneración dos niveis $2S+1$ en ausencia de campo externo.

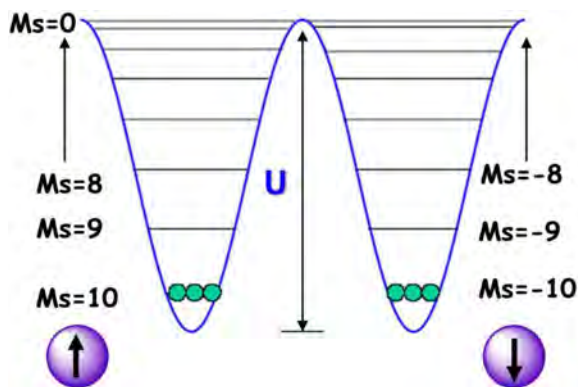


Figura 1.4. Representación do dobre pozo de potencial xerado polo desdobramento dos distintos estados M_s , separados pola barreira térmica U , para un hipotético SMM con $S = 10$ e $D < 0$.

A altura da barreira térmica depende do valor do estado fundamental de spin S e do parámetro de desdobramento a campo cero D segundo as seguintes ecuacións:

$$U = S^2|D| \{S = \text{número enteiro}\} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

$$U = (S^2 - 1/4)|D| \{S = \text{número semienteiro}\} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

Canto maior sexa esta barreira, en principio maior debería ser a temperatura á que sería posible observar o comportamento de imán unimolecular. Non obstante, a temperatura de bloqueo e a barreira anisotrópica, aínda que evidentemente se encontran intimamente relacionadas, non presentan unha correlación clara. Así, a estratexia para obter SMMs de alta eficiencia adoita ser aumentar a U_{eff} , o que idealmente se traducirá nun aumento da temperatura de bloqueo. Pero este enfoque sinxelo funciona ben unicamente se a relaxación magnética se activa principalmente de forma térmica.

1.2.2 Mecanismos de relaxación

Moitos estudos sobre SMMs demostraron que a dinámica de relaxación do spin é moito máis complexa que a mera relaxación sobre a barreira, e que

poden ocorrer moitos procesos simultáneos no mesmo sistema.¹² Unha vez que o momento magnético da molécula se perturba, a volta ao equilibrio ten lugar mediante intercambio de enerxía coa rede, ou ben por túnel cuántico. Se obviamos de momento o efecto túnel, o intercambio enerxético coa rede require dun mecanismo de interacción spin-fonón, é dicir, dun mecanismo mediante o cal se acade o equilibrio termodinámico entre os estados electrónicos do ión e os modos cuantizados de vibración da rede cristalina (fonóns da rede), e este mecanismo é o que se coñece como relaxación spin-rede.¹³ Estes procesos de relaxación poden ser de tres tipos (Figura 1.5):

(a) **Proceso de relaxación directo** (Figura 1.5, esquerda): o spin excitado reláxase ata o estado fundamental emitindo un único fonón, o cal ten a mesma enerxía que a diferenza entre o estado de spin excitado $|2\rangle$ e o fundamental $|1\rangle$ ($\hbar\omega = \Delta_{12} = E_2 - E_1$). Neste proceso, que corresponde ao primeiro termo da Ecuación 1.3, a velocidade de relaxación depende da temperatura (T) e do campo externo aplicado (H_{dc}). Nel, os fonóns responsables da transición son de baixa enerxía, polo cal está activo fundamentalmente a temperaturas baixas. Na súa expresión matemática (Ecuación 1.3), $m = 4$ ou 2 para ións de tipo Kramers (spin semienteiro) e non-Kramers (spin enteiro), respectivamente.

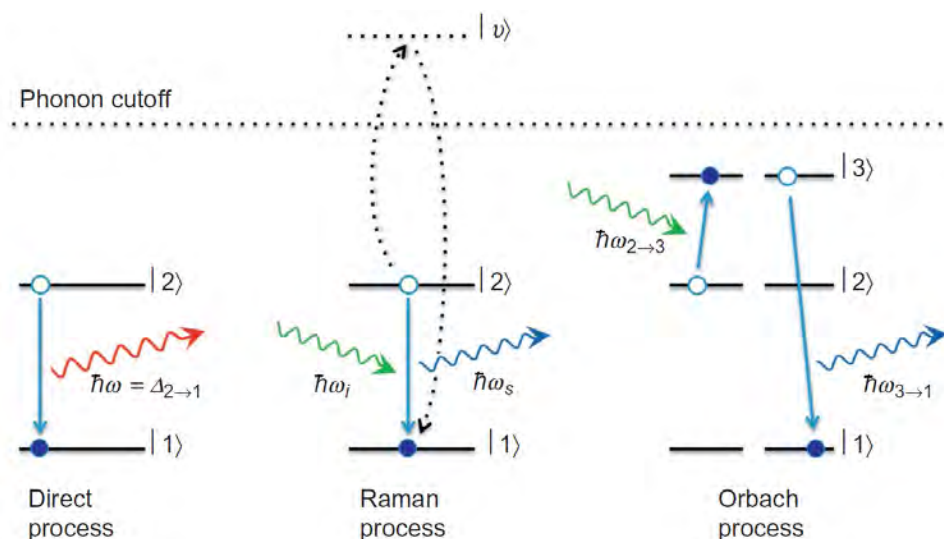


Figura 1.5. Representación esquemática dos procesos de relaxación spin-rede.
(Reproducida con permiso da referencia 12. Copyright 2017, Elsevier B.V.).

¹² E. Bartolomé, A. Arauzo, J. Luzón, J. Bartolomé, F. Bartolomé; Magnetic relaxation of lanthanide-based molecular magnets in *Handbook of Magnetic Materials*, Ekkes Brück (Editor), Elsevier, **2017**, 26, 1-289, 10.1016/bs.hmm.2017.09.002.

¹³ K. N. Shrivastava; Theory of Spin–Lattice Relaxation. *Phys. Status Solidi B*, **1983**, 117, 437-458, 10.1002/pssb.2221170202.

(b) **Proceso de relaxación Orbach** (Figura 1.5, dereita): é un proceso no que se atopan implicados 2 fonóns. Nel, a absorción dun fonón a través dun proceso directo, provoca a promoción do spin a un estado excitado, dende o cal relaxa emitindo un novo fonón cunha frecuencia lixeiramente distinta. A relaxación dende o estado excitado ao fundamental implica un proceso en dúas etapas, a través dun estado intermedio real ($|3\rangle$), que se alcanza pola absorción dun fonón coa frecuencia adecuada ω_{23} , e a subsecuente emisión doutro fonón coa frecuencia ω_{31} dende o estado intermedio real $|3\rangle$ ao estado final $|1\rangle$. O principio de conservación da enerxía asegura que $\Delta_{21} = E_2 - E_1 = \hbar(\omega_{31} - \omega_{23})$. Este proceso é dependente da temperatura e prevalece a altas temperaturas. Neste caso, a velocidade de relaxación (segundo sumando da Ecuación 1.3) presenta unha dependencia exponencial respecto ao valor da altura da barreira (U) e da inversa da temperatura, acorde cunha ecuación de tipo Arrhenius. O parámetro τ_0 representa a velocidade de cambio da magnetización se non houberse barreira de activación e K_B é a constante de distribución de Boltzman.

(c) **Proceso de relaxación Raman** (Figura 1.5, centro): neste proceso tamén se atopan implicados 2 fonóns. A relaxación Raman fai uso de estados excitados virtuais de corta duración. Neste caso, o spin absorbe un fonón cunha determinada frecuencia, pasando a un estado virtual $|v\rangle$, dende o cal se relaxa emitindo un fonón de distinta frecuencia ω_s . Así, a enerxía transferida á rede é a diferenza da enerxía entre o fonón absorbido e o emitido. A velocidade deste proceso é independente do campo magnético aplicado e só depende da temperatura. Non existe ningunha restrición en canto á enerxía do fonón incidente, polo que este proceso se pode dar a calquera temperatura, dende a ambiente ata temperaturas moi baixas. Este proceso cuantifícase co terceiro termo da Ecuación 1.3. Nel, o expoñente n toma os valores de 9 (ións de Kramers) ou 7 (ións de non-Kramers), se ben n pode ter tamén valores incluso próximos a 4.¹⁴

A maiores destes procesos de relaxación, dada a natureza cuántica destas moléculas, é posible a existencia dun cuarto proceso polo cal se pode producir a inversión do spin, que é o mecanismo de relaxación por medio do túnel cuántico (QTM). Neste proceso, a inversión do momento magnético prodúcese sen a necesidade de superar a barreira enerxética, e esta inversión transcorre a través da barreira de enerxía potencial por medio dun proceso de túnel cuántico

¹⁴ (a) A. Dey, P. Kalita, V. Chandrasekhar; Lanthanide(III)-based single-ion magnets. *ACS Omega*, **2018**, 3, 9462-9475, 10.1021/acsomega.8b01204. (b) A. K. Bar, P. Kalita, M. K. Singh, G. Rajaraman, V. Chandrasekhar; Low-coordinate mononuclear lanthanide complexes as molecular nanomagnets. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 367, 163-216, 10.1016/j.ccr.2018.03.022.

entre niveis $+M_s$ e $-M_s$ dexenerados. O QTM desempeña un papel especialmente importante a baixas temperaturas.

Na Figura 1.6a exemplifícase o efecto túnel entre os estados $\pm M_s$ de máis baixa enerxía, se ben o mesmo efecto pode producirse entre pares de estados $\pm M_s$ excitados (Figura 1.6b), sempre e cando ambos sexan dexenerados. Cando ocorre este último proceso fálase de túnel cuántico termicamente asistido (coñecido tamén polas siglas en inglés QTM-TA), e a barreira de activación térmica que se observa (U_{eff}) é menor que a esperada.

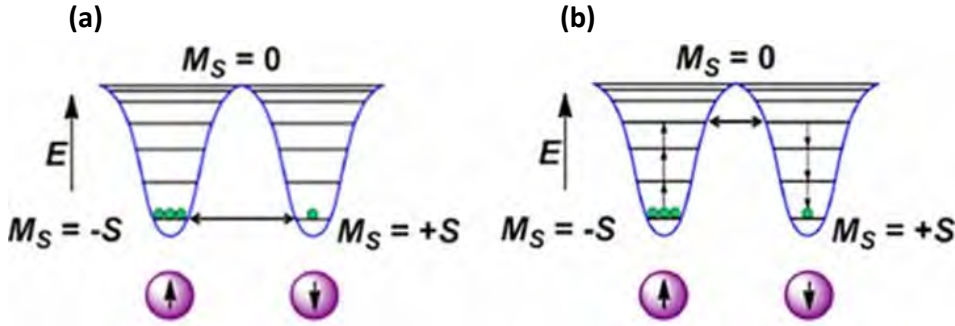


Figura 1.6. (a) Inversión da magnetización por efecto túnel entre os estados de máis baixa enerxía. (b) Inversión da magnetización por efecto túnel termicamente activado.

Cando a relaxación da magnetización por efecto túnel compite cos outros tres procesos sinalados anteriormente, o tempo de relaxación dun determinado sistema, τ , virá dado pola suma das diferentes contribucións independentes dos mecanismos citados. Estas contribucións represéntanse máis frecuentemente como a súa inversa, τ^{-1} , de acordo coa seguinte expresión:

$$\tau^{-1} = \tau_{\text{directo}}^{-1} + \tau_{\text{Orbach}}^{-1} + \tau_{\text{Raman}}^{-1} + \tau_{\text{QTM}}^{-1}$$

Ecuación 1.3

$$\tau^{-1} = AH^m T + \tau_0^{-1} e^{U_{\text{eff}}/k_B T} + CT^n + \tau_{\text{QTM}}^{-1}$$

En relación con isto, cada proceso amosa unha dependencia característica da temperatura ou do campo que contribúe de xeito colectivo ao tempo de relaxación, o que permite a cuantificación simplificada da aportación dos procesos individuais á relaxación magnética global dun SMM determinado.

En xeral, a existencia de procesos de relaxación directo e Raman que compitan co proceso Orbach a unha temperatura dada, supón unha diminución tanto do valor de U_{eff} como de T_B . Para incrementar o rango de temperatura no cal a relaxación da magnetización se dá exclusivamente a través dun proceso Orbach, e aumentar polo tanto a barreira de enerxía efectiva para a inversión da magnetización, os procesos directo, Raman e especialmente QTM deben ser eliminados da forma máis eficiente posible.

Hai varias estratexias que permiten eliminar, polo menos parcialmente, a relaxación da magnetización por efecto do túnel cuántico. Unha delas consiste en aplicar un pequeno campo magnético estacionario (H_{dc}) coa finalidade de romper así a dexeneración entre os niveis $+M_s$ e $-M_s$ a ambos lados da barreira (Figura 1.7). O sistema queda deste xeito fóra de resonancia e favorécese o proceso de relaxación asistido termicamente tipo Orbach.¹⁵

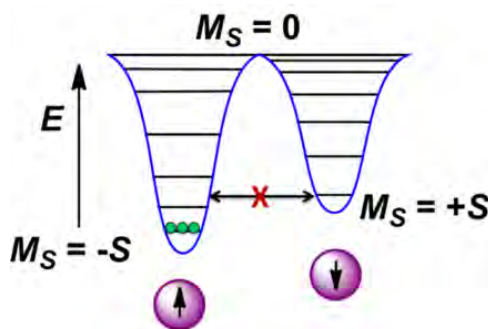


Figura 1.7. Estratexia para suprimir o QTM aplicando un campo magnético $H_{dc} \neq 0$ Oe.

Non obstante, se se segue aumentando o campo chegará un momento no que un par de niveis $+M_{s+n}$ e $-M_{s+n}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) igualarán a súa enerxía, producíndose novamente unha transición entre ambos estados por túnel cuántico. Esta é a razón pola cal aparecen escaleiras nos ciclos de histérese destes sistemas. Na Figura 1.8,¹⁶ as zonas verticais indican un cambio rápido na magnetización por efecto túnel, mentres que nas zonas horizontais a magnetización permanece constante ao non producirse tal efecto.

Unha segunda estratexia para tratar de eliminar a relaxación por QTM consiste en diluír magneticamente as mostras,¹⁷ é dicir, sintetizar complexos isoestruturais con metais diamagnéticos que co-cristalicen coa molécula imán obxecto de estudo. Deste xeito conséguense eliminar as interaccións dipolares intermoleculares, que en moitos casos son as causantes do túnel cuántico. Pero esta estratexia non é válida cando o QTM é debido a interaccións hiperfinas.

¹⁵ J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo; Macroscopic measurement of resonant magnetization tunneling in high-spin molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 76, 3830-3833, 10.1103/PhysRevLett.76.3830.

¹⁶ J. Long, F. Habib, P.-H. Lin, I. Korobkov, G. Enright, L. Ungur, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, M. Murugesu; Single-molecule magnet behavior for an antiferromagnetically superexchange-coupled dinuclear dysprosium(III) complex. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 5319-5328, 10.1021/ja109706y.

¹⁷ J. Ruiz, A. J. Mota, A. Rodríguez-Dieguez, S. Titos, J. M. Herrera, E. Ruiz, E. Cremades, J. P. Costes, E. Colacio; Field and dilution effects on the slow relaxation of a luminescent DyO₉ low-symmetry single-ion magnet. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7916-7918, 10.1039/c2cc32518g.

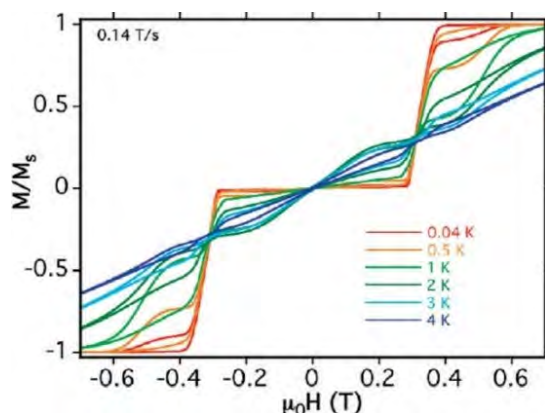


Figura 1.8. Ciclos de histérese entre 0.04 e 4 K para $[Dy^{III}_2(valdien)_2(NO_3)_2]$ ($H_2valdien = N1,N3$ -bis(3-metoxisaliciliden)dietilenetriamina). (Reproducida con permiso da referencia 16. Copyright 2011, American Chemical Society).

A introdución dun metal diamagnético M en compostos Ln-M, onde M é máis tipicamente Zn,^{18,19} parece producir un efecto semellante á dilución con complexos isoestruturais. Na maioría destes complexos heteronucleares contendo ións diamagnéticos, os ligandos empregados son compartimentais, tales como o que se amosa na Figura 1.9.²⁰

Unha terceira posibilidade para intentar evitar o túnel cuántico, consiste en modular o campo dos ligandos para optimizar unha xeometría axial.^{14b} Esta última estratexia, que é a ideal pero non a máis sinxela, será comentada con máis vagar na próxima sección.

Neste punto, tamén cabe destacar que os complexos polinucleares de lantanoides presentan gran relevancia á hora de estudar o efecto das interaccións intramoleculares sobre o efecto túnel. En concreto, as moléculas

¹⁸ (a) A. Upadhyay, S. K. Singh, C. Das, R. Mondol, S. K. Langley, K. S. Murray, G. Rajaraman, M. Shanmugam; Enhancing the effective energy barrier of a Dy(III) SMM using a bridged diamagnetic Zn(II) ion. *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 8838-8841, 10.1039/C4CC02094D. (b) A. Upadhyay, C. Das, S. Vaidya, S. K. Singh, T. Gupta, R. Mondol, S. K. Langley, K. S. Murray, G. Rajaraman, M. Shanmugam; Role of the diamagnetic zinc(II) ion in determining the electronic structure of lanthanide single-ion magnets. *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 4903-4916, 10.1002/chem.201700399.

¹⁹ S. Das, K. S. Bejoymohandas, A. Dey, S. Biswas, M. L. P. Reddy, R. Morales, E. Ruiz, S. Titos-Padilla, E. Colacio, V. Chandrasekhar; Amending the anisotropy barrier and luminescence behavior of heterometallic trinuclear linear $[M^{II}-Ln^{III}-M^{II}]$ ($Ln^{III} = Gd, Tb, Dy$; $M^{II} = Mg/Zn$) complexes by change from divalent paramagnetic to diamagnetic metal ions. *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 6449-6464, 10.1002/chem.201406666.

²⁰ J. P. Costes, S. Titos-Padilla, I. Oyarzabal, T. Gupta, C. Duhayon, G. Rajaraman, E. Colacio; Effect of ligand substitution around the Dy^{III} on the SMM properties of dual-luminescent Zn-Dy and Zn-Dy-Zn complexes with large anisotropy energy barriers: a combined theoretical and experimental magnetostructural study. *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 4428-4440, 10.1021/acs.inorgchem.6b00228.

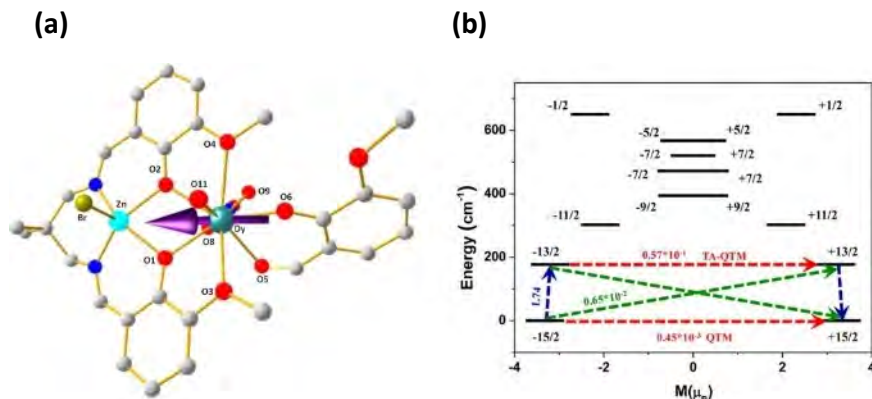


Figura 1.9. (a) Diagrama de bolas para $[(\text{LZnBrDy}(\text{ovan})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O}))]$ (H_2L = N,N' -2,2-dimetilpropilendi(3-metoxisalicilidenimina, Hovan = orto-vanilina), coa dirección do eixe de anisotropía magnética obtida por cálculos *ab initio*. (b) Mecanismos de relaxación obtidos mediante cálculos *ab initio*, amosando preferencia polo proceso Orbach. (Adaptada con permiso da referencia 20. Copyright 2016, American Chemical Society).

dinucleares constitúen o modelo máis sinxelo que permite analizar a natureza das interaccións entre estes ións metálicos. Para os compostos de tipo Ln_2 , a relaxación magnética está influenciada tanto pola anisotropía dos ións metálicos individuais como polas interaccións $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$, tipicamente antiferromagnéticas e débiles, se ben tamén poden ser de tipo ferromagnético. Con todo, o efecto de ditas interaccións é difícil de predicir, xa que se demostrou que poden dificultar ou potenciar a relaxación Orbach, e polo tanto, intentar entender a súa influencia é crucial. Cabe mencionar que os cálculos *ab initio* están gañando importancia na interpretación dos procesos de relaxación dos compostos dinucleares, xa que permiten determinar tanto as propiedades dos ións individuais como os estados enerxéticos das especies dinucleares, e tamén o signo e intensidade das interaccións, tanto das dipolares intermoleculares como das de canxe.²¹⁻²⁴

²¹ K. L. M. Harriman, J. J. Le Roy, L. Ungur, R. J. Holmberg, I. Korobkov, M. Murugesu; Cycloheptatrienyl trianion: an elusive bridge in the search of exchange coupled dinuclear organolanthanide single-molecule magnets. *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 231-240, 10.1039/C6SC01224H.

²² Y. Jiang, R. J. Holmberg, F. Habib, L. Ungur, I. Korobkov, L. F. Chibotaru, M. Murugesu; Probing the structural and magnetic properties of a new family of centrosymmetric dinuclear lanthanide complexes. *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 56668-56673, 10.1039/C6RA12070A.

²³ S. Mukherjee, J. Lu, G. Velmurugan, S. Singh, G. Rajaraman, J. Tang, S. K. Ghosh; Influence of tuned linker functionality on modulation of magnetic properties and relaxation dynamics in a family of six isotopic Ln_2 ($\text{Ln} = \text{Dy}$ and Gd) complexes. *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 11283-11298, 10.1021/acs.inorgchem.6b01863.

²⁴ J. Zhang, H. Zhang, Y. Chen, X. Zhang, Y. Li, W. Liu, Y. Dong; A series of dinuclear lanthanide complexes with slow magnetic relaxation for Dy_2 and Ho_2 . *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 16463-16470, 10.1039/C6DT02962K.

Un exemplo destacado no que a interacción de intercambio magnético favorece notablemente as propiedades da molécula como imán é o complexo $[K(18\text{-crown-}6)(\text{THF})_2][\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{Tb}\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)]$,²⁵ onde o anómalo forte acoplamento magnético intramolecular, favorecido polos ligandos radicais ponte, dá lugar a unha notable histérese magnética, con $T_H = 14$ K. Estes resultados motivaron a investigación de complexos dinucleares con este tipo de pontes radicais co obxecto de atopar vías de intercambio magnético forte.

Outro descubrimento importante nos complexos dinucleares foi que a ausencia de colinearidade entre os eixes de anisotropía $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ dificulta a observación de comportamento de SMM. Así, demostrouse que no composto $\{[\text{hqH}_2][\text{Dy}_2(\text{hq})_4(\text{NO}_3)_3]\cdot\text{MeOH}\}$ ²⁶ (Figura 1.10, hqH = 8-hidroxiquinolina) a non colinearidade dos eixes principais dos ións Dy^{III} , sumado á interacción de intercambio ferromagnético asociada, conducen ao esvaecemento do comportamento de SMM, incluso en presenza dun campo externo aplicado.

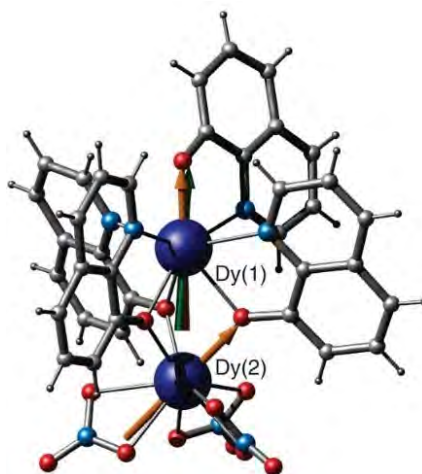


Figura 1.10. Estructura cristalina para $\{[\text{hqH}_2][\text{Dy}_2(\text{hq})_4(\text{NO}_3)_3]\}$, amosando a dirección dos eixes de anisotropía. (Reproducida con permiso da referencia 26. Copyright 2014, Nature Publishing Group).

Isto parece estar de acordo con que o factor fundamental na obtención de SMMs é a anisotropía do sistema, máis que o estado fundamental de spin creado pola típica interacción débil de canxe magnético entre lantanoides.

²⁵ J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long; A N_2^{3-} radical-bridged terbium complex exhibiting magnetic hysteresis at 14 K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 14236-14239, 10.1021/ja206286h.

²⁶ E. Moreno Pineda, N. F. Chilton, R. Marx, M. Dörfel, D. O. Sells, P. Neugebauer, S.-D. Jiang, D. Collison, J. van Slageren, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny; Direct measurement of dysprosium(III)···dysprosium(III) interactions in a single-molecule magnet. *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 5243, 10.1038/ncomms6243.

1.3 Identificación dos SMMs

A identificación dun imán implica a observación da relaxación lenta da magnetización. O estudo desta relaxación lévase a cabo xeralmente mediante medidas de susceptibilidade magnética en campo alterno (*ac*). Cando un campo magnético oscilante se aplica sobre a mostra, a magnetización das moléculas que presentan relaxación lenta non é capaz de seguir os cambios de dirección do campo magnético se a frecuencia de oscilación é moi rápida, polo que aparece unha dependencia da susceptibilidade en fase χ' (parte real) e fóra de fase χ'' (parte imaxinaria) coa frecuencia (Figura 1.11), é dicir, as curvas de susceptibilidade χ_M' ou χ_M'' a distintas frecuencias non se superpoñen. En cambio, nos complexos sen barreira enerxética para a relaxación, non se observa dita dependencia de χ_M' ou χ_M'' coa frecuencia. Os compostos con comportamento de SMMs ademais amosan máximos nas súas curvas de χ_M'' vs T (Figura 1.11) ou χ_M'' vs ν (Figura 1.12).

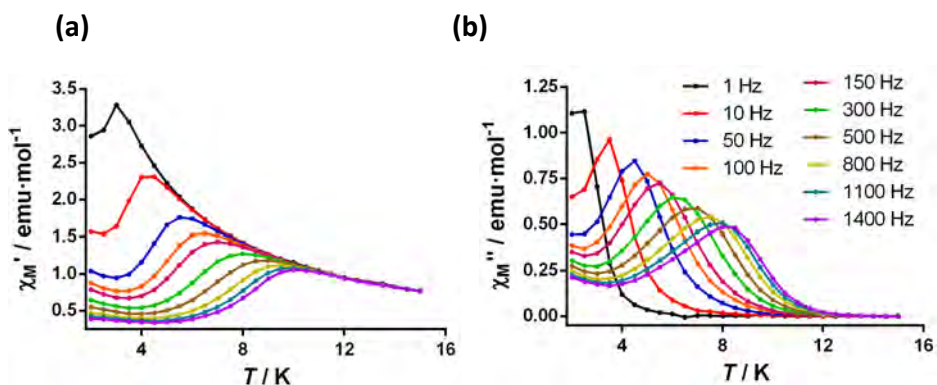


Figura 1.11. Exemplo de medidas de susceptibilidade *ac* (a) en fase (χ_M') e (b) fóra de fase (χ_M'') en función da temperatura a diferentes frecuencias.

Os datos de susceptibilidade *ac* tamén se poden empregar para cuantificar a relaxación da magnetización. A partir do axuste das curvas obtidas das gráficas de χ_M'' vs ν (Figura 1.12) coa ecuación de Casimir-Du Prè (ver anexo capítulo 1), é posible obter os tempos de relaxación (τ) para cada temperatura. Cando a relaxación spin-rede transcorre por un proceso Orbach, os tempos de relaxación seguen a lei de Arrhenius (segundo sumando da Ecuación 1.3), sendo posible obter de dito axuste os valores da barreira enerxética para a reorientación da magnetización, e a velocidade de cambio da magnetización se non houbose barreira de activación (τ_0). A desviación da linearidade dos tempos de relaxación a baixas temperaturas na curva de Arrhenius (Figura 1.12, recadro superior), indica a existencia de diversos procesos. Así, cando o proceso Orbach

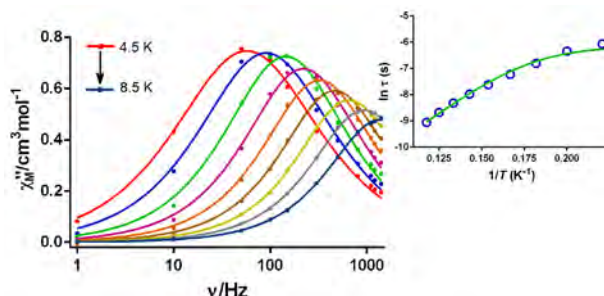


Figura 1.12. Exemplo de medidas de susceptibilidade fóra de fase (χ''_M) en función da frecuencia a diferentes temperaturas. As liñas sólidas representan o mellor axuste á ecuación de Casimir-Du Prè para a obtención dos tempos de relaxación para cada temperatura. Recadro superior: axuste da curva de Arrhenius con diversos procesos de relaxación.

compite con outros procesos de relaxación de tipo directo, Raman ou QTM, os datos pódense axustar considerando a Ecuación 1.3, vista na sección anterior.

Por último, as coñecidas como gráficas Cole-Cole (Figura 1.13),²⁷ onde se representa χ''_M fronte a χ'_M a T variable, son útiles para obter información sobre o número de procesos que contribúen á relaxación da magnetización.

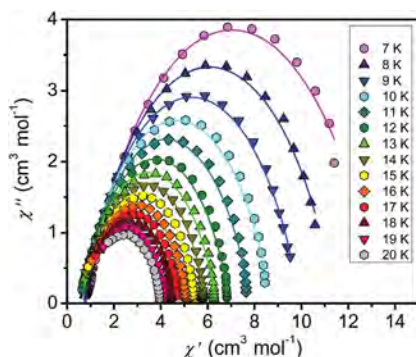


Figura 1.13. Exemplo de gráfica Cole-Cole para un derivado tetranuclear de Dy^{III} . (Reproducida con permiso da referencia 27. Copyright 2017, Royal Society of Chemistry).

Axustando estas curvas empregando o modelo de Debye (ver anexo A.1), pódese obter o parámetro α , que presenta un valor comprendido entre 0 e 1. Cando α tende a cero, a relaxación ocorre exclusivamente a través dun único proceso, mentres que valores máis altos, son indicativos da coexistencia de varios procesos que contribúen de xeito simultáneo á relaxación da magnetización.

²⁷ T. Lacelle, G. Brunet, A. Piat, R. J. Holmberg, Y. Lan, B. Gabidullin, I. Korobkov, W. Wernsdorfer, M. Murugesu; Single-molecule magnet behaviour in a tetranuclear Dy^{III} complex formed from a novel tetrazine-centered hydrazone Schiff base ligand. *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 2471-2478, 10.1039/C6DT04413A.

1.4 Antecedentes e estado actual

Xa se comentou ao inicio deste capítulo que, no ano 1993, Dante Gatteschi e col.⁷ descubriron que a molécula $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$, coñecida como Mn_{12} , presentaba unha relaxación lenta da magnetización a baixa temperatura, o que conducía á aparición de ciclos de histérese magnética, cunha temperatura de bloqueo de 3 K, e barreira efectiva de 62 K. Non obstante, neste caso dito comportamento non era debido a interaccións de longo alcance, como nos imáns clásicos, senón que era inherente á propia molécula. Este descubrimento xeraría un gran interese entre a comunidade científica, xa que, á vista de tal comportamento, parecía posible almacenar información a nivel molecular facendo uso destes nanoimáns, que poderían chegar a converterse en *bits* de memorias magnéticas. Este achado deu lugar ao nacemento dunha nova rama do saber: a dos imáns unimoleculares.

Así, iníciase unha intensa investigación neste campo, con múltiples estudos que conduciron a relacionar o valor de U_{eff} co estado fundamental de spin (S) e a anisotropía (D) magnética, segundo as Ecuacións 1.1 e 1.2. Sobre esta base, nos inicios desta nova área de investigación, os científicos centráronse na procura de moléculas cun elevado estado fundamental de spin, na esperanza de que isto xerara unha elevada U_{eff} e, de aí, unha alta T_B . Deste xeito, pensouse que a alternativa máis rápida para mellorar os resultados magnéticos residía en aumentar o spin total dos sistemas mediante acoplamento ferromagnético (ou ferrimagnético) entre os centros de metais de transición constituíntes da molécula. Con esta premisa, o inxente esforzo realizado polos científicos no campo deu lugar a grandes familias de complexos polinucleares cun elevado número de centros metálicos 3d, entre os que se poderían destacar complexos como $\{Mn_{19}\}$,²⁸ $\{Mn_{25}\}$,^{29,30} ou $\{Fe_{42}\}$,³¹ con estados fundamentais de spin tan elevados como $S = 83/2$, $S = 61/2$ e $S = 45$, respectivamente, pero cun

²⁸ A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell; A Ferromagnetically coupled Mn_{19} aggregate with a record $S = 83/2$ ground spin state. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 4926-4929, 10.1002/anie.200601467.

²⁹ M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou; Single-molecule magnets: a Mn_{25} complex with a record $S = 51/2$ spin for a molecular species. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4766-4767, 10.1021/ja0316824.

³⁰ T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou; "Spin tweaking" of a high-spin molecule: an Mn_{25} single-molecule magnet with an $S = 61/2$ ground state. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 884-888, 10.1002/anie.200603254.

³¹ S. Kang, H. Zheng, T. Liu, K. Hamachi, S. Kanegawa, K. Sugimoto, Y. Shiota, S. Hayami, M. Mito, T. Nakamura, M. Nakano, M. L. Baker, H. Nojiri, K. Yoshizawa, C. Duan, O. Sato; A ferromagnetically coupled Fe_{42} cyanide-bridged nanocage. *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 5955, 10.1038/ncomms6955.

comportamento de imán moi pobre ou inexistente. Polo tanto, estes esforzos non conseguiron aumentar de maneira apreciable a temperatura de bloqueo, xa que se observaba de xeito sistemático que clústeres con estados fundamentais de spin moi altos, presentaban unha anisotropía axial moi baixa (valores de D moi próximos a cero), motivo polo cal o ansiado incremento de U_{eff} ao incrementar o estado fundamental de spin non se conseguiu. Esta situación exemplifícase perfectamente na Figura 1.14,³² que representa o valor de U_{eff} fronte ao número de átomos de manganeso para un grupo amplo de compostos, e que deixa claramente patente que o incremento no número de centros metálicos non vai necesariamente ligado a un aumento da barreira enerxética.

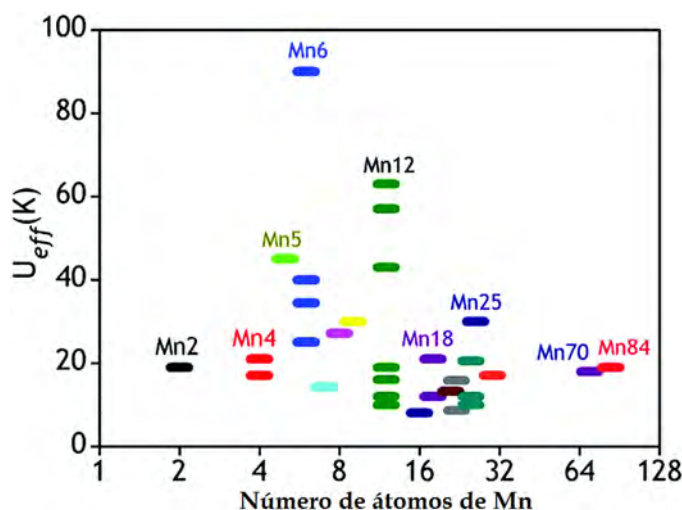


Figura 1.14. Variación de U_{eff} en función do número de centros metálicos para unha serie de complexos de Mn. (Adaptada con permiso da referencia 32. Copyright 2015, Royal Society of Chemistry).

Paralelamente a estes estudos con ións metálicos de transición estábanse a desenvolver outros con ións lantanoides. E así, no ano 2003 márcase un novo fito no campo do magnetismo molecular. Neste ano, Ishikawa e colaboradores³³ describiron os primeiros imáns moleculares mononucleares, é dicir, os primeiros imáns cun único centro metálico, posto que ata o momento tódalas moléculas imán coñecidas eran di- ou polinucleares. Estes primeiros imáns mononucleares, tamén coñecidos polo seu acrónimo en inglés SIMs (Single Ion Magnets), son

³² S. Goswami, A. K. Mondal, S. Konar; Nanoscopic molecular magnets. *Inorg. Chem. Front.*, **2015**, 2, 687-712, 10.1039/C5QI00059A.

³³ N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, Y. Kaizu; Lanthanide Double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8694-8695, 10.1021/ja029629n.

compostos de fórmulas $[TBA][Pc_2Ln]$ ($TBA^+ = (C_4H_9)_4N^+$; Pc = ftalocianina; Ln = Dy, Tb). Na Figura 1.15 móstrase o comportamento de imán do derivado de terbio a baixas temperaturas.

Polo tanto, o descubrimento destes compostos abre unha nova área de investigación dentro do campo das moléculas imán, a dos SIMS, e leva ao convencemento de que o factor fundamental na procura de imáns moleculares é a anisotropía magnética, máis que un valor do estado fundamental de spin sumamente elevado.

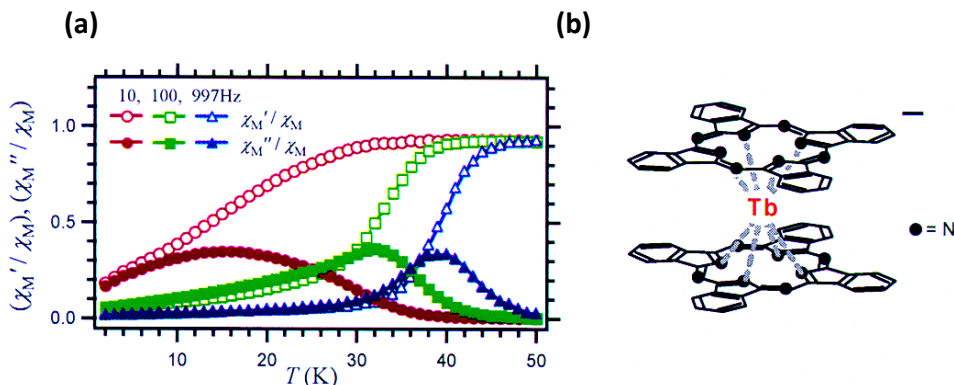


Figura 1.15. (a) Representación gráfica de χ_M'/χ_M e χ_M''/χ_M a distintas frecuencias fronte á temperatura para $[TBA][Pc_2Tb]$. (b) Representación do anión $[Pc_2Tb]^-$. (Reproducida con permiso da referencia 33. Copyright 2003, American Chemical Society).

De acordo con isto, o descubrimento dos SIMs dirixiu o campo do magnetismo molecular cara os imáns de lantanoides, posto que estes ións posúen características que son únicas. Así, os ións lantanoides caracterízanse por ter, en xeral, un elevado número de electróns desapareados nos seus orbitais f , o que leva a un estado fundamental de spin máis ben alto, e ademais este estado fundamental presenta un forte acoplamento spin-órbita (Figura 1.16), posto que a contribución orbital ao momento magnético é importante e non se ve atenuada polo campo dos ligandos, tal como ocorre nos metais $3d$.

Este acoplamento spin-órbita divide o estado fundamental con elevada contribución orbital, dando lugar a $2J+1$ estados dexenerados. En presenza do campo que xeran os ligandos, a dexeneración destes estados desaparece, manténdose unicamente a dexeneración naqueles microestados con igual $|M_J|$ (Figura 1.16), o que asegura que se xere un estado fundamental biestable para os ións de Kramers (número impar de electróns). Pola contra, o campo dos ligandos para os ións de non-Kramers (número par de electróns) pode xerar estados singuleto ($M_J = 0$), e, polo tanto, estes ións deben cumprir con requisitos estritos de simetría para obter un estado fundamental biestable, condición

indispensable para observar unha relaxación lenta da magnetización. A dexeneración destes estados $|M_J|$ pódese romper por efecto dun campo magnético, tal como se amosa na Figura 1.16.

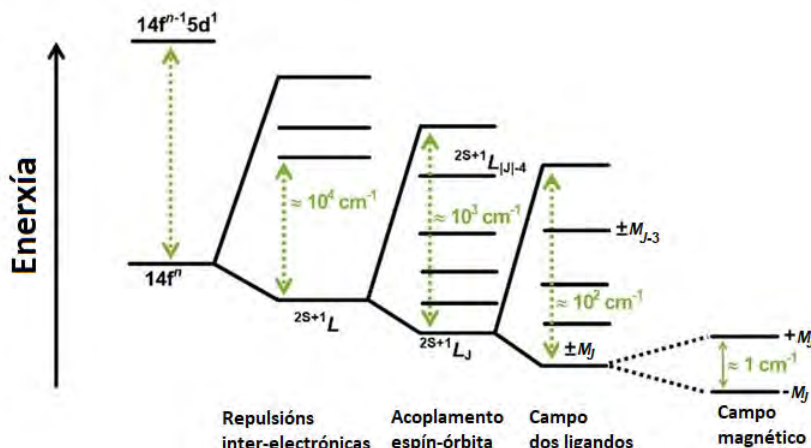


Figura 1.16. Interaccións nos orbitais de valencia dos ións Ln^{3+} e as súas magnitudes típicas, amosando as débiles perturbacións que resultan no desdobramento dos estados dexenerados. Asíumese un campo magnético de 1 T. (Adaptada con permiso da referencia 34. Copyright 2021, John Wiley and Sons).

Tal como se pode ver na Figura 1.16, o campo cristal é moito máis débil que o propio acoplamento spin-órbita, o que implica que o momento angular non se atenúa polo campo dos ligandos, e que o sistema presenta unha elevada anisotropía magnética. Pero a pesar da súa debilidade relativa, o campo dos ligandos ten un importante efecto sobre o magnetismo das mostras, xa que modula a dexeneración do estado fundamental, e pode xogar un papel primordial en crear unha elevada anisotropía para dito estado fundamental. Así, nestes nanoimáns de lantanoides, certas xeometrías provocan un desdobramento do campo dos ligandos no que se estabilizan os subniveis $\pm M_J$ con valores elevados de $|M_J|$, o que conduce á aparición dun eixe fácil de anisotropía magnética. Así, para inverter a orientación do momento angular total J (que pasa de $+J$ a $-J$) é necesario superar unha barreira de enerxía.

En definitiva, para conseguir moléculas imán mononucleares derivadas de ións lantanoides é necesario controlar a simetría do complexo e a intensidade do campo dos ligandos. Ademais precísase que o estado fundamental do

³⁴ V. S. Parmar, D. P. Mills, R. E. P. Winpenny; Mononuclear dysprosium alkoxide and aryloxide single-molecule magnets. *Chem. Eur. J.*, **2021**, 27, 7625-7645, 10.1002/chem.202100085.

sistema sexa un dobrete $\pm M_J$ cun valor elevado de $|M_J|$, e que o desdobramento inducido polo campo dos ligandos sexa importante para que o nivel fundamental estea o máis separado posible dos niveis excitados. Polo tanto, a xeometría é un factor determinante á hora de planificar a obtención de SIMs de lantanoides. Foron Rinehart e Long,³⁵ os que no ano 2011 explicaron de xeito maxistral a influencia do campo dos ligandos sobre a anisotropía magnética nos lantanoides, permitindo avanzar enormemente na mellora das propiedades magnéticas dos SIMs. Para iso, clasificaron os ións Ln^{III} en dous grandes grupos, segundo a distribución da súa densidade electrónica: a) tipo oblato, cuxa distribución electrónica se estende no plano; b) tipo prolato, cunha distribución electrónica que se estende ao longo dun eixe (Figura 1.17).

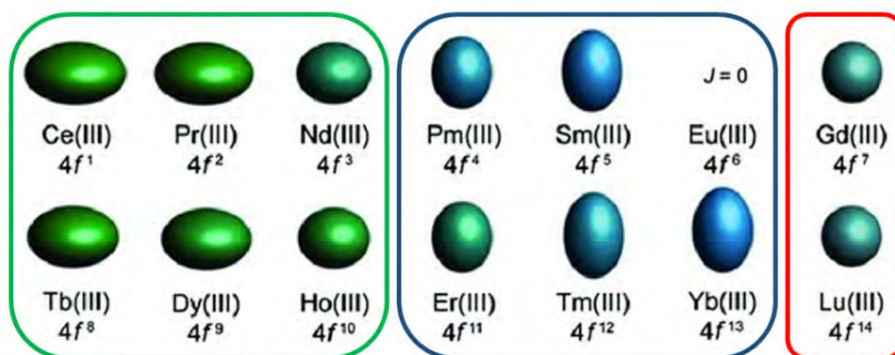


Figura 1.17. Distribución da nube electrónica para os diferentes ións Ln^{III} (cadro verde, ións oblato; cadro azul, ións prolato, cadro vermello, ións isotrópicos) Para europio non aparece representación xa que ten un estado fundamental $J = 0$. (Adaptada con permiso da referencia 35. Copyright 2011, Royal Society of Chemistry).

Neste modelo electrostático, Long e col. foron capaces de establecer que a anisotropía será máxima canto menor sexa a repulsión electrónica. Por iso, para un ión tipo oblato, a xeometría de coordinación dos ligandos máis apropiada para maximizar a anisotropía é unha xeometría axial; en cambio, para un ión tipo prolato, a xeometría de coordinación preferible é a ecuatorial.

Deste xeito, nos ións de tipo oblato a anisotropía será máxima cando o campo cristalino ao seu redor sexa tal que a densidade electrónica dos ligandos estea confinada ao longo do eixe z (por enriba e por debaixo do plano xy). Neste caso, a orientación do momento magnético no estado fundamental será paralela ($+M_J$) ou antiparalela ($-M_J$) ao eixe z molecular, xa que nesta situación a repulsión electrostática metal-ligando será mínima. Reorientar o momento

³⁵ J. D. Rinehart, J. R. Long; Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 2078-2085, 10.1039/C1SC00513H.

magnético implicará pasar por unha situación na que dito momento está situado sobre o plano xy , confrontado directamente aos ligandos, sendo neste momento a repulsión electrostática máxima, e creando un estado de alta enerxía (Figura 1.18). Canto maior sexa dita repulsión, maior será a enerxía necesaria para reorientar a magnetización.

Para un ión de tipo prolato, a situación ideal será a inversa. Así, neste caso a xeometría de coordinación ecuatorial é a que maximiza a anisotropía, dado que a repulsión dos ligandos ecuatoriais coa densidade de carga do ión localizada ao longo do eixe z será mínima.

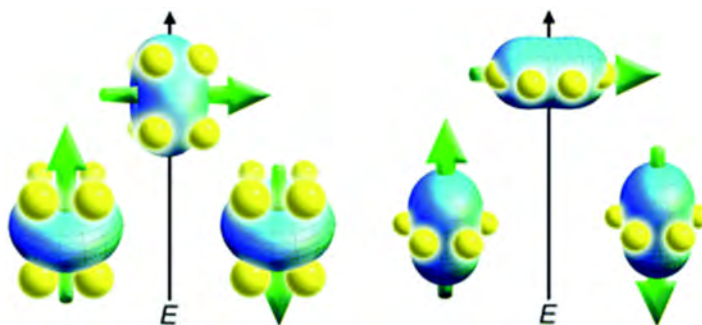


Figura 1.18. Representacións das configuracións de baixa e alta enerxía do orbital f con respecto ao entorno do campo cristalino para un ión $4f$ de densidade electrónica oblata (esquerda) e prolata (dereita). A frecha verde representa a orientación do momento angular de spin acoplado ao momento orbital. (Reproducida con permiso da referencia 35. Copyright 2011, Royal Society of Chemistry).

Esta teoría, xunto con estudos realizados acerca da natureza de Kramers ou non-Kramers dos centros metálicos no comportamento magnético, sentaron as bases para a procura de SIMs de lantanoides con elevada temperatura de bloqueio. Estes estudos levaron á conclusión de que os mellores resultados magnéticos se esperarían para complexos de Dy^{III} (ión de Kramers, con $S = 5/2$) con xeometría axial. O ión Dy^{III} é preferente por ser o ión de Kramers co maior número de electróns desapareados, o que fai que $S = 5/2$ sexa o maior estado fundamental de spin entre aqueles ións anisotrópicos nos que a biestabilidade do estado fundamental está asegurada. Ademais, os mellores SIMs deberían obterse con Dy^{III} nun entorno lineal segundo a teoría de Long, e tal como posteriormente se demostrou por cálculos *ab initio*.³⁶ Non obstante, debido á dificultade de sintetizar compostos de lantanoides con este índice de coordinación tan baixo, intentáronse tamén outras aproximacións alternativas.

³⁶ L. Ungur, L. F. Chibotaru; Magnetic anisotropy in the excited states of low symmetry lanthanide complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 20086-20090, 10.1039/C1CP22689D.

Unha delas é a obtención de complexos con xeometría axial, pero con índice de coordinación maior, tal e como é o índice de coordinación 7 con xeometría de bipirámide pentagonal (bpp),^{37,38} se ben tamén recentemente os complexos con xeometrías de bipirámide hexagonal^{39,40} están a producir SIMs de propiedades melloradas.

Con todo, o campo do magnetismo molecular de lantanoides non se restrinxe ao ión Dy^{III}. Así, os ións de non-Kramers Tb^{III} e Ho^{III} tamén posúen un elevado número de electróns desapareados (6 e 4, respectivamente), e nun entorno fortemente axial poderían tamén xerar un estado fundamental biestable, e con elevada anisotropía, e de aí xerar imáns con propiedades magnéticas melloradas. De feito, o SIM de terbio {(Pc)Tb{Pc[N(C₄H₉)₂]₈}} (Figura 1.19)⁴¹ presenta unha temperatura de bloqueo T_H de 30 K. Non obstante, os SIMs de Ho^{III} descritos ata o momento son moi escasos,⁴²⁻⁴⁴ posto que neste caso semella máis complexo eliminar o túnel cuántico do ión de non-Kramers. Entre os ións prolato, o ión de Kramers Er^{III} (3 e⁻ desapareados) é o máis empregado na procura de SMMs, se ben ata o de agora o valor da temperatura de bloqueo nestes imáns segue sendo extremadamente baixa.⁴⁵

³⁷ P. Kalita, J. Acharya, V. Chandrasekhar; Mononuclear pentagonal bipyramidal Ln(III) complexes: syntheses and magnetic properties. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2020**, 498, 166098, 10.1016/j.jmmm.2019.166098.

³⁸ Y.-S. Ding, T. Han, Y.-Q. Zhai, D. Reta, N. F. Chilton, R. E. P. Winpenny, Y.-Z. Zheng; A study of magnetic relaxation in dysprosium(III) single-molecule magnets. *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26, 5893-5902, 10.1002/chem.202000646.

³⁹ A. B. Canaj, S. Dey, E. R. Martí, C. Wilson, G. Rajaraman, M. Murrie; Insight into D_{6h} symmetry: targeting strong axiality in stable dysprosium(III) hexagonal bipyramidal single-ion magnets. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 14146-14151, 10.1002/anie.201907686.

⁴⁰ Z.-H. Li, Y.-Q. Zhai, W.-P. Chen, Y.-S. Ding, Y.-Z. Zheng; Air-stable hexagonal bipyramidal dysprosium(III) single-ion magnets with nearly perfect D_{6h} local symmetry. *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25, 16219-16224, 10.1002/chem.201904325.

⁴¹ Y. Chen, F. Ma, X. Chen, B. Dong, K. Wang, S. Jiang, C. Wang, X. Chen, D. Qi, H. Sun, B. Wang, S. Gao, J. Jiang; A new bis(phthalocyaninato) terbium single-ion magnet with an overall excellent magnetic performance. *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 13889-13896, 10.1021/acs.inorgchem.7b02010.

⁴² Y.-C. Chen, J.-L. Liu, W. Wernsdorfer, D. Liu, L. F. Chibotaru, X.-M. Chen, M.-L. Tong; Hyperfine-interaction-driven suppression of quantum tunneling at zero field in a holmium(III) single-ion magnet. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 4996-5000, 10.1002/anie.201701480.

⁴³ T. Kajiwar; A holmium(III)-based single-molecule magnet with pentagonal-bipyramidal geometry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 11306-11308, 10.1002/anie.201703022.

⁴⁴ S. K. Gupta, T. Rajeshkumar, G. Rajaraman, R. Murugavel; Is a strong axial crystal-field the only essential condition for a large magnetic anisotropy barrier? The case of non-Kramers Ho(III) versus Tb(III). *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 357-366, 10.1039/C7DT04020B.

⁴⁵ A. J. Brown, D. Pinkowicz, M. R. Saber, K. R. Dunbar; A trigonal-pyramidal erbium(III) single-molecule magnet. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 5864-5868, 10.1002/anie.201411190, e referencias do artigo

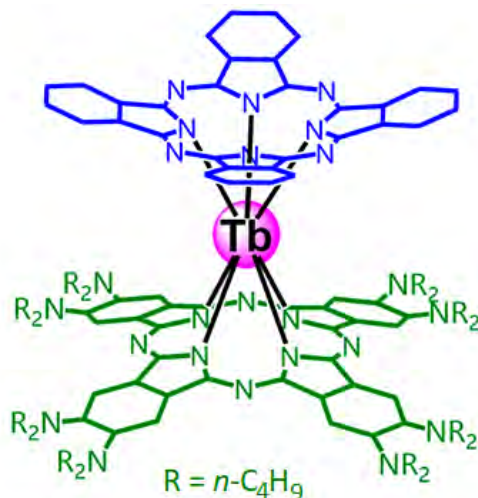


Figura 1.19. Estrutura de $\{(Pc)Tb\{Pc[N(C_4H_9)_2]_8\}\}$. (Reproducida con permiso da referencia 41. Copyright 2017, American Chemical Society).

Aínda así, os estudos realizados con Er^{III} tamén contribuíron a profundar nas correlacións magneto-estruturais dos compostos de lantanoides. Os avances no coñecemento desta correlación empezaron a dar os seus froitos máis prezados a partir do ano 2016, con constantes incrementos en T_B e U_{eff} . No ano 2011 o propio Long e colaboradores estableceran o récord na temperatura de bloqueo para un SMM, quedando esta fixada en 14 K para o composto de terbio $[K(18\text{-crown-6})(THF)_2][\{[(Me_3Si)_2N]_2(THF)Tb\}_2(\mu-\eta^2:\eta^2-N_2)]^{25}$ xa mencionado. Este récord mantívose ata o ano 2016, no que por primeira vez un SIM supera o récord de temperatura de bloqueo fronte a un SMM con máis dun centro metálico paramagnético.

Así, no ano 2016, Tong *et al.* establecían o novo teito de $T_H = 20$ K, co composto $\{[Dy(Cy_3PO)_2(H_2O)_5](Br)_3\} \cdot 2Cy_3PO \cdot 2H_2O \cdot 2EtOH$ (Figura 1.20),⁴⁶ o cal presenta un ambiente de bipirámide pentagonal ao redor do centro Dy^{III} , e é estable en aire. Esta temperatura de bloqueo mantivo o seu récord durante aproximadamente un ano, sendo superada no ano 2017, entre outros, polo SIM de terbio da Figura 1.19,⁴¹ pero a barreira enerxética deste composto, de 543 K, xa foi superada no propio ano 2016 por un novo SIM de disprosio publicado por Winpenny e *col.*⁴⁷

⁴⁶ Y.-C. Chen, J.-L. Liu, L. Ungur, J. Liu, Q.-W. Li, L.-F. Wang, Z.-P. Ni, L. F. Chibotaru, X.-M. Chen, M.L. Tong; Symmetry-supported magnetic blocking at 20 K in pentagonal bipyramidal $Dy(III)$ single-ion magnets. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 2829-2837, 10.1021/jacs.5b13584.

⁴⁷ Y.-S. Ding, N. F. Chilton, R. E. P. Winpenny, Y.-Z. Zheng; On approaching the limit of molecular magnetic anisotropy: a near-perfect pentagonal bipyramidal dysprosium(III) single-molecule magnet. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 16071-16074, 10.1002/anie.201609685.

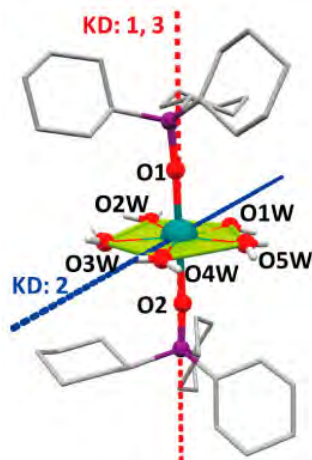


Figura 1.20. Estrutura cristalina de $\{[Dy(Cy_3PO)_2(H_2O)_5](Br_3)\}$ (Cy_3PO = óxido de triciclohexilfosfina). Os átomos de H e contraíções Br^- omitense para maior claridade. Dy^{III} : azul, P: morado, O: vermello, C: gris; liñas vermella e azul: eixes de anisotropía para os dobretes de Kramers do estado fundamental e estado excitado, respectivamente. (Reproducida con permiso da referencia 46. Copyright 2016, American Chemical Society).

Este novo complexo con xeometría bpp, $[Dy(O^tBu)_2(py)_5][BPh_4]$ (Figura 1.21), alcanzou un valor de U_{eff} de 1815 K, pero cunha menor temperatura de bloqueo ($T_{B1} = 14$ K) que o derivado de disprosio anterior, e ademais, semella inestable ao aire, xa que a súa síntese se levou a cabo en atmosfera inerte.

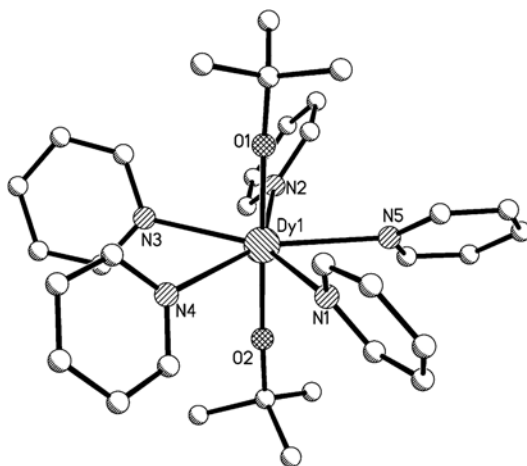


Figura 1.21. Estrutura cristalina do catión $[Dy(O^tBu)_2(py)_5]^+$. (Reproducida con permiso da referencia 47. Copyright 2016, John Wiley and Sons).

Os avances nos últimos anos fixeron que a química organometálica constituíse unha alternativa para intentar sintetizar complexos metálicos con xeometría lineal. Deste xeito, no 2017 dáse un paso de xigante, e publícase o composto $[(Cp^{ttt})_2Dy][B(C_6F_5)_4]$ (Cp^{ttt} = 1,2,4-tri(*tert*-butil)ciclopentadienuro)

(Figura 1.22),^{48,49} cunha xeometría pseudolineal, que establece o récord da temperatura de bloqueo en 60 K, e de barreira enerxética en 1837 K.

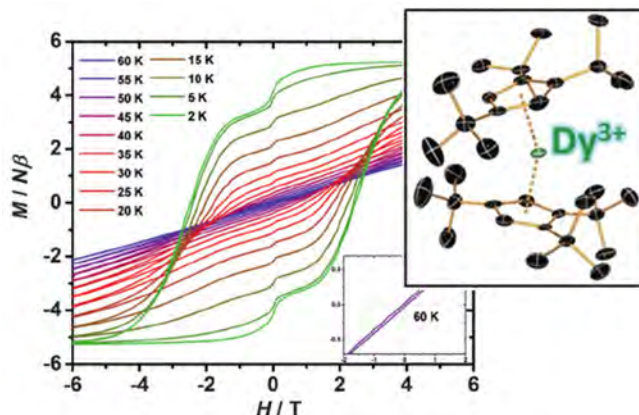


Figura 1.22. Ciclo de histérese magnética para $[(\text{Cp}^{\text{tnt}})_2\text{Dy}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ medido empregando unha velocidade de barrido de 3.9 mT s^{-1} . Recadro superior: Estrutura cristalina do catión $[(\text{Cp}^{\text{tnt}})_2\text{Dy}]^+$. (Adaptada con permiso da referencia 48. Copyright 2017, John Wiley and Sons).

Un ano máis tarde, no 2018, J. R. Long e *col.* publican unha nova familia de metalocenos de fórmula empírica $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{iPr4R}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$ ou Pr^{i}), de tal xeito que ao variar os substituíntes dos aneis ciclopentadienuro, o composto $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{iPr4Me}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ consegue un novo récord tanto na temperatura de bloqueo, que se establece en 62 K, como na U_{eff} , que pasa a ser de 1468 cm^{-1} (2112 K).⁵⁰

Aos logros alcanzados por este composto, debe sumarse o de permanecer no primeiro posto do ranking o menor tempo da historia. Este traballo de Long aparece publicado como artigo avanzado o 18 de outubro de 2018, pero, ese mesmo día, R. A. Layfield e *col.* publican en *Science*, tamén como artigo avanzado, un traballo no que o metaloceno pseudolineal $[(\text{Cp}^{\text{iPr5}}\text{Dy}(\text{Cp}^*))][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (Cp^{iPr5} = pentaisopropilciclopentadienuro)⁵¹

⁴⁸ F-S. Guo, B. M. Day, Y-C. Chen, M-L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield; A dysprosium metallocene single-molecule magnet functioning at the axial limit. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 11445-11449, 10.1002/anie.201705426.

⁴⁹ C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton, D. P. Mills; Molecular magnetic hysteresis at 60 kelvin in dysprosocenium. *Nature*, **2017**, 548, 439-442, 10.1038/nature23447.

⁵⁰ K. R. McClain, C. A. Gould, K. Chakarawet, S. J. Teat, T. J. Groshens, J. R. Long, B. G. Harvey; High-temperature magnetic blocking and magneto-structural correlations in a series of dysprosium(III) metallocenium single-molecule magnets. *Chem. Sci.*, **2018**, 9, 8492-8503, 10.1039/C8SC03907K.

⁵¹ F-S. Guo, B. M. Day, Y-C. Chen, M-L. Tong, A. Mansikkam-ki, R. A. Layfield; Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet. *Science*, **2018**, 362, 1400-1403, 10.1126/science.aav0652.

(Figura 1.23) supera tódolos límites imaxinables. Este metalloceno presenta un valor de U_{eff} de 1541 cm^{-1} (2217 K) e de temperatura de bloqueo T_H de 80 K, valores non superados na actualidade. Obviamente, este composto supuxo unha nova revolución no campo das moléculas imán, porque se comporta como tal por riba da temperatura ata o de agora inalcanzable do nitróxeno líquido (77 K), o que supuxo un antes e un despois neste campo. E isto é absolutamente sorprendente e ven a calar, en parte, aquelas voces críticas que ousaban relegar o campo do magnetismo molecular a unha mera curiosidade académica na vasta área de investigación relacionada cos fenómenos magnéticos.

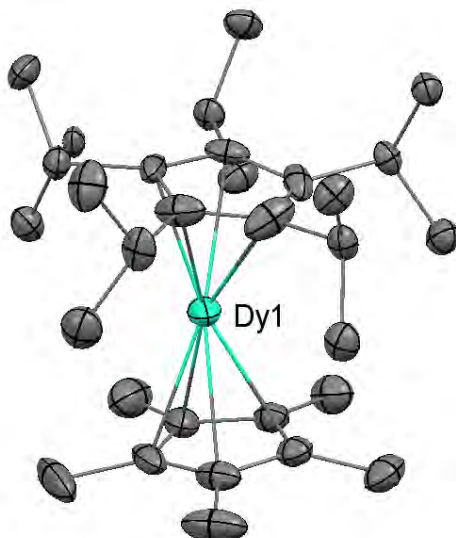


Figura 1.23. Estrutura cristalina do catión $[(\text{Cp}^{\text{iPr5}})\text{Dy}(\text{Cp}^*)]^+$.

En prol disto, parece que o campo do magnetismo molecular está ben encamiñado na obtención de compostos organometálicos pseudolineais de Dy^{III} con temperaturas de bloqueo cada vez máis altas. Ben é certo que, este tipo de compostos organometálicos presentan un hándicap importante: son todos eles inestables en aire, e sintetizáronse en rigorosas condicións de atmosfera inerte.

Por devandito motivo, a química de coordinación, coa síntese de compostos de ións Ln^{3+} oblatos con xeometría axial bpp, continúa a ser unha área de investigación moi activa e, posiblemente, unha boa alternativa a estes derivados organometálicos. Así, cabe sinalar que recentemente se publicou o composto $[\text{Dy}(\text{L})_2(\text{py})_5][\text{BPh}_4]$ (Figura 1.24)⁵² cunha temperatura de bloqueo T_H , de 22 K, definida para unha velocidade de barrido de 10 Oe s^{-1} .

⁵² K.-X. Yu, J. G. C. Kragoskow, Y.-S. Ding, Y.-Q. Zhai, D. Reta, N. F. Chilton, Y.-Z. Zheng; Enhancing magnetic hysteresis in single-molecule magnets by ligand functionalization. *Chem*, **2020**, *6*, 1777-1793, 10.1016/j.chempr.2020.04.024.

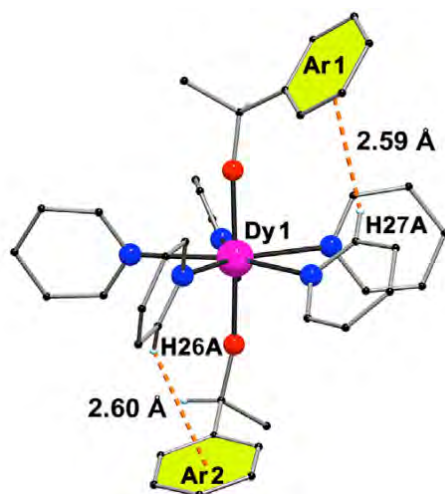


Figura 1.24. Estrutura cristalina do isómero Δ do anión $[\text{Dy}(\text{L})_2(\text{py})_5]$ (HL = (S)-(-)-1-feniletanol). Dy, fucsia; O, vermello; N, azul; C, negro. (Reproducida da referencia 52. Licencia Creative Commons, Elsevier).

Pero este complexo semella ser novamente inestable en aire, tal como os organometálicos, posto que tamén se sintetiza en estritas condicións de atmosfera inerte. A temperatura de bloqueo para $[\text{Dy}(\text{L})_2(\text{py})_5][\text{BPh}_4]$ xa foi superada por outro composto de coordinación con xeometría bpp (Figura 1.25).

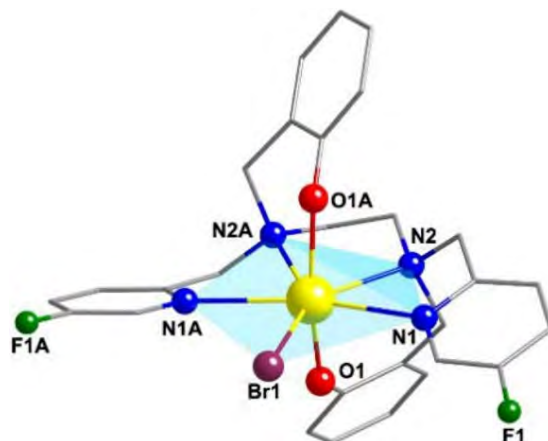


Figura 1.25. Estrutura cristalina para $\text{Dy}(\text{bbpen-F})\text{Br}$. Dy, amarelo; Br, violeta; O, vermello; N, azul; C, gris. (Reproducida con permiso da referencia 53. Copyright 2020, American Chemical Society).

Así, o complexo $[\text{Dy}(\text{bbpen-F})\text{Br}]$ ($\text{H}_2\text{bbpen-F}$ = N,N' -bis(2-hidroxibenzil)- N,N' -bis(5-fluoro-2-metilpiridil)etilendiamina),⁵³ que é estable ao aire, amosa

⁵³ L. Zhu, B. Yin, P. Ma, D. Li; Tuning the equatorial crystal-field in mononuclear Dy^{III} complexes to improve single-molecule magnetic properties. *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 16117–16121, 10.1021/acs.inorgchem.0c01716.

unha T_H de 30 K, medida a unha velocidade de barrido de 20 Oe s^{-1} , e esta é, ata onde nós sabemos, a temperatura de bloqueio máis elevada descrita ata a data na bibliografía para un SMM estable ao aire.

Os complexos con xeometría de bipirámide pentagonal non son os únicos que poderían constituír alternativas atractivas na procura de SIMs con propiedades magnéticas melloradas, posto que a día de hoxe se están empezando a describir complexos con xeometrías de bipirámide hexagonal que presentan barreiras enerxéticas maiores de 1100 cm^{-1} en ausencia de campo externo.^{39,40} Ademais, xeometrías que clasicamente se consideraron pouco útiles na procura de moléculas imán, tales como a octaédrica, están empezando a ser descritas para complexos que amosan barreiras para a inversión da magnetización maiores de 2000 K en ausencia de campo magnético externo, como o que se amosa na Figura 1.26.⁵⁴

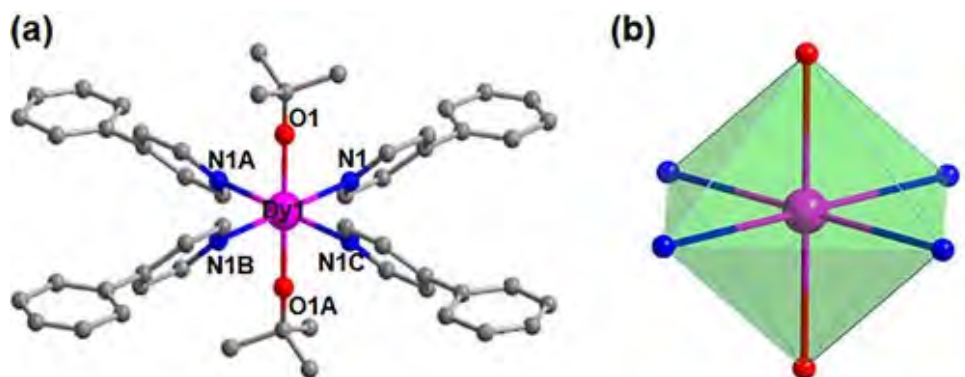


Figura 1.26. (a) Estrutura cristalina para o catión $[\text{Dy}(\text{O}^t\text{Bu})_2(4\text{-Phpy})_4]^+$ en $\text{Na}\{[\text{Dy}(\text{O}^t\text{Bu})_2(4\text{-Phpy})_4][\text{BPh}_4]_2\}$. (b) Esfera de coordinación do catión, mostrando o ambiente Oh . (Adaptada con permiso da referencia 54. Copyright 2020, John Wiley and Sons).

1.5 Propiedades luminescentes

Entre as características máis interesantes dos complexos metálicos de lantanoides, aparte do seu comportamento magnético, atópanse as súas propiedades luminescentes. Os complexos de ións trivalentes de lantanoides presentan luminescencia nun amplo rango do espectro electrónico, que vai dende o UV, pasando polo visible ata o infravermello próximo (NIR), a cal se orixina debido ás transicións entre os orbitais $4f$ incompletos.

⁵⁴ X-L. Ding, Y-Q. Zhai, T. Han, W-P. Chen, Y-S. Ding, Y-Z. Zheng; A local D_{4h} symmetric dysprosium(III) single-molecule magnet with an energy barrier exceeding 2000 K, *Chem. Eur. J.*, **2021**, 27, 2623-2626, 10.1002/chem.202003931.

Os espectros electrónicos de luminescencia amosan algunhas características excepcionais, tales como bandas de absorción e emisión moi estreitas, que dan lugar a cores de emisión extremadamente puros. Isto é debido a que o desdoblamento dos orbitais $4f$ é pouco sensible ao seu entorno químico, polo cal os niveis de enerxía dos orbitais $4f$ se ven pouco afectados polo campo dos ligandos (Figura 1.16). Isto é o que leva a esas emisións estreitas, que fan que as coloracións sexan realmente pegadas dactilares dos ións metálicos presentes, máis que do seu entorno químico.⁵⁵

Cabe sinalar que debido a que as transicións $f-f$ están prohibidas pola regra de Laporte, os espectros electrónicos dos lantanoides presentan moi baixa intensidade. Non obstante, estes complexos soen amosar longos tempos de vida media de excitación e emisión (10^{-6} - 10^{-3} s), o que os soe facer moi útiles para numerosas aplicacións.

A pesares das mencionadas vantaxes, débese ter en conta que a excitación directa dos ións Ln^{III} resulta ineficaz, debido a que presentan coeficientes de absorción (ϵ) moi baixos. Por iso, para utilizar complexos de lantanoides como materiais emisores é necesario solucionar este contratempo. Para elo, tradicionalmente, recorreuse ao coñecido “efecto antena”, que consiste en coordinar os ións Ln^{III} a ligandos orgánicos que presenten bandas de absorción moi intensas (Figura 1.27). Tras a excitación con radiación ultravioleta, os ligandos orgánicos do complexo de lantanoide excítanse desde o estado fundamental (S_0) a un dos niveis vibracionais do primeiro estado excitado (S_1). O estado singuleto excitado pode desactivarse de xeito radiante ao estado fundamental (fluorescencia molecular, $S_1 \rightarrow S_0$), ou pode sufrir un cruce entre sistemas non radiantes desde o estado singuleto S_1 ao estado tripleto T_1 . O estado tripleto (T_1) pode desactivarse novamente de xeito radiante ao estado fundamental, S_0 , mediante a transición de spin prohibida $T_1 \rightarrow S_0$, e o resultado disto é a fosforescencia molecular. Alternativamente, o complexo pode sufrir unha transición non radiante desde o estado tripleto a un estado excitado do ión mediante unha transferencia de enerxía. A transición desde o estado excitado do ión lantanoide ao estado fundamental pode producirse mediante un proceso non radiante ou provocar a emisión de luz (fluorescencia do ión).

Este efecto de incremento na fluorescencia do lantanoide tamén se pode producir pola inclusión de ións diamagnéticos, tales como Zn^{II} ou Mg^{II} , no complexo metálico.^{19,20}

⁵⁵ J.-C. G. Bünzli, C. Piguet; Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 1048-1077, 10.1039/B406082M.

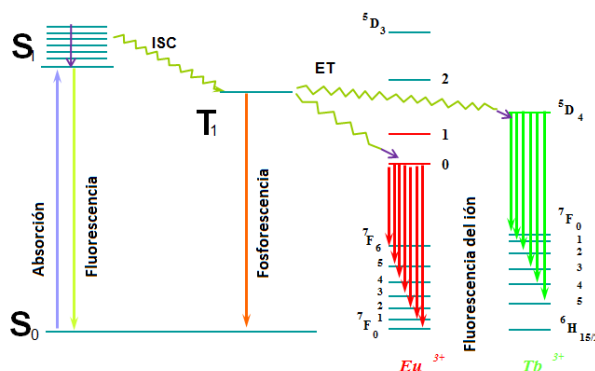


Figura 1.27. Diagrama de Jablonski para a sensibilización dos ións lantanoide Eu^{III} e Tb^{III} polo ligando, a modo de exemplo.

Os materiais luminescentes de lantanoides volvéronse gradualmente indispensables nunha gran cantidade de aplicacións, incluídas tintas e etiquetas de seguridade, láseres, fibras ópticas, visión nocturna, fotocatalise, sondas biolóxicas, nanoscopia e administración de fármacos activados pola luz.⁵⁶ Entre estas aplicacións tampouco se deben esquecer os nanotermómetros luminescentes,⁵⁷ que realmente se basean na diminución ou extinción da luminescencia tras o quentamento, fenómeno que se explotou durante moitos anos para medir a temperatura, en particular na diagnose médica, xa que os tecidos cancerosos amosan temperaturas máis altas que os tecidos normais.⁵⁸ A pesar de ser unha técnica relativamente ben coñecida, os métodos de medida non son ideais, posto que non se atopan especialmente desenvolvidos para a medida intracelular. Por dito motivo, a termometría luminescente empregando ións lantanoides segue a ser un campo de estudo moi activo e interesante, posto que os termómetros luminescentes poden ser accesibles en ambientes aos cales outros sensores de temperatura non poden chegar.⁵⁷

Os espectros de luminescencia permiten tamén estudar a estrutura electrónica dos complexos de lantanoides. Un espectro de emisión ben resolto é unha fotografía do desdoblamento dos estados M_J ,⁵⁹ co cal a luminescencia

⁵⁶ J.-C. G. Bünzli; Lanthanide photonics: shaping the nanoworld. *Trends Chem.*, **2019**, *1*, 751-762, 10.1016/j.trechm.2019.05.012.

⁵⁷ M. D. Dramićanin; Trends in luminescence thermometry. *J. Appl. Phys.*, **2020**, *128*, 040902, 10.1063/5.0014825.

⁵⁸ C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, A. Millán, V. S. Amaral, F. Palacio, L. D. Carlos; Lanthanide-based luminescent molecular thermometers. *New J. Chem.*, **2011**, *35*, 1177-1183, 10.1039/C0NJ01010C.

⁵⁹ F. Pointillart, B. le Guennic, O. Cador, O. Maury, L. Ouahab; Lanthanide ion and tetrathiafulvalene-based ligand as a "Magic" couple toward luminescence, single molecule magnets, and magnetostructural correlations. *Acc. Chem. Res.*, **2015**, *48*, 2834-2842, 10.1021/acs.accounts.5b00296.

soe ser un complemento moi adecuado para determinar as barreiras enerxéticas nos SMMs, e para ver se existen ou non procesos de relaxación adicionais ao proceso Orbach. No caso de que o proceso Orbach non sexa o predominante, as barreiras enerxéticas calculadas en base aos datos espectrais e magnéticos diferirán de xeito moi significativo.⁶⁰ Con este punto de partida, os complexos de lantanoides opto-magnéticos convertéronse nun obxectivo importante dentro dos complexos de lantanoides,⁶¹ nos cales se deben conxugar varios aspectos para favorecer ao máximo posible as dúas propiedades. Das leccións aprendidas sobre imáns luminescentes dende o traballo pioneiro de Wernsdorfer e *col.*,⁶² chegouse á conclusión de que os ións que poderían chegar a unha situación de compromiso para que os compostos poidan amosar ambas propiedades, son os que se mostran na Figura 1.28. Porén, os ións máis empregados nos materiais moleculares magneto-ópticos son Dy^{3+} , seguido de cerca por Yb^{3+} , e a longa distancia por Tb^{3+} e Er^{3+} .

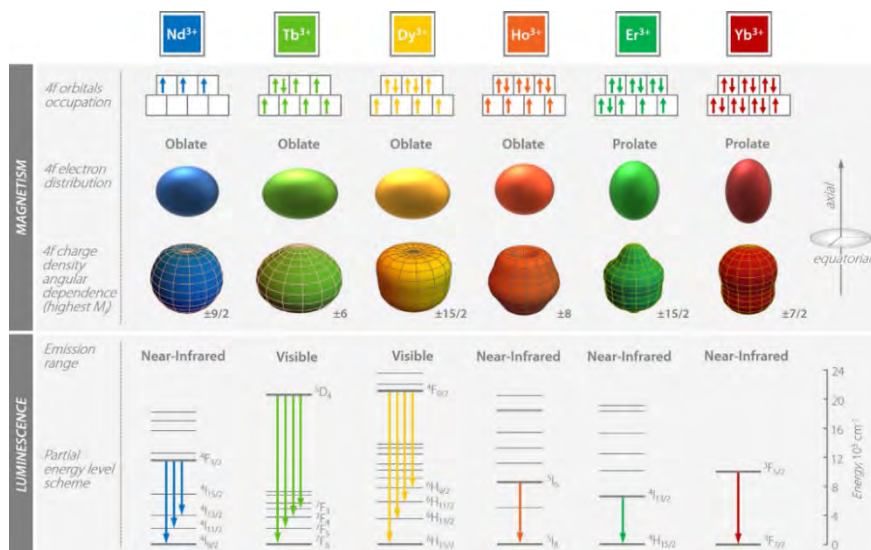


Figura 1.28. Resumo dos ións Ln^{III} máis relevantes na preparación de SMMs luminescentes, amosando as súas características máis interesantes desde o punto de vista magnético e luminescente. Reproducida con permiso da referencia 61. Copyright 2020, John Wiley and Sons).

⁶⁰ D.-Q. Wu, D. Shao, X.-Q. Wei, F.-X. Shen, L. Shi, Y.-Q. Zhang, X.-Y. Wang; Single-ion magnetism in seven-coordinate Yb^{III} complexes with distorted D_{5h} coordination geometry. *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 12884-12892, 10.1039/C7DT02461D.

⁶¹ R. Marin, G. Brunet, M. Murugesu; Shining new light on multifunctional lanthanide single-molecule magnets. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 1728-1746, 10.1002/anie.201910299.

⁶² C. C. Beedle, C. J. Stephenson, K. J. Heroux, W. Wernsdorfer, D. N. Hendrickson; Photoluminescent Mn_4 single-molecule magnet. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 10798-10800, 10.1021/ic801485k.



Obxectivos

Coas consideracións previas en mente, este traballo ten por fin último a obtención de SMMs de lantanoides de elevada T_B e U_{eff} . Para iso deseñaranse ligandos polidentados variados, ou farase uso de ligandos xa descritos con anterioridade, e doutros comerciais. En primeiro lugar, usaranse ligandos polidentados compartimentais destinados a formar complexos heteronucleares de metais $3d-4f$. Posteriormente, tamén se fará uso dalgúns ligandos monodentados dadores de osíxeno, para ver a posibilidade de obter complexos mononucleares de lantanoides de xeometría bpp. Do mesmo xeito, empregaranse ligandos ríxidos que posúan 5 dadores nun plano, cun oco adecuado para aloxar un ión Ln^{III} , xunto con ligandos aniónicos voluminosos auxiliares, nun intento de alcanzar un índice de coordinación 7 e xeometría bpp. Por último deseñaranse ligandos potencialmente heptadentados, que poidan por eles mesmos conducir a complexos con xeometría bpp.

Así, os obxectivos concretos que se perseguen son:

1. Síntese e caracterización estrutural de ligandos polidentados:

1.1. Tipo 1: ligandos polidentados compartimentais (Figura 2.1), con cavidades predeseñadas para aloxar ións $3d$ diamagnéticos e ións Ln^{III} .

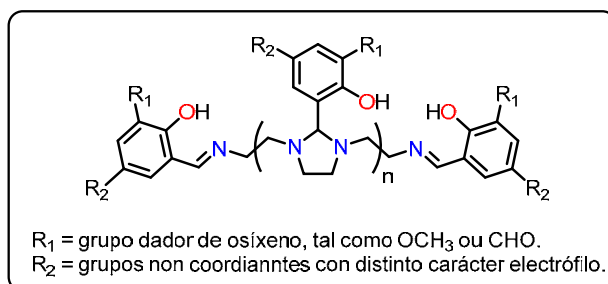


Figura 2.1. Representación esquemática para os ligandos compartimentais deseñados neste traballo

1.2. Tipo 2: ligandos polidentados planos, cun oco central X_5 ($\text{X} = \text{N}$ e/ou O) adecuado para aloxar un ión lantanoide.

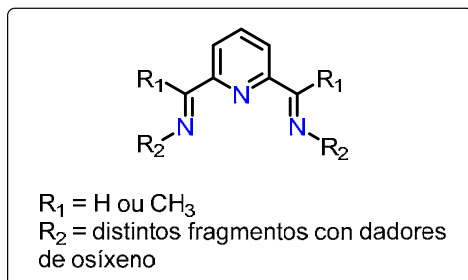


Figura 2.2. Representación esquemática dos ligandos polidentados planos.

1.3. Tipo 3: Ligandos heptadentados X7 (X = N e/ou O)

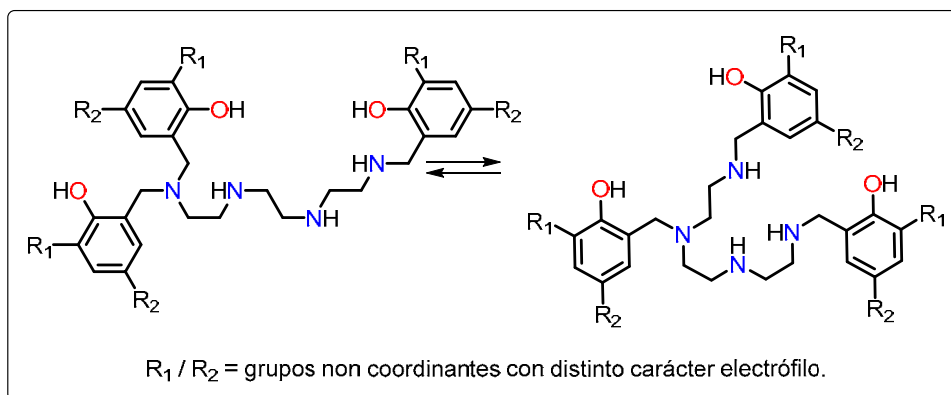


Figura 2.3. Esquema xenérico para os ligandos aminofenol estudados.

2. Síntese de complexos heteronucleares M_xLn ($M^{n+} = \text{Zn}^{2+}$ ou Co^{3+} ; $Ln = \text{Tb, Dy, Ho}$ ou Er) con ligandos Tipo 1.

3. Síntese de complexos mononucleares de lantanoides con ligandos monodentados óxido de fosfina ou óxido de arsina comerciais.

4. Síntese de complexos mononucleares de lantanoides cos ligandos Tipo 2 e Tipo 3.

5. Síntese de complexos de disprosio con ciclopentadienilos substituídos.

6. Caracterización estrutural dos complexos metálicos en estado sólido.

7. Estudo do comportamento magnético dos complexos de lantanoides, co fin de coñecer o seu comportamento como imáns.

8. Estudo das propiedades luminescentes dalgúns complexos de lantanoides seleccionados, tanto en estado sólido como en disolución, co fin de analizar a potencial aplicación destes compostos como termómetros luminescentes (estado sólido) ou ben como sensores químicos ou en bioimaxe (disolución).

9. Estudo da relación estrutura / comportamento magnético.



Complexos metálicos derivados dunha imidazolidina compartimental vía síntese *template*

Neste capítulo preténdese estudar o efecto de ións diamagnéticos sobre a anisotropía de complexos metálicos de lantanoides. Para iso empregouse un ligando potencialmente polinucleante e compartimental, derivado de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehído, e previamente descrito,⁶³ que chamaremos H_3L^1 (Figura 3.1), nun intento de sintetizar complexos mononucleares de lantanoides e complexos heteronucleares Zn_xLn . Cabe indicar que non foi posible illar o ligando libre H_3L^1 puro, polo cal se optou por empregar a síntese *template* como vía alternativa para conseguir os seus derivados metálicos.

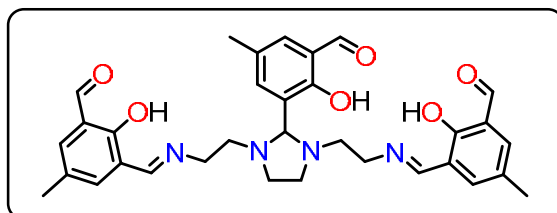


Figura 3.1. Esquema do ligando H_3L^1 .

3.1 Síntese dos complexos metálicos

Intentouse a síntese de diversos complexos homo e/ou heteronucleares derivados de H_3L^1 contendo ións Ln^{III} ($Ln = Gd, Tb, Dy$ ou Er) e Zn^{II} con distinto éxito, en función do metal e da relación molar $Ln:Zn$ empregada.

Tal como xa se comentou e foi publicado anteriormente,⁶³ non é posible illar o ligando H_3L^1 de forma pura. Así, para obter os seus complexos recorreuse á síntese *template*. Con este proceso sintético foi posible obter os complexos mononucleares ensaiados de Gd^{III} , Tb^{III} , Dy^{III} e Er^{III} , pero unicamente se puido illar o complexo heterotrinuclear Zn_2Dy , segundo se especifica na parte experimental e se resume na Figura 3.2. Non obstante, non foi factible a obtención de ningún complexo heterodinuclear $ZnLn$.

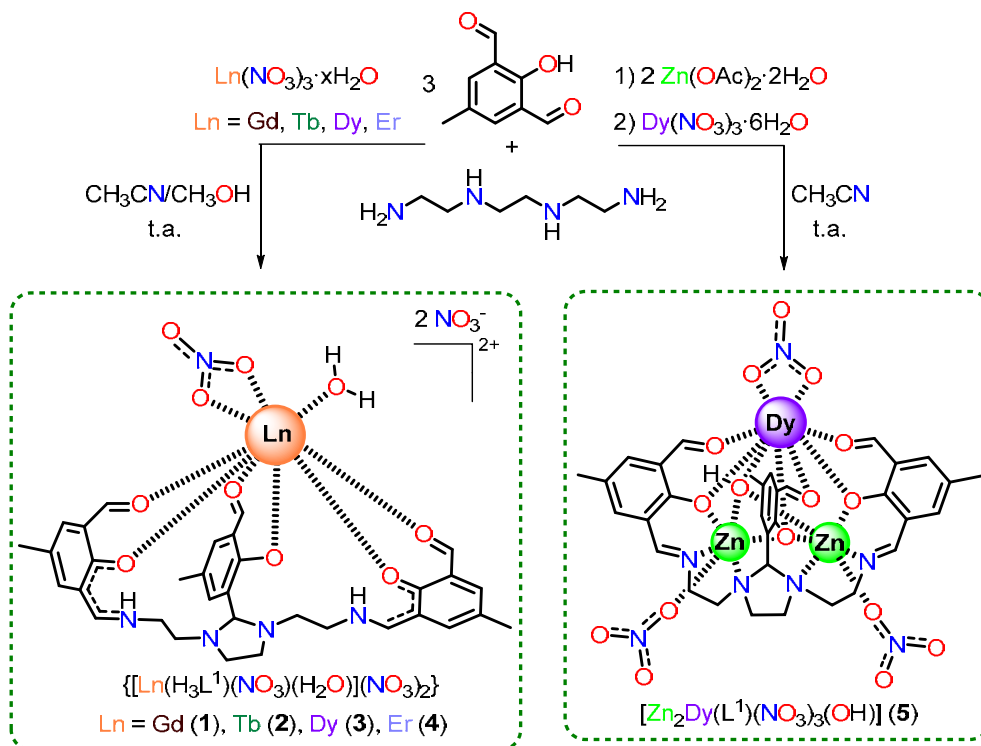


Figura 3.2. Síntese dos complexos derivados do ligando H_3L^1 .

Deste xeito, a interacción directa do dialdehído coa tetraamina e o correspondente nitrato de lantanoide(III) leva en tódolos casos á obtención de disolucións amarelas, a partir das cales precipitan mostras cristalinas, todas elas de suficiente calidade para o seu estudo por difracción de RX de monocristal. A resolución cristalográfica demostrou que estas mostras son os complexos mononucleares $\{[Gd(H_3L^1)(H_2O)(NO_3)](NO_3)_2\} \cdot 4H_2O$ (1·4 H_2O),

$\{[\text{Tb}(\text{H}_3\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2\} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$),
 $\{[\text{Dy}(\text{H}_3\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2\} \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ ($3 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$) e
 $\{[\text{Er}(\text{H}_3\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2\}$ (**4**). A filtración e o secado dos cristais implica perda parcial ou total das moléculas de solvatación para os derivados de gadolinio, terbio e disprosio, illándose finalmente os compostos $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **2**, **3** e **4**, que son todos eles sólidos amarelos, aparentemente estables ao aire.

Estes complexos mononucleares son bastante inesperados, xa que este tipo de bases de Schiff compartimentais acíclicas derivadas de trietilentetramina e aldehidos aromáticos xera habitualmente complexos dinucleares de lantanoides de fórmula $[\text{Ln}(\text{L})]_2$, con estrutura tipo sándwich.⁶⁴⁻⁶⁸ As únicas excepcións caracterizadas cristalograficamente que existen a esta regra, son un complexo de praseodimio e outro de neodimio,⁶⁹ ambos obtidos como subprodutos da hidrólise de compostos relacionados.

Na procura de complexos heterometálicos Zn_xLn ($x = 1, 2$) derivados de H_3L^1 , ensaiáronse varias vías de síntese de compostos antes de chegar ás condicións idóneas para conseguir illar algún complexo desta natureza. Foron múltiples os intentos infrutuosos, e unicamente se puido obter o complexo heterotrinuclear $[\text{Zn}_2\text{DyL}^1(\text{NO}_3)_3(\text{OH})]$ (**5**) mediante síntese *template*, mesturando aldehido, amina, acetato de zinc e nitrato de disprosio en relación molar 3:1:2:1, respectivamente, segundo se resume na Figura 3.2. A recristalización de **5** en metanol/acetona cunhas pingas de ciclohexano por difusión con éter permite obter cristais de $5 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$, adecuados para o seu

⁶⁴ L.-W. Yang, S. Liu, E. Wong, S. J. Rettig, C. Orvig; Complexes of trivalent metal ions with potentially heptadentate N_4O_3 Schiff base and amine phenol ligands of varying rigidity. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2164-2178, 10.1021/ic00112a032.

⁶⁵ R. C. Howell, K. V. N. Spence, I. A. Kahwa, D. J. Williams; Structure and luminescence of the neutral dinuclear lanthanide(III) complexes $[\{\text{Ln}(\text{api})\}_2] \{\text{H}_3\text{api} = 2-(2\text{-hydroxyphenyl})-1,3\text{-bis}[4-(2\text{-hydroxyphenyl})-3\text{-azabut-3-enyl}]-1,3\text{-imidazolidine}\}$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2727-2734, 10.1039/A804056G.

⁶⁶ J. Chakraborty, S. Thakurta, G. Pilet, R. F. Ziessel, L. J. Charbonnière, S. Mitra; Syntheses, crystal structures and photophysical properties of two doubly μ -phenoxo-bridged Ln^{III} ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) homodinuclear Schiff base complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 3993-4000, 10.1002/ejic.200900251.

⁶⁷ M. Nematirad, W. J. Gee, S. K. Langley, N. F. Chilton, B. Moubaraki, K. S. Murray, S. R. Batten; Single molecule magnetism in a μ -phenolato dinuclear lanthanide motif ligated by heptadentate Schiff base ligands. *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 13711-13715, 10.1039/C2DT31929B.

⁶⁸ L. Zhao, J. Wu, H. Ke, J. Tang; Three dinuclear lanthanide(III) compounds of a polydentate Schiff base ligand: slow magnetic relaxation behaviour of the Dy^{III} derivative. *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 5301-5306, 10.1039/C3CE40153G.

⁶⁹ I. A. Kahwa, F. R. Fronczek, J. Selbin; Partial hydrolysis of homodinuclear macrocyclic complexes of lanthanides with a 2:2 phenolic Schiff's base and the crystal and molecular structure of resulting open mononuclear 3:1 Schiff's base complexes of praseodymium(III) and neodymium(III). *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, *148*, 273-281, 10.1016/S0020-1693(00)87514-3.

estudo por difracción de RX de monocristal. Sinalar unha vez máis que, a pesar dos esforzos realizados, non foi posible obter os complexos análogos Zn_2Gd , Zn_2Tb e Zn_2Er nin ningún derivado $ZnLn$.

3.2 Caracterización estrutural dos complexos metálicos

A caracterización de tódolos compostos levouse a cabo en estado sólido mediante análise elemental, espectroscopia IV e difracción de raios X de monocristal, e a caracterización por análise elemental de C, H e N está de acordo coa obtención dos compostos **1**·2H₂O, **2**, **3**, **4** e **5** con alto grao de pureza.

Espectroscopia IV

Os espectros IV rexistráronse na rexión dos 400 aos 4000 cm⁻¹. A comparativa dos espectros na rexión dos 500-2000 cm⁻¹ para tódolos compostos amósase na Figura 3.3. Esta comparativa para os catro complexos mononucleares (**1**·2H₂O-**4**) deixa entrever que se trata de complexos isoestruturais.

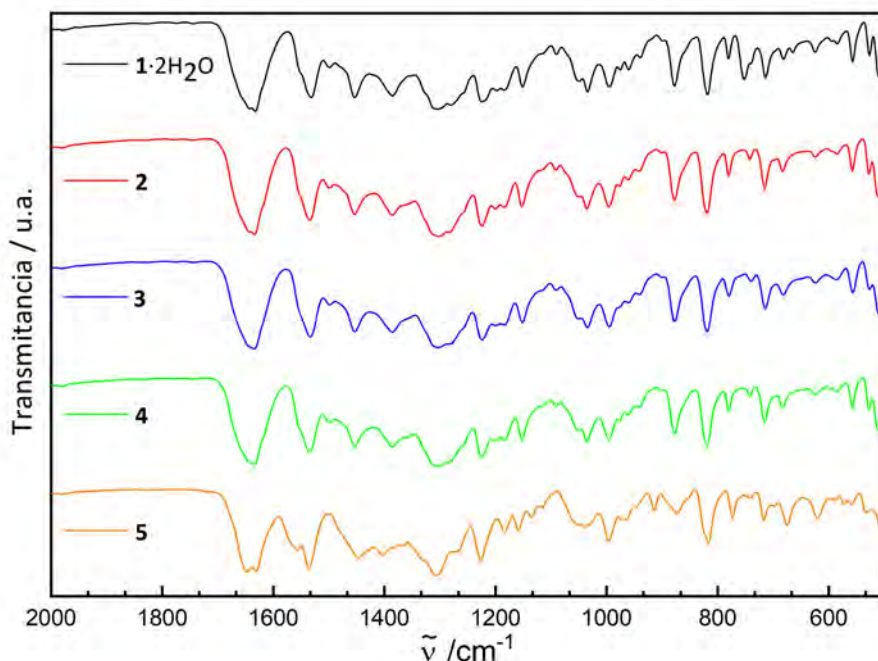


Figura 3.3. Comparativa dos espectros de IV para os derivados de H_3L^1 na rexión dos 500-2000 cm⁻¹.



Destes espectros pódese destacar:

(a) A presenza dunha banda intensa a *ca.* 1645 cm⁻¹, que se asigna á vibración de tensión $\nu(C=O)_{\text{aldehído}}$ coordinado ao metal, posto que se atopa

desprazada uns 30 cm^{-1} respecto da vibración de tensión do grupo C=O sen coordinar do ligando $[L^1]^{3-}$ en outros complexos (situada a *ca.* 1670 cm^{-1}).⁶³

(b) A existencia dunha segunda banda intensa, que se superpón parcialmente coa do grupo carbonilo, ao redor dos 1635 cm^{-1} , que se pode asignar ás vibracións de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{iminico}}$.^{63,70}

(c) Dúas bandas intensas a *ca.* 1300 e 1280 cm^{-1} , que se asignan ás vibracións N-O dos grupos nitrato, de acordo coa presenza de polo menos dous modos de actuación distintos destes ligandos na molécula.⁷⁰ Para **5**, estas dúas bandas aparecen como unha única banda bastante intensa a 1306 cm^{-1} .

(d) A presenza dunha banda ancha sobre 3300 cm^{-1} , que evidencia a existencia de auga ou grupos hidroxilo coordinados e/ou de solvatación.^{63,70}

Difracción de RX de monocristal

Obtivéronse monocristais dos compostos mononucleares **1**·4H₂O, **2**·CH₃CN, **3**·0.5CH₃CN, **4**, e do composto heterotrinuclear **5**·(CH₃)₂CO, adecuados para o seu estudo por DRX, tal como se especifica no apartado experimental.

Complexos mononucleares. As estruturas cristalinas de **1**·4H₂O-**4** son moi semellantes, polo cal se discutirán conxuntamente. A principal diferenza radica en que **1**, **2** e **4** teñen un plano de simetría (grupo espacial $P2_1/m$) que contén ao metal e ao anel fenólico central, o que fai que as dúas metades da molécula sexan cristalograficamente equivalentes, mentres que este plano non existe para **3** (grupo espacial $P2_1$).

As principais distancias e ángulos de enlace para tódolos complexos resúmense na Táboa 3.1. Amósanse unicamente os diagramas de elipsoides para **3** (Figura 3.4), por ser a única molécula asimétrica, e para **4** (Figura 3.5), como exemplo de molécula simétrica. Para o resto de compostos, os diagramas de elipsoides recóllense no anexo correspondente a este capítulo (Figura A.3.1).

En tódolos casos, a cela unidade contén catións $[\text{Ln}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]^{2+}$, dous ións nitrato por catión, e distintos disolventes de solvatación. No catión, a base de Schiff está completamente protonada, e os átomos de hidróxeno unidos aos heteroátomos atopáronse nos respectivos mapas de Fourier máis preto do nitróxeno imínico que dos átomos de osíxeno fenólico, o que parece indicar que a forma ceto-amina do ligando é máis estable que a fenol-amina. En tódolos complexos, o ligando actúa como hexadentado, usando tódolos seus átomos de osíxeno (tres osíxenos fenólicos e tres osíxenos carbonílicos) para unirse a un

⁷⁰ K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; Ed. John Wiley & Sons, New York, 1997.

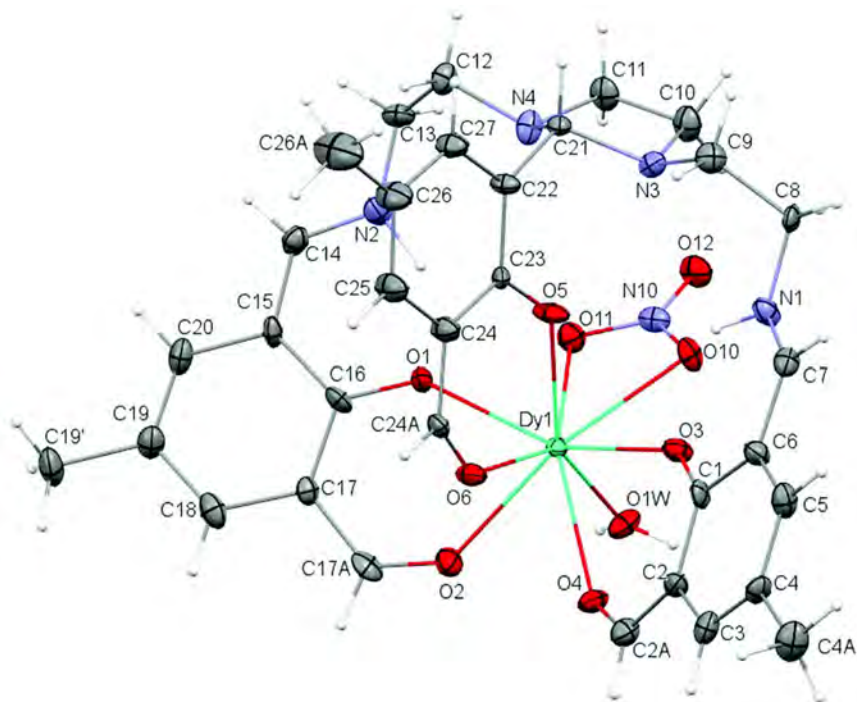


Figura 3.4. Diagrama de elipsoides (50 % probabilidade) para o catión $[Dy(H_3L^1)(H_2O)(NO_3)]^{2+}$ en **3**.

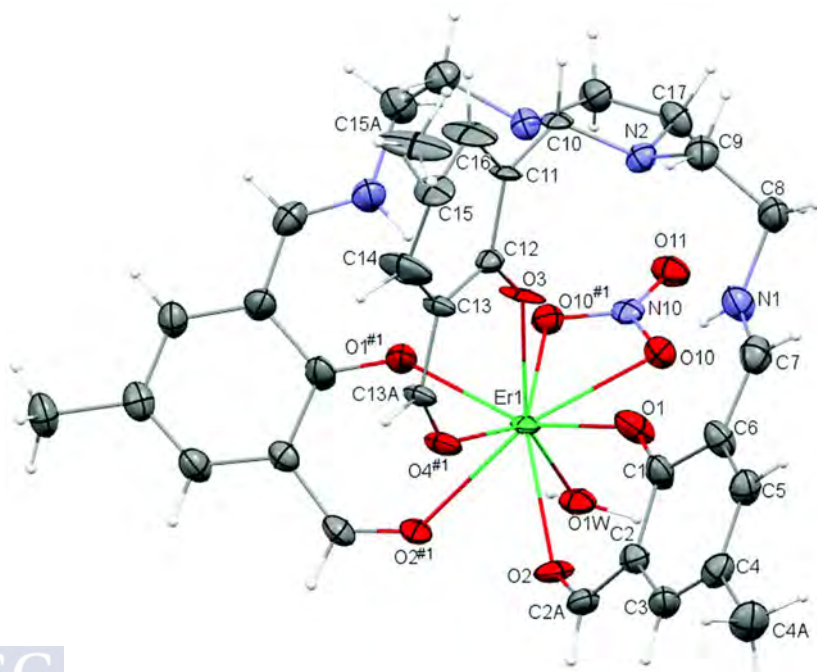


Figura 3.5. Diagrama de elipsoides (50 % probabilidade) para o catión $[Er(H_3L^1)(H_2O)(NO_3)]^{2+}$ en **4**. As etiquetas dos átomos xerados por simetría ($\#1$ x, $-y+1/2$, z) non coordinados ao metal omítense para maior claridade.

Táboa 3.1. Principais distancias (Å) e ángulos (°) de enlace para **1·4H₂O-4**.

	1·4H₂O	2·CH₃CN	4		3·0.5CH₃CN
Ln1—O1	2.363(2)	2.357(2)	2.314(7)	Dy1—O1	2.350(6)
				Dy1—O3	2.346(6)
Ln1—O2	2.487(2)	2.479(2)	2.460(7)	Dy1—O2	2.452(7)
				Dy1—O4	2.485(7)
Ln1—O3	2.315(3)	2.306(3)	2.266(10)	Dy1—O5	2.299(4)
Ln1—O4	2.398(3)	2.380(3)	2.334(10)	Dy1—O6	2.363(3)
Ln1—O10	2.535(2)	2.527(2)	2.496(7)	Dy1—O10	2.520(8)
				Dy1—O11	2.503(8)
Ln1—O1W	2.408(3)	2.391(3)	2.351(9)	Dy1—O1W	2.378(3)
O1-Ln1-O1 ^{#1}	147.59(17)	147.07(15)	146.7(5)	O1-Dy-O3	147.5(2)
O10-Ln1-O10 ^{#1}	50.02(11)	50.55(10)	50.8(3)	O10-Dy-O11	50.77(13)

^{#1} x, -y+1/2, z

único ión Ln^{III}. Así, tódolos átomos de nitróxeno da base de Schiff permanecen sen coordinar, a diferenza do que ocorre noutros derivados [DyL]₂ con ligandos semellantes,^{67,68} onde os nitróxenos do oco interno do dador tamén participan na coordinación ao metal. A esfera de coordinación dos respectivos ións Ln^{III} complétase con outros tres átomos de osíxeno: dous procedentes dun grupo nitrato, que actúa como bidentado quelato, e outro procedente dunha molécula de auga, alcanzando así un índice de coordinación de nove. A xeometría da esfera de coordinación do ión metálico foi avaliada a través do programa SHAPE (Táboa A.3.1).⁷¹ Para esta serie de compostos **1·4H₂O-4** cun entorno LnO₉, o centro metálico presenta unha xeometría tipo *muffin* (Figura 3.6).

Tal como cabe esperar, as distancias de enlace Ln-O decrecen conforme aumenta o número atómico do lantanoide (Táboa 3.1). En tódalas estruturas, as distancias Ln-O (entre 2.26 e 2.53 Å) son comparables coas observadas para outros complexos de lantanoides con dadores de osíxeno.^{17,72} A distancia Ln-O máis curta corresponde ao enlace entre Ln e o osíxeno fenólico do brazo central (O3 para **1**, **2** e **4** e O5 para **3**) e as distancias Ln-O máis longas corresponden aos enlaces co grupo nitrato. Os ángulos arredor do ión lantanoide oscilan entre 50 e 148 °, os cales se encontran tamén no rango habitual.⁷²

⁷¹ (a) M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky, D. Avnir, D. SHAPE v1.1b, Barcelona, **2005**. (b) A. Ruiz-Martínez, D. Casanova, S. Alvarez; Polyhedral structures with an odd number of vertices: nine-coordinate metal compounds. *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 1291-1303, 10.1002/chem.200701137. (c) M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *SHAPE: Program for the stereochemical analysis of molecular fragments by means of continuous shape measures and associated tools*, University of Barcelona, Barcelona, Spain, **2010**.

⁷² A. Zabala-Lekuona, J. Cepeda, I. Oyarzabal, A. Rodríguez-Diéguez, J. A. García, J. M. Seco, E. Colacio; Rational design of triple-bridged dinuclear Zn^{II}Ln^{III}-based complexes: a structural, magnetic and luminescence study. *CrystEngComm*, **2017**, *19*, 256-264, 10.1039/C6CE02240E.

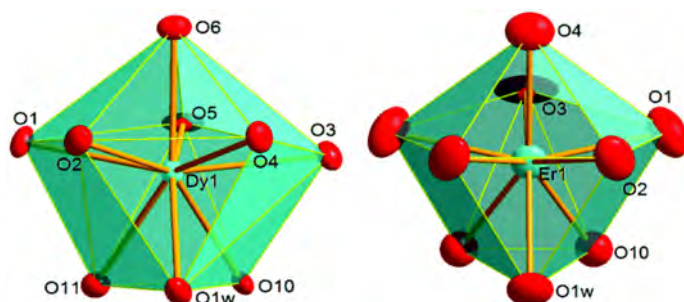


Figura 3.6. Ambiente coordinativo para o ión Ln^{III} en **3** (esquerda) e en **4** (dereita), amosando a xeometría tipo muffin. Os poliedros para Ga^{III} e Tb^{III} en **1** e **2** son moi semellantes.

Finalmente, sinalar que as estruturas destes compostos se estabilizan adicionalmente por enlace de hidróxeno. Así, os catións $[\text{Ln}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]^{2+}$ mostran interaccións intramoleculares entre os átomos de osíxeno fenólico e os átomos de nitróxeno da cadea, o que está de acordo coa completa protonación do ligando. Ademais, tamén se observan enlaces de hidróxeno entre a auga coordinada e os contraíóns nitrato, como se exemplifica na Figura 3.7 para **3**.

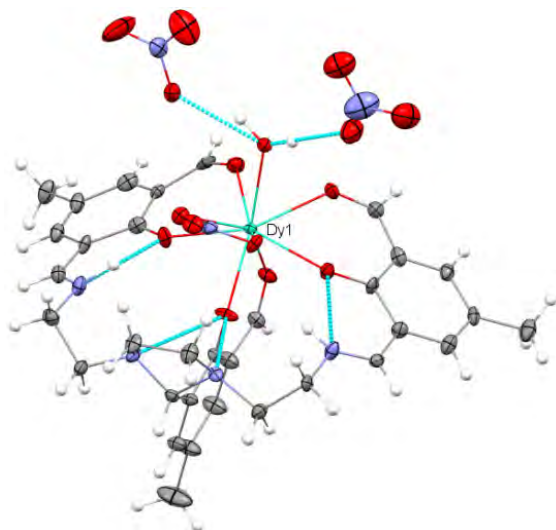


Figura 3.7. Diagrama de elipsoides (50 % probabilidade) para **3**, amosando o enlace de H.

Complexo Zn_2Dy . Os estudos de DRX mostran que $5 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ consiste en unidades trinucleares $[\text{Zn}_2\text{DyL}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})]$ (**5**) (Figura 3.8), e acetona na rede. **5** ten un plano de simetría que contén o ión Dy^{3+} e o anel fenólico central, e que pasa polos átomos N10 e O11 do ligando nitrato, facendo ambas partes da molécula cristalograficamente equivalentes. Así, **5** pode entenderse como un anión $[\text{Zn}_2\text{L}^1(\text{NO}_3)_2(\text{OH})]^{2-}$ que actúa como metaloligando fronte a un ión Dy^{3+} . Polo tanto, neste anión, a base de Schiff, completamente desprotonada, aloxa

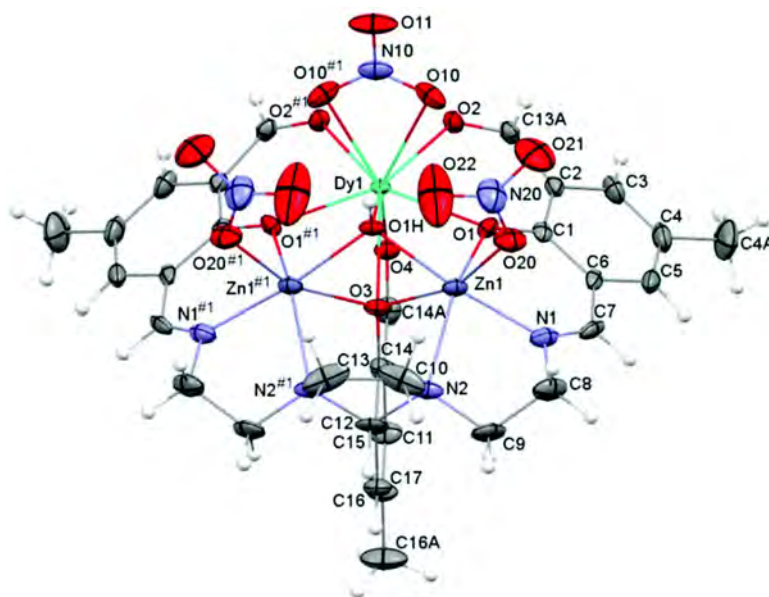


Figura 3.8. Diagrama de elipsoides (50 % probabilidade) para **5**. As etiquetas dos átomos xerados por simetría (^{#1} x, -y+1/2, z) non coordinados ao metal omítese para maior claridade.

Táboa 3.2. Principais distancias (Å) e ángulos (°) de enlace para **5**·(CH₃)₂CO.

Dy1-O1	2.312(3)	Zn1-N1	2.034(5)
Dy1-O2	2.360(3)	Zn1-O1H	2.048(3)
Dy1-O1H	2.362(5)	Zn1-O20	2.103(4)
Dy1-O4	2.411(5)	Zn1-O1	2.154(3)
Dy1-O3	2.439(5)	Zn1-O3	2.219(3)
Dy1-O10	2.485(4)	Zn1-N2	2.234(4)
Dy1...Zn1	3.2000(7)	Zn1...Zn1 ^{#1}	3.288(1)
O10 ^{#1} -Dy1-O10	51.1(2)	Zn1-O1H-Dy1	92.71(17)
O4-Dy1-N10	159.1(18)	Zn1-O1-Dy1	91.47(13)
N1-Zn1-O1H	172.98(18)	Zn1-O3-Dy1	86.66(14)
O20-Zn1-O3	161.05(16)	Zn1-O3-Zn1 ^{#1}	95.59(18)
		Zn1-O1H-Zn1 ^{#1}	106.8(2)

^{#1} x, -y+1/2, z

un ión Zn^{II} en cada un dos seus compartimentos internos N₂O (O1N1N2). Ambos centros Zn^{II} están unidos por un átomo de osíxeno fenólico (O3) do brazo central do ligando, mentres que os átomos de osíxeno carbonílicos permanecen sen coordinar. As esferas de coordinación dos ións Zn^{II} complétanse con dous nitratos monodentados terminais, e cun ligando OH⁻ (O1H), que actúa como ponte entre os átomos de zinc. Isto xera un índice de coordinación seis para os ións Zn^{II}, con xeometría Oh distorsionada.

O anión [Zn₂L(NO₃)₂(OH)]²⁻ arriba descrito únese a un ión Dy³⁺ utilizando tódolos seus átomos de osíxeno carbonílicos e fenólicos (un total de 6), como

nos complexos mononucleares. Ademais, o ligando hidróxido tamén se une ao átomo de disprosio, actuando agora como ponte μ_3 . A esfera de coordinación de Ln^{III} complétase cun ligando nitrato bidentado quelato, o que da lugar a un entorno DyO_9 , como en **3**, onde a única diferenza nos átomos dadores sobre o ión Dy^{3+} é que a molécula de H_2O na esfera de coordinación en **3** foi substituída por un OH^- en **5**. Os cálculos co software SHAPE⁷¹ amosan unha xeometría arredor do ión Dy^{3+} máis cerca do antiprisma cadrado apicado esférico (Táboa A.3.1, e Figura 3.9), pero cunha distorsión significativa cara o *muffin*. Isto implica un pequeno cambio no entorno do ión disprosio en **5** con respecto a **3** pero, novamente, as distancias e ángulos de enlace en **5** (Táboa 3.2) están dentro do rango habitual,⁷² e non merecen maior consideración.

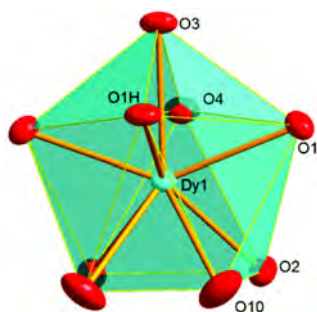


Figura 3.9. Ambiente coordinativo para o ión Dy^{III} en **5**, amosando a xeometría de antiprisma cadrado apicado esférico.

Finalmente, vale a pena mencionar que os átomos de zinc en **5** están dobreamente ponteados, por un átomo de osíxeno fenólico (O3) e polo grupo OH^- (O1H), xerando un ciclo Zn_2O_2 cunha distancia $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ de 3.289(1) Å e ángulos Zn-O-Zn de 95.46(19) e 106.9(2)°. Os ións Zn^{II} e Dy^{III} teñen unha tripla ponte (a través de dous $\text{O}_{\text{fenólicos}}$, O1 e O3, e un $\mu\text{-OH}$, O1H), o que leva a unha distancia $\text{Zn}\cdots\text{Dy}$ de 3.2009(7) Å e ángulos Zn-O-Dy próximos a 90°. Tamén se debe destacar que a distancia $\text{Zn}\cdots\text{Dy}$ é incluso máis curta que a $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$.

3.3 Estudos magnéticos

Estudouse o comportamento magnético *dc* de tódolos complexos $1\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 5$. Ademais, tamén se analizou o potencial comportamento destes compostos como imáns moleculares.

3.3.1 Propiedades magnéticas *dc*

Realizáronse estudos de susceptibilidade magnética a temperatura variable (2-300 K), baixo un campo magnético aplicado $H_{dc} = 1000$ Oe. Ademais,

tamén se mediu a magnetización a campo variable, entre 0 e 50000 Oe, a unha temperatura de 2 K para tódolos complexos derivados de H_3L^1 illados.

As curvas de $\chi_M T$ versus T para todos eles (Figura 3.10) amosan que os valores de $\chi_M T$ a 300 K están próximos aos que cabería esperar para ións Tb^{3+} (**2**), Dy^{3+} (**3**, **5**) ou Er^{3+} (**4**) illados (Táboa 3.3). Estes valores van diminuindo paulatinamente a medida que o fai a temperatura ata aproximadamente os 50 K. Por debaixo desta temperatura, o valor de $\chi_M T$ diminúe de forma máis abrupta.

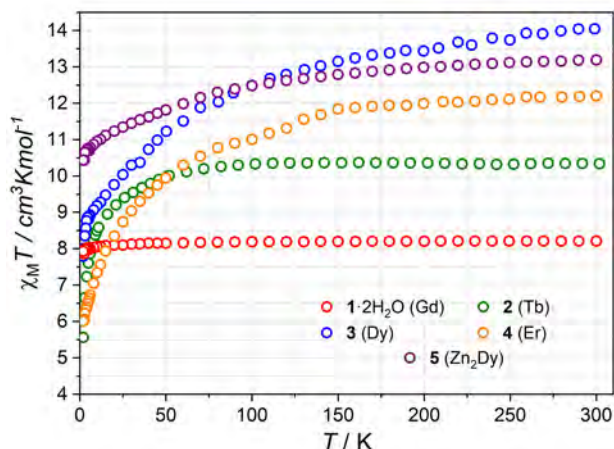


Figura 3.10. Dependencia do produto $\chi_M T$ coa temperatura para os complexos Ln e Zn_2Dy derivados de H_3L^1 .

Este comportamento parece deberse principalmente ao despoboamento térmico dos subniveis $\pm M_J$ do ión lantanoide, subniveis xerados polo desdobramento dos niveis fundamentais de acoplamento spin-órbita por efecto do campo dos ligandos, aínda que non se poden descartar as contribucións de interaccións intermoleculares débiles, que poden ser responsables da diminución máis pronunciada da $\chi_M T$ a baixa temperatura. Non obstante, o feito de que o valor de $\chi_M T$ non varíe substancialmente no rango 2-300K para o composto de Gd^{III} ($1\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), permite supoñer que ditas interaccións intermoleculares, se existen, deben ser moi débiles.

As curvas de magnetización reducida fronte ao campo a 2 K para tódolos complexos (Figura 3.11) amosan valores da magnetización para o campo máximo aplicado de 50000 Oe no intervalo 4.95–5.32 $\text{N}\mu_B$, que son significativamente menores que os esperados para os ións lantanoides illados (Táboa 3.3), o que pode atribuírse á existencia dunha anisotropía magnética substancial.¹⁹ Pola contra, esta curva para o composto de gadolinio ($1\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

tende a 7 a 5 T, o que está de acordo cun estado fundamental $S = 7/2$, como era de esperar para un ión isotrópico con 7 electróns desapareados como é Gd^{III} .

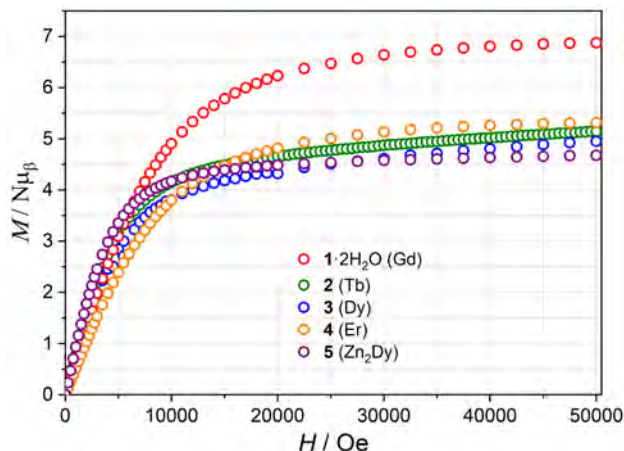


Figura 3.11. Dependencia da magnetización co campo a 2 K para os complexos derivados de H_3L^1 .

3.3.2 Estudo do comportamento como imán molecular

Estudouse o posible comportamento como SMM de tódolos complexos derivados de H_3L^1 . Con ese fin, rexistráronse medidas de susceptibilidade magnética a campo alterno (*ac*), en función da temperatura e da frecuencia.

En ausencia dun campo magnético externo ($H_{dc} = 0$ Oe), ningún dos compostos mostra máximos no sinal da susceptibilidade en fase (χ'_M) ou fóra de fase (χ''_M) a frecuencia de 1200 Hz (Figura A.3.2). Isto pode deberse á existencia de túnel cuántico da magnetización. Porén, tal como se explicou no capítulo 1, existen dúas alternativas para tratar de eliminar ou reducir dito QTM e así apreciar a relaxación lenta da magnetización a través da barreira enerxética termicamente activada (*U*): a aplicación dun pequeno campo magnético externo,^{15,17} que rompa a dexeneración dos niveis $\pm M_J$; ou ben a dilución do complexo dentro dunha matriz diamagnética, que permita eliminar as interaccións intermoleculares.^{17, 73} En consecuencia, intentáronse ambas aproximacións para verificar os efectos do túnel cuántico.

Deste xeito, rexistráronse medidas *ac* en presenza de diferentes campos magnéticos co fin de establecer o campo óptimo (Figura A.3.3), que resultou ser de 1000 Oe para os complexos mononucleares e de 2500 Oe para o derivado



⁷³ K. R. Meihaus, J. D. Rinehart, J. R. Long; Dilution-induced slow magnetic relaxation and anomalous hysteresis in trigonal prismatic dysprosium(III) and uranium(III) complexes. *Inor. Chem.*, **2011**, 50, 8484-8489, 10.1021/ic201078r.



Táboa 3.3. Recompilación dos datos magnéticos das medidas dc para 1·2H₂O-5.

Estado fundamental do ión Ln ³⁺	(a) Valor teórico de $\chi_M T / \text{cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$	(b) Valor teórico de $M_{\text{sat}} / N\mu_B$	Composto	Valor experimental de $\chi_M T_{300\text{K}} / \chi_M T_{2\text{K}}$ (cm ³ Kmol ⁻¹)	Valor experimental de $M_{\text{sat}} / N\mu_B$ (T = 2 K, H = 5 T)
Gd ³⁺ $4f^7, {}^8S_{7/2}, g_J = 2$	7.88	7	1·2H ₂ O	8.21/7.93	6.88
Tb ³⁺ $4f^8, {}^7F_6, g_J = 3/2$	11.82	8	2	10.35/5.57	5.15
Dy ³⁺ $4f^9, {}^6H_{5/2}, g_J = 4/3$	14.17	9	3	14.05/7.79	4.95
			5	13.19/10.44	4.68
Er ³⁺ $4f^{11}, {}^4I_{15/2}, g_J = 6/5$	11.48	10	4	12.10/6.00	5.32
(a) $\chi_M T = \frac{N\mu_B^2}{3k} \{g_J^2 J(J+1)\};$ $J = L + S; g_J = \frac{3}{2} + \frac{S_T(S_T+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$					(b) $M / N\mu_B = g_J J$

heterotrinuclear **5**. Baixo estes campos H_{dc} , os complexos mononucleares seguen sen amosar máximos para χ'_M ou χ''_M (Figura A.3.2), pero para o composto heteronuclear Zn_2Dy (**5**) si que se observan picos en χ''_M (Figura 3.12) entre 5 e 12 K.

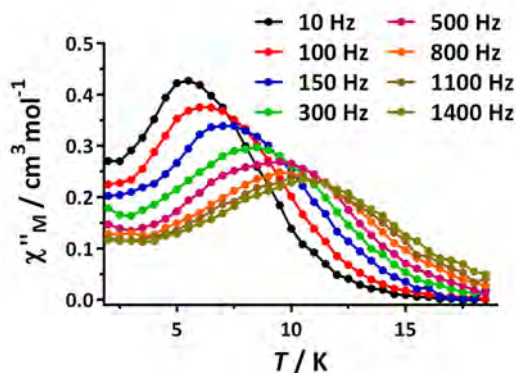


Figura 3.12. Dependencia da susceptibilidade magnética fóra de fase (χ''_M) coa temperatura, a frecuencia variable, en presenza dun campo $H_{dc} = 2500$ Oe para **5**.

Polo tanto, **5** pode dicirse que ten comportamento como de SIM inducido por un campo magnético externo, se ben na Figura 3.12 se pode observar que as curvas de χ''_M non tenden a cero por debaixo do máximo a baixa temperatura, o que deixa ver que a rápida relaxación da magnetización por un mecanismo de QTM non foi suprimida completamente pola presenza do campo externo. O resto de compostos (**1**·2H₂O, **2**, **3** e **4**) non amosan relaxación lenta da magnetización nin en presenza de campo externo (Figura A.3.2), polo cal aínda é posible que o túnel cuántico sexa tan importante como para que non se observe comportamento de SMM ou ben que a barreira térmica sexa moi pequena para que a relaxación poida ser observada.

Nun segundo intento de destruír o QTM nos complexos mononucleares, sintetizouse a mostra diluída $\{[Dy_{0.09}Y_{0.91}(H_3L^1)(H_2O)(NO_3)](NO_3)_2\}$ (**3@Y**), tal como se describe na sección experimental deste capítulo. As medidas de susceptibilidade *ac* sobre a mostra policristalina **3@Y** rexistráronse tanto en ausencia como en presenza dun campo magnético externo de 1000 Oe, para unha frecuencia de 1400 Hz. Cabe indicar que non se atoparon diferenzas importantes na variación de χ''_M vs. T para a mostra diluída en comparación coa mostra sen diluír (Figura A.3.2), e non se observa ningún máximo incluso cando **3@Y** se somete á presenza dun campo magnético externo.

Por conseguinte, dos experimentos anteriores pódese concluír que as interaccións dipolares intermoleculares parecen ser insignificantes para os

complexos mononucleares. En vista disto, o QTM nestes complexos de Tb, Dy ou Er probablemente sexa debido a interaccións hiperfinas.⁷⁴⁻⁷⁶

A gráfica Cole-Cole para **5** (Figura 3.13) amosa curvas semicirculares con parámetros α no rango 0.54–0.22. Estes valores de α suxiren que existe máis dun proceso de relaxación. O tempo de relaxación (τ) extráese do axuste ao modelo xeneralizado de Debye da dependencia da χ_M'' coa temperatura para cada frecuencia (gráfica de Arrhenius). Intentouse o axuste da gráfica de Arrhenius (Figura 3.14) facendo uso de varios modelos, posto que a dependencia de $\ln(\tau)$ con $1/T$ desvíase da linearidade a baixas temperaturas e,

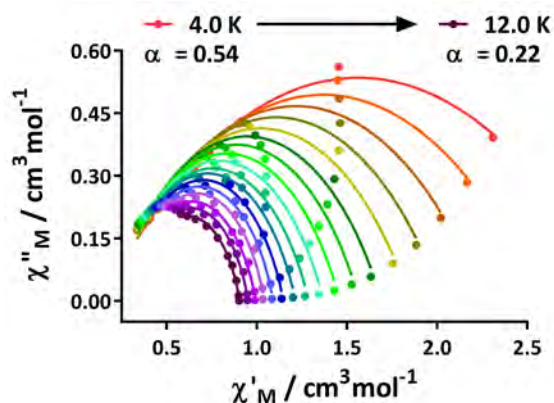


Figura 3.13. Diagrama Cole-Cole en $H_{dc} = 2500$ Oe para **5**.

ademais, os valores de α xa se comentou que indicaban a coexistencia de máis dun proceso de relaxación. Todos estes modelos teñen en conta o QTM remanente observado experimentalmente para **5** (Figura 3.12), e o mellor axuste dos datos conséguese coa Ecuación 3.1 (Figura 3.14), que inclúe as contribucións do túnel cuántico e o proceso Orbach de relaxación térmica.

$$\tau^{-1} = \tau_{QTM}^{-1} + \tau_0^{-1} e^{-U_{eff}/k_B T} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Dito axuste proporciona os seguintes valores dos parámetros: $U_{eff} = 59.0$ K, $\tau_0 = 4.2 \cdot 10^{-7}$ s, $\tau_{QTM} = 3.5 \cdot 10^{-3}$ s, sendo estes valores de U_{eff} e τ_0

⁷⁴ F. Luis, M. J. Martínez-Pérez, O. Montero, E. Coronado, S. Cardona-Serra, C. Martí-Gastaldo, J. M. Clemente-Juan, J. Sesé, D. Drung, T. Schurig; Spin-lattice relaxation via quantum tunneling in an Er^{3+} -polyoxometalate molecular magnet. *Phys. Rev. B*, **2010**, 82, 060403, 10.1103/PhysRevB.82.060403.

⁷⁵ F. Pointillart, K. Bernot, S. Golhen, B. Le Guennic, T. Guizouarn, L. Ouahab, O. Cador; Magnetic memory in an isotopically enriched and magnetically isolated mononuclear dysprosium complex. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 1504-1507, 10.1002/anie.201409887.

⁷⁶ Y. Kishi, F. Pointillart, B. Lefevre, F. Riobé, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cador, O. Maury, H. Fujiwara, L. Ouahab; Isotopically enriched polymorphs of dysprosium single molecule magnets. *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 3575-3578, 10.1039/C7CC00317J.

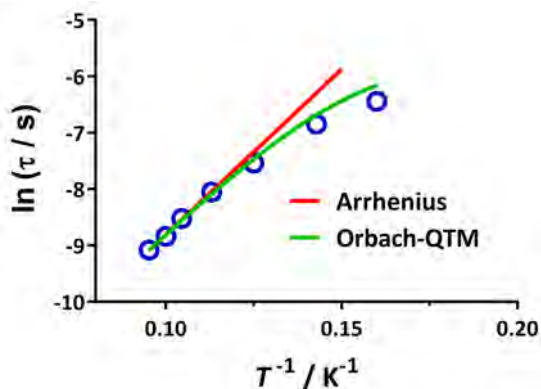


Figura 3.14. Gráfica de Arrhenius en $H_{dc} = 2500$ Oe para **5**.

basicamente iguais aos que se obteñen considerando unicamente a ecuación de Arrhenius para axustar a parte lineal da curva ($U_{\text{eff}} = 59.0$ K e $\tau_0 = 4.2 \cdot 10^{-7}$ s).

Á vista dos datos, o valor de U_{eff} para **5** demostra claramente que a barreira de enerxía anisotrópica no complexo aumenta con respecto ao seu análogo mononuclear **3**. Poderíase pensar que isto estivese relacionado cos pequenos cambios na xeometría inducidos pola coordinación dos ións Zn^{II} . Non obstante, estudos DFT^{18b} recentes destacan que o índice de coordinación nos complexos ZnDy ten pouca influencia sobre as propiedades electrónicas. Polo tanto, débense ter en conta outros factores. Así, a coordinación de Zn^{II} ao ligando vai asociada á súa completa desprotonación, o que probablemente aumenta a carga nos átomos de osíxeno fenólicos. Do mesmo xeito, o ligando H_2O en **3** foi substituído por un ligando OH^- na esfera de coordinación do Dy^{III} en **5**. Todo isto debería conducir a unha interacción electrostática máis forte dos átomos de osíxeno co Dy^{3+} en **5**, que, finalmente, debería promover a desestabilización dos estados excitados e, polo tanto, aumentar a diferenza enerxética entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado.¹⁸ Pero tamén se demostrou que a presenza de Zn^{2+} induce unha gran polarización da carga nos átomos de osíxeno, que favorece un aumento na barreira U_{eff} ; ao tempo que se debe considerar que Zn^{2+} parece promover un "efecto de dilución" da mostra^{18,19, 77} e, polo tanto, que a presenza de Zn parece favorecer o comportamento como SMM por si mesmo. Polo tanto, o incremento de U_{eff} de **5** con respecto a **3** é quizais o resultado dunha serie de cambios na distribución de carga e dos efectos de dilución promovidos pola presenza de zinc.



⁷⁷ A. Amjad, A. M. Madalan, M. Andruh, A. Caneschi, L. Sorace; Slow Relaxation of Magnetization in an isostructural series of zinc–lanthanide complexes: an integrated EPR and AC susceptibility study. *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 12849–12858, 10.1002/chem.201601996.

3.4 Propiedades luminescentes⁷⁸

Estudáronse as propiedades luminescentes dos compostos **2**, **3**, **4** e **5** en disolución metanólica a 298 K, e os principais datos da caracterización fotofísica recompílanse na Táboa 3.4.

Os espectros de absorción para as disolucións diluídas (10^{-5} M) de tódolos complexos presentan características similares, exemplificadas na Figura 3.15, para os compostos **3** e **5**. Nestes espectros pódense observar tres bandas de absorción a aproximadamente 245, 260 e 405 nm, as cales se poden atribuír ás transicións electrónicas $\pi - \pi^*$ dos aneis fenólicos e os enlaces imínicos.^{65,79,80} En tódolos casos, a perfecta coincidencia entre os espectros de absorción e os de excitación descartan a presenza de calquera impureza emisora, de acordo coa alta pureza de tódolos complexos.

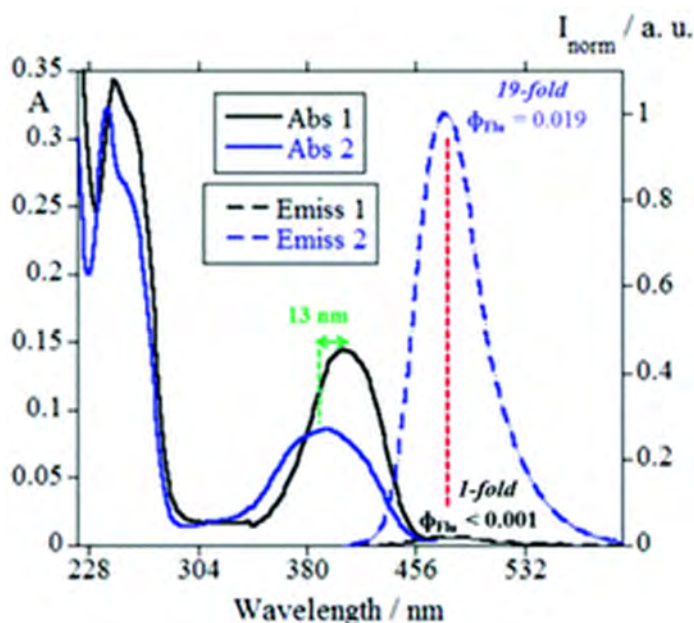


Figura 3.15. Espectros de absorción e emisión normalizados para o complexo **3** (Abs1 e Emiss1, cor: negra) e **5** (Abs2 e Emiss2, cor: azul) en metanol a 298 K ($[3]=[5]=10^{-5}$ M, $\lambda_{exc1} = 407$, $\lambda_{exc2} = 394$ nm e $\lambda_{em1} = 483$, $\lambda_{em2} = 476$ nm).

⁷⁸ Mostrar o meu agradecemento á Dra. Cristina Nuñez González, da unidade de investigación do Hospital Universitario Lucus Augusti (HULA), polas facilidades e axuda prestada na realización e interpretación dos estudos de fluorescencia.

⁷⁹ E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl and W. Simon, Tables of spectral data for structure determination of organic compounds, Springer-Verlag, Berlin, 2nd edn, **1989**.

⁸⁰ M. Fondo, A. M. García-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartín, M. R. Bermejo, E. Oliveira, C. Lodeiro; From dinuclear to tetranuclear zinc complexes through carboxylate donors: structural and luminescence studies. *New J. Chem.*, **2008**, 32, 247-257, 10.1039/B710660B.

Táboa 3.4. Datos fotofísicos para os complexos **2-5** en metanol a 298 K: máximos de absorción ($\lambda_{\text{max abs}}$) e emisión ($\lambda_{\text{max em}}$), coeficientes de absorción molar ($\log \epsilon$), desprazamento de Stoke e rendementos cuánticos de fluorescencia (ϕ_{Flu}).

Composto	UV / Vis $\lambda_{\text{max abs}}$ (nm) : $\log \epsilon$	Fluorescencia		
		$\lambda_{\text{max em}}$ (nm)	Desprazamento de Stokes (nm)	ϕ_{Flu}
2	247: 4.25	475	70	<0.001
	258: 4.23			
	405: 3.87			
3	245: 7.73	483	76	<0.001
	260: 4.68			
	407: 4.29			
4	245: 4.62	471	66	<0.001
	258: 4.57			
	405: 4.21			
5	240: 4.60	476	82	0.019
	257: 4.49			
	394: 3.96			

Como se pode observar por comparación entre os espectros de **3** e **5**, a presenza de Zn^{II} en **5** induce unha diminución na banda de absorción a *ca.* 394 nm, que vai acompañada dun desprazamento hipsocrómico duns 13 nm. Este efecto débese á coordinación do grupo imino ao Zn^{II} .

Os espectros de fluorescencia de tódolos compostos mostran unha banda ancha cun máximo entre 471-483 nm (Táboa 3.4). A anchura dos sinais parece indicar que se trata dunha emisión debida ao ligando, posto que se fora unha transición entre diferentes estados do metal a banda sería moi aguda. Ademais, a baixa fluorescencia observada para **2**, **3** e **4** pódese asociar a que os ións Ln^{III} neste caso non se atopan coordinados aos grupos imino do esqueleto do ligando. A ausencia de coordinación promove que o proceso de transferencia electrónica fotoinducida (PET, do inglés Photo-induced Electron Transfer) se leve a cabo dende o par solitario do $\text{N}_{\text{imínico}}$ ata o estado excitado dos aneis fenólicos.⁸¹ A coordinación dos ións metálicos cos nitróxenos imínicos favorece o *quenching* do PET dende o par electrónico solitario de cada átomo de nitróxeno aos aneis fenólicos. Por outra parte, tamén é ben coñecido que os ións

⁸¹ (a) M. T. Albelda, P. Díaz, E. García-España, J. C. Lima, C. Lodeiro, J. Seixas de Melo, A. J. Parola, F. Pina, C. Soriano; Switching from intramolecular energy transfer to intramolecular electron transfer by the action of pH and Zn^{2+} co-ordination. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 353, 63-68, 10.1016/S0009-2614(01)01414-2. (b) J. Seixas de Melo, J. Pina, F. Pina, C. Lodeiro, A. J. Parola, J.C. Lima, M. T. Albelda, M. P. Clares, E. García-España, C. J. Soriano; Transport-limited recombination of photocarriers in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells. *Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 11307-11315, 10.1021/jp0304475.

metálicos con configuración electrónica d^{10} (como Zn^{II}) melloran a fluorescencia deste tipo de ligandos.⁸²

Deste xeito, en **5**, a coordinación do $N_{\text{imínico}}$ aos ións Zn^{II} impide o proceso de PET dende os grupos imino aos aneis fenólicos adxacentes, favorecendo así a emisión de fluorescencia.⁸³ Por esta razón, a coordinación de Zn^{II} dá como resultado unha mellora no sinal de fluorescencia (efecto de fluorescencia mellorada por quelatación (CHEF)), observándose un aumento notable na intensidade de fluorescencia para **5** (19 veces, $\phi_{\text{Flu}} = 0.019$) en comparación con **3** (1 vez, $\phi_{\text{Flu}} < 0.001$), ás lonxitudes de onda máximas. Así, a presenza de Zn converte **5** nun composto bifuncional, podendo definirse como un composto con comportamento de SIM-inducido fluorescente.

3.5 Experimental

Tódolos materiais de partida, sales metálicos e disolventes utilizados, son produtos comerciais de alta pureza, que se empregaron sen maior tratamento.

3.5.1 Síntese dos complexos metálicos

O procedemento de síntese dos complexos **1**·2H₂O-**4** é o mesmo en tódolos casos, empregando a mesma cantidade de amina e aldehído. As cantidades de sales metálicos empregadas especifícanse en cada caso. A modo de exemplo, a continuación detállase a síntese para **1**·2H₂O.

$[\text{Gd}(\text{H}_3\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**·2H₂O): A unha disolución de trietilentetramina (0.038 g, 0.26 mmol) en metanol (20 mL) engádeselle 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxaldehído (0.13 g, 0.79 mmol) e acetonitrilo (10 mL). A nova disolución amarela axítase 30 min, e engádese $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.12 g, 0.26 mmol). A disolución resultante axítase 16 h a temperatura ambiente. A disolución amarela obtida concéntrase no rotavapor ata a metade do seu volume e déixase arrefriar na neveira. Tras 24 h, aparecen cristais amarelos de **1**·4H₂O, aptos para o seu estudo por DRX de monocristal. Os cristais filtranse e sécanse ao aire, xerando **1**·2H₂O. Rendemento:

⁸² A. Tamayo, B. Pedras, C. Lodeiro, L. Escriche, J. Casabó, J. L. Capelo, B. Covelo, R. Kivekäs, R. Sillanpää; Exploring the interaction of mercury(II) by N_2S_2 and NS_3 anthracene-containing macrocyclic ligands: photophysical, analytical, and structural studies. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 7818-7826, 10.1021/ic700489e.

⁸³ C. Núñez, E. Oliveira, L. Giestas, L. Valencia, A. Macías, J. C. Lima, R. Bastida, C. Lodeiro; Synthesis, spectroscopic, structural and complexation studies of a new tetra-naphthylmethylene pendant-armed macrocyclic ligand, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, *361*, 2183-2194, 10.1016/j.ica.2007.11.024.

0.09 g (34 %). Mm: 981.87 g mol^{-1} Análise elemental: experimental: C 40.19, H 4.32, N 9.76 %; teórica para $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{GdN}_7\text{O}_{18}$: C 40.37, H 4.31, N 9.98 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3271 (H_2O), 1642 ($\text{C}=\text{O}$), 1632 ($\text{C}=\text{N}$), 1305, 1281 (NO_3^-).

$\{[\text{Tb}(\text{H}_3\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2\}$ (**2**): cantidade de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 0.11 g (0.26 mmol). Obtéñense cristais aptos para difracción de RX de monocristal de **2**· CH_3CN do mesmo xeito que para **1**· $4\text{H}_2\text{O}$, os cales ao ser filtrados e secados proporcionan **2**. Rendemento: 0.15 (61 %). Mm: 947.67 g mol^{-1} . Análise elemental: experimental: C 41.57, H 4.32, N 10.49 %; teórica para $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{TbN}_7\text{O}_{16}$: C 41.79, H 4.00, N 10.34 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3260 (H_2O), 1647 ($\text{C}=\text{O}$), 1631 ($\text{C}=\text{N}$), 1300 (NO_3^-).

$\{[\text{Dy}(\text{H}_3\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2\}$ (**3**): cantidade de $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 0.09 g (0.26 mmol). Obtéñense cristais aptos para difracción de RX de monocristal de **3**· $0.5\text{CH}_3\text{CN}$ do mesmo xeito que para **1**· $4\text{H}_2\text{O}$, que ao secalos perden o solvato para xerar **3**. Rendemento: 0.10 g (40 %). Mm: 951.10 g mol^{-1} . Análise elemental: experimental: C 41.57, H 4.32, N 10.49 %; teórica para $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{DyN}_7\text{O}_{16}$: C 41.67, H 4.03, N 10.31 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3266 (H_2O), 1646 ($\text{C}=\text{O}$), 1635 ($\text{C}=\text{N}$), 1283, 1303 (NO_3^-).

$\{[\text{Er}(\text{H}_3\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2\}$ (**4**): cantidade de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 0.12 g (0.27 mmol). Obtéñense cristais aptos para difracción de RX de monocristal de **4** do mesmo xeito que para **1**· $4\text{H}_2\text{O}$. Rendemento: 0.11 (43 %). Mm: 958.56 g mol^{-1} . Análise elemental: experimental: C 41.44, H 4.04, N 9.85 %; teórica para $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{ErN}_7\text{O}_{16}$: C 41.31, H 3.90, N 10.22 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3330 (H_2O), 1644 ($\text{C}=\text{O}$), 1634 ($\text{C}=\text{N}$), 1285, 1302 (NO_3^-).

$[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_3(\text{OH})]$ (**5**): a unha disolución de trietilentetramina (0.04 g, 0.26 mmol) en metanol (20 mL), engádeselle outra de 2-hidroxi-5-metil-1,3-benzenodicarboxaldehído (0.13 g, 0.9 mmol) en acetónitrilo (10 mL). A disolución resultante axítase durante 30 min, incorpórase $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.13 g, 0.52 mmol) e axítase 10 min máis. Posteriormente, engádese $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.091 g, 0.26 mmol), e a disolución amarela final axítase a temperatura ambiente durante 4 h. Transcorrido o tempo, a disolución concéntrase no rotavapor, reducindo o seu volume ata 15 mL aproximadamente. O concentrado arrefríase na neveira e despois de 4 días precipita un sólido pulverulento. O sólido fíltrase e sécase nunha estufa durante 4 h a 80 °C. Rendemento: 0.11 g (35 %). Mm: 1131.91 g mol^{-1} . Análise elemental: experimental: C 35.15, H 3.81, N 8.70 %; teórica para $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{DyN}_7\text{O}_{16}\text{Zn}_2$: C 34.99, H 3.53, N 8.66 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3391 (H_2O), 1647 ($\text{C}=\text{O}$), 1631 ($\text{C}=\text{N}$), 1306 (NO_3^-).

Obtéñense cristais aptos para estudos de difracción de RX de monocristal de $5 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ mediante recristalización do sólido obtido en metanol/acetónitrilo cunhas pingas de ciclohexano por difusión con éter.

$\{[\text{Dy}_{0.09}\text{Y}_{0.91}(\text{H}_3\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2\}$ (**3@Y**): a dilución con itrio prepárase mesturando **3** con $\{[\text{Y}(\text{H}_3\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2\}$ en relación molar 1:10 en metanol. O complexo $\{[\text{Y}(\text{H}_3\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2\}$ prepárase da mesma forma que o seu análogo paramagnético **3**. Cantidade de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 0.10 g (0.26 mmol). Rendemento: 0.15 g (66 %). Mm.: 877.56 g mol⁻¹. Análise elemental: experimental: C 45.14, H 4.51, N 10.94 %; teórica para $\text{YC}_{33}\text{H}_{38}\text{N}_7\text{O}_{16}$: C 45.13, H 4.33, N 11.07 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 3262 (H₂O), 1645 (C=O), 1633 (C=N), 1284, 1305 (NO₃⁻).

3.5.2 Métodos experimentais de estudo

Estudos en estado sólido

As análises elementais de C, N e H leváronse a cabo nun Analizador Elemental Carlo Erba EA 1108. Os espectros de infravermello rexistráronse sobre mostras sólidas nun espectrómetro Varian FT-IR 670 con sistema de reflectancia total atenuada (ATR), no rango de 500-4000 cm⁻¹.

Difracción de RX de monocristal. Os datos da toma de mostra e os detalles de refinamento recóllense na Táboa 3.5. Obtivéronse monocristais dos complexos **1**·4H₂O, **2**·CH₃CN, **3**·0.5CH₃CN, **4** e **5**·(CH₃)₂CO como se detalla anteriormente. Os datos recolléronse a 100 K nun difractómetro Bruker Kappa APEXII CCD, empregando radiación Mo-Kα monocromada ($\lambda = 0.71073$ Å). As correccións de absorción empíricas aplicáronse utilizando SADABS.⁸⁴ Estas estruturas foron resoltas mediante métodos directos estándar, e logo refináronse mediante técnicas de mínimos cadrados de matriz completa en F², facendo uso do paquete de programas SHELX.⁸⁵ Tódolos átomos excepto os de hidróxeno refináronse anisotropicamente, con algunhas excepcións, correspondentes a disolventes desordenados con baixa ocupación. Os átomos de hidróxeno incluíronse maioritariamente en posicións xeométricas

⁸⁴ (a) SADABS: Area-Detector Absorption Correction. Siemens Industrial Automation, Inc.: Madison, WI, 1996; (b) R. Blessing; An empirical correction for absorption anisotropy. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, **1995**, *51*, 33-38, 10.1107/S0108767394005726; (c) L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke; Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination. *J. Appl. Crystallogr.*, **2015**, *48*, 3-10, 10.1107/S1600576714022985.

⁸⁵ G. Sheldrick; A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2008**, *64*, 112-122, 10.1107/S0108767307043930..

idealizadas. Non obstante, algúns dos átomos unidos a osíxenos localizáronse nos mapas de Fourier, coa intención de detectar enlaces de hidróxeno.

Medidas magnéticas. Realizáronse medidas de susceptibilidade magnética para **1**·2H₂O, **2**, **3**, **4** e **5** cun susceptómetro Quantum Design SQUID MPMS-XL-5 na Unidade de Susceptibilidade Magnética da Universidade de Granada. Os datos de susceptibilidade magnética *dc* rexistráronse baixo campos magnéticos de 1000 Oe no rango de temperaturas 2-300 K. As medidas de magnetización a 2 K recolléronse en campos magnéticos que varían de 0 a 50000 Oe. As correccións diamagnéticas estimáronse a partir das táboas de Pascal. Tamén se rexistraron medidas de susceptibilidade magnética en presenza dunha corrente alterna (susceptibilidade *ac*) para **2-5** entre 2 e 15 K, a diferentes frecuencias (entre 50 e 1400 Hz), a campo nulo, e en presenza dun campo externo de 1000 Oe ou de 2500 Oe, cunha frecuencia de oscilación de 3.5 Oe. Para **3@Y** rexistráronse medidas *ac* a campo nulo e en campo externo de 1000 Oe a unha frecuencia de 1400 Hz.

Estudos en disolución

Medidas espectrofotométricas. Os espectros de absorción UV-Vis para **2-5** rexistráronse nun espectrofotómetro JASCO V-630 e os espectros de emisión de fluorescencia nun espectrofluorímetro JASCO FP-8300. A linearidade da emisión de fluorescencia fronte á concentración verificouse no rango de concentración utilizado (10^{-4} - 10^{-6} M). A corrección da luz absorbida realizouse cando se considerou necesario.

A caracterización espectrofotométrica fíxose preparando disolucións nai de **2**, **3**, **4** e **5** en metanol (*ca.* 10^{-3} M). As disolucións estudadas obtivéronse mediante a dilución apropiada das disolucións nai ata 10^{-5} M. Os rendementos cuánticos de fluorescencia determináronse utilizando unha disolución 0.1 M de sulfato de quinina en H₂SO₄ 0.5 M como estándar ($\phi = 0.546$), e corrixíronse tódolos valores tendo en conta o índice de refracción do disolvente.^{86,87} Tódalas medidas rexistráronse a unha temperatura de 298 K.



⁸⁶ S. R. Meech, D. J. Philips; Photophysics of some common fluorescence standards. *Photochem.*, **1983**, 23, 193-217, 10.1016/0047-2670(83)80061-6.

⁸⁷ M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of photochemistry*, 3rd ed.; CRC, Taylor & Francis Group: Boca Raton, New York, NY, **2006**.

Táboa 3.5. Datos cristalográficos e condicións experimentais aplicadas na determinación das estruturas de **1·4H₂O·5·(CH₃)₂CO**.

	1·4H ₂ O	2·CH ₃ CN	3·0.5CH ₃ CN	4	5·(CH ₃) ₂ CO
Fórmula empírica	C ₃₃ H ₃₈ GdN ₇ O ₂₀	C ₃₅ H ₄₀ TbN ₈ O ₁₆	C ₃₄ H _{38.5} DyN _{7.5} O ₁₆	C ₃₃ H _{37.4} ErN ₇ O _{16.20}	C ₃₃ H ₃₄ DyN ₇ O ₁₉ Zn ₂
Masa molecular	1009.95	987.67	970.72	958.56	1125.91
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>P</i> _{2₁} / <i>m</i>	<i>P</i> _{2₁} / <i>m</i>	<i>P</i> _{2₁}	<i>P</i> _{2₁} / <i>m</i>	<i>Pmna</i>
Lonxitude de onda (Å)	0.71069	0.71069	0.71069	0.71069	0.71069
Tamaño do cristal (mm ³)	0.20 × 0.15 × 0.04	0.16 × 0.15 × 0.06	0.27 × 0.08 × 0.04	0.20 × 0.06 × 0.04	0.27 × 0.08 × 0.04
Cor, forma	Incoloro, lámina	Amarelo, lámina	Amarelo, agulla	Amarelo, agulla	Verde, agulla
<i>T</i> (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<i>a</i> (Å)	10.0285(3)	10.0065(6)	9.9976(12)	10.0570(6)	22.6964(11)
<i>b</i> (Å)	17.8274(6)	17.7675(10)	17.7134(19)	17.6505(12)	17.2207(8)
<i>c</i> (Å)	11.8469(3)	11.8168(8)	11.8299(14)	11.8657(8)	10.1937(4)
α (°)	90	90	90	90	90
β (°)	109.744(2)	109.875(4)	110.076(8)	110.362(4)	90
γ (°)	90	90	90	90	90
Volume (Å ³)	1993.50(11)	1975.8(2)	1967.7(4)	1974.7(2)	3984.2(3)
<i>Z</i>	2	2	2	2	4
Coef. absorc. (mm ⁻¹)	1.755	1.873	1.980	2.205	3.140
Reflexións recollidas	38749	73699	58167	29223	58617
Reflexións independentes	6256 [<i>R</i> _{int} = 0.051]	5058 [<i>R</i> _{int} = 0.0648]	15013 [<i>R</i> _{int} = 0.0565]	3748 [<i>R</i> _{int} = 0.1312]	4210 [<i>R</i> _{int} = 0.1031]
Datos / restricións / param.	6256 / 0 / 328	5058 / 0 / 329	15013 / 1 / 546	3748 / 0 / 291	4210 / 0 / 304
Índices <i>R</i> finais [<i>></i> 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0376 <i>wR</i> ₂ = 0.0824	<i>R</i> ₁ = 0.0307 <i>wR</i> ₂ = 0.0684	<i>R</i> ₁ = 0.0416 <i>wR</i> ₂ = 0.0940	<i>R</i> ₁ = 0.0789 <i>wR</i> ₂ = 0.1988	<i>R</i> ₁ = 0.0442 <i>wR</i> ₂ = 0.0889
Índices <i>R</i> (tódolos datos)	<i>R</i> ₁ = 0.0481 <i>wR</i> ₂ = 0.0854	<i>R</i> ₁ = 0.0340 <i>wR</i> ₂ = 0.0694	<i>R</i> ₁ = 0.0528 <i>wR</i> ₂ = 0.0997	<i>R</i> ₁ = 0.1008 <i>wR</i> ₂ = 0.2187	<i>R</i> ₁ = 0.0688 <i>wR</i> ₂ = 0.0971

3.6 Contribucións do capítulo a publicacións

Os resultados descritos ao longo deste capítulo xa foron publicados nos seguintes artigos científicos:

1. M. Fondo*^a, **J. Corredoira-Vázquez**^a, A. Herrera-Lanzós^a, A. M. García-Deibe^a, J. Sanmartín-Matalobos^a, J. M. Herrera^b, E. Colacio^b, C. Núñez^c; Improving the SMM and luminescence properties of lanthanide complexes with LnO_9 cores in the presence of Zn^{II} : an emissive Zn_2Dy single ion magnet. *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 17000-17009, 10.1039/C7DT03438E, ISSN 1477-9234.

^a Departamento de Química Inorgánica, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, España.

^b Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain.

^c División de Oncoloxía, Unidade de Investigación, Hospital Universitario Lucus Augusti (HULA), Servizo Galego de Saúde (SERGAS), 27002 Lugo, España.

2. **J. Corredoira-Vázquez**^a, M. Fondo^a, J. Sanmartín-Matalobos^a, P. Taboada^b, A. M. García-Deibe*^a; Filling tricompartimental ligands with Gd^{III} and Zn^{II} ions: some structural and MRI studies. *Crystals*, **2018**, 8, 431, 10.3390/cryst8110431, ISSN: 2073-4352.

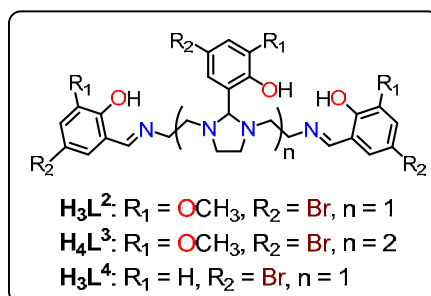
^a Departamento de Química Inorgánica, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, España.

^b Instituto de Investigacións Sanitarias (IDIS), Grupo de Física de Coloides e Polímeros, Departamento de Física de Partículas, Universidade de Santiago de Compostela, E 15782 Santiago de Compostela, España.



Complexos metálicos derivados de imidazolidinas compartimentais a partir dos ligandos

No capítulo 3 vimos que H_3L^1 non permite illar derivados $ZnLn$, e que só se pode obter un complexo Zn_2Dy , pero non outros compostos Zn_2Ln . Á vista destes resultados, ideouse un segundo ligando compartimental H_3L^2 , nun novo intento de obter complexos Ln , $ZnLn$ e Zn_2Ln , e así poder comparar o efecto de diversas proporcións de Zn sobre o comportamento magnético. Con esta mesma idea, tamén se sintetizou o ligando compartimental H_4L^3 , que presuntamente podería formar complexos Zn_3Ln . Ademais, tamén se intentaron obter complexos heteronucleares $Co^{II}/Co^{III}Ln$ derivados do ligando H_3L^4 previamente descrito.⁸⁸ A síntese dos novos ligandos H_3L^2 e H_4L^3 (Figura 4.1), así como os resultados de tódolos intentos mencionados, descríbense neste capítulo.



⁸⁸ M. Fondo, A. M. García-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartín, M. R. Bermejo; Insights into the absorption of carbon dioxide by zinc substrates: isolation and reactivity of di- and tetranuclear zinc complexes. *Dalton Trans.*, **2004**, 2135-2141, 10.1039/B405744A.

4.1 Síntese e caracterización estrutural dos ligandos

Intentouse a síntese dos novos ligandos compartimentais H_3L^2 e H_4L^3 , derivados de 5-bromo-2-hidroxi-3-metoxibenzaldehído e orixinais deste traballo, tal como se amosa na Figura 4.2. H_3L^4 xa foi descrito con anterioridade.⁸⁸

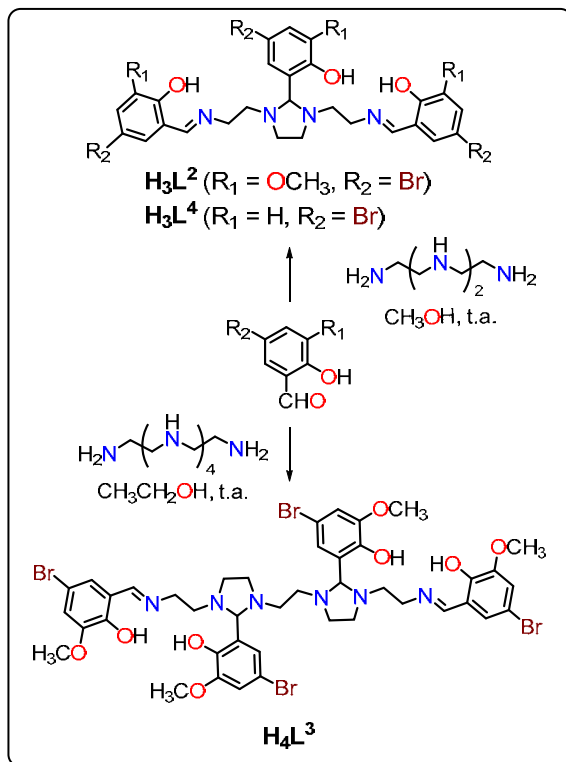


Figura 4.2. Esquema de obtención dos ligandos.

A síntese dos novos ligandos realizouse por típica condensación de Schiff, modificando lixeiramente un procedemento previamente descrito para ligandos semellantes.^{64,88} Así, a condensación de 5-bromo-2-hidroxi-3-metoxibenzaldehído con trietilentetraamina en relación molar 3:1, empregando CH_3OH como disolvente, permitiu illar o ligando anhidro H_3L^2 . Posteriormente, co propósito de incrementar o número de átomos dadores de H_3L^2 , para poder así aumentar a nuclearidade dos complexos, optouse por sintetizar o ligando H_4L^3 , no cal se emprega pentaetilenhexaamina como amina de partida. As condicións óptimas de condensación de 5-bromo-2-hidroxi-3-metoxibenzaldehído con esta hexaamina en relación molar 4:1, a temperatura ambiente, en etanol absoluto como disolvente, levan á obtención de H_4L^3 con elevada pureza pero pobre rendemento (15 %).

As bases de Schiff orixinais H_3L^2 e H_4L^3 son sólidos amarelos, estables ao aire e á luz. H_3L^2 caracterizouse mediante punto de fusión, análise elemental,

espectroscopia de RMN de ^1H e espectroscopia IV mentres que H_4L^3 caracterizouse unicamente mediante espectroscopia de RMN de ^1H . Así, H_3L^2 semella termicamente estable e funde no intervalo 200-202 °C. Ademais, a súa caracterización por análise elemental de C, H, e N está de acordo coa obtención do ligando con alto grao de pureza.

Espectroscopia de RMN de ^1H

O espectro de RMN de ^1H para H_3L^2 rexistrouse en $\text{DMSO}-d_6$ e en CDCl_3 (Figura A.4.1). O espectro de RMN de ^1H de H_4L^3 en $\text{DMSO}-d_6$ amósase na Figura 4.3. Os espectros asignáronse completamente por comparación con datos previos,^{63,64,88} e baseándonos na experiencia do grupo de investigación con este tipo de ligandos.

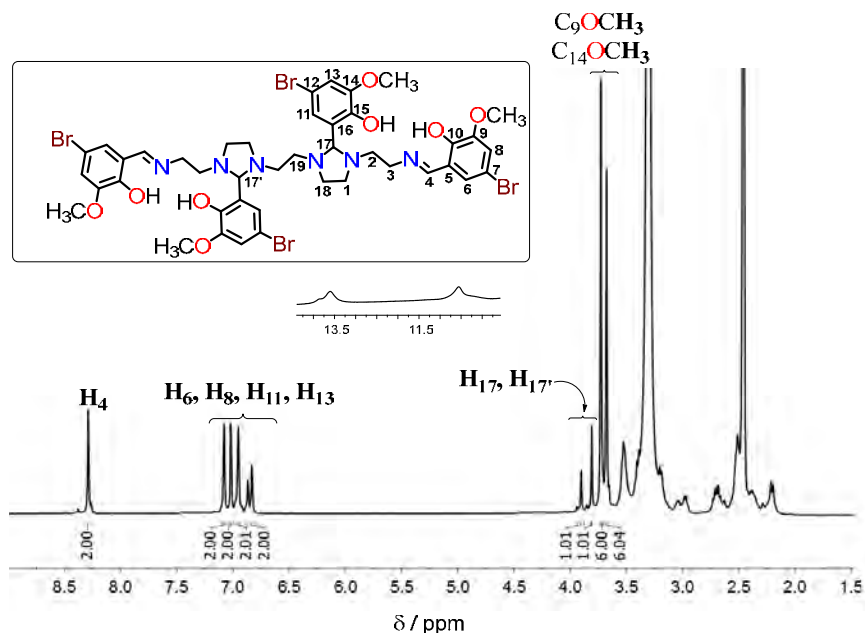


Figura 4.3. Espectro de RMN de ^1H de H_4L^3 en $\text{DMSO}-d_6$.

A asignación dos sinais atópase no apartado experimental e como datos máis salientables indicativos da formación das especies débense destacar:

(a) a aparición dun singuleto entre 8.25-8.5 ppm, de acordo coa formación dos enlaces imino ($\text{H}-\text{C}=\text{N}$) e, polo tanto, coa condensación de Schiff a través dos grupos NH_2 terminais das aminas.

(b) a presenza dun (H_3L^2) ou dous singuletos (H_4L^3) próximos aos 4 ppm, que se asignan aos protóns H17 e/ou H17' (Figura 4.3), de acordo coa formación da imidazolidina e, polo tanto, coa tri- ou tetracondensación da amina.

A aparición dos dous singuletos para H_4L^3 indica que ambos protóns imidazolidínicos non son equivalentes.

De todo o comentado infírese que os ligandos se formaron, que semellan estables en disolución, e que se obtiveron cunha alta pureza.

Espectroscopia IV

O estudo por espectroscopia IV de H_3L^2 permitiunos identificar algúns dos sinais propios das bases de Schiff, que resultaron útiles para a súa comparación cos sinais dos correspondentes complexos metálicos á hora de estudar a súa coordinación. O espectro rexistrouse entre 400 e 4000 cm^{-1} e a asignación das bandas recóllese na sección experimental deste capítulo. Destacar que, como consecuencia da formación do ligando, se observa a desaparición sobre 3300 cm^{-1} dos modos de tensión $\nu(NH_2)$ e $\nu(NH)$, característicos dos grupos amino, e $\nu(CO)$ sobre 1700 cm^{-1} , característico do aldehído, o que indica que os reactivos de partida non están presentes no produto final. Así mesmo, e en directa relación con isto, obsérvase a presenza dunha banda intensa a 1633 cm^{-1} , debida á tensión dos grupos imínicos, de acordo coa formación da base de Schiff.⁷⁰

4.2 Síntese dos complexos metálicos

Intentouse a síntese de diversos complexos homo e/ou heteronucleares derivados dos diferentes ligandos compartimentais, contendo ións Ln^{III} ($Ln = Gd, Tb, Dy, Er$ ou Ho) e Zn^{II} (no caso de H_3L^2 e H_4L^3) ou ións Ln^{III} e Co^{II}/Co^{III} (para H_3L^4), con resultados bastante dispares en función do ligando.

4.2.1 Complexos derivados de H_3L^2

Obtivéronse dous tipos de complexos para H_3L^2 : heterodinucleares $ZnLn$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Er$) e heterotrinucleares Zn_2Ln ($Ln = Dy, Er, Ho$) (Figura 4.4), pero non mononucleares.

Os complexos $ZnLn$ preparáronse por reacción de H_3L^2 con $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, e posterior adición de $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ($Ln = Gd, Tb, Dy$ e Er ; $x = 5$ ou 6), en relación molar 1:1:1, en $CHCl_3$ e CH_3CN como disolventes (Figura 4.4). Illáronse así os sólidos amarelos, estables ao aire, $\{[ZnGd(HL^2)(CH_3OH)(NO_3)(OAc)](NO_3)\} \cdot 6H_2O$ (**6**· $6H_2O$), $\{[ZnTb(HL^2)(H_2O)(NO_3)(OAc)](NO_3)\}$ (**7**), $\{[ZnDy(HL^2)(CH_3OH)(NO_3)(OAc)](NO_3)\} \cdot 1.25CH_3OH \cdot 0.25H_2O$ (**8**· $1.25CH_3OH \cdot 0.25H_2O$) e $\{[ZnEr(HL^2)(CH_3OH)(NO_3)(OAc)](NO_3)\} \cdot CH_3OH \cdot 0.75H_2O$ (**9**· $CH_3OH \cdot 0.75H_2O$).

Dado que o ligando compartimental H_3L^2 presenta dous ocós internos e dous externos, tamén se probaron relacións molares $H_3L^2:Zn:Ln$ 1:2:1 e 1:2:2,

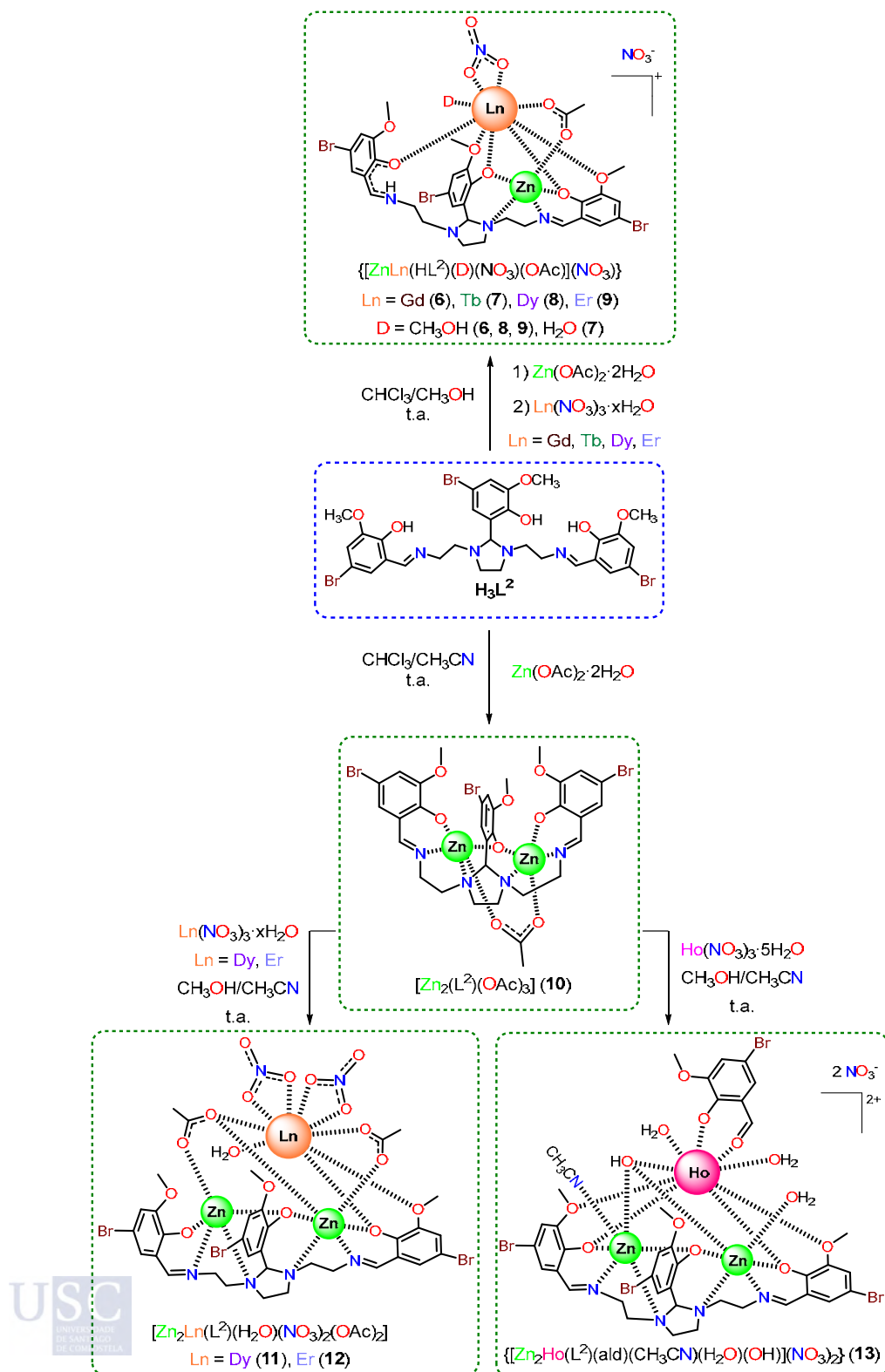


Figura 4.4. Esquema da reactividade de H_3L^2 .

obtendo en tódolos casos os mesmos compostos que empregando relacións molares 1:1:1. Isto comprobouse para tódolos complexos por análise elemental e nalgúns casos por difracción de RX de monocristal.

Estas sínteses repetíronse en presenza de $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ como base, coa finalidade de desprotonar completamente o ligando. Pero cando a disolución de H_3L^2 se axusta a $\text{pH} = 8$ cunha disolución metanólica 0.1 M da mencionada base, e posteriormente se engade sal de lantanoide, fórmanse inmediatamente sólidos xelatinosos brancos, que non conteñen carbono nin nitróxeno na súa composición, o que parece indicar a formación dos correspondentes $\text{Ln}(\text{OH})_3$. Polo tanto, non parece factible obter complexos con dous centros metálicos de zinc a partir do ligando libre, sal de zinc e sal de lantanoide. Por iso, optouse por sintetizar primeiro o metaloligando $[\text{Zn}_2\text{L}^2(\text{OAc})]$ (**10**), facendo reaccionar H_3L^2 con $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en relación molar 1:2 (Figura 3.4). A reacción de **10** con $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Ho}$), en relación molar 1:1, usando $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{CN}$ como disolventes, puxo de manifesto que, no caso de terbio, conduce sempre á obtención do composto heterodinuclear **7** anteriormente descrito.

Non obstante, para os demais metais probados, as sínteses permiten illar os complexos heterotrinucleares $[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2(\text{OAc})_2]$ (**11**), que cristaliza das augas nais baixo a forma de **11**· CH_3CN pero perde o solvato ao ser secado, $\{[\text{Zn}_2\text{Er}(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2(\text{OAc})_2]\} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**12**· $1.5\text{H}_2\text{O}$) e $\{[\text{Zn}_2\text{Ho}(\text{L}^2)(\text{ald})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})](\text{NO}_3)_2\} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (**13**· $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), este último como subproduto. Neste caso, a diferenza dos complexos heterodinucleares, que seguían o mesmo patrón estrutural, isto só ocorre para os derivados de disprosio e erbio. Debemos sinalar que, a pesar dos múltiples intentos realizados con diferentes métodos, non se puido illar o análogo heterotrinuclear de holmio. De feito, o único composto que se puido identificar correctamente é o subproduto **13**· $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, o cal foi posible caracterizar por difracción de RX de monocristal. A presenza do ligando salicilaldehído desprotonado neste complexo é froito da hidrólise parcial da base de Schiff, ben durante a reacción e/ou nos intentos de recristalización, proceso que xa foi previamente descrito para outros ligandos relacionados,^{89,90} a pesar da alta estabilidade que normalmente mostran estas bases de Schiff.

⁸⁹ M. Fondo, N. Ocampo, A. M. García-Deibe, E. Ruiz, J. Tercero, J. Sanmartín; Discovering the complex chemistry of a simple $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{H}_3\text{L}$ system: magnetostructural characterization and DFT calculations of di- and polynuclear nickel(II) compounds. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 20, 9861-9873, 10.1021/ic9014916.

⁹⁰ M. Bera, U. Mukhopadhyay, D. Ray; Iron(III) induced 2-phenyl imidazolidine ring hydrolysis of a new binucleating Schiff base ligand: X-ray structure of the mononuclear $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NNO})_2$ end product. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 437-443, 10.1016/j.ica.2004.07.034.

4.2.2 Complexos derivados de H_4L^3

Tal como xa se comentou ao inicio deste capítulo, no presente traballo intentouse a síntese de compostos Zn_3Ln . Para iso, de acordo cos resultados obtidos co ligando H_3L^2 , ideouse a obtención destes compostos a partir dun potencial precursor de Zn_3 . Posto que H_4L^3 se obtén cun baixo rendemento, optouse inicialmente pola síntese *template* para tratar de obter o precursor homotrínuclear Zn_3 , tal como se resume na Figura 4.5. Logo, o complexo Zn_3 sería empregado na síntese dos compostos heteronucleares Zn_3Ln , de forma análoga a como **10** se emprega na obtención dos complexos Zn_2Ln . Así, fixéronse reaccionar pentaetilenhexaamina con $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, e 5-bromo-2-hidroxí-3-metoxibenzaldehído (en relación molar 1:3:4, respectivamente), obténdose o complexo $[Zn_3L^3(OAc)_2]$ (**14**).

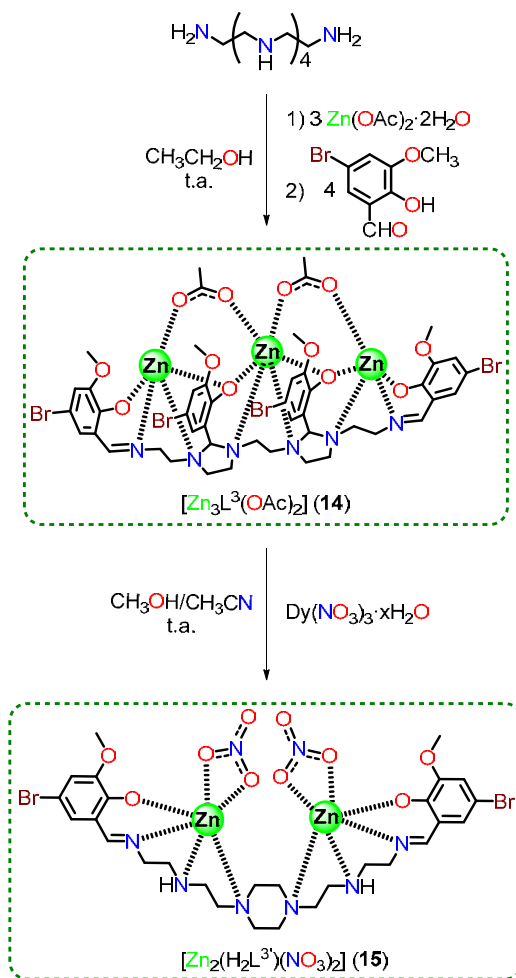


Figura 4.5. Esquema da reactividade de H_4L^3 .

A posterior reacción de **14** con $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ leva á obtención dunha disolución amarela que, por lenta evaporación, proporciona cristais de $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L}^{3'})](\text{NO}_3)_2 \cdot 1.75\text{H}_2\text{O}$ (**15**·1.75 H_2O) (Figura 4.5), válidos para o seu estudo por difracción de RX de monocristal. Estes estudos mostran que $[\text{H}_2\text{L}^{3'}]^{2-}$ é un novo ligando base de Schiff, que contén un anel de piperazina. Así, o illamento de **15**·1.75 H_2O pon de manifesto que o ligando H_4L^3 é sensible á presenza do lantanoide, producíndose a hidrólise completa das pontes imidazolidínicas, e dando lugar a unha reorganización en disolución con formación dun anel de piperazina, proceso que non é moi común, pero que xa se describiu previamente⁹¹ para ligandos análogos derivados de tetraaminas. Por este motivo, os estudos con H_4L^3 fronte a lantanoides abandonáronse.

4.2.3 Complexos derivados de H_3L^4

Baseándonos nun método de obtención de complexos de cobalto de valencia mixta, descrito por este grupo de investigación para ligandos similares a H_3L^4 ,⁹² procurouse preparar complexos heterotrinucleares de lantanoides e $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$, dado o escaso número de compostos con esta morfoloxía publicados ata a data de inicio deste traballo.⁹³

Para iso, intentouse primeiro a síntese dun metaloligando $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$, para logo facelo reaccionar co lantanoide. Deste xeito, empregando as condicións que se resumen na Figura 4.6, obtívose a mostra cristalina do complexo quiral

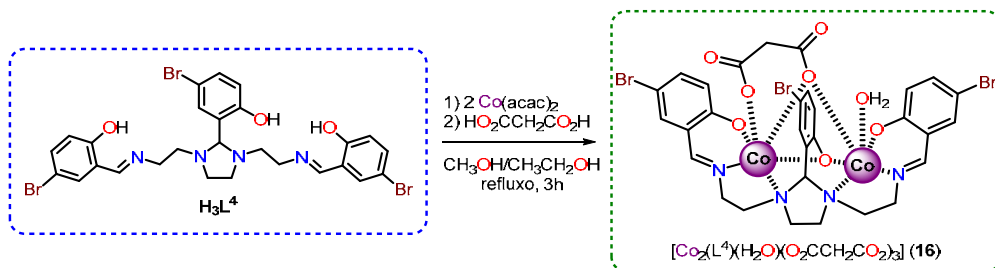


Figura 4.6. Esquema da reactividade de H_3L^4 .

⁹¹ M. Bera, J. Ribas, W. T. Wong, D. Ray; A chair-piperazine bridged N,N-dimethylformamide coordinated dicopper(II/II) complex obtained via solution transformation of heterocyclic imidazolidine spacer of a new ligand. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, 7, 1242-1245, 10.1016/j.inoche.2004.09.018.

⁹² M. Fondo, N. Ocampo, A. M. García-Deibe, M. Corbella, M. S. El Fallah, J. Cano, J. Sanmartín, M. R. Bermejo; Dinuclear $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{III})$ and $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ mixed-valent complexes: synthetic control of the cobalt oxidation level. *Dalton Trans.*, **2006**, 4905-4913, 10.1039/B609961K.

⁹³ H. Xiang, Y. Lan, H.-Y. Li, L. Jiang, T.-B. Lu, C. E. Anson, A. K. Powell; Novel mixed-valent $\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_4$ aggregates with ligands derived from tris-(hydroxymethyl)aminomethane (Tris). *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 4737-4739, 10.1039/C000008F.

$[\text{Co}_2(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)] \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ (**16**· $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$), que se puido caracterizar por difracción de RX de monocristal. A reacción deste metaloligando con $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en relación molar 1:1, baixo distintas condicións, e facendo uso de diferentes disolventes, conduce sempre á obtención do composto de cobalto de partida, o que parece poñer de manifesto que non hai interacción entre o metaloligando e o ión lantanoide. Tamén se levaron a cabo ensaios facendo reaccionar directamente o ligando H_3L^4 con $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e ácido malónico en relación molar 1:2:1:1, respectivamente. En tódolos casos, os experimentos levan á obtención de sólidos cuxa composición non se puido identificar, pero todo apunta a unha mestura de especies, polo que esta vía foi descartada.

4.3 Caracterización estrutural dos complexos metálicos.

A caracterización de tódolos compostos levouse a cabo en estado sólido mediante análise elemental e espectroscopia IV. Ademais, naqueles casos nos que se obtiveron cristais axeitados, tamén se caracterizaron por difracción de raios X de monocristal. Os compostos diamagnéticos descritos neste capítulo (**10**, **14** e **15**· $1.75\text{H}_2\text{O}$) caracterizáronse adicionalmente en disolución mediante RMN de ^1H .

4.3.1 Complexos derivados de H_3L^2

Acorde co previamente discutido na síntese dos complexos, obtivéronse dous tipos de compostos co ligando H_3L^2 : os compostos heterodinucleares $\{[\text{ZnGd}(\text{HL}^2)(\text{CH}_3\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{OAc})](\text{NO}_3)\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**6**· $6\text{H}_2\text{O}$), $\{[\text{ZnTb}(\text{HL}^2)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)(\text{OAc})](\text{NO}_3)\}$ (**7**), $\{[\text{ZnDy}(\text{HL}^2)(\text{CH}_3\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{OAc})](\text{NO}_3)\} \cdot 1.25\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ (**8**· $1.25\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$) e $\{[\text{ZnEr}(\text{HL}^2)(\text{CH}_3\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{OAc})](\text{NO}_3)\} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (**9**· $\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$), e os compostos heterotrínucleares $[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2(\text{OAc})_2]$ (**11**), $\{[\text{Zn}_2\text{Er}(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2(\text{OAc})_2]\} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**12**· $1.5\text{H}_2\text{O}$) e $\{[\text{Zn}_2\text{Ho}(\text{L}^2)(\text{ald})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})](\text{NO}_3)_2\} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (**13**· $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), este último como un subproduto, baixo a forma de monocristais.

A caracterización por análise elemental de C, H e N de tódolos complexos, a excepción do subproduto **13**· $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, concorda coas fórmulas estequiométricas propostas, e pon de manifesto a obtención dos compostos **6**· $6\text{H}_2\text{O}$ –**12**· $1.5\text{H}_2\text{O}$ con alto grao de pureza. Estes compostos tamén se caracterizaron en estado sólido por espectroscopia IV, así como por difracción de RX de monocristal no caso dos complexos **7**–**13**· $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Adicionalmente, o precursor diamagnético $[\text{Zn}_2\text{L}^2(\text{OAc})]$ (**10**) caracterizouse, ademais de en estado sólido (análise elemental e espectroscopia IV), en disolución por espectroscopia de RMN de ^1H (Figura A.4.2), ratificando o seu espectro a alta pureza coa que se obtén o complexo.⁸⁸ A recrystalización de **10** en acetonitrilo tamén permitiu obter cristais de **10**·CH₃CN·4.5H₂O adecuados para a difracción de RX de monocristal.

Espectroscopia IV

A comparativa dos espectros de infravermello dos complexos heterodinucleares de ZnLn co do ligando libre na rexión dos 500-2000 cm⁻¹ amósase na Figura 4.7.

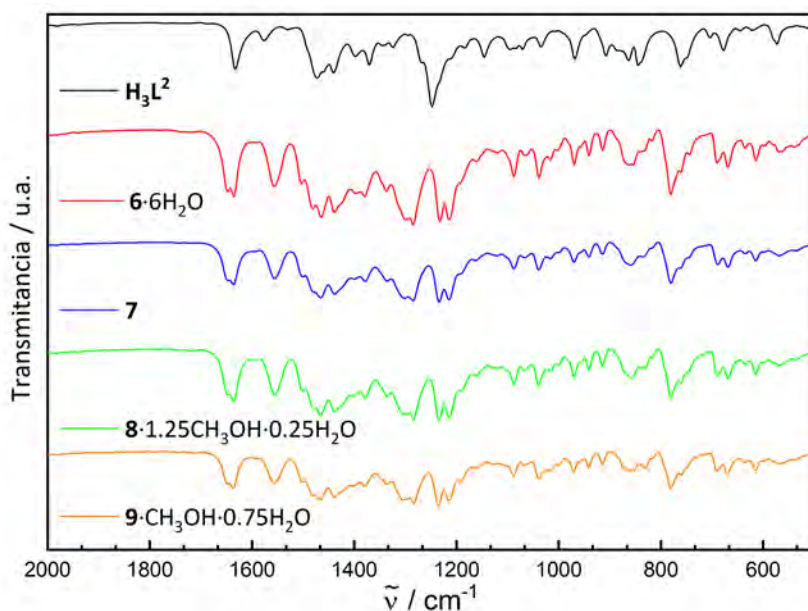


Figura 4.7. Comparativa dos espectros de IV do ligando H_3L^2 e os seus derivados ZnLn.

Esta comparativa pon de manifesto:

(a) que a banda asignada a $\nu(\text{C}=\text{N})$ no ligando se desdobra en dúas novas bandas a *ca.* 1636 e 1648 cm⁻¹, debido á perda de simetría do ligando nos complexos **6**·6H₂O- **9**·CH₃OH 0.75H₂O.

(b) a presenza dunha nova banda a *ca.* 1555 cm⁻¹, asignada á vibración de tensión $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ do grupo acetato.

(c) a existencia de dúas novas bandas a *ca.* 1300 e 1280 cm⁻¹, asignadas a vibracións N-O, de acordo coa presenza de grupos nitrato nos complexos metálicos.⁷⁰ O feito de que existan dúas bandas intensas $\nu(\text{N-O})$ próximas aos 1300 cm⁻¹ suxire a existencia de polo menos dous modos de actuación distintos dos grupos nitrato nos complexos.

(d) unha nova banda ancha centrada sobre os 3300 cm^{-1} , que indica a presenza de auga e/ou metanol nos compostos.

Os espectros IV dos complexos heterotrinnucleares Zn_2Ln (Figura 4.8), aínda que amosan algunhas diferenzas notables, presentan moitas similitudes cos dos compostos heterodinucleares de $ZnLn$.

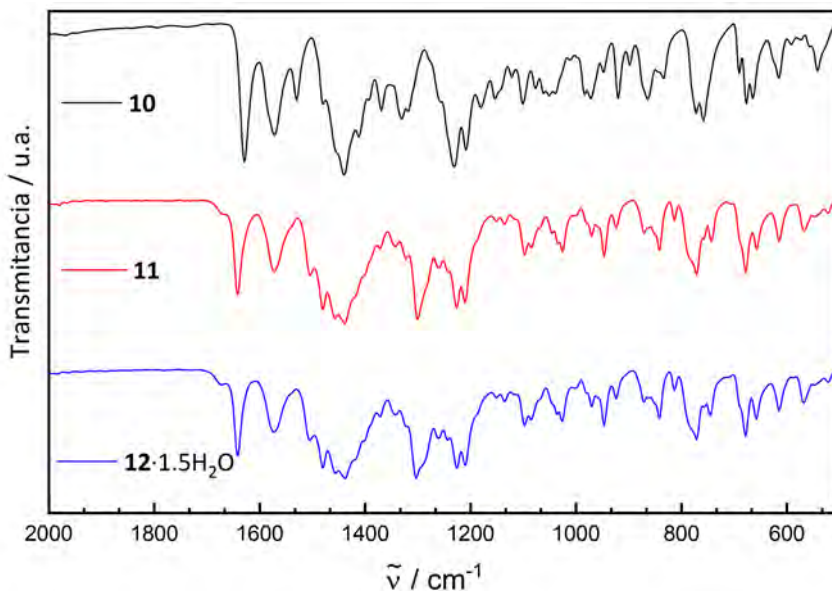


Figura 4.8. Comparativa dos espectros de IV para os compostos **10-12·1.5H₂O**.

En consecuencia, os aspectos máis salientables destes espectros son:

(a) nos espectros de **11** e **12·1.5H₂O** aparece unha única banda a *ca.* 1649 cm^{-1} , asignada a $\nu(C=N)$, o que suxire unha maior simetría do ligando nos complexos Zn_2Ln . Esta banda está presente a 1629 cm^{-1} no metaloligando de zinc (**10**), o que indica que a coordinación do lantanoide co metaloligando fortalece os enlaces imínicos.

(b) tanto os espectros dos complexos heterotrinnucleares Zn_2Ln como o do metaloligando **10** mostran unha banda a *ca.* 1570 cm^{-1} , relacionada coas vibracións $\nu(COO^-)$ dos ligandos acetato.⁷⁰

(c) a maiores, os espectros de **11** e **12·1.5H₂O** conteñen unha banda intensa única cerca de 1300 cm^{-1} , ausente no espectro de **10**, en consonancia coa presenza dun único modo de actuación dos grupos nitrato.⁷⁰

(d) ambos complexos Zn_2Ln tamén presentan unha banda ancha centrada entornó aos 3420 cm^{-1} , o que indica a existencia de auga coordinada e/ou de hidratación.

Difracción de RX de monocristal

Tal como xa se comentou, obtivéronse cristais adecuados para o seu estudo por difracción de RX de monocristal dos complexos heterodinucleares $ZnLn$ **7** ($Ln = Tb$), **8**·1.25CH₃OH·0.25H₂O ($Ln = Dy$) e **9**·CH₃OH·0.75H₂O ($Ln = Er$), e dos compostos heterotrinnucleares Zn_2Ln **11** ($Ln = Dy$), **12**·1.5H₂O ($Ln = Er$) e **13**·CH₃CH₂OH ($Ln = Ho$), así como do metaloligando **10** (Zn_2).

Complexos heterodinucleares. Os estudos de DRX mostran que as estruturas cristalinas dos tres complexos $ZnLn$ **7-9**·CH₃OH·0.75H₂O son bastante similares. A principal diferenza entre eles provén dun dos ligandos esóxenos na esfera de coordinación dos lantanoides, que para **7** é auga e para **8** e **9** metanol. Polo tanto, estes tres complexos discutíranse conxuntamente.

Na Figura 4.9 amósase a modo de exemplo o diagrama de elipsoides para **8**. Para **7** e **9** os diagramas de elipsoides móstranse na Figura A.4.3, que se encontra no anexo como material complementario. As principais distancias e ángulos de enlace para os tres compostos recóllense na Táboa 4.1.

A unidade asimétrica destes cristais contén catións $[ZnLn(HL^2)(D)(NO_3)(OAc)]^+$ ($Ln = Tb, Dy$ ou Er ; $D = H_2O$ ou CH_3OH) e contraíóns NO_3^- . No caso dos complexos de Dy e Er , tamén están presentes auga e metanol como solvatos. Nestes catións, a base de Schiff, que se encontra bidesprotonada e sofre tautomería imina-amina e ceto-enol, aloxa un ión Zn^{II} nun dos seus ocos internos NNO ($N_{\text{imínico}}$ N1, $N_{\text{imidazolidínico}}$ N2 e $O_{\text{fenólico}}$ O1), mentres que o segundo oco interno (N3N4O5) queda baleiro, atopándose N4 protonado. A esfera de coordinación do ión zinc complétase con dous átomos de osíxeno adicionais: o átomo de osíxeno do grupo fenólico central (O3) e o átomo de osíxeno dunha ponte acetato *syn-syn* (O7). Deste xeito, os átomos de zinc nos complexos acadan un índice de coordinación cinco (N_2O_3) en tódolos casos, con valores do parámetro de Addison τ^{94} de aproximadamente 0.44, que indican xeometrías de pirámides cadradas altamente distorsionadas, nas cales un átomo de osíxeno da ponte acetato (O7) ocupa a posición apical. As distancias e ángulos de enlace ao redor do Zn están dentro dos seus rangos habituais.^{63,88}

Ademais, o ligando polidentado usa os tres osíxenos fenólicos (O1, O3 e O5) e o grupo metoxi central (O4) para unir o ión lantanoide, permanecendo sen

⁹⁴ $\tau = \frac{\alpha - \beta}{60}$, onde α e β son os dous ángulos máis abertos ao redor do centro metálico, tal como se define en A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijk, C. G. Verschoor; Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(*N*-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349-1356, 10.1039/DT9840001349.

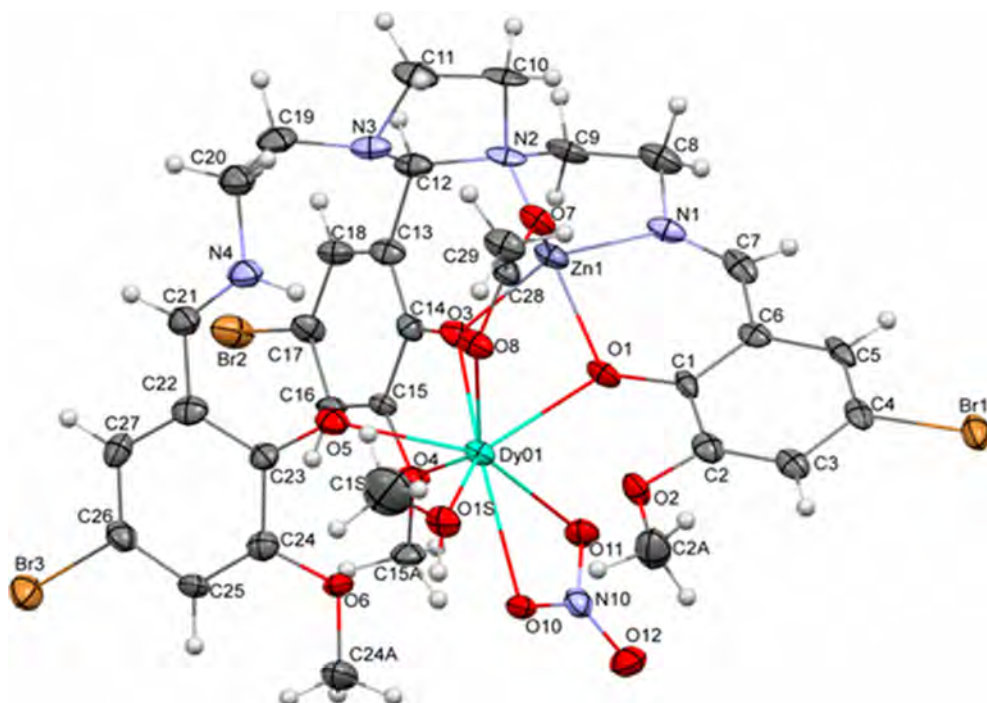


Figura 4.9. Diagrama de elipsoides (50 % probabilidade) para **8**. O contração nitrato omítese para maior claridade.

Táboa 4.1. Principais distancias (Å) e ángulos (°) de enlace para **7**·**9**·CH₃OH·0.75H₂O.

	7	8 ·1.25CH ₃ OH·0.25H ₂ O	9 ·CH ₃ OH·0.75H ₂ O
Zn1—O1	2.088(3)	2.075(5)	2.046(11)
Zn1—O3	1.968(3)	1.967(5)	1.960(10)
Zn1—O7	1.961(3)	1.975(5)	1.964(11)
Zn1—N1	2.043(3)	2.035(7)	2.059(15)
Zn1—N2	2.114(3)	2.132(6)	2.120(14)
Zn1···Ln1	3.3776(5)	3.4051(9)	3.378(2)
Ln1—O1	2.359(3)	2.308(5)	2.298(12)
Ln1—O3	2.334(3)	2.344(5)	2.284(10)
Ln1—O4	2.755(3)	2.645(5)	2.633(10)
Ln1—O5	2.334(3)	2.318(5)	2.303(11)
Ln1—O8	2.519(5)	2.303(5)	2.271(11)
Ln1—O10	2.504(3)	2.511(5)	2.515(11)
Ln1—O11	2.545(3)	2.519(5)	2.473(10)
Ln1—O1W/O1S	2.391(3)	2.383(5)	2.351(11)
Ln1···O2	2.868(3)	2.808(5)	2.852(12)
Ln1···O6	2.837(3)	3.023(5)	3.06(1)
O1—Zn1—N2	157.79(12)	156.9(2)	158.1(5)
O3—Zn1—N1	132.11(13)	130.3(2)	131.3(5)
O10—Ln1—O11	50.37(10)	50.52(17)	51.5(4)
O3—Ln1—O1W/O1S	144.70(10)	143.36(17)	147.6(4)
Zn1—O3—Ln1	103.16(11)	104.0(2)	105.2(5)
Zn1—O1—Ln1	98.67(10)	101.8(2)	101.9(5)

coordinar os grupos metoxi externos (O2 e O6). A esfera de coordinación do ión Ln^{III} alcanza a súa saturación coordinativa con outros catro átomos de osíxeno: un procedente da ponte acetato *syn-syn* (O8), dous dun grupo nitrato que actúa como bidentado quelato (O10 e O11) e o último dunha molécula de auga (O1W para **7**) ou metanol (O1S para **8** e **9**), dando lugar a un índice de coordinación 8 (O_8). Os cálculos do grao de distorsión da esfera de coordinación de $\text{Ln}O_8$ con respecto a un poliedro ideal co software SHAPE⁷¹ indican que a xeometría é moi próxima á dun prisma trigonal biaumentado. Os resultados dos cálculos atópanse na Táboa A.4.1 (anexo) e, a modo de exemplo, móstrase na Figura 4.10 o poliedro de coordinación para o derivado de terbio (**7**).

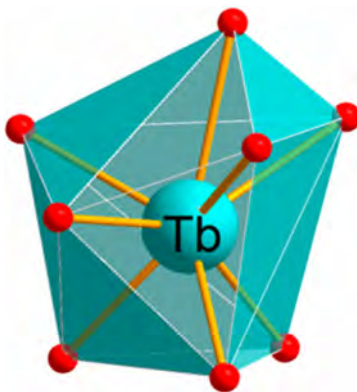


Figura 4.10. Poliedro de coordinación para o ión Tb^{3+} en **7**, amosando a xeometría de prisma trigonal biaumentado.

Nestas estruturas distorsionadas, as distancias Ln–O4 (que van dende 2.755(3) Å para **7** ata 2.633(10) Å para **9**) decrecen conforme aumenta o número atómico do ión Ln^{3+} , debido ao efecto da contracción lantánida, como era de esperar; e aínda que estas distancias son bastante longas, existen precedentes deste tipo na bibliografía.^{95,96} As distancias e ángulos restantes están dentro dos valores habituais, e polo tanto, non merecen máis consideración^{17,18a,19,72,86,97}.

⁹⁵ J. Goura, J. Brambleby, C. V. Topping, P. A. Goddard, R. Suriya Narayanan, A. K. Bar, V. Chandrasekhar; Heterometallic trinuclear $\{\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}\}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}$ and Er) complexes in a bent geometry. Field-induced single-ion magnetic behavior of the Er^{III} and Tb^{III} analogues. *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 9235-9249, 10.1039/C5DT03871E.

⁹⁶ S. Bala, M. S. Bishwas, B. Pramanik, S. Khanra, K. M. Fromm, P. Poddar, R. Mondal; Construction of polynuclear lanthanide ($\text{Ln} = \text{Dy}^{\text{III}}, \text{Tb}^{\text{III}}$, and Nd^{III}) cage complexes using pyridine–pyrazole-based ligands: versatile molecular topologies and SMM behavior. *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 8197-8206, 10.1021/acs.inorgchem.5b00334.

⁹⁷ C. Takehara, P. L. Then, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwarra; Slow magnetic relaxation of light lanthanide-based linear LnZn_2 trinuclear complexes. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 18276-18283, 10.1039/C5DT03148F.

Hai que ter en conta tamén que os osíxenos dos grupos metoxi sen coordinar (O2 en **8** e **9** e o O6 en **7**) dan lugar a interaccións de segunda orde co ión lantanóide, xa que estas distancias Ln-O2 e Ln-O6 oscilan entre 2.80 e 2.87 Å. Finalmente, e como consecuencia de tódalas características descritas, os centros metálicos Zn^{II} e Ln^{III} teñen unha tripla ponte, a través de dous átomos de osíxeno fenólicos (O1, O3) e unha ponte acetato *syn-syn*, formando un ciclo $LnZnO_2$ con distancias Zn...Ln de *ca.* 3.4 Å e ángulos Zn-O-Ln que van dende os 98.6 aos 105.2 ° (Táboa 4.1).

A estrutura molecular do complexo heterodinuclear de gadolinio **6**·6H₂O non puido establecerse inequivocamente por difracción de RX de monocristal, xa que tódolos cristais obtidos tras múltiples intentos difractaban pobremente. Non obstante, este débil sinal de difracción foi suficiente como para determinar con precisión os parámetros da súa cela unidade, cuxos valores (sección experimental) demostran que existe unha concordancia case total entre estes parámetros e os obtidos para **8**·1.25CH₃OH·0.25H₂O. De feito, os volumes das súas celas unidade son 4659 e 4654 Å³, respectivamente. Esta concordancia semella indicar isoestruturalidade entre ambos compostos, o que tamén parece corroborarse polos seus respectivos patróns de difracción de raios X en po (Figura A.4.4), ademais de polos seus espectros de IV (Figura 4.7).

Complexos heterotrinucleares. Os complexos heterotrinucleares, como xa se mencionou anteriormente, obtivéronse a partires do metaloligando **10**, cuxa recristalización en acetonitrilo conduce a monocristais de **10**·CH₃CN·4.5H₂O. A discusión previa deste precursor facilitará a comprensión da discusión cristalográfica dos restantes compostos, motivo polo cal esta se inclúe neste apartado, a pesares de ser un complexo homodinuclear de Zn, e non heterotrinuclear Zn_2Ln .

Na Figura 4.11 amósase un diagrama de elipsoides para **10**, e na Táboa 4.2 resúmense as súas principais distancias e ángulos de enlace. A estrutura cristalina de **10**·CH₃CN·4.5H₂O consiste en unidades dinucleares $[Zn_2(L^2)(OAc)]$ (**10**), con algunhas moléculas de auga e acetonitrilo como solvatos. Este complexo é moi similar a outros complexos dinucleares de zinc descritos previamente con ligandos compartimentais similares.^{63,88} Neste caso, a base de Schiff usa cada un dos seus ocos internos N_2O (N1, N2, O1 e N3, N4, O2) para albergar un átomo de zinc, permanecendo os átomos de osíxeno dos grupos metoxi sen coordinar. A esfera de coordinación de ambos centros metálicos complétase con un átomo de osíxeno fenólico endógeno (O5) do brazo central do ligando, e cun grupo acetato esógeno, que actúa como bidentado ponte nun modo *syn-syn*.

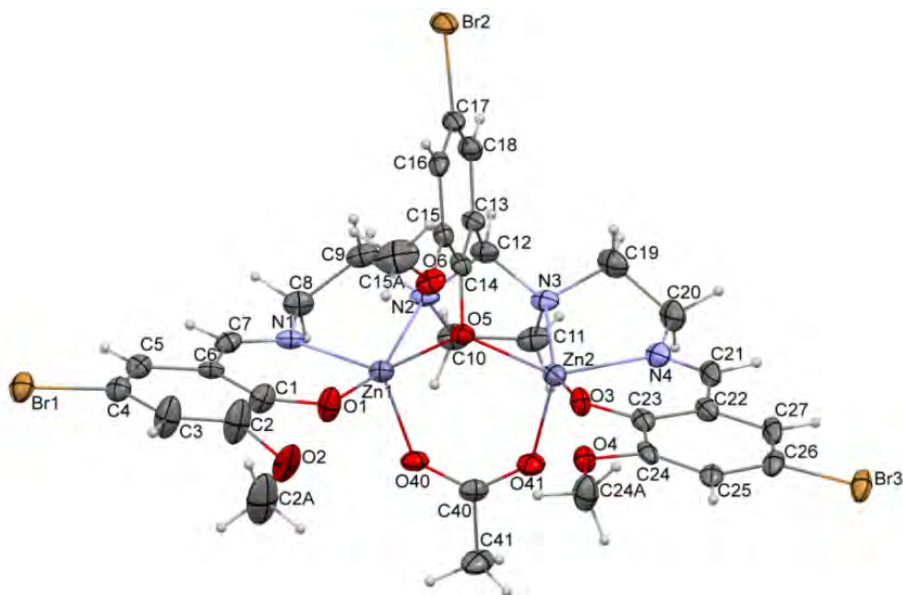


Figura 4.11. Diagrama de elipsoides (50 % probabilidade) para **10**.

Táboa 4.2. Principais distancias (Å) e ángulos (°) de enlace para **10**·CH₃CN·4.5H₂O.

Zn1—O1	1.971 (3)	Zn2—O41	1.982 (3)
Zn1—O40	1.985 (3)	Zn2—O5	1.986 (3)
Zn1—O5	2.003 (2)	Zn2—O3	1.991 (3)
Zn1—N1	2.029 (3)	Zn2—N4	2.036 (3)
Zn1—N2	2.354 (3)	Zn2—N3	2.337 (4)
Zn1···Zn2	3.316(1)		
O5—Zn1—N1	140.62 (12)	O5—Zn2—N4	145.54 (13)
O1—Zn1—N2	160.53 (13)	O3—Zn2—N3	155.97 (12)
Zn2—O5—Zn1	112.47 (13)		

Deste xeito, ambos ións metálicos encóntranse nun ambiente N_2O_3 , con parámetros de Addison⁹⁴ ($\tau = 0.33$ para Zn1 e 0.17 para Zn2) que apuntan a unha xeometría piramidal cadrada distorsionada, na cal os átomos de osíxeno do ligando acetato ocupan os vértices. Polo tanto, ambos poliedros comparten un vértice basal (O5). Como resultado do descrito, ambos centros metálicos atópanse dobreamente ponteados, por un átomo de osíxeno fenólico e unha ponte acetato, o que da lugar a unha separación intramolecular Zn1···Zn2 de 3.316(1) Å, cun ángulo Zn—O103—Zn de 112.47(13)°.

As distancias e ángulos de enlace están dentro do rango esperado para este tipo de complexos,^{63,88} tendo en conta a distorsión dos poliedros, e non merecen maior consideración.

No que respecta ás estruturas cristalinas dos complexos heterotrinucleares **11**·CH₃CN e **12**·1.5H₂O, estas son moi similares e discútanse conxuntamente. A Figura A.4.5 (ver anexo) e a Figura 4.12 amosan diagramas de

elipsoides para **11** e **12**, respectivamente, e as súas principais distancias e ángulos de enlace recompílanse na Táboa 4.3.

As celas unitarias de **11**·CH₃CN e **12**·1.5H₂O conteñen o complexo neutro [Zn₂Ln(L²)(H₂O)(NO₃)₂(OAc)₂] [Ln = Dy (**11**), Er (**12**)] e acetonitrilo ou auga de solvatación. Estes complexos heterotrinnucleares Zn₂Ln presentan un núcleo [Zn₂(L²)(OAc)], coas mesmas características estruturais descritas para **10**·CH₃CN·4.5H₂O. Así, este fragmento actúa como un ligando cara o ión lantanoide, empregando como dadores un átomo de osíxeno fenólico (O1) e un grupo metoxi (O2) dun dos brazos externos da base de Schiff, e un átomo de osíxeno do grupo acetato (O30), que agora actúa de ponte entre Zn1 e Ln. Os outros átomos de osíxeno dos grupos metoxi do ligando polidentado (O4 e O6) permanecen sen coordinar. A esfera de coordinación do lantanoide complétase cun total de seis novos átomos de osíxeno: catro deles procedentes de dous grupos nitrato (O10 e O11; O20 e O21), que actúan como ligandos bidentados quelato, un dunha molécula de auga (O1W), e o sexto provén dun novo ligando acetato (O41) que une Zn1 e Ln1 nun modo *syn-syn*. En consecuencia, un dos átomos de Zn (Zn1) atópase agora nun ambiente octaédrico N₂O₄, mentres que o outro (Zn2) conserva a súa xeometría piramidal de base cadrada distorsionada N₂O₃ inicial ($\tau = 0.17$).⁹⁴

O centro metálico Ln atópase nun ambiente O₉, segundo o descrito, o que significa que a presenza dun ión Zn^{II} adicional introduce cambios significativos nas esferas de coordinación destes complexos heterotrinnucleares de Zn₂Ln con respecto aos ZnLn heterodinucleares. A distorsión da xeometría con respecto á ideal para un índice de coordinación de nove do núcleo LnO₉ foi calculada co software SHAPE,⁷¹ que desvela que a xeometría ao redor do lantanoide se encontra entre o antiprisma cadrado apicado e a tipo *muffin*. Os resultados dos cálculos para ambos complexos recóllense na Táboa A.4.2 (ver material do anexo), e na Figura 4.13 amósase, a modo de exemplo, o poliedro de coordinación de **11**. Nestas estruturas, tódalas distancias e ángulos de enlace están dentro dos valores habituais descritos na bibliografía^{18a,19,77,97} e seguen novamente sendo comparables cos parámetros encontrados para os complexos heterodinucleares (**7**, **8**·1.25CH₃OH·0.25H₂O e **9**·CH₃OH·0.75H₂O), a excepción da distancia Ln-O_{metoxi} (Ln–O2), de ca. 2.5 Å, que é significativamente máis curta nos derivados Zn₂Ln que a correspondente (Ln–O4, de ca. 2.65 Å) nos complexos heterodinucleares de ZnLn.

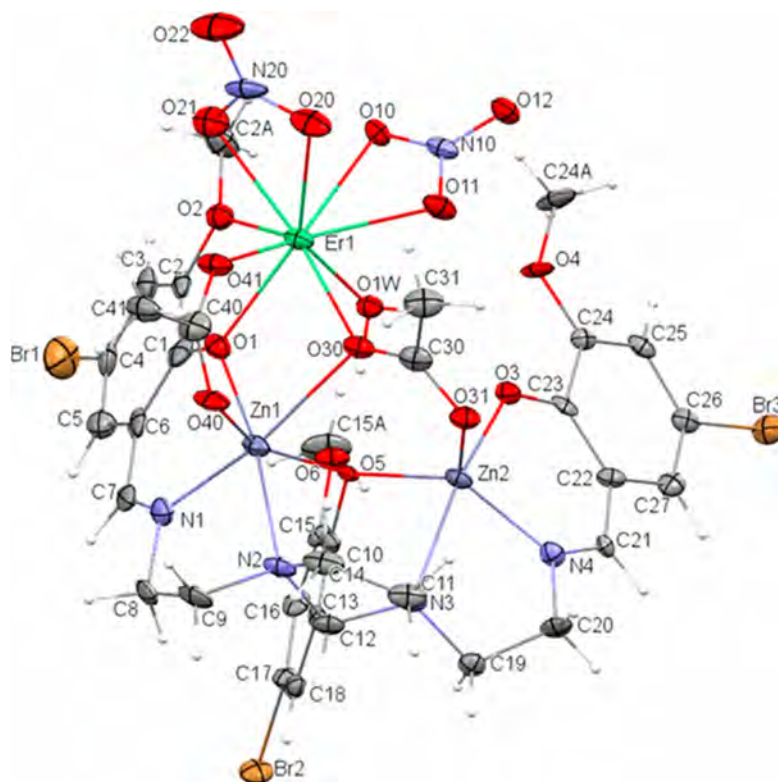


Figura 4.12. Diagrama de elipsoides (50 % probabilidade) para **12**.

Táboa 4.3. Principais distancias (Å) e ângulos (°) de enlace para **11**·CH₃CN e **12**·1.5H₂O.

		11 ·CH ₃ CN		12 ·1.5H ₂ O	
Zn1—O1	Zn2—O3	2.080(2)	2.014(2)	2.074(5)	2.008(4)
Zn1—O5	Zn2—O5	2.101(2)	2.006(3)	2.061(4)	2.018(4)
Zn1—O30	Zn2—N3	2.319(3)	2.371(3)	2.395(4)	2.360(5)
Zn1—O40	Zn2—N4	2.026(3)	2.014(3)	2.017(5)	2.008(6)
Zn1—N1	Zn2—O31	2.077(3)	2.000(3)	2.057(6)	2.014(4)
Zn1—N2		2.198(3)		2.209(5)	
Zn1...Zn2		3.4529(7)		3.429(1)	
Ln1...Zn1	Ln1...Zn2	3.4583(5)	4.6912(9)	3.4651(8)	4.7458(6)
Ln1—O1		2.298(2)		2.283(4)	
Ln1—O2		2.502(3)		2.471(5)	
Ln1—O1W		2.404(3)		2.373(4)	
Ln1—O10	Ln1—O11	2.433(3)	2.477(3)	2.431(4)	2.412(5)
Ln1—O20	Ln1—O21	2.486(3)	2.441(3)	2.460(5)	2.401(5)
Ln1—O30	Ln1—O41	2.366(3)	2.325(3)	2.303(4)	2.317(4)
O21—Ln1—O20	O30—Ln1—O21	52.05(10)	147.62(9)	52.98(19)	146.31(16)
Zn2—O5—Zn1		114.43(11)		114.4(2)	
Zn1—O1—Ln1	Zn1—O30—M1	104.24(10)	95.15(10)	105.24(19)	95.02(17)
O40—Zn1—O5		157.98(11)		153.79(19)	
O1—Zn1—N2	N1—Zn1—O30	165.58(11)	169.30(11)	167.16(19)	167.6(2)
O3—Zn2—N3	O5—Zn2—N4	165.07(10)	129.61(11)	164.66(18)	130.83(19)

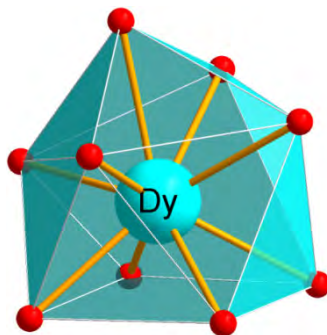


Figura 4.13. Poliedro de coordinación para o ión Dy^{III} en **11**, no cal se ilustra a distorsión da xeometría.

Finalmente indicar que, como resultado de todo o descrito, existen diversas pontes entre os centros metálicos. Así, os átomos de zinc atópanse dobremente ponteados, tal como en **10**·CH₃CN·4.5H₂O, con distancias Zn···Zn de *ca.* 3.4 Å. Ademais, os ións zinc e lantanoide tamén están ponteados: Zn1 e Ln teñen unha tripla ponte (a través dun O_{fenólico}, un μ -O_{acetato} e un acetato *syn-syn*), o que leva a unha distancia Zn1···Ln de *ca.* 3.45 Å. Zn2 e Ln están unidos unicamente a través dun acetato *syn-anti*, o que da lugar a una distancia máis longa, de *ca.* 4.7 Å.

Se se comparan os derivados heterotrinucleares de H₃L² co de H₃L¹, é notable que estas estruturas son bastante diferentes entre si. A comparación destas estruturas cristalinas mostra claramente que a substitución dos grupos metoxi por grupos carbonilo aumenta a capacidade dadora do grupo na posición tres do anel aromático, e polo tanto, a denticidade do ligando. Así, a denticidade de H₃L² no derivado de Zn₂Dy **11** é de oito, quedando dous grupos metoxi de dous brazos do ligando sen coordinar, mentres que a denticidade de H₃L¹ no homólogo **5** é de dez, facendo este ligando uso de tódolos seus potenciais átomos dadores. En consecuencia, esta comparación demostra que pequenos cambios na natureza dos substituíntes dos aneis aromáticos poden dar lugar a diferenzas importantes no modo de coordinación deste tipo de ligandos.

O subproduto **13** CH₃CH₂OH, cuxa estrutura cristalina se amosa na Figura **4.14**, ten algunhas semellanzas cos complexos heterotrinucleares **11**·CH₃CN e **12**·1.5H₂O, pero tamén moitas diferenzas destacables.

O complexo **13**·CH₃CH₂OH é un composto iónico, e a súa cela unidade contén catións [Zn₂Ho(L)(ald)(CH₃CN)(H₂O)(OH)]²⁺, anións nitrato e etanol como solvato. Na Figura 4.14 podemos ver un diagrama de elipsoides para o catión e os principais parámetros xeométricos para este cristal recompílanse na Táboa 4.4.

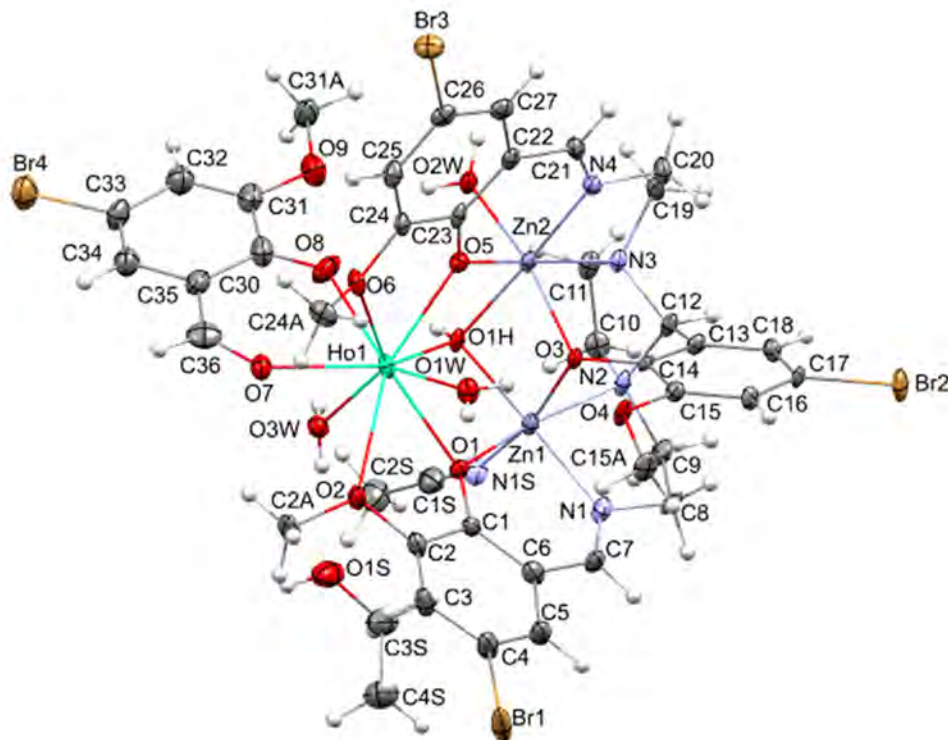


Figura 4.14. Diagrama de elipsoides (50 % probabilidade) para o catión $[Zn_2Ho(L)(ald)(CH_3CN)(H_2O)(OH)]^{2+}$ em **13**.

Táboa 4.4. Principais parámetros xeométricos para **13**·CH₃CH₂OH (distancias en Å e ángulos en °).

Zn1-O1H	2.018(4)	Zn2-O1H	2.031(4)
Zn1-N1	2.055(6)	Zn2-N4	2.048(5)
Zn1-O1	2.056(4)	Zn2-O5	2.054(4)
Zn1-O3	2.122(4)	Zn2-O5	2.054(4)
Zn1-N1S	2.203(6)	Zn2-O3	2.124(4)
Zn1-N2	2.250(5)	Zn2-O2W	2.132(5)
Ho1-O1	2.371(4)	Zn2-N3	2.201(5)
Ho1-O2	2.671(5)	Ho1-O1W	2.423(4)
Ho1-O5	2.328(4)	Ho1-O3W	2.380(4)
Ho1-O6	2.660(5)	Ho1-O8	2.315(5)
Ho1-O7	2.387(5)	Ho1-O1H	2.348(4)
O1H-Zn1-N1	169.0(2)	O1H-Ho1-O1	68.75(15)
O1-Zn1-N2	170.48(18)	O1H-Ho1-O1	68.75(15)
O3-Zn1-N1S	168.5(2)	O8-Ho1-O3W	77.42(18)
O1H-Zn2-N4	170.68(19)	O1H-Ho1-O3W	78.31(15)
O5-Zn2-N3	169.80(19)	O5-Ho1-O1H	69.58(15)
O3-Zn2-O2W	166.70(18)	O5-Ho1-O1W	72.03(15)
O8-Ho1-O5	73.77(18)	O8-Ho1-O7	71.27(19)
O8-Ho1-O1H	75.42(19)	O3W-Ho1-O7	72.50(16)
O1-Ho1-O3W	74.89(15)	O8-Ho1-O6	79.79(18)

Nesta estrutura, os ións zinc encóntranse nun ambiente de coordinación semellante a **10**, pero débese destacar que a ponte acetato *syn-syn* foi desprazada por unha ponte hidróxido (μ -O1H), e que ademais cada un dos átomos de zinc coordinan unha molécula de solvato (CH_3CN unido a Zn1 e H_2O unido a Zn2) procedente do disolvente de cristalización. Isto conduce a que ambos ións zinc se atopen en ambientes octaédricos distorsionados, en contraste co metaloligando precursor **10**, onde os centros metálicos de zinc se atopaban pentacoordinados. Deste xeito, de acordo co descrito ata agora, pódese considerar que **13** está composto por un fragmento $[\text{Zn}_2(\text{L}^2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2-}$, que actúa como ligando cara un ión Ho^{III} .

Así, este metaloligando emprega 5 átomos de osíxeno para enlazar ao lantanoide: dous osíxenos fenólicos (O1 e O5) e os dous grupos metoxi (O2 e O6) dos brazos externos da base de Schiff, e o átomo de osíxeno do ligando hidróxido (O1H), que agora pasa a ser unha ponte μ_3 , enlazando simultaneamente ambos ións Zn^{II} e o ión Ho^{III} . A esfera de coordinación do lantanoide complétase cun ligando aldehído desprotonado, que actúa como bidentado quelato (O7 e O8), e con dúas moléculas de auga (O1W, O3W). Isto conduce a un índice de coordinación de 9 para o átomo central (HoO_9), cunha xeometría distorsionada máis próxima ao tipo *muffin* (Figura 4.15), segundo se calculou co programa SHAPE (Táboa A.4.2).⁷¹

Curiosamente, este complexo recorda notablemente a $5 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ máis que aos propios derivados de H_3L^2 . Deste xeito, tal como ocorre en $5 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$, no composto **13** a ponte $\mu_3\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1\text{:}\kappa^1\text{-OH}^-$ fai que os tres ións metálicos se sitúen nos vértices dun triángulo isóscele máis ou menos distorsionado, xa que a distancia $\text{Zn1}\cdots\text{Zn2}$ é aproximadamente de 3.04 Å, mentres que ambas distancias $\text{Zn}\cdots\text{Ho1}$ son do orde de 3.45 Å. Estas distancias entre os metais son similares ás encontradas para outros complexos *ZnHo* con bases de Schiff policompartimentais,^{77,98} e tamén co ligando $\text{H}_2(3\text{-EtO-salen})$.⁹⁹ Pola contra, as distancias $\text{Zn}\cdots\text{Ln}$ son claramente asimétricas en **11**· CH_3CN e **12**· $1.5\text{H}_2\text{O}$ (aproximadamente 3.45 e 4.7 Å).

⁹⁸ S. Akine, T. Taniguchi, T. Nabeshima; Helical metallohost–guest complexes via site-selective transmetalation of homotrimeric complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15765–15774, 10.1021/ja0646702.

⁹⁹ M. Maeda, S. Hino, K. Yamashita, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiura; Correlation between slow magnetic relaxation and the coordination structures of a family of linear trinuclear $\text{Zn(II)}\text{--}\text{Ln(III)}\text{--}\text{Zn(II)}$ complexes (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm and Yb). *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 13640–13648, 10.1039/C2DT31399E.

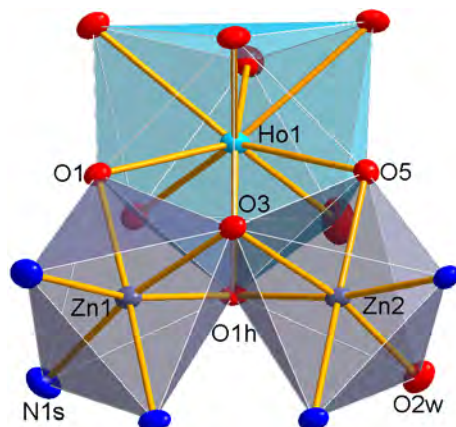


Figura 4.15. Poliedros dos ambientes de coordinación dos ións Ho^{III} e Zn^{II} no enantiómero (*S,S,S*) do catión $[\text{Zn}_2\text{Ho}(\text{L})(\text{ald})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2+}$ en **13**· $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

4.3.2 Complexos derivados de H_4L^3

Na sección da discusión de síntese xa se fixo notar que non foi posible obter ningún complexo de lantanoide derivado de H_4L^3 . Con este ligando só se puido obter o complexo $[\text{Zn}_3\text{L}^3(\text{OAc})_2]$ (**14**), posto que os intentos de facer reaccionar este complexo con lantanoides derivaron na reorganización e formación do complexo $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L}^3)(\text{NO}_3)_2]$ (**15**). No caso de **14**, este só se caracterizou en disolución por espectroscopia de RMN de ^1H en $\text{DMSO}-d_6$ (Figura 4.16), mentres que **15**, ademais de por espectroscopia de RMN de ^1H , tamén se puido caracterizar inequivocamente en estado sólido por difracción de RX de monocristal.

Espectroscopia de RMN de ^1H

A caracterización de **14** por esta técnica (Figura 4.16) deixa entrever a elevada pureza coa que se obtén o composto. Entre as características máis relevantes deste estudo podemos destacar:

(a) a presenza dun singuleto en torno aos 8.5 ppm, que integra por dous protóns, asociado á formación dos enlaces imino ($\text{H}-\text{C}=\text{N}$), revelando que se produciu a condensación de Schiff a través dos grupos NH_2 terminais da amina.

(b) a presenza de dous singuletos arredor dos 3.7 ppm, que integran por un protón cada un, de acordo coa formación de dous aneis imidazolidínicos, que non semellan quimicamente equivalentes.

(c) a aparición de dous singuletos arredor dos 2 ppm, que integran por 3 protóns cada un, correspondentes aos protóns de dous grupos acetato coordinados.^{63,88}

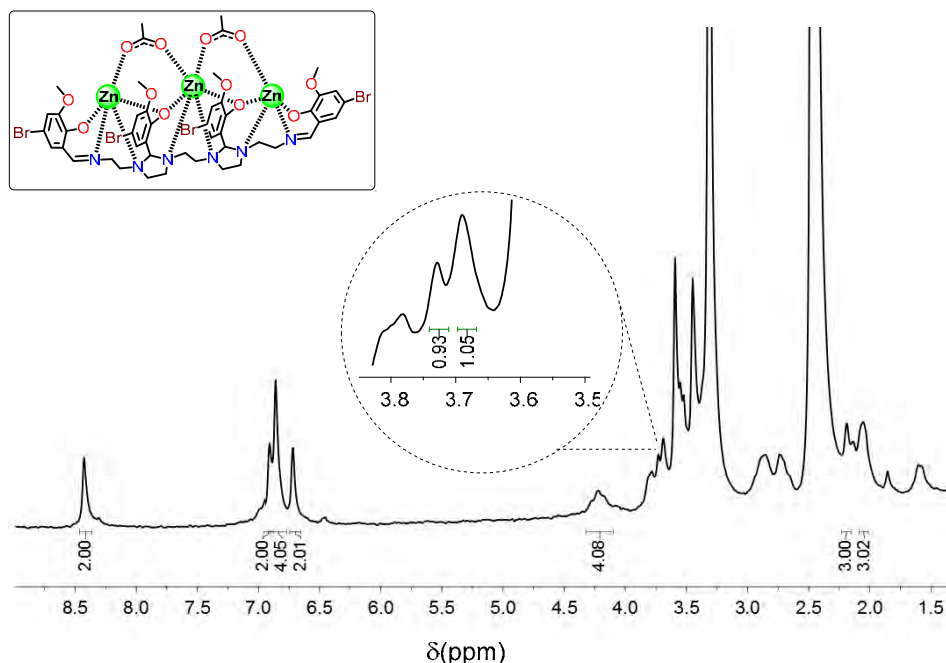


Figura 4.16. Espectro de RMN de ^1H de **14** en DMSO-d_6 .

A caracterización da mostra cristalina do complexo **15** por RMN de ^1H en DMSO-d_6 (Figura A.4.6) permitiu determinar que este é o produto maioritario e non un simple subproduto. No espectro pódese ver que se obtén con elevada pureza, e aínda que na zona alifática non é posible levar a cabo a asignación de tódolos sinais de xeito inequívoco, debido a que estes se encontran enmascarados polos picos do disolvente e da auga, pódese observar que:

(a) prevalece o sinal ao redor de 8.5 ppm correspondente aos protóns imínicos.

(b) na rexión aromática tan só hai dous picos, cunha relación de intensidades 1:1, demostrando a desaparición dos aneis fenólicos centrais.

(c) obsérvase un único sinal para os grupos metoxi.

Todos estes feitos están en consonancia coa transformación de $[\text{L}^3]^{4-}$ en $[\text{H}_2\text{L}^3]^{2-}$ (Figura 4.5).

Difracción de RX

Na Figura 4.17 amósase unha representación de elipsoides para **15** e na Táboa 4.5 resúmense as principais distancias e ángulos de enlace.

A cela unidade deste complexo contén moléculas neutras $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L}^3)(\text{NO}_3)_2]$ e auga de solvatación. No complexo $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L}^3)(\text{NO}_3)_2]$ o novo ligando piperazina dianiónico $[\text{H}_2\text{L}^3]^{2-}$ actúa como octadentado e dinucleante, subministrando un ambiente N_3O (a través dun nitróxeno imínico, un amínico e

un de piperazina, e dun osíxeno fenólico) para cada ión Zn^{II} . Cada un dos centros metálicos alcanzan a súa saturación coordinativa cun grupo nitrato bidentado quelato, encontrándose así hexacoordinados, con distancias e ángulos de enlace correspondentes a unha xeometría octaédrica distorsionada.⁷⁷ Subliñar que a distorsión do octaedro é considerable xa que se observa un ángulo próximo aos 55° (Táboa 4.5), valor moi inferior ao que cabería esperar. Ademais, os átomos de zinc atópanse ponteados a través da piperazina, cunha distancia $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ de $5.943(1) \text{ \AA}$.

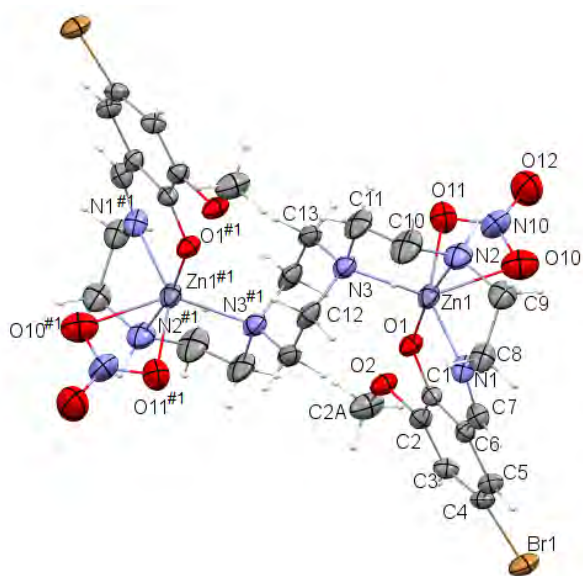


Figura 4.17. Representación de elipsoides (50 % de probabilidade) para **15**. As etiquetas dos átomos xerados por simetría ($\#1 -x+1, -y, -z-1$) non coordinados ao metal omítense para maior claridade.

Táboa 4.5. Principais distancias ($\text{\AA}$) e ángulos ($^\circ$) de enlace para **15**· $1.75\text{H}_2\text{O}$

Zn1—O1	1.971 (4)	Zn1—N1	2.072 (5)
Zn1—O10	2.367 (6)	Zn1—N2	2.155 (5)
Zn1—O11	2.233 (5)	Zn1—N3	2.160 (5)
Zn1 $\cdots$ Zn1 $\#1$	5.943(1)		
O1—Zn1—N2	169.64 (18)	N3—Zn1—O10	143.84 (19)
N1—Zn1—O11	148.21 (18)	O11—Zn1—O10	54.68 (18)

$\#1 -x+1, -y, -z-1$

4.3.3 Complexos derivados de H_3L^4

O único complexo derivado de H_3L^4 que se puido caracterizar foi $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^4)(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ (**16**· $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$), xa que non foi posible obter compostos heterotrinucleares $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Ln}$. Aínda así, dadas a súas peculiaridades estruturais, e o escaso número de compostos

dinucleares de valencia mixta $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ descritos previamente ao inicio deste traballo,^{92,100-104} discutírase a súa estrutura con certo detalle.

A caracterización de $\mathbf{16} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ por DRX de monocristal mostra que a súa unidade asimétrica contén o complexo dinuclear $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^4)(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ (Figura 4.18), xunto con auga e etanol de solvatación, os cales amosan certa desorde. O complexo é moi semellante a outro xa descrito,⁹² e como cabería esperar,^{63,88,92, 105} nel a base de Schiff dicompartmental actúa como heptadentada e trianiónica, empregando cada un dos seus ocos *NNO* para enlazar un centro de cobalto, co átomo $\text{O}_{\text{fenólico}}$ central (O103) formando unha ponte μ_2 entre eles. Así, os centros metálicos atópanse tetracoordinados, e ambos conxuntos de dadores equivalentes (*ONNO*) mostran configuracións simétricas de $\Delta\text{-cis}\beta$ e $\Lambda\text{-cis}\beta$, con respecto aos seus extremos correspondentes.¹⁰⁶ Estes átomos completan as súas esferas octaédricas N_2O_4 (Figura 4.18) cun ligando auga terminal e un malonato dianiónico, coordinado nun modo asimétrico $\mu^2\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^1\text{-O,O}$. Isto leva a que os dous centros metálicos estean triplamente ponteados, mediante a cadea imidazolidínica *NCN*, e os átomos O103 e O10, o que conduce á formación dun ciclo Co_2O_2 cunha separación $\text{Co11}\cdots\text{Co12}$ de *ca.* 3.08 Å (Figura 4.18).

A pesar das similitudes dos dous poliedros de coordinación, as diferenzas nas distancias Co11-X e Co12-X ($\text{X} = \text{O}$ ou N), sensiblemente máis curtas para Co12 (Táboa 4.6), unido á natureza bi- (malonato) e tridesprotonada dos dous ligandos aniónicos ($[\text{L}^4]^{3-}$) presentes no composto neutro final, levan a pensar

¹⁰⁰ A. Ferguson, A. Parkin, J. Sanchez-Benitez, K. Kamenev, W. Wernsdorfer, M. Murrie; A mixed-valence Co_7 single-molecule magnet with C_3 symmetry. *Chem. Commun.*, **2007**, 3473-3475, 10.1039/B706238A.

¹⁰¹ F. B. Johansson, A. D. Bond, U. G. Nielsen, B. Moubaraki, K. S. Murray, K. J. Berry, J. A. Larrabee, C. J. McKenzie; Dicobalt II-II, II-III, and III-III complexes as spectroscopic models for dicobalt enzyme active sites. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 5079-5092, 10.1021/ic7020534.

¹⁰² J. Luo, N. P. Rath, L. M. Mirica; Dinuclear $\text{Co}(\text{II})\text{Co}(\text{III})$ mixed-valence and $\text{Co}(\text{III})\text{Co}(\text{III})$ complexes with N- and O-donor ligands: characterization and water oxidation studies. *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 6152-6157, 10.1021/ic201031s.

¹⁰³ L.-C. Wu, T.-C. Weng, I. J. Hsu, Y.-H. Liu, G.-H. Lee, J.-F. Lee, Y. Wang; Chemical bond characterization of a mixed-valence tri-cobalt complex, $\text{Co}_3(\mu\text{-admtr})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 11023-11033, 10.1021/ic401147b.

¹⁰⁴ E. Baca-Solis, S. Bernès, H. Vazquez-Lima, M.-E. Boulon, R. E. P. Winpenny, Y. Reyes-Ortega; Synthesis, electronic, magnetic and structural characterization of new trinuclear mixed-valence $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Co}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}$ complex. *ChemistrySelect*, **2016**, 1, 6866-6871, 10.1002/slct.201601648.

¹⁰⁵ A. M. García-Deibe, M. Fondo, N. Ocampo, J. Sanmartín, E. Gómez-Fórneas; Design of chiral homodinuclear complexes based on the coordinating behaviour of some symmetric ligands. *New J. Chem.*, **2010**, 34, 1073-1078, 10.1039/CONJ00071J.

¹⁰⁶ M. Brorson, T. Damhus, C. E. Schaffer; Exhaustive examination of chiral configurations of edges on a regular octahedron: analysis of the possibilities of assigning chirality descriptors within a generalized DELTA/LAMBDA system. *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 1569-1573, 10.1021/ic00153a001.

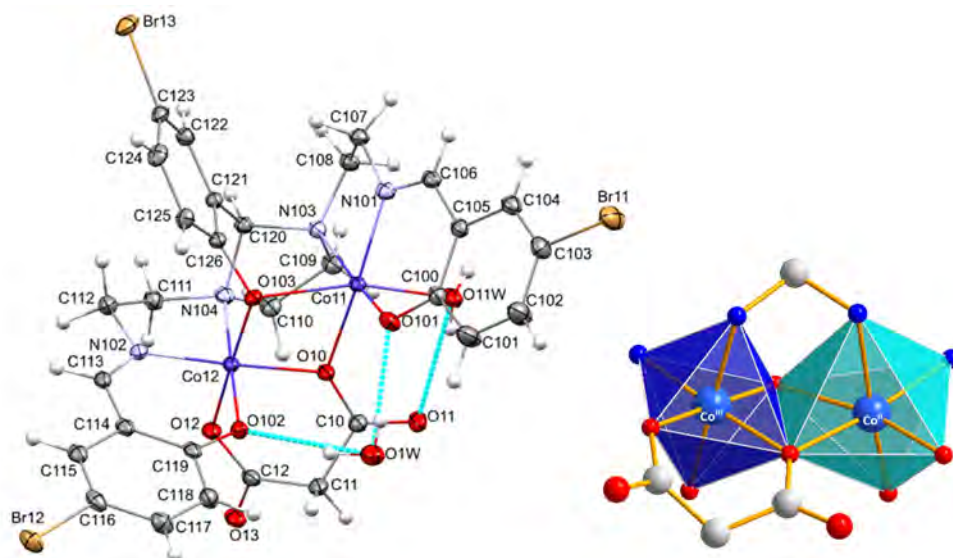


Figura 4.18. Representación de elipsoides (50 % de probabilidade) para **16**, incluíndo ademais unha molécula de auga unida por dobre enlace de H. Tamén está marcado outro enlace de H intramolecular entre os ligandos auga e malonato. Ademais, inclúese un detalle dos cromóforos de ámbolos dous ións.

Táboa 4.6. Principais distancias (Å) e ángulos (°) de enlace para **16**·CH₃CH₂OH·1.25H₂O.

Co11-O101	1.9733(13)	Co12-O102	1.8872(13)
Co11-O103	2.1884(12)	Co12-O103	1.9056(12)
Co11-N101	2.0248(14)	Co12-N102	1.8792(14)
Co11-N103	2.2268(15)	Co12-N104	2.0170(15)
Co11-O10	2.1112(12)	Co12-O10	1.9241(12)
Co11-O11W	2.0983(14)	Co12-O12	1.9055(12)
Co11...Co12	3.082(8)		
N101-Co11-O10	168.71(5)	N102-Co12-O10	177.26(6)
O11W-Co11-O103	163.12(5)	O12-Co12-O103	178.40(5)
O101-Co11-N103	172.02(5)	O102-Co12-N104	178.25(6)

que os ións cobalto se atopan en estados de oxidación +II e +III. Esta conclusión vese reforzada, non só pola comparación dos parámetros xeométricos arredor dos ións cobalto con outros complexos encontrados na bibliografía para Co²⁺ e Co³⁺ en complexos de valencia mixta,^{92,100-104} senón tamén polos valores resultantes da análise das súas sumas de valencia de enlace (Bond Valence Sum ou BVS),^{107,108} que son 2.33 e 3.75, para Co11 e Co12, respectivamente. Polo tanto, o complexo presenta en estado sólido unha valencia mixta claramente

¹⁰⁷ I. D. Brown, D. Altermatt; Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1985**, *41*, 244-247, 10.1107/S0108768185002063.

¹⁰⁸ H. H. Thorp; Bond valence sum analysis of metal-ligand bond lengths in metalloenzymes and model complexes. *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 1585-1588, 10.1021/ic00035a012.

localizada ou atrapada, e as diferenzas nas lonxitudes de enlace (Táboa 4.6) permiten clasificalo como un complexo de valencia mixta Robin-Day de clase I.¹⁰⁹ Esta mesma conclusión tamén pode extraerse do estudo magnético do complexo, que se discutirá na seguinte sección.

A coordinación asimétrica do malonato tamén introduce quiralidade, polo que a base de Schiff presenta tres estereocentros no seu anel imidazolidínico. O racemato obtido podería describirse como a mestura de dous enantiómeros C(R), N(R,S) e C(S), N(S,R), pero para simplificar, descríbese como R e S, facendo unicamente alusión á configuración do carbono asimétrico (C120).

Outro aspecto a destacar está relacionado co enlace de H, pois este dá lugar a formacións helicoidais intermoleculares (Figura 4.19). Así, as moléculas de auga coordinadas actúan como dadores dobres de H, intra- e intermolecular, mentres que o ligando malonato se comporta como un dobre aceptor de H, intra- e intermolecular. Considerando arbitrariamente a parte do malonato como cabeza, e a da auga coordinada como cola, a propagación continua cabeza-cola de enlaces O–H...O entre moléculas veciñas do complexo, conduce á formación de espirais simples (Figura 4.19). Aínda que tipicamente os dous enantiómeros interactúan entre eles nos cristais racémicos, este encadeamento

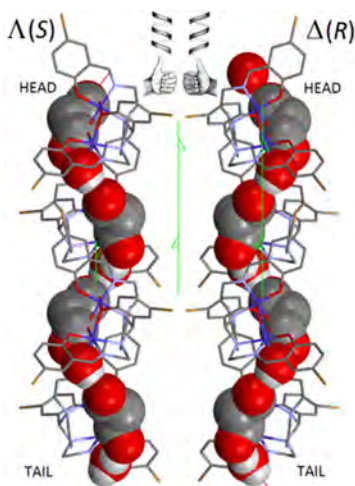


Figura 4.19. Cadeas helicoidais homoquirais Λ e Δ ensambladas por enlaces de H, que só conteñen enantiómeros S e R de **16**, respectivamente. Para apreciar estas formacións, o esqueleto de átomos de C do dianión malonato, e os átomos de O e H involucrados nos enlaces de H, amósanse como esferas e o restantes átomos como varíñas, omitindo os outros átomos de H. Ambas cadeas están representadas como imaxes especulares, incluído o eixe cristalográfico 2_1 paralelo a b.

¹⁰⁹ P. Day, N. S. Hush, R. J. H. Clark; Mixed valence: origins and developments. *Philos. Trans. R. Soc., A*, **2008**, 366, 5-14, 10.1098/rsta.2007.2135.

unidimensional só se produce entre moléculas idénticas. Como resultado, cada unidade complexa só está conectada a outros dous enantiómeros idénticos. Estas interaccións xeran unha estrutura secundaria de cadeas helicoidais homóquais infinitas (Figura 4.19) ao longo dos eixes de rotación impropia 2_1 do cristal, e paralelas á aresta b da cela unidade. Neste caso, as hélices Λ ou M están formadas por enantiómeros S , mentres que as hélices Δ ou P só conteñen enantiómeros R do complexo. Para poder apreciar as hélices Δ e Λ con máis claridade, represéntanse ambas como imaxes especulares na Figura 4.19. Estas hélices empaquetanse de xeito paralelo e presentan un certo carácter anfipático, pois amosan unha zona máis hidrófila onde se acumulan preferentemente os solvatos (etanol e auga) e outra menos, pois predomina a acumulación de enlaces C-H cara a parte externa das hélices.

4.4 Estudos magnéticos

Caracterizouse magneticamente e estudouse o seu comportamento como imáns para os complexos heterometálicos Zn_xLn ($x = 1$ ou 2) derivados de H_3L^2 . Para $16 \cdot CH_3CH_2OH \cdot 1.25H_2O$, derivado de H_3L^4 , rexistráronse medidas magnéticas dc , co fin de corroborar a valencia mixta para os centros de cobalto.

4.4.1 Propiedades magnéticas dc ¹¹⁰

Realizáronse estudos de susceptibilidade magnética a temperatura variable (2-300 K), baixo un campo magnético aplicado $H_{dc} = 1000$ Oe, e de magnetización a campo variable (0-50000 Oe), a unha temperatura de 2 K para tódolos compostos heterometálicos derivados de H_3L^2 .

As curvas de $\chi_M T$ vs T para todos estes complexos (Figura 4.20), amosan que para os derivados de Tb^{III} (**7**), Dy^{III} (**8**· $1.25CH_3OH \cdot 0.25H_2O$, **11**) e Er^{III} (**9**· $CH_3OH \cdot 0.75H_2O$ e **12**· $1.5H_2O$) o produto $\chi_M T$ diminúe paulatinamente coa temperatura ata ca. os 50 K, e logo a diminución é máis marcada por debaixo desta temperatura. Este comportamento pode, unha vez máis, adscribirse á despoboación dos subniveis $\pm M_J$ do ión lantanoide, se ben non se poderían descartar contribucións de interaccións intermoleculares débiles, que serían máis visibles a baixa temperatura. Non obstante, o feito de que para o derivado de gadolinio **6**· $6H_2O$ o valor $\chi_M T$ non varíe practicamente entre 2-300K, parece



¹¹⁰ Mostrar o meu agradecemento ao Profesor M. Salah El-Fallah, do Departament de Química Inorgànica i Orgànica da Facultat de Química da Universitat de Barcelona pola facilidades e axuda prestada na interpretación dos datos magnéticos de $16 \cdot CH_3CH_2OH \cdot 1.25H_2O$ co programa VPMAG FORTRAN.

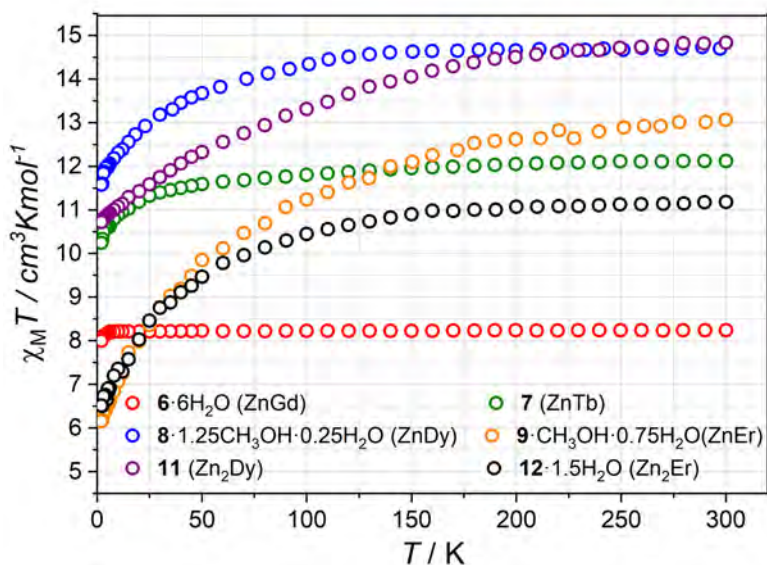


Figura 4.20. Dependencia do produto $\chi_M T$ coa temperatura para os complexos $ZnLn$ e Zn_2Ln derivados de H_3L^2 .

indicar que o efecto das interaccións intermoleculares sobre $\chi_M T$ é desprezable. Os valores de $\chi_M T$ a 300 K para tódolos compostos son próximos aos que cabería esperar para o correspondente ión Ln^{3+} libre (Táboa 4.7), e as curvas de $M/N\mu_B$ vs H a 2 K (Figura 4.21) amosan que a magnetización alcanza o seu valor de saturación a un campo máximo de 5000 Oe (no rango de 4.95–5.32 $N\mu_B$).

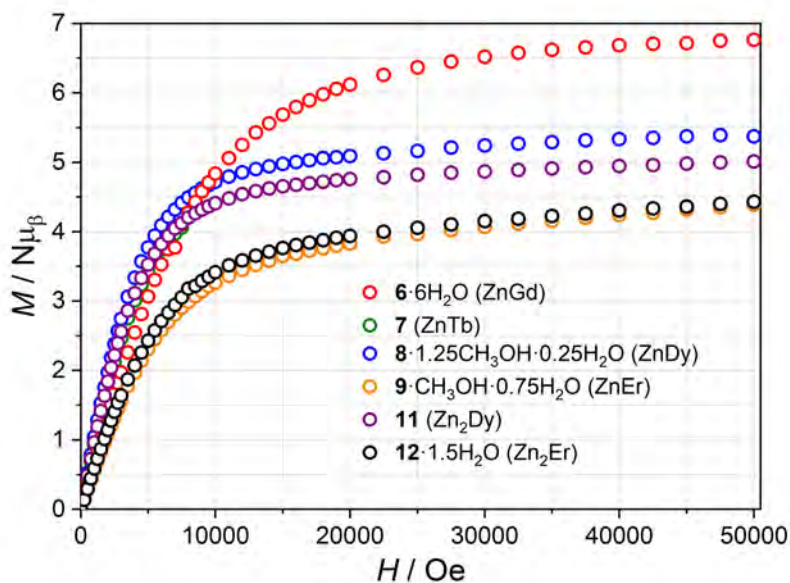


Figura 4.21. Dependencia da magnetización co campo para os complexos $ZnLn$ e Zn_2Ln derivados de H_3L^2 a 2 K.

Estes valores de saturación son bastante menores que os esperados para os ións lantanoides illados (Táboa 4.7), o que pode estar relacionado cunha importante anisotropía magnética.¹⁹ Pola contra, para o composto **6**·6H₂O, que contén Gd^{III}, a magnetización reducida tende a 7 a 5 T, de acordo cun estado fundamental $S = 7/2$, valor esperado para o ión isotrópico Gd^{III} illado.

Os estudos de susceptibilidade magnética a temperatura variable (2-300 K) para o complexo de cobalto **16**·CH₃CH₂OH·1.25H₂O permitiron demostrar a natureza de valencia mixta Co^{II}Co^{III} do composto en estado sólido, posto que o seu comportamento se pode interpretar completamente en termos dun ión Co^{II} magneticamente illado, tal como veremos a continuación.

A dependencia coa temperatura do produto $\chi_M T$ entre 2 e 300 K para **16**·CH₃CH₂OH·1.25H₂O amósase na Figura 4.22. A 300 K, o valor de $\chi_M T$ (2.75 cm³mol⁻¹K) é maior que o valor esperado de só spin (1.87 cm³mol⁻¹K) para un ión Co²⁺ de alto spin ($S = 3/2$) magneticamente illado e con $g = 2$. Ademais, o produto $\chi_M T$ diminúe continuamente coa temperatura, alcanzando un valor de 1.69 cm³mol⁻¹K a 2 K. Polo tanto, o comportamento observado é característico para un ión Co²⁺ nun campo octaédrico de alto spin con acoplamento spin-órbita.

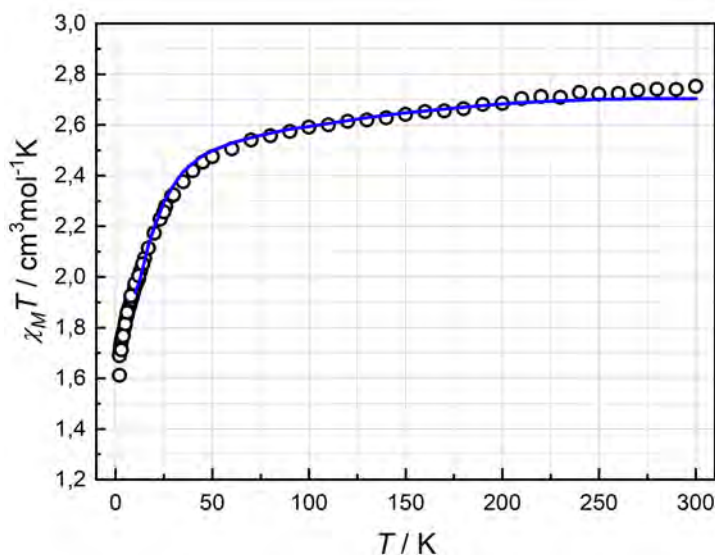


Figura 4.22. Dependencia do produto $\chi_M T$ coa temperatura para **16**·CH₃CH₂OH·1.25H₂O.

Nun complexo de Co^{II} octaédrico de alto spin ideal, os estados excitados están ben separados do estado fundamental ($> 8000 \text{ cm}^{-1}$) e, polo tanto, estes estados excitados poden depreciarse. Nesta situación, o estado fundamental $^4T_{1g}$ desdóbrase nun sexteto, un cuarteto e nun dobrete fundamental de Kramer



Táboa 4.7. Recompilación dos datos magnéticos das medidas de para os complexos metálicos con Ln derivados de H₃L².

Estado fundamental do ión Ln ³⁺	(a) Valor teórico de $\chi_M T / \text{cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$	(b) Valor teórico de $M_{\text{sat}} / N\mu_B$	Composto	Valor experimental de $\chi_M T_{300 \text{ K}} / \chi_M T_{2 \text{ K}}$ ($\text{cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$)	Valor experimental de $M_{\text{sat}} / N\mu_B$ ($T = 2 \text{ K}, H = 5 \text{ T}$)
Gd ³⁺ $4f^7, {}^8S_{7/2}, g_J = 2$	7.88	7	6·6H ₂ O	8.24/8.00	6.78
Tb ³⁺ $4f^8, {}^7F_6, g_J = 3/2$	11.82	8	7	12.12/10.25	-
Dy ³⁺ $4f^9, {}^6H_{5/2}, g_J = 4/3$	14.17	9	8·1.25CH ₃ OH·0.25H ₂ O	14.70/11.58	5.37
			11	14.83/10.73	5.01
Er ³⁺ $4f^{11,4}, {}^4I_{15/2}, g_J = 6/5$	11.48	10	9 CH ₃ OH·0.75H ₂ O	13.00/6.16	4.39
			12 1.5H ₂ O	11.18/6.52	4.43
(a) $\chi_M T = \frac{N\mu_B^2}{3k} \{g_J^2 J(J+1)\} = 0.125 \{g_J^2 J(J+1)\};$ $J = L + S; g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$					(b) $M / N\mu_B = g_J J$

por acoplamento spin-órbita.¹¹¹ O hamiltoniano que describe dito acoplamento ben dado pola seguinte expresión:

$$\hat{H}_{so} = -A\kappa\lambda LS$$

onde λ é a constante de acoplamento spin-órbita, κ é a redución do momento orbital causada pola deslocalización dos electróns desapareados, e A é un parámetro que describe o grao de mestura dos estados $^4T_{1g}$, que proveñen dos termos fundamental ^4F e excitado ^4P do ión libre d^7 . No límite do campo cristal débil $A = 3/2$, mentres que no límite a campo forte $A = 1$. Nalgúns casos, este parámetro pódese calcular a partir dos espectros electrónicos. Non obstante, en **16**·CH₃CH₂OH·1.25H₂O, a coexistencia de ións Co^{II} e Co^{III} non permite determinar este valor.

Cando o complexo octaédrico de Co^{II} mostra unha distorsión axial, o estado fundamental orbital tripleto $^4T_{1g}$ desdóbrase nun singuleto $^4A_2$ e nun dobrete ^4E , sendo D a diferenza enerxética entre ditos niveis. O operador responsable da distorsión axial exprésase por:

$$\Delta \left[L_z^2 - \frac{1}{3} L(L+1) \right]$$

Así, o Hamiltoniano completo que describe as propiedades magnéticas dun ión Co^{II}, tendo en conta o acoplamento spin-órbita, a distorsión axial e a interacción de Zeeman, vén dado por:

$$\hat{H} = -A\kappa\lambda S + \Delta \left[L_z^2 - \frac{1}{3} L(L+1) \right] + \mu_B (-A\kappa L + g_e S) H$$

Non é posible derivar unha expresión analítica para a χ_M en función de A , κ , λ e Δ . Pero estes parámetros si se poden calcular mediante a diagonalización de matrices numéricas co programa VPMAG FORTRAN.¹¹²

Se analizamos o hamiltoniano completo, o 1º termo pode ser interpretado como o acoplamento entre dous momentos de spin locais, con valores de L e S de 1 e 3/2, respectivamente, como se esquematiza na Figura 4.23.

A constante de acoplamento que goberna esta interacción é J_{so} , cuxo valor é $A\kappa\lambda$. O segundo termo do hamiltoniano correspóndese co desdobramento a campo nulo do momento de spin tripleto (L), que ten en conta o efecto das distorsións xeométricas. O último termo é o termo de Zeeman, onde están implicado dous factores g diferentes, correspondentes aos momentos locais de spin tripleto e cuadrupeto ($-A\kappa$ e $g_e = 2.00$, respectivamente).



¹¹¹ B. N. Figgis, M. Gerloch, J. Lewis, F. E. Mabbs, G. A. Webb; The magnetic behaviour of cubic-field $^4T_{1g}$ terms in lower symmetry. *J.Chem. Soc. A*, **1968**, 2086-2093, 10.1039/J19680002086.

¹¹² J. Cano, VPMAG package, B.1 revision, University of Valencia, **2003**.

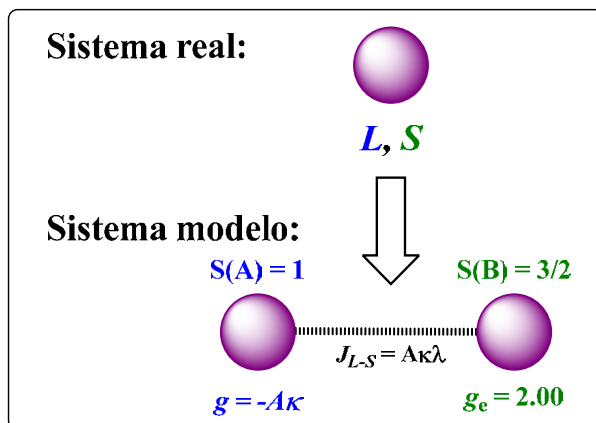


Figura 4.23. Representación esquemática do acoplamento spin-órbita en complexos mononucleares de Co^{II} .

O mellor axuste dos datos magnéticos experimentais co programa VPMAG FORTRAN¹¹² rende os valores de $A\kappa = 1.32$, $\Delta = 701.5 \text{ cm}^{-1}$, $J_{\text{so}} = 141.7 \text{ cm}^{-1}$, con $R = 8.5 \times 10^{-5}$. Considerando que $A\kappa = 1.32$ e $J_{\text{so}} = A\kappa\lambda$, o valor real de λ neste complexo é $-107,3 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = -175 \text{ cm}^{-1}$ para o ión libre). Estes valores están dentro do rango habitual para os complexos de Co^{II} octaédricos de alto spin.^{92,112-116} O valor de $A\kappa\lambda$ suxire un campo cristal débil e unha redución orbital bastante pequena para este complexo.

Esta interpretación dos datos magnéticos pon de manifesto que $16 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ é un complexo de valencia mixta $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$, posto que o ión Co^{III} é tipicamente octaédrico de baixo spin e, en consecuencia, diamagnético, polo que o comportamento magnético de $16 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ debería coincidir co esperado para un ión Co^{II} illado nun entorno octaédrico, como así é, tal como acabamos de demostrar.

¹¹³ A. B. Blake, E. Sinn, A. Yavari, B. Moubaraki, K. S. Murray; Magnetic properties of binuclear manganese(II), cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of a macrocyclic ligand derived from pyridine-N-oxide, and crystal structure of the nickel complex. *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 229, 281-290, 10.1016/0020-1693(94)04255-T.

¹¹⁴ H. Sakiyama, R. Ito, H. Kumagai, K. Inoue, M. Sakamoto, Y. Nishida, M. Yamasaki; Dinuclear cobalt(II) complexes of an acyclic phenol-based dinucleating ligand with four methoxyethyl chelating arms – First magnetic analyses in an axially distorted octahedral field. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2001, 2027-2032, 10.1002/1099-0682(200108)2001:8<2027::AID-EJIC2027>3.0.CO;2-Z.

¹¹⁵ J. M. Herrera, A. Bleuzen, Y. Dromzé, M. Julve, F. Lloret, M. Verdaguer; Crystal structures and magnetic properties of two octacyanotungstate(IV) and (V)-cobalt(II) three-dimensional bimetallic frameworks. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 7052-7059, 10.1021/ic034188+.

¹¹⁶ V. Mishra, F. Lloret, R. Mukherjee; Coordination versatility of 1,3-bis[3-(2-pyridyl)pyrazol-1-yl]propane: $\text{Co}(\text{II})$ and $\text{Ni}(\text{II})$ complexes. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 4053-4062, 10.1016/j.ica.2006.05.005.

4.4.2 Estudo do comportamento como imán molecular

Estudouse o posible comportamento como SMMs dos complexos **7**, **8**·1.25·CH₃OH·0.25H₂O, **9**·CH₃OH·0.75H₂O, **11** e **12** 1.5H₂O. Así, rexistráronse medidas de χ' e χ'' en función da temperatura e da frecuencia.

Ningún dos compostos mostra máximos para χ'_M ou χ''_M a unha frecuencia de 1200 Hz en $H_{dc} = 0$, tal como ocorría cos derivados de H₃L¹. Posto que, de acordo co discutido no capítulo 3, e polos mesmos motivos, isto pode ser debido á existencia de QTM, leváronse a cabo novas medidas *ac* en presenza dun campo magnético externo, co obxecto de destruír ou rebaixar dito túnel. Inicialmente avaliáronse diferentes campos *dc* para establecer o campo óptimo, que para estes derivados de H₃L² é de 1000 Oe (Figura A.4.7). Baixo este campo, obsérvanse máximos en χ'_M e χ''_M en función da temperatura e da frecuencia para **8**·1.25CH₃OH·0.25H₂O (Figura 4.24a), **11** (Figura 4.24b) e **12** 1.5H₂O (Figura 4.24c), polo cal estes tres compostos se poden definir como SIMs inducidos por un campo. Os dous compostos restantes (**7** e **9**·CH₃OH·0.75H₂O) incluso en presenza de campo externo non presentan comportamento de SMMs.

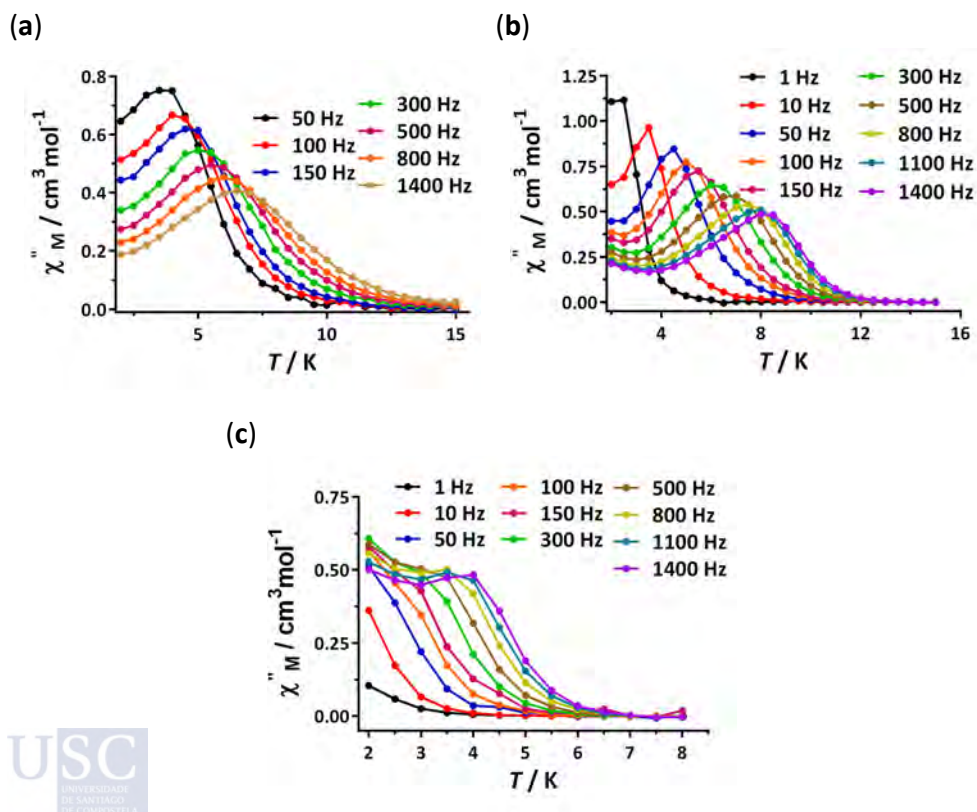


Figura 4.24. Dependencia de χ''_M coa temperatura, a frecuencia variable en presenza de $H_{dc} = 1000$ Oe para os compostos **8**·1.25CH₃OH·0.25H₂O (a), **11** (b) e **12**·1.5H₂O (c).

As curvas de χ''_M non tenden a cero por debaixo do máximo a baixa temperatura, o que pon de manifesto que o túnel cuántico non se destruíu completamente pola presenza do campo magnético externo óptimo, e polo tanto este proceso de QTM pode deberse total ou parcialmente a interaccións magnéticas dipolares intermoleculares. Por este motivo, realizáronse medidas *ac* para unha mostra diluída de **8**·1.25CH₃OH·0.25H₂O como exemplo de mostra que aínda sendo un SMM inducido, presenta QTM. O complexo diluído {[ZnDy_{0.1}Y_{0.9}(L²)(CH₃OH)(NO₃)(OAc)](NO₃)}·3H₂O (**8@Y**·3H₂O) obtívose como se describe na sección experimental ao final deste capítulo, e caracterizouse por estudos de difracción de raios X en po (Figura A.4.8), que en base aos parámetros da súa cela unidade indica que é isoestrutural con respecto a **8**·1.25CH₃OH·0.25H₂O.

Así, rexistráronse medidas de susceptibilidade *ac* sobre a mostra policristalina **8@Y**·3H₂O, tanto en ausencia como en presenza dun campo magnético externo *dc* de 1000 Oe, para unha frecuencia fixa. Mentres que en ausencia dun campo externo, a mostra segue sen amosar comportamento de SMM, esta si o fai en presenza dun campo magnético externo, pero non hai un desprazamento significativo do máximo na curva de χ''_M a maior temperatura con respecto á mostra sen diluír, o que apoia neste caso a orixe molecular no comportamento de SMM de **8**·1.25CH₃OH·0.75H₂O. Por conseguinte, estes experimentos permiten concluír que as forzas intermoleculares e as interaccións dipolares son insignificantes e que, o túnel cuántico en **8**·1.25CH₃OH·0.25H₂O probablemente sexa debido ás interaccións hiperfinas.⁷⁴⁻⁷⁶

As gráficas de Cole-Cole para **8**·1.25CH₃OH·0.25H₂O, **11** e **12** 1.5H₂O recóllense na Figura 4.25, as cales renden parámetros α de 0.41–0.17 para **8**·1.25CH₃OH·0.75H₂O, 0.16–0.08 para **11** e 0.52–0.05 para **12** 1.5H₂O, suxerindo múltiples procesos de relaxación.

Os tempos de relaxación (τ) para os tres complexos calcúlanse a partir das gráficas de Arrhenius (Figura 4.26), nas cales se pode ver que a dependencia dos tempos de relaxación coa temperatura non é lineal na rexión de baixa temperatura, o que tamén suxire varios procesos de relaxación. Polo tanto, intentouse o axuste das curvas con varios modelos, todos eles tendo en conta o QTM observado experimentalmente (Figura 4.24). O mellor axuste dos datos corresponde á Ecuación 4.1 (Figura 4.26), que inclúe as contribucións do túnel cuántico e o proceso de relaxación térmica Orbach.

$$\tau^{-1} = \tau_{QTM}^{-1} + \tau_0^{-1} e^{-U_{eff}/k_B T} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

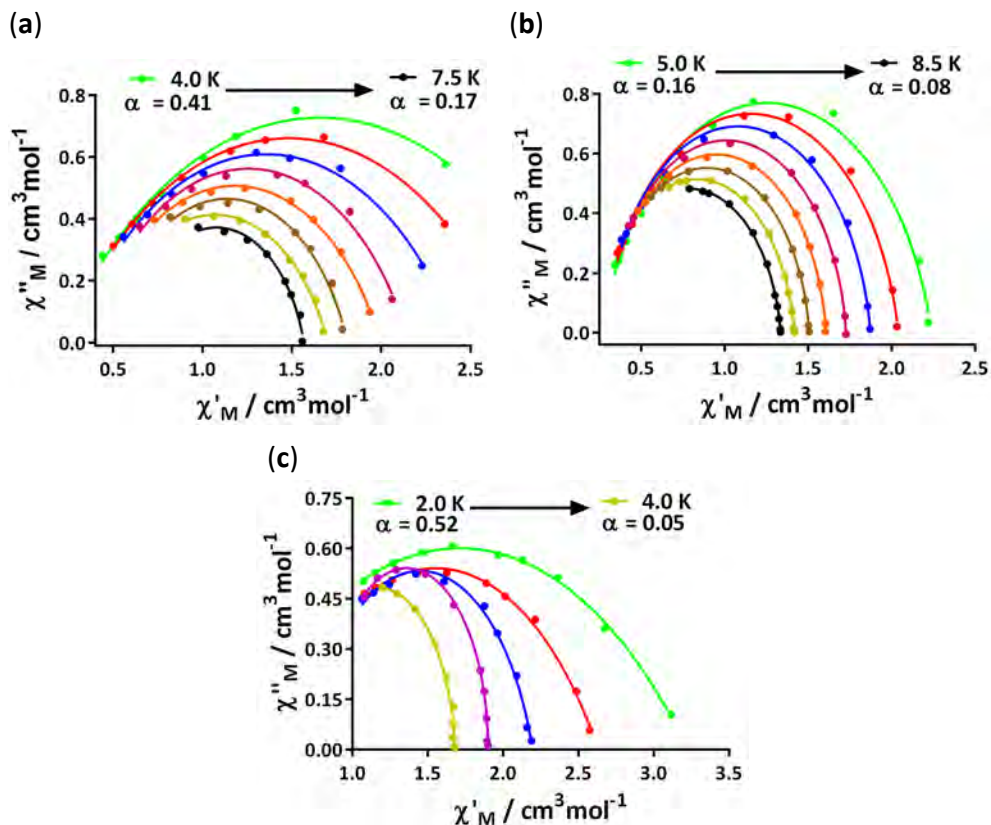


Figura 4.25. Gráficas Cole-Cole baixo $H_{dc} = 1000$ para **8**·1.25CH₃OH·0.25H₂O (a), **11** (b) e **12**·1.5H₂O (c).

Ditos axustes, tendo en conta a relaxación Orbach e QTM, así como o axuste considerando unicamente relaxación Orbach, proporcionan os parámetros que se recompilan na Táboa 4.8.

Táboa 4.8. Barreira enerxética (U_{eff}) e demais parámetros derivados dos axustes das gráficas de Arrhenius para os compostos **8**·1.25CH₃OH·0.25H₂O, **11** e **12**·1.5H₂O baixo un campo H_{dc} de 1000 Oe.

Complexo	Arrhenius		Orbach + QTM		
	U_{eff} / K	$\tau_0 / (10^{-7} s)$	U_{eff} / K	$\tau_0 / (10^{-7} s)$	$\tau_{QTM} / (10^{-3} s)$
8 ·1.25CH ₃ OH·0.25H ₂ O	35.1	5.4	41.0	2.2	3.1
11	46.0	4.7	47.7	4.6	2.1
12 ·1.5H ₂ O	12.6	3.4	20.8	7.5	0.6

A comparativa das propiedades magnéticas dos compostos heterodinucleares $ZnLn$ e heterotrinucleares Zn_2Ln derivados de H_3L^2 deixan claro que para os derivados de disprosio, o complexo Zn_2Dy **11** alcanza unha U_{eff} maior que o composto $ZnDy$ **8**·1.25CH₃OH·0.25H₂O. Ademais, mentres que para o derivado heterodinuclear de erbio (**9**·CH₃OH·0.75H₂O) non se observa relaxación lenta da magnetización, o seu análogo heterotrinuclear **12**·1.5H₂O si

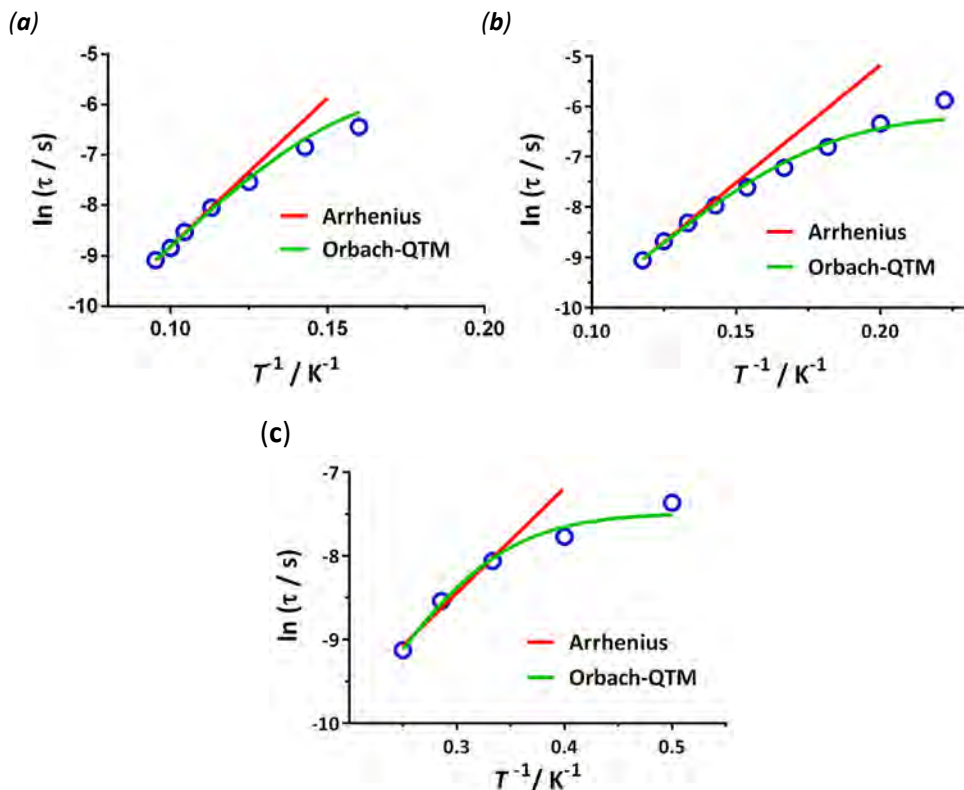


Figura 4.26. Gráficas de Arrhenius para **8**·1.25CH₃OH·0.25H₂O (a), **11** (b) e **12**·1.5H₂O (c).

amosa este comportamento en presenza dun campo magnético externo. En consecuencia, poderíase pensar que sinxelamente o aumento do número de ións Zn^{II} nos complexos incrementa a anisotropía dos sistemas e, polo tanto, mellora os seus atributos como SMM. Pero isto non parece tan simple, posto que a coordinación do segundo ión Zn²⁺ ao ligando introduce modificacións importantes nas esferas de coordinación dos ións lantanoides, cambiando así de esferas LnO₈ a LnO₉, o que limita calquera discusión que relacione a proporción Zn:Ln e os cambios na anisotropía. Así, a pesar do éxito no deseño previo dun ligando politópico para illar compostos cunha relación Zn / Ln variable, ao contrario do que ocorría con H₃L¹, parece realmente difícil preservar neste caso a esfera de coordinación do ión Ln cando a relación Zn:Ln se incrementa e, de aí, a opción de facer un estudo experimental correlacionando a anisotropía dos sistemas e a relación Zn:Ln non é factible neste caso.

Para finalizar, sinalar que cando as propiedades magnéticas de **11** se comparan coas do complexo análogo derivado de H₃L¹ (**5**), ambos con núcleos DyO₉, obsérvase un lixeiro aumento de U_{eff} para **5** ($U_{\text{eff}} = 59$ K). Esta comparación deixa claro que pequenos cambios nos grupos dadores do ligando poden inducir cambios no comportamento magnético.

4.5 Experimental

Tódolos materiais de partida, sales metálicos e disolventes utilizados, son produtos comerciais de alta pureza, que se empregaron sen maior tratamento. H_3L^4 xa foi descrito previamente na bibliografía, e foi preparado de acordo co método descrito, e satisfactoriamente caracterizado por análise elemental, espectroscopia IV e RMN de ^1H .⁸⁸

4.5.1 Síntese dos ligandos

H_3L^2 : A unha disolución de 5-bromo-2-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (1.39 g, 6.00 mmol) en CH_3OH (40 mL), engádeselle trietilentetraamina (0.29 g, 2.00 mmol) e obtense unha disolución amarela. A mestura axítase a temperatura ambiente durante 4 h, dando lugar á formación dun precipitado amarelo, que se filtra ao baleiro. O sólido lávase con dietileter e déixase secar ao aire. Rendemento: 1.20 g (76 %). Mm: 785.32 $gmol^{-1}$. P.f.: 200-202 °C. Análise elemental (%): experimental: C 45.89, N 6.96, H 4.25; teórica para $C_{30}H_{33}N_4O_6Br_3$: C 45.88, N 7.13, H 4.23. IV (ATR, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$): 1633 (C=N). RMN- ^1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ en ppm): 2.65-2.74 (m, 4H, 2H1+2H2); 2.93-3.01 (m, 2H, 2H2); 3.43-3.38 (m, 2H, 2H1); 3.61 (t, 4H, 4H3); 3.83 (s, 1H, H17); 3.86 (s, 3H, CH_3); 3.89 (s, 6H, 2 CH_3); 6.77 (s, 1H, H11); 6.95-7.01 (m, 5H, 2H6 + 2H8 + H13); 8.16 (s, 2H, 2H4); 10.86 (sa, 1H, OH); 13.78 (sa, 2H, 2OH). RMN- ^1H (250 MHz, $DMSO-d_6$, δ en ppm): 2.57-1.69, 2.71-2.80 (m, 6H, 2H1 + 4H2); 3.27-3.34 (m, 2H, 2H1); 3.53-3.65 (m, 4H, 4H3); 3.71 (s, 3H, CH_3); 3.77 (s, 6H, 2 CH_3); 4.09 (s, 1H, H17); 6.94 (s, 1H), 6.97 (s, 1H) (H11 + H13); 7.06 (s, 2H), 7.18 (s, 2H) (2H6 + 2H8); 8.34 (s, 2H, 2H4).

H_4L^3 : A unha disolución de 5-bromo-2-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (0.21 g, 0.92 mmol) en CH_3CH_2OH (20 mL), engádeselle pentaetilenhexaamina (0.053 g, 230 mmol) e obtense unha disolución alaranxada. A mestura axítase a temperatura ambiente durante 12 horas, dando lugar á formación dun precipitado amarelo, que se filtra ao baleiro. O sólido déixase secar ao aire. Rendemento: 0.04 g (15 %). Mm: 1084.48 $gmol^{-1}$. RMN- ^1H (400 MHz, $DMSO-d_6$, δ en ppm): 2.23-2.29 (m, 2H), 2.35-2.45 (m, 2H); 2.52-2.63 (m, 6H), 2.71-2.77 (m, 2H), 2.99-3.09 (m, 2H), 3.41-3.47 (m, 2H), 3.55-3.64 (m, 4H), (4H1 + 4H2 + 4H3 + 4H18 + 4H19); 3.72 (s, 6H, 2 CH_3); 3.77 (s, 6H, 2 CH_3); 3.85 (s, 1H), 3.94 (s, 1H) (H17 + H17'); 6.88 (s, 1H), 6.91 (s, 1H), 7.00 (s, 2H), 7.07 (s, 2H), 7.12 (s, 2H) (2H6 + 2H8 + 2H11 + 2H13); 8.33 (s, 2H, 2H4).

4.5.2 Síntese dos complexos metálicos

Compostos derivados de H_3L^2

O procedemento de síntese dos complexos dinucleares $ZnLn$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Er$) $6 \cdot 6H_2O \cdot 9 \cdot CH_3OH \cdot 0.75H_2O$ é o mesmo en tódolos casos, empregando en todos eles a mesma cantidade de H_3L^2 e $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$. A cantidade de sal metálico de lantanoide, especificase en cada caso. A modo de exemplo, a continuación detállase a síntese para $6 \cdot 6H_2O$.

$\{[ZnGd(HL^2)(CH_3OH)(NO_3)(OAc)](NO_3)\} \cdot 3H_2O$ ($6 \cdot 6H_2O$): disólvese H_3L^2 (0.07 g, 0.09 mmol) en $CHCl_3$ (5 mL) e engádeselle $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.02 g, 0.09 mmol). A continuación, á disolución amarela resultante, engádeselle $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.042, 0.094 mmol) e 5 mL de CH_3OH , axitando a temperatura ambiente durante 2 h, durante as cales comeza a precipitar un po amarelo que se separa por centrifugación e se seca ao aire. Rendemento: 0.07 g (58 %). Mm: $1329.12 \text{ g mol}^{-1}$. Análise elemental: experimental: C 29.35, N 6.54, H 3.24 %; teórica para $ZnGdC_{33}H_{50}N_6O_{21}Br_3$: C 29.82, N 6.32, H 3.79 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1636, 1648 (C=N); 1557 (COO⁻); 1285, 1300 (NO₃⁻); 3264 (OH). Fixéronse múltiples intentos de recristalización en diferentes disolventes (CH_3OH , CH_3CN , CH_2Cl_2 , acetona e mesturas dos mesmos), pero só foi posible obter monocristais moi pequenos en forma de agulla, que non eran axeitados para resolver a estrutura cristalina. Unha desas agullas (0.18 x 0.02 x 0.01 mm) difractou o suficiente como para determinar con precisión os parámetros da cela unitaria: $a = 10.82(3) \text{ \AA}$, $b = 16.29(5) \text{ \AA}$, $c = 26.67(7) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 97.37(6)^\circ$, $V = 4659(37) \text{ \AA}^3$.

$\{[ZnTb(HL^2)(H_2O)(NO_3)(OAc)](NO_3)\}$ (**7**): cantidade de $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$: 0.04 g (0.09 mmol). Rendemento: 0.10 g (35 %). Mm: $1208.68 \text{ g mol}^{-1}$. Análise elemental: experimental: C: 31.08, N 6.64, H 3.28 %; teórica para $ZnTbC_{32}H_{36}N_6O_{15}Br_3$, C 31.80, N 6.95, H 3.00 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1636 (C=N); 1556 (COO⁻); 1284, 1301 (NO₃⁻); 3390 (OH). A recristalización de **7** en CH_3CN/CH_3CH_2OH (relación 2:1) permite a obtención de monocristais, aptos para o seu estudo por difracción de RX.

$\{[ZnDy(HL^2)(CH_3OH)(NO_3)(OAc)](NO_3)\} \cdot 1.25CH_3OH \cdot 0.25H_2O$ ($8 \cdot 1.25CH_3OH \cdot 0.25H_2O$): cantidade de $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.03 g, 0.09 mmol). Obtense unha disolución que se deixa evaporar lentamente ata que se obteñen cristais axeitados para o seu estudo por difracción de RX de monocristal. Rendemento: 0.06 g (50 %). Mm: $1270.84 \text{ g mol}^{-1}$. Análise elemental: experimental: C 32.51, N 6.65, H 3.28 %; teórica para $DyZnC_{34.25}H_{43.5}N_6O_{16.5}Br_3$:

C32.34, N 6.61, H 3.42 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1636, 1648 (C=N); 1556 (COO⁻); 1284, 1303 (NO₃⁻), 3265 (OH).

{[ZnDy_{0.1}Y_{0.9}(HL²)(CH₃OH)(NO₃)(OAc)](NO₃)}·3H₂O (**8@Y**·3H₂O): disólvese H₃L² (0.15 g, 0.19 mmol) en CHCl₃ (10 mL) e logo engádese Zn(OAc)₂·2H₂O (0.04 g, 0.19 mmol). Sobre a disolución amarela resultante, agréganse Dy(NO₃)₃·6H₂O (0.006 g, 0.02 mmol) e Y(NO₃)₃·6H₂O (0.05 g, 0.17 mmol) en 5 mL de CH₃OH. A disolución resultante axítase durante 2 h a temperatura ambiente, deixándoa posteriormente en repouso. A lenta evaporación da mesma produce un material cristalino, caracterizado por análise elemental e estudos de difracción de raios X de po cristalino. Rendemento: 0.10 g (48 %). Mm: 1213.36 g·mol⁻¹. Análise elemental: experimental: C 32.25, N 7.03, H 3.54 %; teórica para Dy_{0.1}Y_{0.9}ZnC₃₃H₄₄N₆O₁₈Br₃: C, 32.64; N, 6.92; H, 3.63 %. Sistema cristalino: monoclinico; parámetros da cela: *a* = 10.69832(699) Å; *b* = 15.37067(546) Å, *c* = 26.190100(855) Å, *β* = 102.59365(2136).

{[ZnEr(HL²)(CH₃OH)(NO₃)(OAc)](NO₃)}·CH₃OH·0.75H₂O (**9**·CH₃OH·0.75H₂O): cantidade de Er(NO₃)₃·5H₂O: 0.114 g (0.26 mmol). Obtense unha disolución que se deixa evaporar lentamente ata que se obteñen monocristais, axeitados para o seu estudo por difracción de RX. Rendemento: 0.08 g (65 %). Mm: 1246.56 g·mol⁻¹. Análise elemental: experimental: C 31.43, N 6.80, H 3.16 %; teórica para ZnErC₃₃H_{41.5}N₆O_{15.75}Br₃: C 31.79, N 6.74, H 3.35 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1636, 1648 (C=N); 1554 (COO⁻); 1234, 1283 (NO₃⁻); 3229 (OH).

[Zn₂(L²)(OAc)] (**10**): disólvese Zn(OAc)₂·2H₂O (0.42 g, 1.90 mmol) en 40 mL de CH₃OH. A continuación engádese H₃L² (0.75 g, 0.95 mmol) e 40 mL de CH₃CN. A suspensión amarela resultante reflúese durante unha hora con axitación magnética, e logo a disolución resultante concéntrase a baleiro ata a metade do seu volume, precipitando un sólido amarelo pálido, que se filtra e se seca ao aire. Rendemento: 0.74 g (80 %). Mm: 972.10 g·mol⁻¹. P.f.: 338-340 °C. Análise elemental: experimental: C 39.59, N 5.63, H 3.38 %; teórica para Zn₂C₃₂H₃₃N₄O₈Br₃: C 39.54, N 5.76, H 3.42 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1629 (C=N); 1572 (COO⁻). RMN-¹H (250 MHz, DMSO-*d*₆, *δ* en ppm): 2.04 (s, 3H, CH₃(OAc)); 2.68-2.73 (m, 4H), 3.55-3.66 (m, 2H) (H1 + H2 + H3); 3.75 (s, 9H, CH₃); 4.15 (s, 1H, H17); 6.79-6.86 (m, 3H), 6.90 (s, 2H), 6.96 (s, 1H) (H6 + H8 + H11 + H13); 8.31 (s, 2H, 2H4). A recristalización de **10** en CH₃CN xera monocristais de **10**·CH₃CN 4.5H₂O.

O procedemento de síntese dos complexos trinucleares Zn₂Ln (Ln = Dy, Er, Ho) é o mesmo, salvo que se empregan distintas cantidades de reactivos, mantendo sempre as relacións molares. A modo de exemplo, a continuación detállase a síntese para **11**.

$\{[Zn_2Dy(L^2)(H_2O)(NO_3)_2(OAc)_2]\} \cdot (11)$: a unha suspensión de $[Zn_2(L^2)(OAc)]$ (**10**) (0.12 g, 0.12 mmol) en CH_3CN (16 mL), engádeselle $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.042 g, 0.12 mmol) en 8 mL de CH_3OH . A mestura axítase a temperatura ambiente durante 4 h, obténdose unha disolución amarela, que se concentra no rotavapor ata aproximadamente 10 mL, o que xera a aparición dun precipitado amarelo. Dito precipitado recóllese por filtración a baleiro e déixase secar ao aire. Rendemento: 0.1 g (61 %). Mm: $1335.67 \text{ g mol}^{-1}$. Análise elemental: experimental: C 30.31, N 6.18, H 2.83 %; teórica para $Zn_2DyC_{34}H_{38}N_6O_{17}Br_3$: C 30.57, N 6.29, H 2.87 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1642 (C=N); 1572 (COO^-); 1301 (NO_3^-); 3421 (OH). A lenta evaporación das augas nais permite a obtención de monocristais de **11**· CH_3CN , axeitados para o seu estudo por difracción de RX.

$\{[Zn_2Er(L^2)(H_2O)(NO_3)_2(OAc)_2]\} \cdot 1.5H_2O$ (**12**· $1.5H_2O$): cantidade de $[Zn_2(L^2)(OAc)]$ (**10**) (0.30 g, 0.31 mmol), cantidade de $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (0.14 g, 0.31 mmol). Obtense unha disolución que se introduce na neveira, e 24 horas despois, aparecen cristais aptos para o seu estudo mediante DRX de monocristal. Rendemento: 0.12 g (30 %). Mm: $1366.44 \text{ g mol}^{-1}$. Análise elemental: experimental: C 29.27, N 6.11, H 2.66 %; teórica para $Zn_2ErC_{34}H_{44}N_6O_{20}Br_3$: C 29.88, N 6.15, H 2.95 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1642 (C=N); 1574 (COO^-); 1305 (NO_3^-); 3423 (OH).

$\{[Zn_2Ho(L^2)(ald)(CH_3CN)(H_2O)(OH)](NO_3)_2\} \cdot CH_3CH_2OH$ (**13**· CH_3CH_2OH): cantidade de $[Zn_2(L^2)(OAc)]$ (**10**) (0.230 g, 0.240 mmol), cantidade de $Ho(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (0.104 g, 0.240 mmol). Intentouse a recristalización do sólido obtido en diferentes condicións, obténdose os mellores resultados cunha mestura 2:1 de $CH_3CN:CH_3CH_2OH$. Logo dunha evaporación moi lenta da disolución resultante, obtivéronse monocristais de **13**· CH_3CH_2OH , válidos para o seu estudo por difracción de RX. Como a cantidade illada foi escasa, e dado que resultou ser un subproduto, non se realizou ningunha caracterización adicional.

Compostos derivados de H_4L^3

$[Zn_3(L^3)(OAc)_2]$ (**14**). Sobre unha disolución de pentaetilenhexaamina (0.11 g, 0.46 mmol) en etanol absoluto (12 mL), engádese $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ e unha disolución etanólica (15 mL) de 5-bromo-2-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (0.43 g, 1.8 mmol). A disolución que se forma axítase a temperatura ambiente durante 8 h, aparecendo un precipitado amarelo, que se separa por centrifugación. O sólido déixase secar ao aire. Rendemento: 0.125 g (19 %). Mm: $1394.68 \text{ g mol}^{-1}$. RMN- ^1H (400 MHz, $DMSO-d_6$, δ en ppm): 2.09 (s, 6H, $CH_3(OAc)$); 2.11-2.24 (m, 2H), 2.64-3.05 (m, 8H), 3.53-3.58 (m, 4H); 3.80-3.90 (m, 2H); 3.65-3.85 (m, 4H) (4H1+ 4H2 + 4H3 + 4H18 + 4H19 + H17 + H17'); 3.48 (s,

6H, CH₃); 3.63 (s, 6H, CH₃); 6.91-7.02 (m, 2H, H11 + H13); 7.04-7.18 (m, 4H, 2H6 + 2H8); 8.34 (s, 2H, 2H4).

[Zn₂(H₂L^{3'})(NO₃)₂].1.75H₂O (**15**·1.75H₂O): disólvese **14** (0.02 g, 0.02 mmol) en CH₃CN/CH₃OH (8/4 mL), e engádese Dy(NO₃)₃·6H₂O (0.01 g, 0.03 mmol), obtendo unha disolución amarela, que se axita a temperatura ambiente durante 6 h. A lenta evaporación da disolución xera cristais de **15**·1.75H₂O, aptos para o seu estudo mediante DRX de monocristal. RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ en ppm): 3.71 (s, 6H, 2CH₃); 6.96 (s, 2H), 7.07 (s, 2H) (2H3 + 2H5); 8.51 (s, 2H, H7).

Compostos derivados de H₃L⁴

[Co^{II}Co^{III}(L⁴)(O₂CCH₂CO₂)(H₂O)].CH₃CH₂OH·1.25H₂O (**16**·CH₃CH₂OH·1.25H₂O): sobre unha disolución de Co(acac)₂ (0.22 g, 0.86 mmol) en metanol/etanol (20:10 mL) engádese H₃L⁴ (0.30 g, 0.43 mmol). A mestura resultante axítase durante 10 min ata obter unha disolución marrón perfecta. A continuación incorpórase sobre a mesma ácido malónico (0.04 g, 0.43 mmol) (disolución resultante, pH = 4.8), refluíndo posteriormente a mestura durante 3 h, tras das cales se filtra a disolución para eliminar calquera posible impureza. A lenta evaporación da disolución filtrada permitiu a formación de cristais marróns, adecuados para os estudos de difracción de raios X de monocristal. Estes cristais fítranse e sécanse ao aire. Rendemento: 0.22 g (51 %). Mm: 998.74 g mol⁻¹. Análise elemental: experimental: C 37.94, H 3.53, N 5.52 %; teórica para C₃₂H_{36.5}Br₃Co₂N₄O_{10.25}: C 38.48, H 3.68, N 5.61 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 1635(C=N); 3400 (OH).

4.5.3 Métodos experimentais de estudo

Estudos en estado sólido

As análises elementais de C, N e H leváronse a cabo nun Analizador Elemental Carlo Erba EA 1108. Os puntos de fusión determináronse nun aparato Gallenkamp dixital. Os espectros de infravermello rexistráronse sobre mostras sólidas nun espectrómetro Varian FT-IR 670 con sistema de reflectancia total atenuada (ATR), no rango de 500–4000 cm⁻¹.

Difracción de RX de monocristal. Obtivéronse monocristais de **7**, **8**·1.25CH₃OH·0.25H₂O, **9**·CH₃OH·0.75H₂O, **11**, **12**·1.5H₂O, **13**·CH₃CH₂OH, **15**·1.75H₂O e **16**·CH₃CH₂OH·1.25H₂O adecuados para a súa completa caracterización por difracción de RX de monocristal como se detalla anteriormente. Os datos cristalinos e os detalles de refinamento resúmense na Táboa 4.9 e Táboa 4.10. Os datos recolléronse a 100 K nun difractómetro Bruker

Kappa APEXII CCD, empregando radiación Mo-K α monocromada ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). As correccións de absorción multi-escan aplicáronse utilizando SADABS.⁸⁴ Estas estruturas foron resoltas mediante métodos directos estándar, empregando SIR2008¹¹⁷ ou SHELXL,⁸⁵ e logo refináronse mediante técnicas de mínimos cadrados de matriz completa en F^2 , facendo uso do paquete de programas SHELX.⁸⁵ Tódolos átomos excepto os de hidróxeno refináronse anisotropicamente, con algunhas excepcións, correspondentes a disolventes desordenados con sitios de baixa ocupación. Tamén no caso do derivado de *ZnEr* **9**·CH₃OH·0.75H₂O, o cristal difractou moi pobremente, e só se puideron recoller reflexións ata $\vartheta_{\text{max}} = 21.726$ cun alto $R_{\text{int}} = 0.191$. Como resultado, só os átomos de Er, Zn e Br puideron ser tratados anisotropicamente. A pesar destes inconvenientes, obtívose un valor razoable de 0.0669 para R_1 para 3235 reflexións, e a estrutura molecular do complexo está resolta inequivocamente, pero varias alertas A e B están asociadas coa inexactitude dos datos. No caso do derivado heterodinuclear *ZnDy* (**8**·1.25CH₃OH·0.25H₂O), ademais dun valor relativamente alto para $R_{\text{int}} = 0.127$, detectouse un problema significativo para un dos contraíons nitrato, localizado en dous sitios diferentes (con ocupacións de 0.56 e 0.44), así como para os disolventes, que tamén están moi desordenados, e se modelaron como dúas moléculas de metanol cunha ocupación de 1 e 0.25, mentres que se encontraron polo menos outras dúas moléculas de auga, con ocupacións residuais que suman 0.25. A pesar deste modelado, a densidade electrónica residual aínda podía detectarse.

Os átomos de hidróxeno incluíronse tipicamente nos cálculos do factor de estrutura en posicións xeometricamente idealizadas. Os átomos de hidróxeno sen desorde unidos a átomos de osíxeno e/ou nitróxeno, cunha ocupación parcial de 1, localizáronse principalmente nos mapas de Fourier correspondentes, coa intención de revelar o esquema de enlace de hidróxeno.

Difracción de RX en po. As medidas de difracción de po cristalino rexistráronse nun difractómetro tipo Philips, manexado cunha unidade de control tipo “PW1710”, un goniómetro vertical tipo “PW1820/00” e un xerador tipo “Enraf Nonius FR590”, operando a 40Kv e 30mA, usando radiación monocromada Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Os difractogramas obtivéronse no rango angular entre 5.5 e 28.5° como máximo, cun paso de 0.02° e un tempo por paso de 10s. As mostrás viráronse durante a medida para obter os perfís de pico máis óptimos para a análise, así como para minimizar o efecto da orientación

¹¹⁷ M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. J. Spagna; SIR2008. An improved tool for crystal structure determination and refinement. *Appl. Crystallogr.*, **2005**, 38, 381–388, 10.1107/S002188980403225X.

preferente. As mostras depositáronse nunha base dun cristal orientado (placa de Si(511)) para evitar o ruído de fondo ocasionado por un soporte tipo vítreo. O refinamento de LeBail obtívose coa axuda de HighScore Plus Versión 3.0d.

Medidas magnéticas. As medidas de susceptibilidade magnética para mostras microcristalinas de **6**·6H₂O, **7**, **8**·1.25CH₃OH·0.25H₂O, **9**·CH₃OH·0.75H₂O e **11**, **12**·1.5H₂O rexistráronse cun susceptómetro Quantum Design SQUID MPMS XL-5. No caso de **16**·CH₃CH₂OH·1.25H₂O as medidas rexistráronse nun susceptómetro Quantum Design SQUID MPMS XL. Os datos de susceptibilidade magnética *dc* recolléronse baixo un campo magnético de 1000 Oe no intervalo de temperaturas 2-300 K. As medidas de magnetización en función do campo a 2.0 K rexistráronse entre 0 e 50000 Oe. As correccións diamagnéticas estimáronse a partir das táboas de Pascal.

As medicións de susceptibilidade *ac* realizáronse cun campo oscilante de 3.5 Oe e frecuencias oscilantes entre 50 e 1400 Hz, a campo nulo e en presenza dun campo externo de 1000 Oe. Para **8@Y**·3H₂O tamén se rexistraron medidas *ac* a campo nulo e en campo externo de 1000 Oe a frecuencia fixa de 1200 Hz.

Táboa 4.9. Datos cristalográficos e condicións experimentais aplicadas na determinación das estruturas dos complexos derivados de H_3L^2 .

	7	8	9	10	11
Fórmula empírica	$C_{32}H_{36}Br_3N_6O_{15}TbZn$	$C_{34.25}H_{43}Br_3DyN_6O_{16.5}Zn$	$C_{34}H_{42}Br_3ErN_6O_{16.75}Zn$	$C_{34}H_{38}Br_3N_5O_{12.5}Zn_2$	$C_{36}H_{41}Br_3DyN_7O_{17}Zn_2$
Masa molecular	1208.69	1270.34	1275.09	1087.16	1376.73
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P-1$	$P2_1/m$	$P2_1/n$	$P-1$	$P2_1/c$
Lonxitude de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Tamaño do cristal (mm ³)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Cor, forma	0.22 × 0.15 × 0.03 Amarelo, lámina	0.18 × 0.05 × 0.03 Amarelo, agulla	0.13 × 0.04 × 0.02 Amarelo, agulla	0.31 × 0.19 × 0.14 Amarelo, prisma	0.55 × 0.14 × 0.03 Amarelo, agulla
<i>a</i> (Å)	11.3425(6)	10.8136(6)	27.785 (4)	12.242(5)	20.2322(18)
<i>b</i> (Å)	11.9006(6)	15.4254(9)	15.518 (3)	12.857(5)	11.7843(8)
<i>c</i> (Å)	15.1542(8)	27.1409(15)	10.7865 (14)	14.847(5)	20.9683(17)
α (°)	95.507(4)	90	90	90.629(5)	90
β (°)	93.607(4)	97.725(3)	104.886 (7)	103.203(5)	111.413(5)
γ (°)	102.604(4)	90	90	107.143(5)	90
Volume (Å ³)	1979.63(18)	4486.1	4494.8 (11)	2166.3(14)	4654.2(7)
<i>Z</i>	2	4	4	2	4
Coef. absorc. (mm ⁻¹)	5.481	4.934	5.130	1.667	5.264
Reflexións recollidas	32563	76705	34691	41618	70332
Reflexións independentes	7793 [$R_{int} = 0.0488$]	11104 [$R_{int} = 0.1266$]	5324 [$R_{int} = 0.191$]	10322 [$R_{int} = 0.0524$]	9514 [$R_{int} = 0.0807$]
Datos / restricións / param.	7793 / 0 / 527	11104 / 0 / 575	5324 / 0 / 286	10322 / 0 / 562	9514 / 0 / 601
Índices <i>R</i> finais [$>2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0326$ $wR_2 = 0.0618$	$R_1 = 0.0582$ $wR_2 = 0.1199$	$R_1 = 0.0669$ $wR_2 = 0.1608$	$R_1 = 0.0435$ $wR_2 = 0.0962$	$R_1 = 0.0310$ $wR_2 = 0.0611$
Índices <i>R</i> (tódolos datos)	$R_1 = 0.0494$ $wR_2 = 0.0670$	$R_1 = 0.1176$ $wR_2 = 0.1394$	$R_1 = 0.1300$ $wR_2 = 0.1962$	$R_1 = 0.0828$ $wR_2 = 0.1102$	$R_1 = 0.0476$ $wR_2 = 0.0667$

Continuação Tábua 4.9. Dados cristalográficos e condições experimentais aplicadas na determinação das estruturas dos complexos derivados de H_3L^2 .

	12·1.5H ₂ O	13·CH ₃ CH ₂ OH
Fórmula empírica	C ₃₄ H ₃₈ Br ₃ ErN ₆ O _{18.5} Zn ₂	C ₄₂ H ₅₂ Br ₄ HoN ₇ O ₂₀ Zn ₂
Masa molecular	1364.43	1590.21
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
Lonxitude de onda (Å)	0.71073	0.71073
T (K)	100(2)	100(2)
Tamaño do cristal (mm ³)	0.27 × 0.08 × 0.03	0.18 × 0.12 × 0.04
Cor, forma	Amarelo, lámina	Amarelo, lámina
a (Å)	21.100(2)	12.930(1)
b (Å)	11.9328(9)	17.7500(12)
c (Å)	20.623(2)	23.969(2)
α (°)	90	90
β (°)	117.349(3)	101.885(5)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	4611.9(7)	5383.1 (7)
Z	4	4
Coef. absorc. (mm ⁻¹)	5.512	5.39
Reflexións recollidas	34461	180.748
Reflexións independentes	8441 [$R_{int} = 0.0682$]	13.340 [$R_{int} = 0.082$]
Datos / restricións / param.	8441 / 0 / 589	13.340 / 0 / 692
Índices R finais [$>2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0450$ $wR_2 = 0.0820$	$R_1 = 0.0562$ $wR_2 = 0.1195$
Índices R (tódolos datos)	$R_1 = 0.0682$ $wR_2 = 0.0898$	$R_1 = 0.0739$ $wR_2 = 0.1257$

Táboa 4.10. Datos cristalográficos e condicións experimentais aplicadas na determinación das estruturas dos complexos derivados de H_4L^{3-} e H_3L^{3-} .

	15-1.75H ₂ O	16-CH ₃ CH ₂ OH·1.25H ₂ O
Fórmula empírica	C ₂₈ H ₃₈ Br ₂ N ₈ O _{11.75} Zn ₂	C ₃₂ H _{36.5} Br ₃ Co ₂ N ₄ O _{10.25}
Masa molecular	965.22	998.74
Sistema cristalino	Tetragonal	Monoclínico
Grupo espacial	I ₄₁ /a	P2 ₁ /c
Lonxitude de onda (Å)	0.71073	0.71069
T (K)	100(2)	100(2)
Tamaño do cristal (mm ³)	0.14 × 0.10 × 0.08	Marrón. lámina
Cor, forma	Amarelo, prisma	0.32 × 0.29 × 0.09
a (Å)	24.0977(9)	11.4138(2)
b (Å)	24.0977(9)	13.7692(2)
c (Å)	11.8202(6)	23.5447(4)
α (°)	90	90
β (°)	90	97.9350(10)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	6864.0(6)	3664.83(10)
Z	8	4
Coef. absorc. (mm ⁻¹)	3.800	4.24
Reflexións recollidas	24471	17769
Reflexións independentes	3262 [R _{int} = 0.067]	11849 [R _{int} = 0.0539]
Datos / restricións / param.	3262 / 0 / 238	11849 / 0 / 516
Índices R finais [>2σ(I)]	R ₁ = 0.0514 wR ₂ = 0.1241	R ₁ = 0.0383 wR ₂ = 0.0802
Índices R (tódolos datos)	R ₁ = 0.0796 wR ₂ = 0.1377	R ₁ = 0.0779 wR ₂ = 0.0883

4.6 Contribucións do capítulo a publicacións

Gran parte dos resultados descritos ao longo deste capítulo xa foron publicados nos seguintes artigos científicos:

1. A. M. García-Deibe^{*a}, M. Fondo^a, J. Corredoira-Vázquez^a, M. S. El Fallah^b, J. Sanmartín-Matalobos^a; Hierarchical assembly of antiparallel homochiral sheets formed by hydrogen-bonded helices of a trapped-valence Co^{II}/Co^{III} complex. *Cryst. Growth Des.*, **2017**, 17, 467-473, 10.1021/acs.cgd.6b01269, ISSN: 1528-7483.

^a Departamento de Química Inorgánica, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, España.

^b Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona, España.

2. M. Fondo^{*a}, J. Corredoira-Vázquez^a, A. M. García-Deibe^a, J. Sanmartín-Matalobos^a, J. M. Herrera^b, E. Colacio^b; Designing ligands to isolate ZnLn and Zn₂Ln complexes: field-induced single-ion magnet behavior of the ZnDy, Zn₂Dy, and Zn₂Er analogues. *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 5646-5656, 10.1021/acs.inorgchem.7b00165, ISSN: 0020-1669.

^a Departamento de Química Inorgánica, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, España.

^b Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain.

3. J. Corredoira-Vázquez^a, M. Fondo^a, J. Sanmartín-Matalobos^a, P. Taboada^b, A. M. García-Deibe^{*a}; Filling tricompartmental ligands with Gd^{III} and Zn^{II} ions: some structural and MRI studies. *Crystals*, **2018**, 8, 431, 10.3390/cryst8110431, ISSN: 2073-4352.

^a Departamento de Química Inorgánica, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, España.

^b Instituto de Investigacións Sanitarias (IDIS), Grupo de Física de Coloides e Polímeros, Departamento de Física de Partículas, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, España.



Compostos derivados de óxidos de fosfina ou arsina

Os complexos metálicos de lantanoides con xeometría de bipirámide pentagonal son un dos tipos de compostos que están a mostrar os mellores resultados no campo de investigación dos SIMs. Dentro deste tipo de compostos, como xa se viu no capítulo 1, o complexo de óxido de ciclohexilfosfina $\{[\text{Dy}(\text{Cy}_3\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5](\text{Br})_3\} \cdot 2(\text{Cy}_3\text{PO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ⁴⁶ é o que marcou un fito establecendo un novo récord de temperatura de bloqueo (20 K) para compostos estables ao aire no ano 2016. Esta química de coordinación de lantanoides con fosfinas foi amplamente estudada, principalmente por Platt,¹¹⁸ pero a pesar disto, o comportamento magnético destes compostos aínda se investigou pouco. Así, no momento de inicio desta tese, non se describira o comportamento magnético de ningún composto de lantanoide co ligando óxido de trifenilfosfina. A síntese destes complexos permitiría avaliar a influencia dos aneis aromáticos fronte aos alifáticos sobre o comportamento magnético dos complexos resultantes, por comparación cos seus homólogos de óxido de ciclohexilfosfina. Polo tanto, tendo en conta as consideracións anteriores, decidimos revisar e ampliar o estudo da química de coordinación de Dy e Tb con óxidos de fosfina e arsina, para investigar o comportamento magnético dos compostos obtidos, e a partir de dita comparativa, tentar establecer algúns patróns de comportamento.

5.1 Síntese dos complexos metálicos

Intentouse a síntese de complexos de estequiometría $[\text{Ln}(\text{R}_3\text{XO})_2\text{Y}_5]$ ($\text{R}_3 = \text{Ph}_3$ ou MePh_2 ; $\text{X} = \text{P}$ ou As ; $\text{Y} = \text{H}_2\text{O}$ e/ou anión monodentado) mesturando

¹¹⁸ A. W. G. Platt; Lanthanide phosphine oxide complexes. *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 340, 62-78, 10.1016/j.ccr.2016.09.012.

diferentes sales de Dy^{III} e/ou Tb^{III} e Ph_3XO ($\text{X} = \text{P}$ ou As) ou MePh_2PO en relación molar 1:2. Os complexos illados indican que a relación molar do sal metálico: R_3XO xoga un papel secundario sobre a súa estequiometría, posto que os compostos obtidos non manteñen as relacións molares $\text{Ln}:\text{Ph}_3\text{XO}$ iniciais (Figura 5.1). Estes resultados tamén deixan ver que o disolvente da reacción, así como o sal de partida, son factores importantes na estequiometría do composto a obter, se ben non foi posible a obtención de complexos cun número de coordinación 7 e xeometría de bipirámide pentagonal en ningún dos casos.

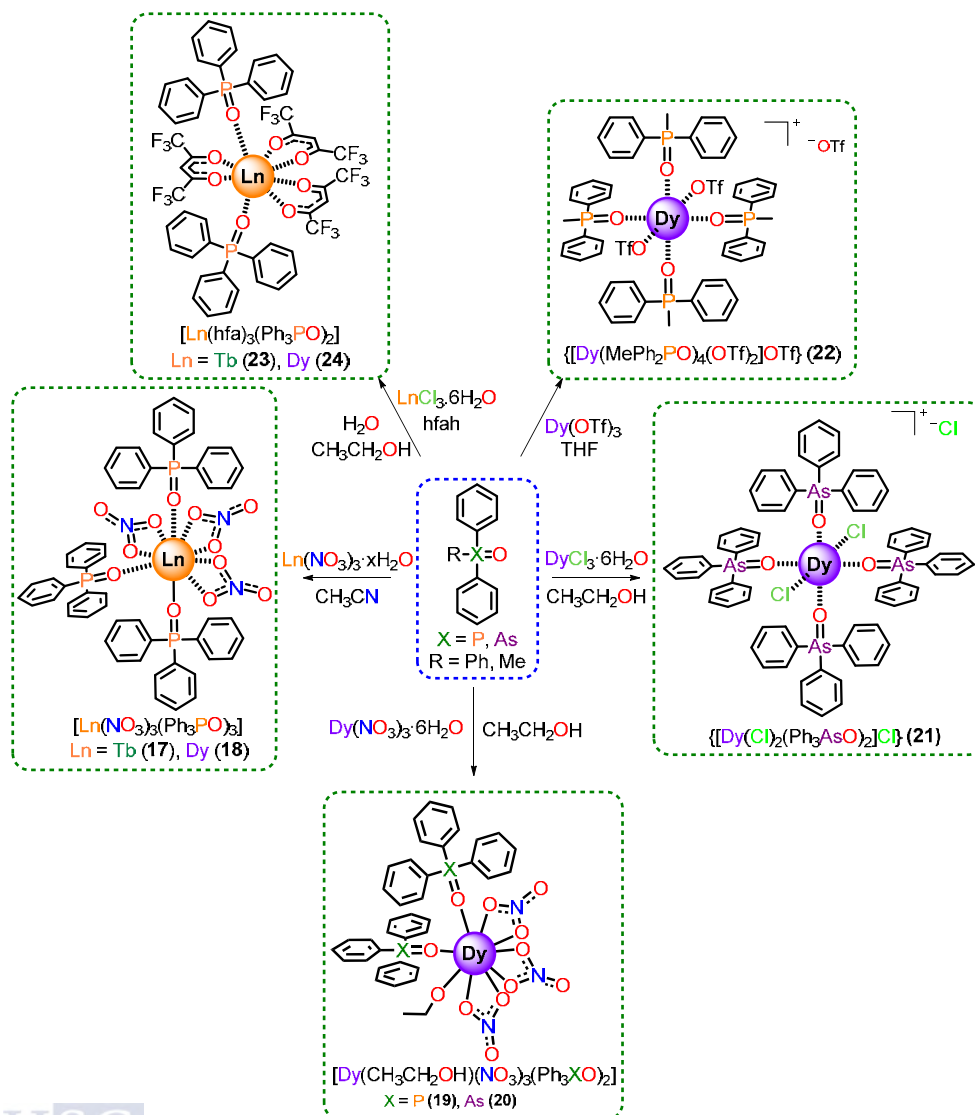


Figura 5.1. Esquema da reactividade de ligandos R_3XO ($\text{X} = \text{P}$, As) fronte a Tb^{III} e Dy^{III} .

Deste xeito, a reacción de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ ou Tb) con Ph_3XO ($\text{X} = \text{P}$ ou As) nunha relación molar 1:2 permite illar os complexos mononucleares

$[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{PO})_3]$ (**17**, $\text{Ln} = \text{Tb}$; **18**, $\text{Ln} = \text{Dy}$) baixo a forma de monocristais de **17**·CH₃CN e **18**·CH₃CN, que perden o disolvente de solvatación ao ser secados, ou ben $[\text{Dy}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{XO})_2]$ (**19**, $\text{X} = \text{P}$; **20**, $\text{X} = \text{As}$), en función do disolvente empregado na reacción. Obsérvase así que a mestura de nitrato de disprosio con Ph₃PO conduce a dous compostos diferentes (**18** e **19**) en reaccións completamente parellas, nas que unicamente se variou o disolvente. Este resultado está completamente de acordo con datos previamente publicados, onde se pon de manifesto a influencia do disolvente sobre a estequiometría de complexos derivados de Ph₃PO.¹¹⁹ Ademais, débese sinalar que cando o ligando Ph₃PO se cambia por Ph₃AsO empregando etanol como disolvente, obtense o complexo **20**, completamente análogo a **19** (Figura 5.1), o que parece indicar que a natureza do átomo X (P o As) presente no ligando Ph₃XO non xoga ningún papel sobre a estequiometría dos compostos finais. Adicionalmente, débese resaltar que os compostos **17** e **18** tamén se obteñen cando o sal metálico e o óxido se mesturan en relación molar 1:3, e que estes complexos presentan a mesma estequiometría que os publicados para $\text{Ln} = \text{La}$, Nd , Eu , Er , Tm e Yb con Cy₃PO.¹²⁰

Cando o nitrato de disprosio se cambia por cloruro de disprosio, e se engade Ph₃AsO en relación molar 1:2, obtéñense monocristais de $\{[\text{DyCl}_2(\text{Ph}_3\text{AsO})_4]\text{Cl}\} \cdot 2.75 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ (**21**·2.75CH₃CH₂OH·1.25H₂O), tal como se detalla na Figura 5.1. Estes monocristais perden o etanol de solvatación ao ser secados, para xerar **21**·1.25H₂O. A estequiometría deste composto é a mesma que a descrita para $\{[\text{Dy}(\text{Cl})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_4]\text{Cl}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,¹²¹ obtido da reacción de DyCl₃ e Ph₃PO en relación molar 1:4, pero claramente difire da de $\{[\text{Dy}(\text{Cy}_3\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5](\text{Cl})_3\}$,¹²² que tamén se obtivo por reacción de DyCl₃ e Cy₃PO en relación molar 1:4 en etanol.

¹¹⁹ D. R. Cousins, F. A. Hart; Lanthanide complexes—IV: Complexes of triphenylphosphine oxide with lanthanide and yttrium nitrates. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, 29, 1745-1757, 10.1016/0022-1902(67)80218-5.

¹²⁰ A. P. Hunter, A. M. J. Lees, A. W. G. Platt; Synthesis, structures and mass spectrometry of lanthanide nitrate complexes with tricyclohexylphosphine oxide. *Polyhedron*, **2007**, 26, 4865-4876, 10.1016/j.poly.2007.06.023.

¹²¹ M. J. Glazier, W. Levason, M. L. Matthews, P. L. Thornton, M. Webster; Synthesis, properties and solution speciation of lanthanide chloride complexes of triphenylphosphine oxide. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 1083-1091, 10.1016/j.ica.2003.09.015.

¹²² A. M. J. Lees, A. W. G. Platt; Complexes of lanthanide chlorides with tricyclohexylphosphine oxide. The single crystal X-ray structures and solution properties of pentagonal bipyramidal complexes $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Cy}_3\text{PO})_2]^{3+} \cdot \text{Cy}_3\text{PO}_3\text{Cl}^-$ $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$. *Polyhedron*, **2014**, 67, 368-372, 10.1016/j.poly.2013.09.026.

Polo tanto, a comparación deste experimento coas reaccións con nitrato de disprosio e cos resultados previos,¹²⁰⁻¹²² evidencia que o ángulo de Tolman da fosfina xoga un papel fundamental na estequiometría dos complexos resultantes cos óxidos de fosfina e arsina, pero que a similitude entre a química de Cy_3PO e Ph_3XO tamén depende da natureza do aniión do sal metálico empregado, posto que con nitrato se obteñen resultados semellantes para ambos óxidos, mentres que con cloruro difiren moi significativamente.

Dado que nos compostos **17-21** se coordinan ao centro metálico ben tres grupos nitrato ou ben dous ións cloruro, e tendo en conta os compostos relacionados descritos previamente,^{120,121, 123} optouse por empregar un sal metálico cun aniión pouco coordinante, como o triflato (OTf), para ver a influencia da capacidade coordinante do aniión na estequiometría final, coa esperanza unha vez máis de illar complexos de formula $\{[\text{Dy}(\text{R}_3\text{XO})_2(\text{H}_2\text{O})_5](\text{Y})_3\}$. Así, a reacción de $\text{Dy}(\text{OTf})_3$ con MePh_2PO en relación molar 1:2, nun disolvente pouco coordinante (THF), produce $\{[\text{Dy}(\text{MePh}_2\text{PO})_4(\text{OTf})_2](\text{OTf})\} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (**22**· $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), que tamén ten unha relación molar metal:óxido 1:4. Polo tanto, a raíz deste experimento demóstrase que, a pesar da presenza de auga no medio, o átomo de disprosio únese a dous ións triflatos (pobrementemente coordinantes), impedindo a coordinación da auga co centro metálico. Así, este resultado parécese en parte aos obtidos para complexos de Ce, Nd e Lu con Ph_3PO e con triflato,^{124,125} que ten exactamente a mesma estequiometría que **22**, pero para estes derivados de Ce e Nd o índice de coordinación é 7, cun triflato actuando como ligando bidentado quelato e o outro como monodentado, mentres que para lutecio o índice de coordinación é de 6, con ambos triflatos coordinados como ligandos monodentados,¹²⁴ tal como en **22**.

Finalmente, baseándonos en que o composto $[\text{Eu}(\text{tmh})_3(\text{R}-\text{Ph}_3\text{PO})]$ (tmh = 2,2,6,6-tetrametilheptano-3,5-diona, R = H, m-Me ou p-Me)¹²⁶ presenta

¹²³ A. Bowden, S. J. Coles, M. B. Pitak, A. W. G. Platt; Complexes of lanthanide nitrates with tri-isopropylphosphine oxide. *Polyhedron*, **2014**, 68, 258-264, 10.1016/j.poly.2013.10.028.

¹²⁴ J. Fawcett, A. W. G. Platt, D. R. Russell; Structures and catalytic properties of triphenylphosphine oxide complexes of scandium and lanthanide triflates. *Polyhedron*, **2002**, 21, 287-293, 10.1016/S0277-5387(01)00987-1.

¹²⁵ J.-C. Berthet, M. Nierlich, M. Ephritikhine; A comparison of analogous 4f- and 5f-element compounds: syntheses and crystal structures of triphenylphosphine oxide complexes of lanthanide(III) and uranium(III) triflates and iodides $[\text{MX}_2(\text{OPPh}_3)_4][\text{X}]$ (X = OTf and M = Ce or U; X = I and M = Nd, Ce, La, U). *Polyhedron*, **2003**, 22, 3475-3482, 10.1016/j.poly.2003.09.008.

¹²⁶ K. Yanagisawa, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, T. Akama, M. Kobayashi, T. Seki, K. Fushimi, H. Ito, T. Taketsugu, Y. Hasegawa; Enhanced luminescence of asymmetrical seven-coordinate Eu^{III} complexes including LMCT perturbation. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 3843-3848, 10.1002/ejic.201700815.

un índice de coordinación 7, estudouse a reactividade de Dy^{III} e Tb^{III} fronte a Ph₃PO, en relación molar 1:1 e en presenza do ligando auxiliar hexafluoroacetilacetona (Hhfa). Como Eu³⁺ é significativamente máis grande que Tb³⁺ e Dy³⁺, era de esperar que o illamento dos complexos de Tb³⁺ e Dy³⁺ cun índice de coordinación 7 fose factible, incluso empregando un ligando auxiliar menos impedido estericamente como a hexafluoroacetilacetona (grupos Bu^t en Htmh fronte a grupos CF₃ en Hhfa). Non obstante, esta síntese conduce a complexos [Ln(hfa)₃(Ph₃PO)₂] (**23**, Ln = Tb; **24**, Ln = Dy), onde a relación metal:óxido de fosfina é 1:2, como ocorre para [Eu(hfa)₃(Ph₃PO)₂] e outros compostos relacionados.¹²⁷ Disto infírese que para este tipo de complexos o tamaño do ión lantanoide ten pouca influencia na estequiometría do composto final, posto que o tamaño significativamente maior de Eu^{III} respecto a Dy^{III} non conleva cambios no índice de coordinación.

En resumo, comparando os resultados aquí descritos cos publicados con anterioridade para Cy₃PO,^{46,128} todo parece indicar que un ángulo cónico de Tolman menor para a trifenilfosfina en comparación coa triciclohexilfosfina condiciona o illamento de complexos de disprosio ou terbio cunha xeometría de bipirámide pentagonal co óxido de trifenilfosfina. Do mesmo xeito, a hexafluoroacetilacetona permite a coordinación de dous ligandos óxido de fosfina, o que conduce a un índice de coordinación de 8 para o lantanoide mentres que o ligando 2,2,6,6-tetrametilheptano-3,5-diona, máis estericamente impedido, soamente permite a coordinación dun ligando óxido de fosfina, conducindo a un índice de coordinación 7.¹²⁶ Polo tanto, este estudo deixa entrever claramente que tanto o ángulo de Tolman dos óxidos de fosfina e/ou arsina como o volume dos ligandos auxiliares son factores fundamentais no control do índice de coordinación neste tipo de complexo, namentres que a relación sal metálico:óxido, e incluso o tamaño do ión lantanoide, xogan un papel secundario.

¹²⁷ Y. Hasegawa, T. Ohkubo, T. Nakanishi, A. Kobayashi, M. Kato, T. Seki, H. Ito, K. Fushimi; Effect of ligand polarization on asymmetric structural formation for strongly luminescent lanthanide complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 2013, 5911-5918, 10.1002/ejic.201301102.

¹²⁸ Y.-C. Chen, J.-L. Liu, Y. Lan, Z.-Q. Zhong, A. Mansikkamäki, L. Ungur, Q.-W. Li, J.-H. Jia, L. F. Chibotaru, J.-B. Han, W. Wernsdorfer, X.-M. Chen, M.-L. Tong; Dynamic magnetic and optical insight into a high performance pentagonal bipyramidal Dy^{III} single-ion magnet. *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 5708-5715, 10.1002/chem.201606029.

5.2 Caracterización estrutural dos complexos metálicos

Tódolos compostos descritos (**17-24**) caracterizáronse por análise elemental, espectroscopia IV e por difracción de raios X de monocristal (excepto **19**). A caracterización por análise elemental de C, H N e S das mostras secas está de acordo coa obtención dos compostos de fórmulas estequiométricas $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{PO})_3]$ (**17**), $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{PO})_3]$ (**18**) $[\text{Dy}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ (**19**) $[\text{Dy}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{AsO})_2]$ (**20**) $\{[\text{DyCl}_2(\text{Ph}_3\text{AsO})_4]\text{Cl}\} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ (**21**·1.25H₂O), $\{[\text{Dy}(\text{MePh}_2\text{PO})_4(\text{OTf})_2]\text{OTf}\} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (**22**·C₄H₈O), $[\text{Tb}(\text{hfa})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ (**23**) e $[\text{Dy}(\text{hfa})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ (**24**), con elevada pureza.

Espectroscopia IV

Os espectros IV de tódolos complexos derivados de óxido de fosfina presentan bandas fortes no intervalo 1119-1153 cm⁻¹, as cales se poden asignar ás vibracións de tensión $\nu(\text{P}=\text{O})$.¹²⁹ Para os complexos **17**, **18** e **19** hai dúas bandas neste rango, o que indica a existencia de dous tipos de ligandos óxido de fosfina non equivalentes. Non obstante, os complexos **22**·C₄H₈O - **24** presentan unha única banda a ca. 1135 cm⁻¹, o que suxire que tódolos ligandos óxido de fosfina presentes en ditos compostos son equivalentes.

Os complexos derivados de óxido de trifenilarsina, **20** e **21**·1.25H₂O, presentan bandas fortes a aproximadamente 900 cm⁻¹, que se poden asignar a vibracións de tensión $\nu(\text{As}=\text{O})$.¹³⁰ Mentres que en **20** se observan dúas bandas, estando novamente de acordo coa presenza de dous tipos de ligandos óxido de arsina non equivalentes, en **21**·1.25H₂O só aparece unha banda de tensión $\nu(\text{As}=\text{O})$, dada a equivalencia dos catro dadores de osíxeno presentes no complexo.

A maiores, os espectros dos complexos tamén presentan bandas relacionadas cos ligandos auxiliares nitrato, triflato ou hexafluoroacetilacetato. Así, os complexos **17-20** presentan unha banda forte a aproximadamente 1305 cm⁻¹, debida ás vibracións de tensión $\nu_1(\text{N}-\text{O})$ do

¹²⁹ A. Bowden, K. Singh, A. W. G. Platt; Lanthanide nitrate complexes with triethylphosphine oxide. Solid state and solution properties. *Polyhedron*, **2012**, 42, 30-35, 10.1016/j.poly.2012.04.021.

¹³⁰ W. Levason, B. Patel, M. C. Popham, G. Reid, M. Webster; Scandium, yttrium and lanthanum nitrate complexes of tertiary arsine oxides: synthesis and multinuclear spectroscopic studies. X-ray structures of $[\text{M}(\text{Me}_3\text{AsO})_6](\text{NO}_3)_3$ (M=Sc or Y), $[\text{Sc}(\text{Ph}_3\text{AsO})_3(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$, $[\text{M}''(\text{Ph}_3\text{AsO})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (M''=Y or La) and $[\text{La}(\text{Ph}_3\text{AsO})_2(\text{EtOH})(\text{NO}_3)_3]$. *Polyhedron*, **2001**, 20, 2711-2720, 10.1016/S0277-5387(01)00889-0.

ligando nitrato, que actúa como bidentado quelato.¹²⁹ Para **22**·THF obsérvanse moitas máis bandas (633, 1020, 1262, 1156 e 1220 cm^{-1}) relacionadas coas vibracións S-O ou C-F, o que suxire a presenza de triflato no complexo final.¹³¹ Finalmente, os espectros IV de **23** e **24** conteñen bandas fortes a 1652 cm^{-1} , asignadas ás vibracións de tensión do grupo C=O, e a 1250 e 1161 cm^{-1} , debidas ás vibracións de tensión dos grupos CF_3 e CH, en consonancia coa presenza do ligando hexafluoroacetilacetato nos complexos.¹³²

Difracción de RX

Tal e como xa se comentou, obtivéronse monocristais adecuados para o seu estudo por difracción de RX de monocristal de **17**· CH_3CN , **18**· CH_3CN , **20**, **21**· $2.75\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$, **22**· $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, **23** e **24**.

As estruturas cristalinas de **17**· CH_3CN e **18**· CH_3CN son moi similares e analizaranse coxuntamente. A cela unidade de cada complexo contén moléculas neutras de $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{PO})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}(\textbf{17})$ ou $\text{Dy}(\textbf{18})$), ademais de acetonitrilo como solvato. Os diagramas de elipsoides para **17** e **18** amósanse nas Figura 5.2 e Figura A.5.1, respectivamente, e as principais distancias e ángulos de enlace na Táboa 5.1. Ambos complexos cristalizan no grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$, que non presenta elementos de simetría que relacionen os diferentes ligandos.

Nas moléculas $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{PO})_3]$, os ións metálicos completan as súas esferas de coordinación con tres óxido de fosfina monodentados terminais, e tres grupos nitratos, que actúan como ligandos bidentados quelato. Así, en ambos complexos, o ión lantanoide está nun ambiente O_9 . Os cálculos do grao de distorsión do núcleo LnO_9 con respecto a un poliedro perfecto de nove vértices facendo uso do software SHAPE,⁷¹ desvelan, á vista dos parámetros CShMs (Táboa A.5.1), que os complexos presentan unha xeometría entre *muffin* e antiprisma cadrado apicado esférico, atopándose máis cerca desta última (Figura 5.3). Nestes poliedros, tódalas distancias e ángulos de enlace están dentro do rango habitual para este tipo de complexos de lantanoides con ligandos óxido de fosfina e nitrato,¹³³ mostrando distancias $\text{M-O}_{\text{Ph}_3\text{PO}}$ notablemente máis curtas que as $\text{M-O}_{\text{nitrato}}$ (Táboa 5.1).

¹³¹ D. H. Johnston, D. F. Shriver; Vibrational study of the trifluoromethanesulfonate anion: unambiguous assignment of the asymmetric stretching modes. *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 1045-1047, 10.1021/ic00058a050.

¹³² M. F. Richardson, W. F. Wagner, D. E. Sands; Rare-earth tris-hexafluoroacetylacetonates and related compounds. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1968**, 30, 1275-1289, 10.1016/0022-1902(68)80557-3.

¹³³ A. Bowden, P. N. Horton, A. W. G. Platt; Lanthanide nitrate complexes of tri-isobutylphosphine oxide: solid state and CD_2Cl_2 solution structures. *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 2553-2561, 10.1021/ic102385p.

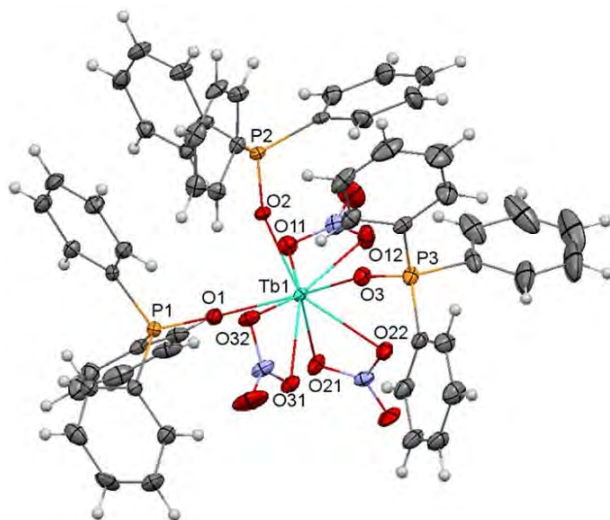


Figura 5.2. Diagrama de elipsoides (50 % probabilidade) para **17**. Por claridade só se etiquetan os átomos de Tb, P e O_{coordinados}. Código de cores: Tb: azul claro, P: laranxa, C: gris, H: gris claro, N: azul escuro, O: vermello.

Táboa 5.1. Principais distancias (Å) e ángulos (°) de enlace para **17**·CH₃CN e **18**·CH₃CN.

	17 ·CH ₃ CN	18 ·CH ₃ CN
Ln1-O1	2.267(3)	2.2601(17)
Ln1-O2	2.280(2)	2.2687(16)
Ln1-O3	2.316(3)	2.3042(18)
Ln1-O11	2.499(3)	2.4880(18)
Ln1-O12	2.446(3)	2.4343(18)
Ln1-O21	2.482(3)	2.4675(18)
Ln1-O22	2.496(3)	2.4865(17)
Ln1-O31	2.443(3)	2.4306(17)
Ln1-O32	2.531(3)	2.5188(18)
O1-Ln1-O3	150.65(10)	150.41(6)
O21-Ln1-O22	51.28(9)	51.56(6)

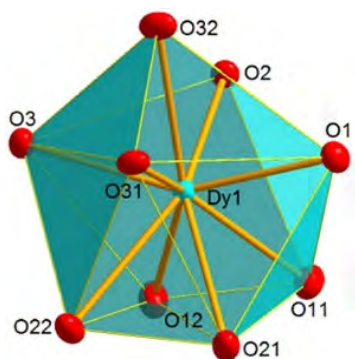


Figura 5.3. Poliedro de coordinación para Dy en **18**, amosando a xeometría de antiprisma cadrado apicado esférico.

O diagrama de elipsoides para **20** represéntase na Figura 5.4 e as principais distancias e ángulos de enlace amósanse na Táboa 5.2. A estrutura cristalina de **20** parécese a de **18**. Ademais, **20** é un isomorfo de $[\text{La}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{AsO})_2]$, composto que se caracterizou cristalograficamente con anterioridade.¹³⁰ Así, en **20** o ión Dy^{III} coordínase a tres ligandos nitrato bidentados quelato, dous ligandos Ph_3AsO monodentados e unha molécula de etanol, xerando un ambiente DyO_9 . Os cálculos co programa SHAPE⁷¹ desvelan que a xeometría ao redor do ión metálico tamén se encontra entre a de antiprisma cadrado apicado esférico e a de tipo *muffin*, como en **17** e **18** (Táboa A.5.1). Tódalas distancias e ángulos neste complexo están dentro do rango habitual, pero débese ter en conta que as distancias $\text{Dy-O}_{\text{arsina}}$ son un pouco máis curtas que as correspondentes $\text{Dy-O}_{\text{fosfina}}$ en **18**, e isto pode ser unha consecuencia da menor electronegatividade do arsénico con respecto ao fósforo, provocando un maior carácter dador do óxido de arsina, posto que a xeometría de ambos complexos é moi semellante.

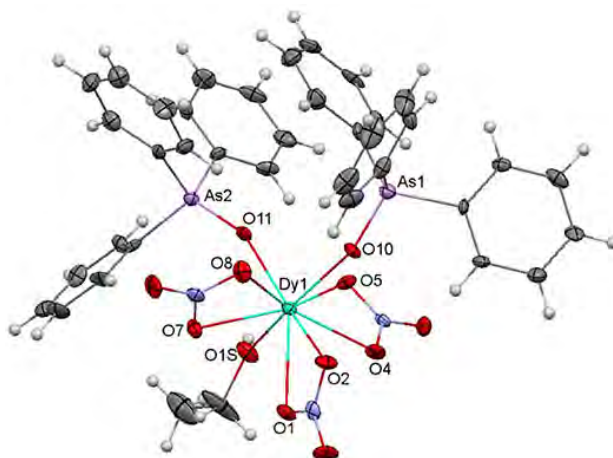


Figura 5.4. Diagrama de elipsoides (50 % probabilidade) para **20**. Por claridade só se etiquetan os átomos de Dy, As e $\text{O}_{\text{coordinados}}$. Código de cores: Dy: azul claro, As: violeta, C: gris, H: gris claro, N: azul escuro, O: vermello.

Táboa 5.2. Principais distancias (Å) e ángulos (°) de enlace para **20**.

Dy1-O1	2.517(5)	Dy1-O2	2.463(5)
Dy1-O4	2.456(5)	Dy1-O5	2.523(5)
Dy1-O7	2.444(5)	Dy1-O8	2.490(5)
Dy1-O10	2.223(5)	Dy1-O11	2.253(5)
Dy1-O1S	2.387(5)		
O11-Dy1-O2	151.55(19)	O4-Dy1-O5	51.34(17)

Finalmente, cabe mencionar que este complexo presenta enlace de hidróxeno entre un átomo de osíxeno (O6) do grupo nitrato e o ligando etanol

da unidade veciña. Este enlace de hidróxeno é recíproco e dá lugar a un pseudodímero, cunha distancia Dy...Dy de 7.1870 (9) Å (Figura 5.5).

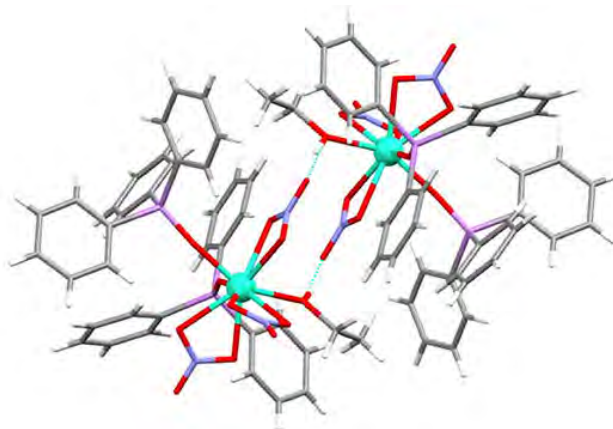


Figura 5.5. Enlace de hidróxeno en **20**, amosando o pseudodímero.

Na Figura 5.6 amósase un diagrama de elipsoides para o anión $[Dy(Ph_3AsO)_4(Cl)_2]^+$ presente en **21**·2.75CH₃CH₂OH·1.25H₂O, e as principais distancias e ángulos de enlace para este composto resúmense na Táboa 5.3.

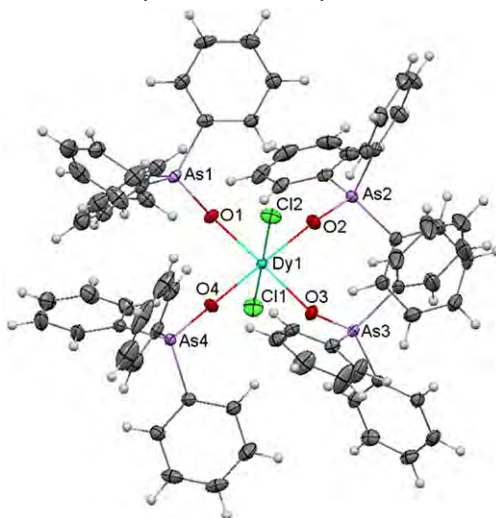


Figura 5.6. Diagrama de elipsoides (50 % probabilidade) para o cation $[Dy(Cl)_2(Ph_3AsO)_4]^+$ en **21**. Por claridade só se etiquetan os átomos de Dy, As, Cl e O coordinados. Código de cores: Dy: azul claro, As: violeta, C: gris, H: gris claro, Cl: verde, O: vermello.

Táboa 5.3. Principais distancias (Å) e ángulos (°) de enlace para **21**·2.75CH₃CH₂OH·1.25H₂O

Dy1-O1	2.2215(17)	Dy1-O3	2.2235(17)
Dy1-O2	2.2012(18)	Dy1-O4	2.1911(18)
Dy1-Cl1	2.6793(7)	Dy1-Cl2	2.6452(6)
O1-Dy1-O3	178.25(7)	Cl2-Dy1-Cl1	176.76(2)
O4-Dy1-O2	179.51(7)		

A unidade asimétrica de $21 \cdot 2.75\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ contén unha molécula de $\{[\text{DyCl}_2(\text{Ph}_3\text{AsO})_4]\text{Cl}\}$, xunto con etanol e auga de solvatación. No catión $[\text{Dy}(\text{Cl})_2(\text{Ph}_3\text{AsO})_4]^+$, o ión Dy^{III} atópase unido a catro ligandos Ph_3AsO a través dos seus dadores de osíxeno e a dous ións cloruro. Así, o ión metálico atópase nun ambiente O_4Cl_2 , cunha xeometría octaédrica distorsionada. Aínda que a xeometría octaédrica non é moi común para os ións lantanoides, dado que teñen tendencia a alcanzar índices de coordinación máis elevados, a estrutura de $\{[\text{Dy}(\text{Cl})_2(\text{Ph}_3\text{AsO})_4]\text{Cl}\}$ é moi parecida á descrita anteriormente para outros compostos similares $\{[\text{LnX}_2(\text{R}_3\text{PO})_4]\text{X}\}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ o Br),^{118,121,134} con distancias e ángulos no intervalo habitual, e que non merecen maior discusión.

A cela unidade de $22 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ contén dous catións $[\text{Dy}(\text{MePh}_2\text{PO})_4(\text{OTf})_2]^+$, cristalograficamente diferentes pero quimicamente equivalentes, que denominaremos **22A** e **22B**, respectivamente, e contraíóns CF_3SO_3^- e THF como solvato. Cada catión $[\text{Dy}(\text{MePh}_2\text{PO})_4(\text{OTf})_2]^+$ ten un centro de inversión sobre o átomo de disprosio. Ademais, un destes catións $[\text{Dy}(\text{MePh}_2\text{PO})_4(\text{OTf})_2]^+$, o que contén Dy_2 (**22B**), ten os anións triflato coordinados desordenados en dúas posicións (80 % e 20 % de ocupación). Na Figura 5.7 represéntase un diagrama de elipsoides para un dos ións $[\text{Dy}(\text{MePh}_2\text{PO})_4(\text{OTf})_2]^+$ (**22A**), e as principais distancias e ángulos de enlace para ambos catións atópanse na Táboa 5.4.

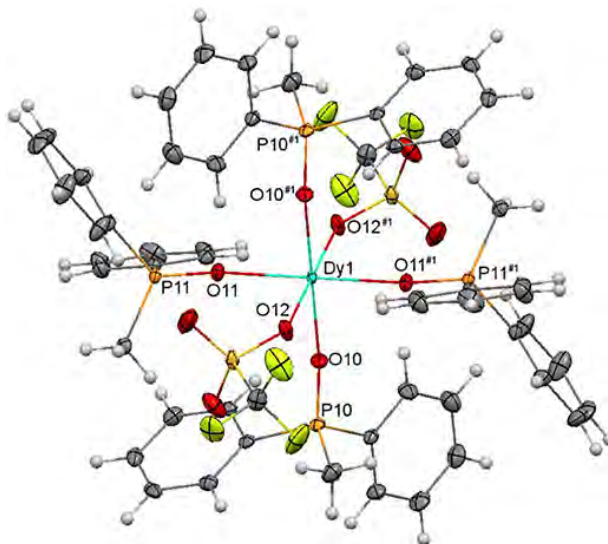


Figura 5.7. Diagrama de elipsoides (50 % probabilidade) para $[\text{Dy}(\text{MePh}_2\text{PO})_4(\text{OTf})_2]^+$ en **22A**. Por claridade só se etiquetan os átomos de Dy, e P e O coordinados. Código de cores: Dy: azul claro, P: laranxa, C: gris, H: gris claro, F: amarelo fluorescente, O: vermello, S: amarelo.

¹³⁴A. Bowden, A. W. G. Platt, K. Singh, R. Townsend; Complexes of triphenylphosphine oxide with lanthanide bromides. *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 243-249, 10.1016/j.ica.2009.08.016.

Táboa 5.4. Principais distancias (Å) e ángulos (°) de enlace para **22**·THF.

22A		22B	
Dy1-O10	2.2082(15)	Dy2-O20	2.2470(15)
Dy1-O11	2.2128(14)	Dy2-O21	2.1938(15)
Dy1-O12	2.3152(15)	Dy2-O22	2.2743(15)
O10#1-Dy1-O10	180.0	O20-Dy2-O20#2	180.00(3)
O11#1-Dy1-O11	180.0	O21-Dy2-O21#2	180.00(8)
O12#1-Dy1-O12	180.00(5)	O22#2-Dy2-O22	180.0

En ambos catións $[\text{Dy}(\text{MePh}_2\text{PO})_4(\text{OTf})_2]^+$, os ións Dy^{III} están coordinados a catro óxidos de fosfina e dous ións triflato, que actúan como ligandos monodentados terminais. Isto dá lugar a un entorno octaédrico O_6 ao redor do ión disprosio. Cabe sinalar que previamente se describiron tres complexos de lantanoides de fórmula empírica $\{[\text{Ln}(\text{OTf})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_4]\text{OTf}\}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Lu}$). No caso dos complexos de Ce e Nd un dos ligandos triflato actúa como bidentado quelato e o outro como monodentado,^{124,125} dando lugar a complexos cun índice de coordinación 7, mentres que en **22** ambos ligandos triflato actúan como monodentados. De feito, a estrutura de **22** é máis similar á de $\{[\text{Lu}(\text{OTf})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_4]\text{OTf}\}$,¹²⁴ onde o ión metálico tamén se encontra nun ambiente octaédrico. Isto puidera estar relacionado co menor tamaño de Dy^{III} en comparación con Ce^{III} e Nd^{III} , que a pesar de que o óxido de fosfina é menos voluminoso en **22** (MePh_2PO) con respecto aos complexos de Ce e Nd (Ph_3PO), non pode aloxar sete dadores na súa esfera de coordinación.

As distancias Dy-O máis curtas nos catións **22A** e **22B** son as Dy- $\text{O}_{\text{fosfina}}$, sendo por tanto os enlaces máis débiles os Dy- $\text{O}_{\text{triflato}}$, como se esperaba en vista da pobre capacidade dadora destes anións. Polo tanto, os poliedros alónganse axialmente. Non obstante, débese ter en conta que mentres que en **22A** tódalas distancias Dy- $\text{O}_{\text{fosfina}}$ son moi semellantes, en **22B** a fortaleza destes enlaces difire considerablemente (distancia Dy2-O21 de aproximadamente 2.19 Å e distancia Dy2-O20 de aproximadamente 2.24 Å), e o enlace Dy- $\text{O}_{\text{triflato}}$ é un pouco máis forte que en **22A**, mostrando un octaedro menos alongado.

Os complexos **23** e **24** teñen estruturas cristalinas moi similares e analizaranse conxuntamente. A principal diferenza entre elas é que os átomos de flúor dun grupo CF_3 dun ligando triflato están desordenados en dúas posicións (56 %/44 %) en **23**, mentres que isto non ocorre en **24**. Os diagramas de elipsoides para **23** e **24** atópanse na Figura A.5.1b e na Figura 5.8, respectivamente, e as distancias e ángulos de enlace máis relevantes na Táboa 5.5.

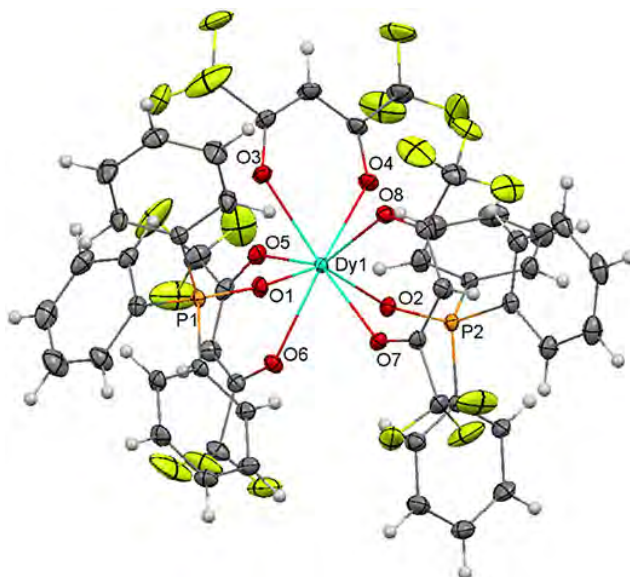


Figura 5.8. Diagrama de elipsoides (50 % probabilidade) para **24**. Por claridade só se etiquetan os átomos de Dy, e P e O_{coordinados}. Código de cores: Dy: azul claro, P: laranxa, C: gris, H: gris claro, F: amarelo fluorescente, O: vermello.

Táboa 5.5. Principais distancias (Å) e ángulos (°) de enlace para **23** e **24**.

	23	24
Ln1-O1	2.2962(15)	2.2550(11)
Ln1-O2	2.3008(15)	2.2587(11)
Ln1-O3	2.3561(16)	2.3892(11)
Ln1-O4	2.3919(16)	2.3868(11)
Ln1-O5	2.4002(17)	2.3293(11)
Ln1-O6	2.3832(16)	2.4183(11)
Ln1-O7	2.3861(16)	2.3910(11)
Ln1-O8	2.3861(1-5)	2.3334(11)
O7-Tb1-O8/ O5-Dy1-O6	71.16(5)	71.66(4)
O3-Tb1-O6/ O5-Dy1-O8	148.75(6)	145.81(4)

A estrutura de ambos compostos aseméllase á de $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$.¹²⁷. Así, en ambos complexos o ión lantanoide está coordinado a tres aniões hexafluoroacetilacetato, que actúan como bidentados quelato, e a dous óxidos de fosfina, dando lugar a un ambiente O_8 . Os cálculos do grao de distorsión para LnO_8 con respecto a un poliedro ideal de oito vértices co software SHAPE,⁷¹ revelan que a xeometría se encontra máis próxima ao antiprisma cadrado en ambos casos. Nestes poliedros, tódalas distancias e ángulos de enlace están dentro do intervalo esperado e non merecen maior discusión.

5.3 Estudos magnéticos

Os complexos mononucleares obtidos **17-24** caracterizáronse magneticamente, e estudouse o seu comportamento como imáns moleculares.

5.3.1 Propiedades magnéticas *dc*

A susceptibilidade magnética *dc* de tódolos complexos rexistrouse baixo un campo magnético de 1000 Oe entre 2 e 300 K. As gráficas da $\chi_M T$ vs T para os complexos amósanse na Figura 5.9. A temperatura ambiente (300K), os produtos $\chi_M T$ para os complexos de terbio **17** e **23** atópanse no rango 11.86-12.38 cm³kmol⁻¹, mentres que para os complexos de disprosio **18-22** e **23** varían entre 13.59 e 14.89 cm³kmol⁻¹. Todos estes valores son similares aos esperados para os ións Tb^{III} ou Dy^{III} illados (Táboa 5.6).

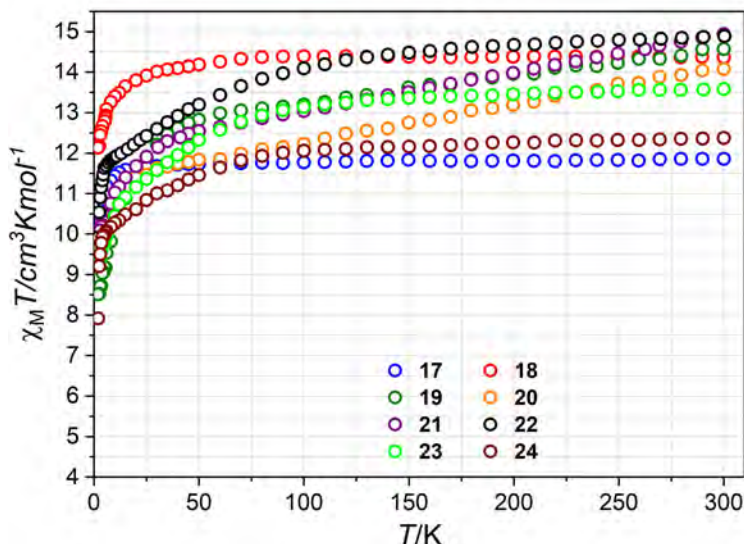


Figura 5.9. Dependencia do produto $\chi_M T$ coa temperatura para os complexos **17-24**.

O valor experimental de $\chi_M T$ permanece basicamente constante (**17, 18**), diminúe moi lentamente (**22-24**) ou diminúe máis rapidamente (**19-21**) ao descender a temperatura ata os 50 K. Por debaixo desta temperatura, este valor diminúe rapidamente en tódolos casos. Este comportamento, como xa se comentou noutras ocasións, parece ser debido principalmente á despoboación dos subniveis M_J do ión lantanoide, e posiblemente a interaccións intermoleculares moi débiles, que poderían ser as responsables da diminución máis marcada de $\chi_M T$ a baixa temperatura.

A dependencia da magnetización co campo a 2 K para os complexos **17-24** (Figura 5.10) é similar en tódolos casos e presenta un incremento bastante

rápido do valor $M/N\mu_B$ a campo baixo, sen alcanzar a saturación a 5 T. O valor de $M/N\mu_B$ a 5 T oscila entre 5.07 e 3.50 $N\mu_B$, que é notablemente menor que o predicible para os ións illados Tb^{III} ou Dy^{III} (Táboa 5.6), debido probablemente a unha anisotropía magnética significativa.

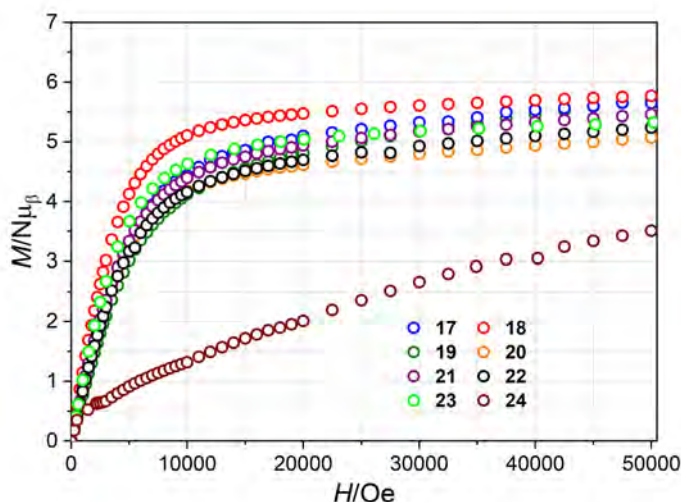


Figura 5.10. Dependencia da magnetización co campo para os complexos **17-24**.

5.3.2 Estudo do comportamento como imán molecular

Para determinar o comportamento como imán molecular dos complexos preparados (**17-24**) leváronse a cabo medidas de susceptibilidade magnética *ac*. En ausencia dun campo magnético externo, ningún dos complexos presenta picos na susceptibilidade fóra de fase a unha frecuencia de 1400 Hz, o que indica a ausencia de comportamento como SMM. Isto pode deberse a distintos factores xa descritos no capítulo 1, e xa mencionados nos capítulos anteriores, que levarían asociado un túnel cuántico da magnetización.

Para suprimir o posible efecto túnel, e poder observar o proceso de relaxación termicamente activado, as medidas *ac* rexistráronse novamente en presenza dun pequeno campo magnético externo ($H_{dc} = 1000$ Oe) a unha frecuencia de 1400 Hz para tódolos compostos. Baixo estas condicións, tan só os compostos **18**, **20** e **24** amosan un máximo claro nas curvas de χ''_M fronte á frecuencia (Figura A.5.2). No caso de **20**, dito máximo aparece a 2.5 K a unha frecuencia de 1400 Hz, pero non por enriba desta temperatura, polo que a resposta magnética deste composto parece ser demasiado débil. Tendo en conta estas consideracións, tan só se mediron as susceptibilidades *ac*, a frecuencia e temperatura variables, en presenza dun campo $H_{dc} = 1000$ Oe para **18** e **24**.

Táboa 5.6. Recompilación dos datos magnéticos das medidas de para os complexos metálicos con Ln descritos neste capítulo.

Estado fundamental do ión Ln ³⁺	Valor teórico de $\chi_M T/\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$	Valor teórico de $M_{\text{sat}}/N\mu_B$	Composto	Valor experimental de $\chi_M T_{300\text{ K}}/\chi_M T_{2\text{ K}}$ (cm ³ Kmol ⁻¹)	Valor experimental de $M_{\text{sat}}/N\mu_B$ (T = 2 K, H = 5 T)
Tb ³⁺ 4f ⁸ , 7F ₆ , g _J = 3/2	11.82	8	17	11.86/9.39	5.65
			23	12.38/7.92	3.50
Dy ³⁺ 4f ⁹ , 6H _{5/2} , g _J =4/3	14.17	9	18	14.36/12.14	5.77
			19	14.57/8.52	5.72
			20	14.08/9.73	5.07
			21·1.25H ₂ O	14.94/9.85	5.46
			22·C ₄ H ₈ O	13.59/9.26	5.24
			24	14.89/9.92	5.32
(b) $\chi_M T = \frac{N\mu_B^2}{3k} \{g_J^2 J(J+1)\} = 0.125\{g_J^2 J(J+1)\};$ $J = L + S; g_J = \frac{3}{2} + \frac{S_T(S_T+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ (b) $M/N\mu_B = g_J J$					

Como se pode ver na Figura 5.11, nestas condicións estes compostos presentan dependencia da susceptibilidade fóra de fase coa frecuencia e a temperatura, con máximos para χ''_M por debaixo de 5 e 5.8 K, respectivamente. Isto indica que ambos complexos presentan un comportamento de imán molecular inducido por un campo magnético externo.

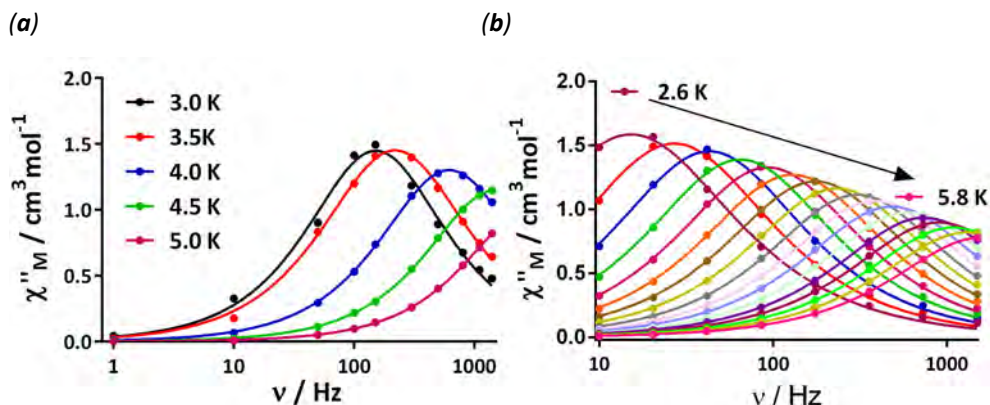


Figura 5.11. Dependencia da susceptibilidade magnética fóra de fase (χ''_M) coa frecuencia, a temperatura variable e en presenza dun campo magnético externo para **18** (a) e **24** (b).

A curva de Arrhenius experimental para **18** (Figura 5.12a) axustouse inicialmente á ecuación de Arrhenius (proceso de relaxación Orbach activado termicamente), e o mellor axuste proporciona unha pequena barreira de U_{eff} de 29.11 K. Pero os datos experimentais desvíanse da linearidade, debido probablemente á presenza simultánea de diferentes procesos de relaxación. De acordo con isto, a gráfica Cole-Cole para **18** (Figura 5.13a) entre 2.5 e 5 K proporciona valores do parámetro α entre 0.19 e 0.04, suxerindo máis dun proceso de relaxación a baixa temperatura. Deste xeito, o mellor axuste dos tempos de relaxación experimentais conséguese coa Ecuación 5.1, que ten en conta as contribucións dos procesos Orbach e Raman.

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} e^{-U_{eff}/k_B T} + CT^n \quad \text{Ecuación 5.1}$$

Este axuste (liña morada Figura 5.12b), que reproduce toda a curva, conduce a unha barreira U_{eff} de 32.2 K.

No caso de **24**, o mellor axuste dos tempos de relaxación experimentais coa ecuación de Arrhenius conduce a unha U_{eff} de 28.2 K. Non obstante, tal como no caso de **18**, a representación de $\ln \tau$ vs $1/T$ experimental desvíase da linearidade (Figura 5.12), o que indica a posible existencia de varios procesos de relaxación. Os axustes da gráfica Cole-Cole para **24** entre 2.6 e 6 K (Figura 5.13b), devolven parámetros de α no rango 0.16-0.04, o que corrobora a presenza de máis dun proceso de relaxación, especialmente na rexión de baixa temperatura.

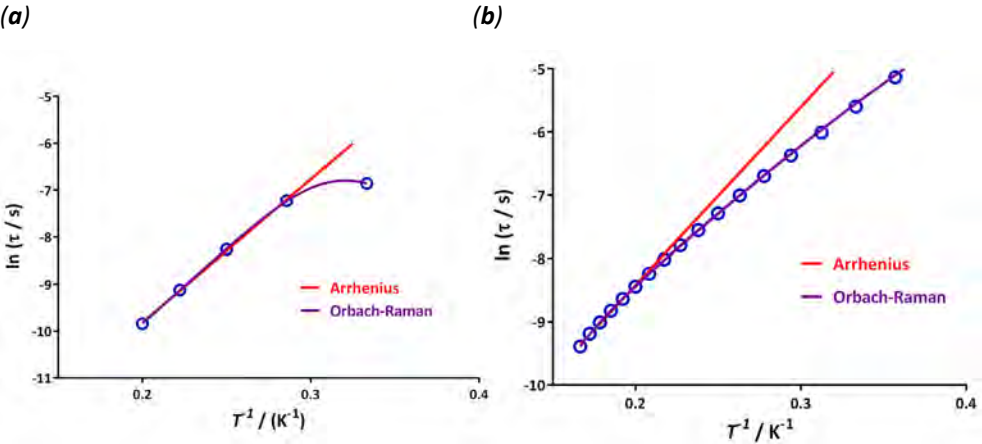


Figura 5.12. Gráficos de Arrhenius para (a) 18 e (b) 24.

En vista disto, os datos experimentais tamén se axustaron á Ecuación 5.1. O mellor axuste proporciona os parámetros indicados na Táboa 5.7. Aínda que para ións de Kramer como Dy^{III} se espera un valor de n igual a 9,¹³⁵ os valores entre 2 e 7 tamén son realistas cando están presentes fonóns acústicos e ópticos.^{13,136}

Táboa 5.7. Barreira enerxética (U_{eff}) e demais parámetros derivados dos axustes das gráficas de Arrhenius para os compostos descritos con comportamento de SIM inducido.

Complexo	Arrhenius		Orbach + Raman			
	$U_{\text{eff}} / \text{K}$	$\tau_0 / (10^{-7} \text{ s})$	$U_{\text{eff}} / \text{K}$	$\tau_0 / (10^{-8} \text{ s})$	n	$C/\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$
18	29.11	1.47	32.17	8.56	8	4.2
24	28.17	7.8	44.85	3.10	6.8	0.2

Neste punto, paga a pena recordar, tal e como xa se explicou no capítulo 1, que a densidade electrónica do ión Dy^{III} libre ten unha forma achatada, que pode estabilizarse mediante un campo cristalino axial, o cal conduce a unha anisotropía axial no estado fundamental ($M_J = \pm 15/2$). Este estado fundamental biestable favorece o comportamento de SMM. O campo cristalino axial é relativamente fácil de lograr en complexos de Dy^{III} de baixa simetría, e esta é a razón pola cal este tipo de complexos xeralmente mostran unha relaxación lenta da magnetización e comportamento de SMM, xa sexa en ausencia ou en presenza dun campo magnético *dc* aplicado (cando un QTM significativo está operativo). No caso dos ións de non Kramer, como é o ión Tb^{III} , tamén presentan unha densidade electrónica achatada e, polo tanto, requiren



¹³⁵ A. Abragam, B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. Oxford, UK: Clarendon Press, **1970**.

¹³⁶ A. Singh, K. N. Shrivastava; Optical-acoustic two-phonon relaxation in spin systems. *Phys. Status Solidi B*, **1979**, 95, 273-277, 10.1002/pssb.2220950131.

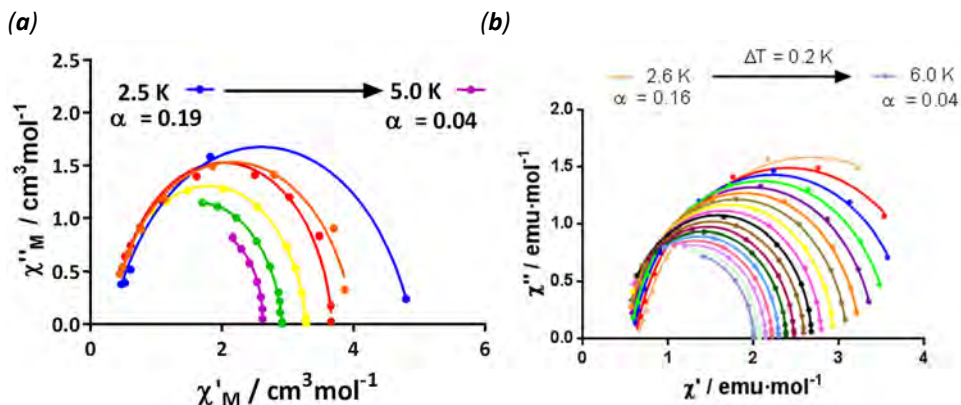


Figura 5.13. Diagramas Cole-Cole en presenza dun $H_{dc} = 1000$ Oe para **18** (a) e **24** (b).

novamente un campo cristalino axial para alcanzar un estado fundamental axial biestable e poder exhibir comportamento de SMM. Porén, para isto débese manter unha rigorosa simetría axial, o cal non é tarefa fácil. Ademais, os ións de non Kramer posúen unha brecha de túnel intrínseca que promove o QTM a campo cero.

De acordo co exposto, a ausencia de relaxación lenta da magnetización para os complexos **17** e **24**, tanto a campo cero como en presenza dun campo magnético externo pequeno, non é inesperada. O feito de que entre os complexos de Dy^{III} , só os compostos **18**, **20** e **24** amosen dita relaxación lenta pode explicarse analizando as distancias Dy-O e a súa distribución na esfera de coordinación do ión metálico, xa que estes factores xogan un papel esencial na determinación do comportamento como imán molecular. O campo cristalino axial requirido pódese alcanzar cando os átomos dadores coas maiores densidades electrónicas (bases de Lewis máis fortes), que polo xeral son aqueles que presentan unhas distancias de enlace máis curtas co ión metálico, se encontran por encima e por debaixo do plano ecuatorial, diminuindo así as interaccións repulsivas entre os átomos dadores dos ligandos e a nube de densidade electrónica achatada do ión Dy^{III} . Con todo, o campo cristalino axial tamén se pode xerar cando a distancia entre un dador determinado e o ión metálico é significativamente máis curta que a distancia cos outros dadores. Tendo en conta estas consideracións, os complexos **21** e **22**, que teñen unha xeometría octaédrica alongada, coas catro distancias Dy-O máis curtas no plano ecuatorial, presentan un campo cristalino neste plano, motivo polo cal non é de estrañar que estes complexos non mostren comportamento de SMM. No caso de **18**, as tres distancias Dy-O_{fosfina}, cunha disposición próxima a unha T, son significativamente máis curtas que as outras. Non obstante, dúas delas (Dy-O1

e Dy-O2) son lixeiramente máis curtas que a terceira. Esta disposición parece conducir a un campo cristalino axial débil que favorece a relaxación lenta da magnetización. O feito de que a campo cero este composto non amose ningún pico nas medicións *ac* pode deberse ao QTM, así como a interaccións intermoleculares e hiperfinas. Para o complexo **20**, as distancias Dy-O máis curtas son tamén as que involucran os átomos de osíxeno dos ligandos Ph₃AsO. Estas distancias son aproximadamente 0.2 Å e 0.1 Å máis curtas que as que se dan cos aniós nitrato coordinados e a molécula de etanol, respectivamente. Esta disposición das distancias Dy-O máis curtas é similar á de **18** e, polo tanto, a aparición dunha relaxación lenta inducida polo campo magnético en **20** non é inesperada. Finalmente, para o composto **24**, as dúas distancias de enlace Dy-O máis curtas son as que involucran aos ligandos Ph₃PO, que están dispostos en lados opostos no complexo, cun ángulo O1-Dy-O2 de 143.63(4)°. Esta distribución dos ligandos fosfina arredor do ión Dy^{III} xera un campo axial claro, que é responsable do comportamento como SMM inducido observado para este composto.

5.4 Experimental

5.4.1 Síntese dos complexos metálicos

Tódolos materiais de partida, sales metálicos e disolventes utilizados, son produtos comerciais de alta pureza, que se empregaron sen maior tratamento.

[Tb(NO₃)₃(Ph₃PO)₃] (**17**): sobre unha disolución de Tb(NO₃)₃·5H₂O (0.13 g, 0.30 mmol) en acetonitrilo (10 mL), engádese outra do óxido de trifenilfosfina, (0.17 g, 0.60 mmol), tamén en acetonitrilo (10 mL). A mestura axítase durante 4 horas a temperatura ambiente e a disolución incolora resultante déixase evaporar lentamente, ata que se forman monocristais de **17**·CH₃CN. Ditos cristais fíltanse e sécanse ao aire, perdendo así a molécula de solvatación e xerando **17**. Rendemento (baseado en Ph₃PO): 0.22 g (93 %). Mm: 1179.80 g mol⁻¹. Análise elemental: experimental: C 54.89, H 3.59, N 3.95 %; teórica para C₅₄H₄₅TbN₃O₁₂P₃: C 54.97, H 3.84, N 3.56 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 1120, 1153 (P=O), 1305 (NO₃⁻).

Íllase o mesmo produto cando se repite a mesma síntese pero empregando unha relación molar 1:3 de Tb(NO₃)₃·5H₂O e Ph₃PO.

[Dy(NO₃)₃(Ph₃PO)₃] (**18**): obtense do mesmo xeito que **17**: cantidades de Dy(NO₃)₃·6H₂O (0.23 g, 0.66 mmol) e Ph₃PO (0.36 g, 1.32 mmol). Os monocristais de **18**·CH₃CN, ao igual que os de **17**·CH₃CN, perden o acetonitrilo de solvatación

ao secalos para dar **18**. Rendemento (baseado en Ph_3PO): 0.40 g (77 %). Mm: $1183.37 \text{ g mol}^{-1}$. Análise elemental: experimental: C 54.84, H 3.40, N 3.53 %; teórica para $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{DyN}_3\text{O}_{12}\text{P}_3$: C 54.81, H 3.83, N 3.55 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1120, 1153 (P=O), 1305 (NO_3^-).

O mesmo produto foi illado empregando $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e Ph_3PO en relación molar 1:3, usando acetonitrilo como disolvente.

$[\text{Dy}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ (**19**): A unha disolución quente de $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.14 g, 0.30 mmol) en etanol do 96 % (5 mL), engádeselle outra disolución quente de óxido de trifenilfosfina (0.17 g, 0.60 mmol) en etanol do 96 % (5 mL). A mestura resultante axítase a temperatura ambiente durante 24 h, tras as cales precipita un sólido pulverulento incoloro. O sólido fíltrase e sécase ao aire. Rendemento: 0.25 g (88 %). Mm: $951.15 \text{ g mol}^{-1}$. Análise elemental: experimental: C 47.90, H 3.81, N 4.29 %; teórica para $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{DyN}_3\text{O}_{12}\text{P}_2$: C 47.98, H 3.81, N 4.42 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1119, 1150 (P=O), 1308 (NO_3^-), 3346 (OH).

$[\text{Dy}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{AsO})_2]$ (**20**): obtense do mesmo xeito que **19**: cantidades de $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.23 g, 0.66 mmol) e Ph_3AsO (0.42 g, 1.32 mmol). A lenta evaporación da mestura de reacción da lugar a monocristais de **20**. Rendemento: 0.313 g (46 %). Mm: $1039.05 \text{ g mol}^{-1}$. Análise elemental: experimental: C 44.44, H 3.35, N 3.92 %; teórica para $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{DyN}_3\text{O}_{12}\text{As}_2$: C 43.92, H 3.49, N 4.04 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 902, 924 (As=O), 1313 (NO_3^-), 3334 (OH).

$\{[\text{Dy}(\text{Cl})_2(\text{Ph}_3\text{AsO})_4]\text{Cl}\} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ (**21**·1.25 H_2O): A unha disolución de $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.46 g, 1.22 mmol) en etanol do 96 % (10 mL) engádeselle Ph_3AsO (0.77 g, 2.39 mmol). A mestura axítase a refluxo durante 1 hora, e a disolución incolora resultante concéntrase no rotavapor ata un volume aproximado de 2 mL, producindo un aceite. Despois de repousar durante 24 h o aceite, illanse monocristais de **21**·2.75 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$, axeitados para o seu estudo por difracción de raios X. Os cristais fíltranse e sécanse ao aire, perdendo o etanol de solvatación, para dar lugar a **21**·1.25 H_2O . Rendemento (baseado en Ph_3AsO): 0.74 g (78 %). Mm: $1579.93 \text{ g mol}^{-1}$. Análise elemental: experimental: C 54.27, H 3.33 %; teórica para $\text{C}_{72}\text{H}_{62.5}\text{AsCl}_3\text{DyO}_{5.25}$: C 54.68, H 3.95 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 886 (As=O), 3264 (OH).

O mesmo produto obtense cando se mesturan $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e Ph_3AsO en relación molar 1:4 empregando etanol do 96 % como disolvente.

$\{[\text{Dy}(\text{MePh}_2\text{PO})_4(\text{OTf})_2]\text{OTf}\} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (**22**· $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$): Disólvese $\text{Dy}(\text{OTf})_3$ (0.42 g, 0.69 mmol) en THF (7 ml), incorporando tras uns minutos o óxido de metildifenilfosfina (0.60 g, 1.39 mmol). A mestura axítase a temperatura ambiente durante 24 h, e a disolución incolora resultante concéntrase no rotavapor ata ca. 2 mL, producindo un aceite. O aceite déixase repousar durante

10 días a temperatura ambiente, ata que se forman monocristais de **22**·C₄H₈O. Rendemento (baseado en MePh₂PO): 0.25 (47 %). Mm: 1546.63 g·mol⁻¹. Análise elemental: experimental: C 45.79, H 3.65, S 5.91 %; teórica para C₅₉H₆₀DyF₉O₁₄P₄S₃: C 45.78, H 3.88, S 6.21 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 633 (δ SO₃), 1020, 1262 (SO₃), 1156, 1220 (CF₃), 1132 (P=O).

O mesmo produto íllase cando se mesturan Dy(OTf)₃ e MePh₂PO en relación molar 1: 4, usando THF como disolvente.

[Tb(hfa)₃(Ph₃PO)₂] (**23**): Disólvese TbCl₃·6H₂O (0.14 g, 0.36 mmol) en auga destilada (5 ml). A disolución resultante incorpórase sobre unha disolución de hexafluoroacetilacetona (0.22 g, 1.08 mmol) en etanol do 96 % (20 ml). Posteriormente, incorpórase gota a gota unha disolución etanólica de hidróxido de tetrametilamonio (0.1 M) ata que se alcanza un pH de 7. Tras axitar a mestura a temperatura ambiente durante 6 h, elimínase o disolvente no rotavapor. O sólido branco que precipita disólvese en metanol (30 ml) e engádese óxido de trifenilfosfina (0.10 g, 0.36 mmol). A mestura resultante reflúese con axitación durante 6 h. A lenta evaporación da disolución resultante produce monocristais de **23**, aptos para o seu estudo por difracción de raios X. Os cristais fíltanse e sécanse ao aire. Rendemento (baseado en Ph₃PO): 0.07 (29 %). Mm: 1336.65 g·mol⁻¹. Análise elemental experimental: C 45.79, H 2.42 %; teórica para C₅₁H₃₃TbF₁₈O₈P₂: C 45.83, H 2.49 %. IR (ATR, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 1138 (P=O), 1650 (C=O), 1250, 1160 (CF₃).

O mesmo produto é obtido cando se fan reaccionar TbCl₃·6H₂O, hfaH e Ph₃PO en relación molar 1:3:2, empregando auga/etanol como disolvente.

[Dy(hfa)₃(Ph₃PO)₂] (**24**): Obtense do mesmo xeito que **23**: cantidades de DyCl₃·6H₂O (0.40 g, 1.07 mmol), Ph₃PO (0.3, 1.07 mmol) e hfaH (0.66 g, 3.21 mmol). Os monocristais de **24** illáronse da mesma forma que os de **23**. Rendemento 0.21 (29 %). Mm: 1340.22 g·mol⁻¹. Análise elemental experimental: C 45.38, H 2.86 %; teórica para C₅₁H₃₃DyF₁₈O₈P₂: C 45.70, H 2.48 %. IR (ATR, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 1136 (P=O), 1652 (C=O), 1250, 1161 (CF₃).

O mesmo produto é obtido cando se emprega DyCl₃·6H₂O, hfaH e Ph₃PO en relación molar 1:3:2, empregando auga/etanol como disolvente.

5.4.2 Métodos experimentais de estudo

As análises elementais de C, N, H e S leváronse a cabo nun Analizador Elemental Carlo Erba EA 1108. Os espectros de infravermello rexistráronse sobre mostras sólidas nun espectrómetro Varian FT-IR 670 con sistema de reflectancia total atenuada (ATR), entre 500 e 4000 cm⁻¹.

Difracción de RX de monocristal. Os datos cristalográficos e os detalles de refinamento recóllense na Táboa 5.8. Obtivéronse monocristais de **17**·CH₃CN, **18**·CH₃CN, **20**, **21**·2.75CH₃CH₂OH·1.25H₂O, **22**·C₄H₈O, **23** e **24**, tal e como se detallou anteriormente. Os datos recolléronse a 100 K nun difractómetro Bruker Kappa APEXII CCD, empregando radiación Mo-K α monocromada ($\lambda = 0.71073$ Å). As correccións de absorción multi-escan aplicáronse utilizando SADABS.⁸⁴ Estas estruturas foron resoltas mediante métodos directos estándar, empregando SHELXT,⁸⁵ e logo refináronse mediante técnicas de mínimos cadrados de matriz completa en F², facendo uso do paquete de programas SHELXL.⁸⁵ Tódolos átomos menos os de hidróxeno refináronse anisotropicamente, a excepción dalgúns átomos con baixa ocupación. Os átomos de hidróxeno incluíronse tipicamente nos cálculos dos factores de estrutura en posicións xeometricamente idealizadas. Non obstante, os átomos de hidróxeno non desordenados, que poderían estar potencialmente involucrados no esquema de enlaces de H, localizáronse principalmente nos mapas de Fourier correspondentes. Estes átomos de H refináronse ben libremente ou ben con parámetros térmicos derivados dos seus átomos relacionados.

Medidas magnéticas. As medidas da susceptibilidade magnética *dc* e *ac* para **17-24** realizáronse nun susceptómetro Quantum Design SQUID MPMS-XL-5. Os datos de susceptibilidade magnética rexistráronse a temperaturas comprendidas entre 2 e 300 K, baixo un campo magnético de 1000 Oe. Tamén se rexistraron medidas de magnetización a 2.0 K baixo campos magnéticos de 0-50000 Oe. As correccións diamagnéticas estimáronse a partir das táboas de Pascal. Os datos de susceptibilidade *ac* rexistráronse cun campo oscilante de 3.5 Oe e unha frecuencia de 1400 Hz, baixo diversos campos estáticos aplicados ($H_{dc} = 0$ ou 1.000 Oe) para tódolos compostos descritos. No caso de **18** e **24**, as medicións de susceptibilidade *ac* rexistráronse ademais baixo un campo externo de 1000 Oe a diferentes frecuencias entre 50 e 1400 Hz.

Táboa 5.8. Datos cristalográficos e condicións experimentais aplicadas na determinación das estruturas dos complexos derivados de óxidos de fosfina e arsina.

	17-CH ₃ CN	18-CH ₃ CN	20	21·2.75CH ₃ CH ₂ OH·1.25H ₂ O
Fórmula empírica	C ₅₆ H ₄₈ N ₄ O ₁₂ P ₃ Tb	C ₅₆ H ₄₈ DyN ₄ O ₁₂ P ₃	C ₃₈ H ₃₆ As ₂ DyN ₃ O ₁₂	C _{77.50} H _{78.50} As ₄ Cl ₃ DyO ₈
Masa molecular	1220.81	1224.39	1039.04	1706.43
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclinico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /h	P-1
Lonxitude de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Tamaño do cristal (mm ³)	0.36 × 0.33 × 0.07	0.44 × 0.14 × 0.12	0.30 × 0.22 × 0.02	0.40 × 0.14 × 0.10
Cor, forma	Incoloro, lámina	Incoloro, agulla	Incoloro, lámina	Incoloro, agulla
a (Å)	11.1117(9)	11.0948(3)	17.205(2)	13.3256(7)
b (Å)	11.3158(9)	11.3316(3)	10.8291(16)	15.0474(8)
c (Å)	43.527(3)	43.4195(12)	21.486(3)	19.5940(8)
α (°)	90	90	90	77.555(3)
β (°)	96.3180(10)	96.266(2)	105.657(6)	81.915(3)
γ (°)	90	90	90	84.088(3)
Volume (Å ³)	5439.7(7)	5426.2(3)	3854.7(9)	3787.7(3)
Z	4	4	4	2
Coef. absorc. (mm ⁻¹)	1.454	1.531	3.710	2.878
Reflexións recollidas	61237	71229	36881	121087
Reflexións independentes	11070 [R _{int} = 0.0430]	13441 [R _{int} = 0.0518]	6953 [R _{int} = 0.1352]	18783 [R _{int} = 0.0405]
Datos / restricións / param.	11070 / 0 / 686	13441 / 0 / 686	6953 / 0 / 506	18783 / 0 / 858
Índices R finais [>2σ(I)]	R ₁ = 0.0405 wR ₂ = 0.0798	R ₁ = 0.0330 wR ₂ = 0.0616	R ₁ = 0.0558 wR ₂ = 0.0876	R ₁ = 0.0328 wR ₂ = 0.0654
Índices R (tódolos datos)	R ₁ = 0.0483 wR ₂ = 0.0818	R ₁ = 0.0445 wR ₂ = 0.0649	R ₁ = 0.1388 wR ₂ = 0.1074	R ₁ = 0.0480 wR ₂ = 0.0693

Continuación Táboa 5.8. Datos cristalográficos e condicións experimentais aplicadas na determinación das estruturas dos complexos derivados de óxidos de fosfina e arsina.

	22. C ₄ H ₈ O	23	24
Fórmula empírica	C ₅₉ H ₆₀ DyF ₉ O ₁₄ P ₄ S ₃	C ₅₁ H ₃₃ F ₁₈ O ₈ P ₂ Tb	C ₅₁ H ₃₃ DyF ₁₈ O ₈ P ₂
Masa molecular	1546.63	1336.63	1340.21
Sistema cristalino	Triclinico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>
Lonxitude de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Tamaño do cristal (mm ³)	0.37 × 0.26 × 0.08	0.40 × 0.39 × 0.20	0.45 × 0.42 × 0.26
Cor, forma	Incoloro, lámina	Incoloro, prisma	Incoloro, prisma
<i>a</i> (Å)	11.835(2)	12.7514(5)	16.9928(11)
<i>b</i> (Å)	14.920(3)	13.4304(4)	15.3504(10)
<i>c</i> (Å)	20.529(4)	30.2548(11)	20.5689(14)
α (°)	91.857(12)	90	90
β (°)	106.143(11)	91.655(3)	93.986(2)
γ (°)	110.123(11)	90	90
Volume (Å ³)	3236.3(10)	5179.2(3)	5352.3(6)
<i>Z</i>	2	4	4
Coef. absorc. (mm ⁻¹)	1.438	1.546	1.570
Reflexións recollidas	74060	124146	835229
Reflexións independentes	15416 [<i>R</i> _{int} = 0.0415]	17264 [<i>R</i> _{int} = 0.0809]	29481 [<i>R</i> _{int} = 0.0904]
Datos / restricións / param.	15416 / 0 / 843	17264 / 72 / 749	29481 / 0 / 721
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0297 <i>wR</i> ₂ = 0.0611	<i>R</i> ₁ = 0.0380 <i>wR</i> ₂ = 0.0692	<i>R</i> ₁ = 0.0335 <i>wR</i> ₂ = 0.0698
Índices <i>R</i> (tódolos datos)	<i>R</i> ₁ = 0.0402 <i>wR</i> ₂ = 0.0651	<i>R</i> ₁ = 0.0706 <i>wR</i> ₂ = 0.0762	<i>R</i> ₁ = 0.0478 <i>wR</i> ₂ = 0.0742

5.5 Contribucións do capítulo a publicacións

Os resultados descritos ao longo deste capítulo xa foron publicados nos seguintes artigos científicos:

1. M. Fondo^{*a}, J. **Corredoira-Vázquez**^a, A. M. García-Deibe^a, J. Sanmartín-Matalobos^a, J. M. Herrera^b, E. Colacio^b; Field-induced single molecule magnets of phosphine- and arsine-oxides. *Front. Chem.*, **2018**, 6, 420, 10.3389/fchem.2018.00420, ISSN 2296-2646.

^a Departamento de Química Inorgánica, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, España.

^b Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain.



Compostos de lantanoides derivados de H₄daps

Un gran reto para os químicos sintéticos no campo do magnetismo molecular é controlar as xeometrías de coordinación, labor bastante complexo no caso dos ións lantanoides. Tendo en conta a relación existente entre a xeometría e as propiedades de SIM xa descritas no capítulo 1, na procura de complexos con xeometría bpp, decidimos abordar un método de obtención de compostos de coordinación con ligandos ríxidos que predeterminen os dadores do plano ecuatorial. Deste xeito, decidiuse explorar a química de coordinación do ligando 2,6-bis(1-saliciloilhidrazonoetil)piridina, tamén denominado H₄daps (Figura 6.1), fronte aos ións Tb^{III}, Dy^{III} e Er^{III}. Este ligando, que é ben coñecido e altamente estable,¹³⁷⁻¹⁴¹ cando se enfronta con ións de metais de transición ou dos grupos principais, compórtase tipicamente como dianiónico, pentadentado N₃O₂ e mononucleante (Figura 6.1a),¹³⁷⁻¹⁴¹ comportamento que tamén prevalece para os únicos tres complexos mononucleares con lantanoides que

¹³⁷ C. Pelizzi, G. Pelizzi; Investigation into aroylhydrazones as chelating agents. Synthesis and structural characterization of a tin(IV) complex with 2,6-diacetylpyridine bis(salicyloylhydrazone). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 1970-1973, 10.1039/DT9800001970.

¹³⁸ M. Fondo, A. Sousa, Manuel R. Bermejo, A. García-Deibe, A. Sousa-Pedrares, Olga L. Hoyos, M. Helliwell; Electrochemical synthesis and X-ray characterisation of cadmium complexes containing 2,6-Bis(1-salicyloylhydrazonoethyl)pyridine – the influence of the supporting electrolyte on the nature of the isolated compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2002, 703-710, 10.1002/1099-0682(200203)2002:3<703::AID-EJIC703>3.0.CO;2-A.

¹³⁹ C. C. Gatto, E. Schulz Lang, A. Kupfer, A. Hagenbach, D. Wille, U. Abram; Dioxouranium complexes with acetylpyridine benzoylhydrazones and related ligands. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 735-741, 10.1002/zaac.200400024.

¹⁴⁰ S. Naskar, D. Mishra, S. Kumar Chattopadhyay, M. Corbella, A. J. Blake; Versatility of 2,6-diacetylpyridine (dap) hydrazones in stabilizing uncommon coordination geometries of Mn(II): synthesis, spectroscopic, magnetic and structural characterization. *Dalton Trans.*, **2005**, 2428-2435, 10.1039/B503891J.

¹⁴¹ A.-M. Stadler, J. Harrowfield; Bis-acyl-/aroyl-hydrazones as multidentate ligands. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 4298-4314, 10.1016/j.ica.2009.05.062.

conteñen este dador.^{142,143} Aínda así, hai algunhas excepcións notables a esta regra, e con anterioridade ao inicio deste traballo describiuse unha única vez que o ligando pode actuar como dinucleante $\mu_2-\kappa^5:\kappa^4$ (Figura 6.1b) cando se atopa totalmente desprotonado ($daps^4-$).¹⁴⁴ Ademais, en algunha ocasión tamén se ten descrito que esta hidrazona bidesprotonada actúa como helicante $\mu_2-\kappa^3:\kappa^3$ ou $\mu_2-\kappa^3:\kappa^2$ (Figura 6.1c).¹⁴⁵

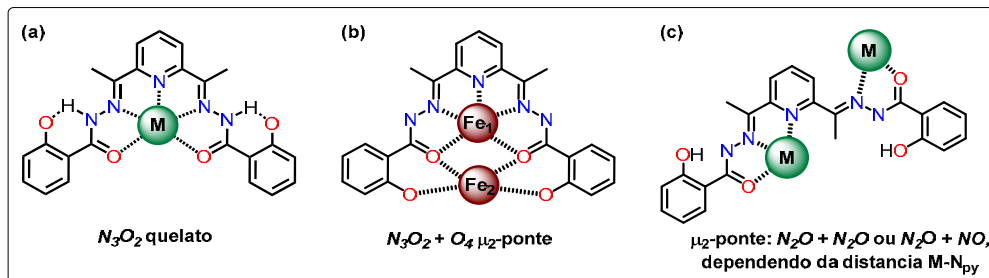


Figura 6.1. Modos de coordinación descritos para complexos derivados de H_4daps .

a) bidesprotonado e pentadentado quelato en complexos mononucleares,¹³⁷⁻¹⁴³

b) tetradeprotonado e dinucleante,¹⁴⁴ e c) bidesprotonado e dinucleante actuando como ligando helicante.¹⁴⁵

Polo tanto, semella que maioritariamente o ligando ríxido H_4daps actúa como pentadentado N_3O_2 , bloqueando as posicións ecuatoriais arredor do centro metálico. Deste xeito, con este ligando semella factible predeterminar un índice de coordinación 7 e xeometría bpp, facendo uso de ligandos auxiliares aniónicos un tanto voluminosos que ocupen as posicións axiais.

E este é o punto de partida deste traballo, cuxos resultados, que amosan unha versatilidade para esta hidrazona non previamente observada, se describen a continuación.

¹⁴² A. K. Mondal, S. Goswami, S. Konar; Influence of the coordination environment on slow magnetic relaxation and photoluminescence behavior in two mononuclear dysprosium(III) based single molecule magnets. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 5086-5094, 10.1039/C4DT03620D.

¹⁴³ A. K. Bar, P. Kalita, J.-P. Sutter, V. Chandrasekhar; Pentagonal-bipyramid Ln(III) complexes exhibiting single-ion-magnet behavior: a rational synthetic approach for a rigid equatorial plane. *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 2398-2401, 10.1021/acs.inorgchem.8b00059.

¹⁴⁴ A. Bonardi, C. Merlo, C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Tarasconi, F. Cavatorta; Synthesis, spectroscopic and structural characterization of mono- and bi-nuclear iron(III) complexes with 2,6-diacetylpyridine bis(acylhydrazones). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 1063-1069, 10.1039/DT9910001063.

¹⁴⁵ M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. González, O. L. Hoyos, A. Sousa, C. A. McAuliffe, W. Hussain, R. Pritchard, V. M. Novotorsev; Electrochemical synthesis and structural characterisation of transition metal complexes with 2,6-bis(1-salicyloylhydrazonoethyl)pyridine, H_4daps . *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2211-2218, 10.1039/A902018G.

6.1 Síntese dos complexos metálicos

H₄daps sintetizouse, e caracterizouse satisfactoriamente, modificando un método de obtención xa descrito na bibliografía.¹³⁷ A súa reactividade fronte a terbio, disprosio e erbio pon de manifesto que factores como a natureza do sal metálico, o disolvente ou o grao de desprotonación do ligando, xogan un papel moi importante na estequiometría dos compostos obtidos. Así, en función dos disolventes de síntese, foi posible illar dous tipos de compostos: homodinucleares e mononucleares.

Por un lado, a interacción de H₄daps co correspondente cloruro de lantanoe en relación molar 1:1, en presenza da base $\{[(CH_3)_4N](OH)] \cdot 5H_2O\}$, e empregando metanol como disolvente (Figura 6.2), conduce á obtención dos complexos homodinucleares $\{[Tb_2(H_2daps)_2(CH_3OH)_{5.5}(H_2O)_{0.5}](Cl)_2\}$ (**25**) e $\{[Dy_2(H_2daps)_2(CH_3OH)_3(Cl)(H_2O)]Cl\}$ (**26**). A lenta evaporación das augas nai

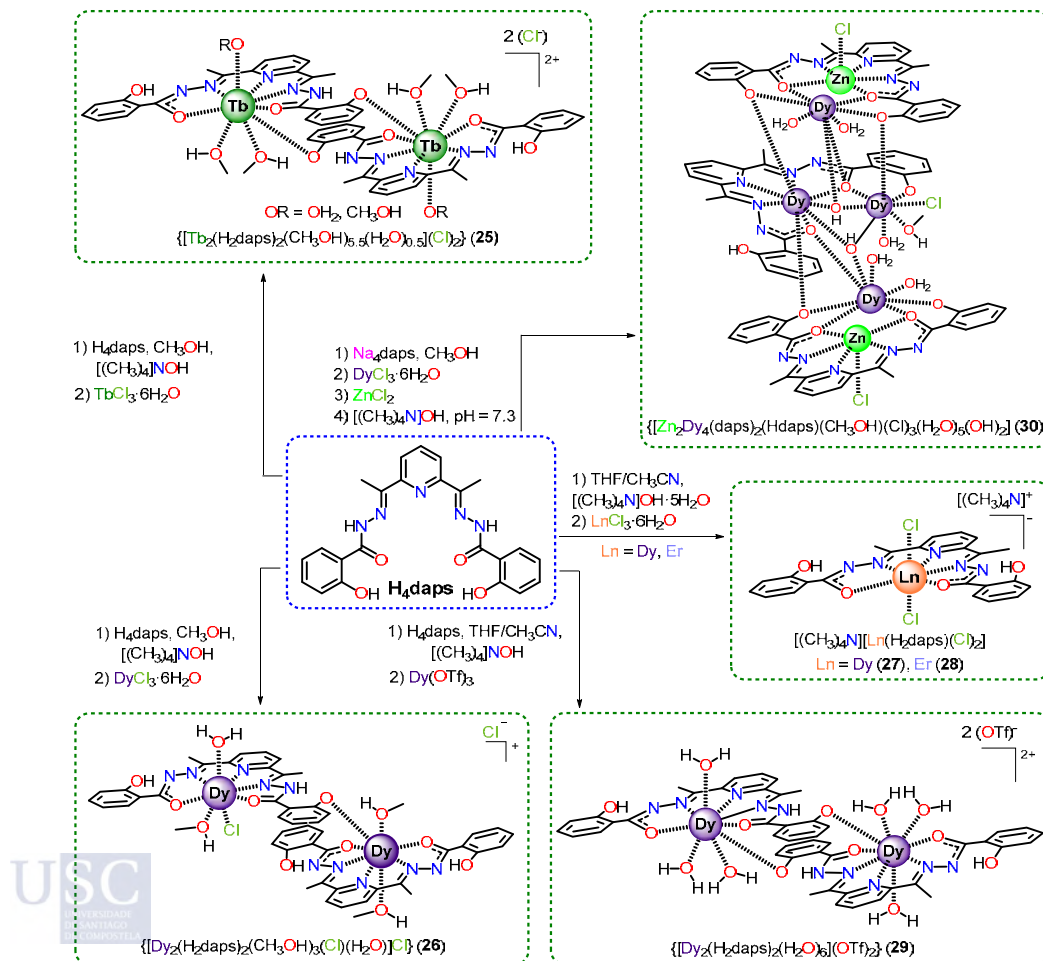


Figura 6.2. Esquema de reacción para os complexos derivados de H₄daps.

permitiu obter monocristais de **25**·3.5CH₃OH·0.5H₂O e **26**·1.75CH₃OH respectivamente, válidos para os estudos de difracción de raios X. Ditos cristais perden as súas moléculas reticulares de metanol e/ou auga ao secar, xerando **25** e **26**.

Por outra banda, cando a mesma reacción se repite nunha mestura de disolventes pouco coordinantes (THF/CH₃CN), obtéñense os complexos mononucleares [(CH₃)₄N][Ln(H₂daps)Cl₂] (Ln = Dy(**27**) ou Er (**28**)) (Figura 6.2), baixo a forma de monocristais axeitados para o seu estudo por difracción de raios X. Estes resultados parecen indicar que o disolvente xoga un papel fundamental, pero que o ión lantanoide empregado non inflúe nesta ocasión na nuclearidade e xeometría dos compostos finais. Non obstante, a nuclearidade dos compostos obtidos en THF/CH₃CN si se ve influenciada pola natureza do sal metálico empregado. Así, cando se parte dun sal dun anión pobremente coordinante, como o triflato de disprosio(III), obtense o complexo homodinuclear {[Dy₂(H₂daps)₂(H₂O)₆](OTf)₂}·0.3H₂O·2THF (**29**·0.3H₂O·2THF) (Figura 6.2), baixo a forma de monocristais, os cales perden a auga de solvatación ao secar para dar finalmente **29**·2THF. De acordo con isto, estes estudos amosan a gran versatilidade da química de coordinación de lantanoides fronte a *H₄daps*, na que pequenos cambios na reacción implican grandes cambios na natureza química dos compostos obtidos.

O grao de desprotonación do ligando tamén se observa que inflúe nesta versatilidade. Deste xeito, co fin de obter compostos heterodinucleares do tipo [DyZn(daps)Cl], fíxose reaccionar Na₄daps (previamente preparado, ver sección experimental ao final do capítulo), DyCl₃·6H₂O e ZnCl₂ en relación molar 1:1:1, axustando o pH da disolución a 7 con {[(CH₃)₄N](OH)}·5H₂O. Contra todo prognóstico, a reacción leva á obtención de monocristais do complexo de estequiometría [Zn₂Dy₄(daps)₂(Hdaps)(CH₃OH)(Cl)₃(H₂O)₅(OH)₂]·0.5CH₃OH·5H₂O (**30**·0.5CH₃OH·5H₂O), que é un composto heterohexanuclear Zn₂Dy₄. Estes cristais perden o metanol de solvatación ao secar para dar **30**·5H₂O. O mesmo composto foi illado con maior rendemento cando Na₄daps, DyCl₃·6H₂O e ZnCl₂ se fan reaccionar nas proporcións molares axeitadas (3:4:2) (Figura 6.2). Non obstante, reaccións similares con diferentes lantanoides (Tb e Gd) non deron lugar a complexos análogos, e as mostras obtidas destas sínteses non puideron caracterizarse satisfactoriamente.

6.2 Caracterización estrutural dos complexos metálicos

Tódolos compostos obtidos son sólidos amarelos aparentemente estables ao aire, tanto en estado sólido como en disolución. A súa composición confirmouse mediante análise elemental, espectroscopia IV e difracción de raios X de monocristal.

Espectroscopia IV

Os espectros IV rexistráronse entre 400 e 4000 cm^{-1} . A comparativa dos espectros entre 500 e 2000 cm^{-1} para tódolos compostos, xunto co do ligando libre, amósase na Figura 6.3. Esta comparativa permite destacar:

(a) Os espectros de infravermello de tódolos compostos dinucleares e mononucleares presentan dúas bandas intensas:

(a₁) a ca. 1590 e 1490 cm^{-1} para os compostos dinucleares.

(a₂) a ca. 1590 e 1520 cm^{-1} no caso dos complexos mononucleares.

Estas bandas pódense asignar ás vibracións amida I [$\nu(\text{C}=\text{O})$] e amida II [$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{C}=\text{N})$], respectivamente.¹³⁷⁻¹⁴⁵

(b) Para o composto heterohexanuclear **30**·5H₂O, ditas bandas atópanse desdobradas en dúas, de forma que se poden apreciar un total de catro bandas (dúas cara 1580 e dúas cara 1490 cm^{-1}), o que suxire que non tódolos ligandos son equivalentes na molécula.

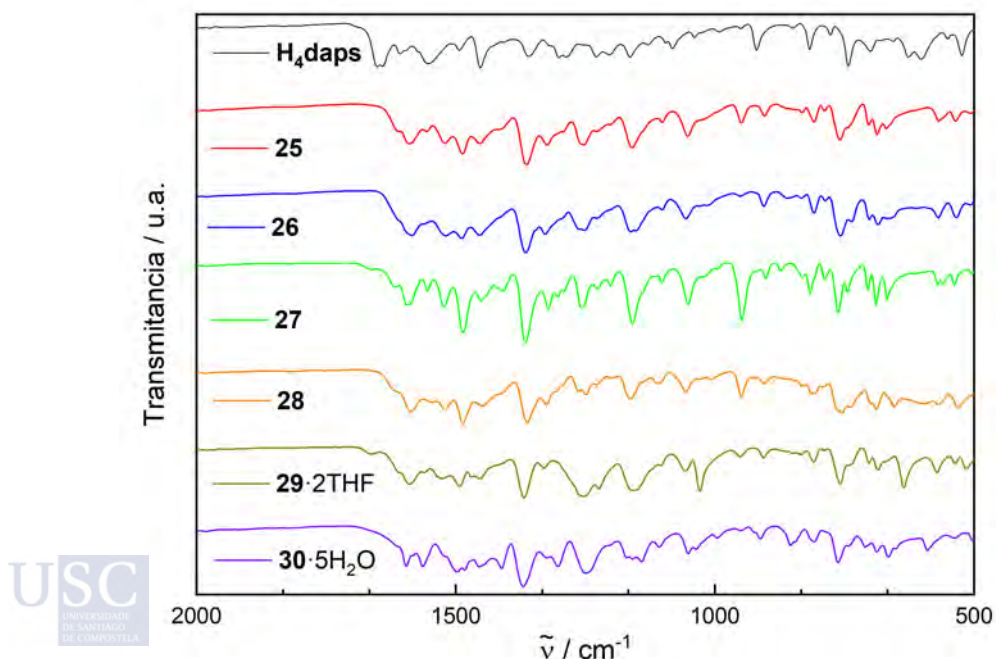


Figura 6.3. Comparativa dos espectros de IV para H₄daps e os seus derivados metálicos.

(c) En tódolos casos, as mencionadas bandas sofren desprazamentos cara menor número de onda con respecto ao ligando libre. Este comportamento é compatible coa participación tanto dos grupos carbonilo como de ambos grupos imina na coordinación aos átomos metálicos.¹⁴⁴

(d) Nos espectros de tódolos complexos con nuclearidade maior de 1 tamén se pode apreciar a presenza dunha banda ancha centrada arredor de 3300 cm^{-1} , o que concorda coa existencia de auga e/ou metanol de coordinación e/ou solvatación. A existencia desta banda ancha impide asignar algunhas outras posibles bandas debidas ás vibracións OH ou NH do ligando.

(e) Para os compostos mononucleares, a presenza dunha banda bastante ancha centrada a *ca.* 3360 cm^{-1} , pódese asignar ás vibracións OH, o que está en consonancia coa non desprotonación dos grupos fenólicos

(f) Para **29**·2THF a existencia de bandas que se poden asignar ás vibracións SO_3 (1252 , 1029 e 636 cm^{-1}), e ás frecuencias de alongamento do grupo CF_3 (1224 e 1161 cm^{-1}), concorda coa presenza de ións triflato como contraíóns.¹³¹

Difracción de RX de monocristal

Obtivéronse monocristais aptos para o seu estudo por DRX de tódolos compostos obtidos (**25**·3.5 CH_3OH ·0.5 H_2O -**30**·0.5 CH_3OH ·5 H_2O) tal e como se mencionou na anterior epígrafe.

Os compostos dinucleares **25**·3.5 CH_3OH ·0.5 H_2O e **29**·0.3 H_2O ·2THF comparten moitas características estruturais, polo que se discutirán conxuntamente. A cela unitaria de **25**·3.5 CH_3OH ·0.5 H_2O está formada por catións dinucleares $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{CH}_3\text{OH})_{5.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]^{2+}$, ademais de contraíóns Cl^- , e algunhas moléculas reticulares desordenadas de metanol e auga. De xeito similar, na cela unitaria de **29**·0.3 H_2O ·2THF hai catións $[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e anións triflato, así como algunhas moléculas de THF e auga residual como solvato. En ambos casos, os complexos catiónicos dinucleares son centrosimétricos e, polo tanto, as súas unidades asimétricas só conteñen medio complexo catiónico e un contraíón.

Na Figura 6.4 amósase un diagrama de elipsoides para o catión $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{CH}_3\text{OH})_{5.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]^{2+}$, presente en **25**·3.5 CH_3OH ·0.5 H_2O , mentres que o diagrama de elipsoides para $[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en **29**·0.3 H_2O ·2THF se recolle no material anexo (Figura A.6.1). As principais distancias e ángulos de enlace de ambos complexos recompílanse na Táboa 6.1.

A aparentemente peculiar estequiometría dos catións $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{CH}_3\text{OH})_{5.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]^{2+}$, con números fraccionarios, reflexa algunha desorde encontrada nos ambientes de coordinación dos ións Tb^{III} , como

consecuencia da coexistencia de entidades $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{daps})(\text{CH}_3\text{OH})_3]^+$ e $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{daps})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$, que se combinan aleatoriamente no cristal. Na unidade asimétrica, esta desorde modelouse nun dos vértices do poliedro de coordinación ao redor do ión Tb^{III} (na Figura 6.4, representado como O12S). Este modelo implica a coexistencia de moléculas de auga e metanol coordinadas nesta posición, con ocupación parcial do 25 % (auga) e 75 % (metanol), respectivamente.

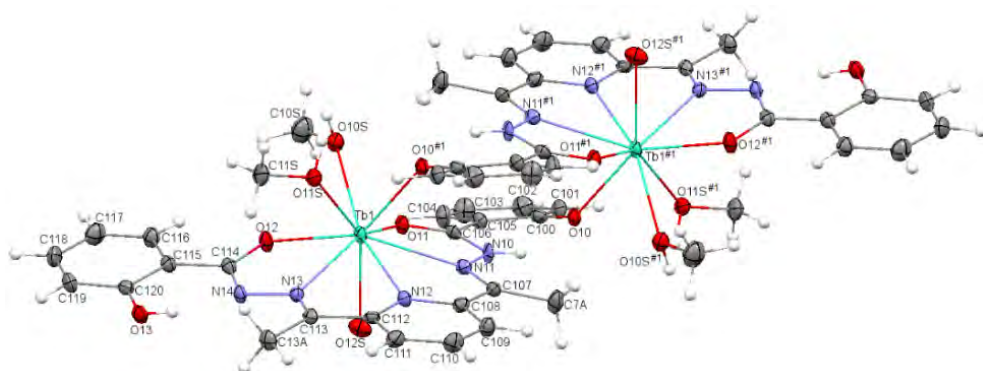


Figura 6.4. Diagrama de elipsoides (50 % de probabilidade) para $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{CH}_3\text{OH})_{5.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]^{2+}$ en $25 \cdot 3.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Os contraíóns cloruro e as moléculas de solvato omitíronse para maior claridade. Para simplificar a representación do modelo de desorde, só se representa o átomo de O12S, mentres que tamén se omitiu o átomo de metanol C12s. Este átomo de O12S pertence simultaneamente a unha molécula de auga coordinada (25 %) e a un ligando metanol (75 %). As etiquetas dos átomos que non están coordinados xeradas por operacións de simetría ($\#1$ -x, -y, -z) omítense tamén para maior claridade.

Táboa 6.1. Principais distancias (Å) e ángulos(°) de enlace para $25 \cdot 3.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ e $29 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{THF}$

	25·3.5CH ₃ OH·0.5H ₂ O	29·0.3H ₂ O·2THF
Ln1—N11	2.571(2)	2.553(5)
Ln1—N12	2.576(2)	2.536(5)
Ln1—N13	2.505(2)	2.510(5)
Ln1—O10 ^{#1}	2.3289(19)	2.344(4)
Ln1—O11	2.3938(19)	2.394(4)
Ln1—O12	2.357(2)	2.343(4)
Ln1-O10S/O1W	2.441(2)	2.393(4)
Ln1—O11S/O2W	2.5308(19)	2.476(4)
Ln1-O12S/O3W	2.432(2)	2.407(4)
Ln1... Ln1 ^{#1}	7.0957(4)	7.1108(6)
N11- Ln1-N12	60.54(7)	61.22(15)
O10S/O3W-Ln1-N12	152.78(7)	156.84(16)

^{#1} -x, -y, -z

Para cada unidade illada de $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{daps})(\text{CH}_3\text{OH})_{2.75}(\text{H}_2\text{O})_{0.25}]^+$ en **25**·3.5CH₃OH·0.5H₂O ou $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{daps})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ en **29**·2THF·0.3H₂O, o ligando *H₄daps* está bidesprotonado, se ben non do xeito máis habitual, no que ambos protóns do grupo NH da amida se perden, manténdose protonados os osíxenos fenólicos. Nesta caso pérdese un único protón amídico (N14) dun dos brazos, e un protón fenólico (O10) do segundo brazo. En calquera caso, o ligando emprega o seu compartimento pentadentado interno N_3O_2 para acomodar un ión Ln^{III} , cunha evidente distorsión en forma de paraugas. De feito, o átomo de lantanoide sobresa e aproximadamente 0.65 Å por enriba do plano calculado por mínimos cadrados do conxunto dador N_2O_3 . Cada ión Tb^{III} en **25** completa a súa esfera de coordinación, xa sexa con tres ligandos metanol (75 % das unidades), ou cunha molécula de auga e dúas de metanol (25 % das unidades), ademais de cun átomo de osíxeno correspondente a un fenolato (O10^{#1}) da unidade veciña (Figura 6.4). Pódese observar un cromóforo equivalente para **29**·2THF·0.3H₂O, pero neste caso tódolos ligandos metanol están substituídos por moléculas de auga. Como resultado, tanto os ións Tb^{III} en **25** como Dy^{III} en **29** están rodeados por un ambiente N_3O_6 (Figura 6.5).

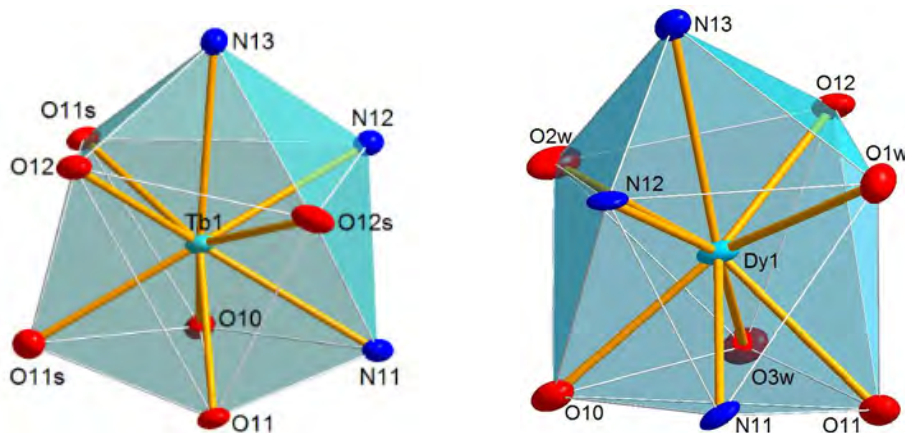


Figura 6.5. Poliedros do ambiente N_3O_6 de coordinación para os ións Tb^{III} (esquerda) e Dy^{III} (dereita) correspondentes a **25**·3.5CH₃OH·0.5H₂O e **29**·0.3H₂O·2THF, respectivamente. A súa disposición intenta ilustrar a súa evidente xeometría de antiprisma cadrado con casquete esférico distorsionada.

Os cálculos do grao de distorsión dos núcleos de LnN_3O_6 , con respecto a un poliedro ideal de nove vértices, realizáronse co software SHAPE.⁷¹ Os resultados obtidos indican que estes ambientes se achegan máis a un antiprisma cadrado con casquete esférico, pero cunha alta distorsión cara a xeometría tipo *muffin* (Taboa A.6.1 da información anexa). Ambos poliedros (Figura 6.5)

amosan distancias e ángulos de enlace (Táboa 6.1) con valores habituais para os complexos de lantanoides con dadores de *N*, *O*.^{146,147}

Para rematar, cabe sinalar que é ben coñecido que os ligandos aroilhidrazona poden experimentar un proceso de tautomería que está relacionado coa súa protonación.^{148 - 150} Neste caso, é notable que tanto **25**·3.5CH₃OH·0.5H₂O como **29**·0.3H₂O·2THF amosan simultaneamente tautómeros ceto e imina ao longo das dúas ramas dos ligandos H₂daps²⁻ destes dous complexos. Así, tal como xa se comentou, o residuo fenólico non coordinado (O13) permanece protonado, e está formando un enlace OH...N intramolecular (O13-H13...N14) co átomo de N_{imina} veciño (Esquema a da Figura 6.6),^{137,142-144} pero no brazo ponte é o átomo de amida N10 o que permanece protonado, mentres que o osíxeno fenólico O10 se atopa desprotonado. En consecuencia, pódese observar un enlace intramolecular N10-H10...O10 (Figura 6.4 e Figura A.6.1, e Esquema a da Figura 6.6). Aínda que previamente se publicaron complexos nos que os dous átomos de N_{amida} se atopan protonados, cabe destacar que, segundo os datos da CSD,¹⁵¹ non hai precedentes de tautómeros ceto e imina presentes simultaneamente para este ligando. Resaltar que co obxectivo de determinar a natureza real destes dous enlaces de hidróxeno, ambos átomos (H10 e H13) encontráronse nos diferentes mapas de Fourier destas dúas estruturas cristalinas. Ademais, pódense detectar lixeiras diferenzas entre algúns enlaces equivalentes de ambos brazos (Táboa 6.1). Non obstante, e a pesar destes datos, esta claro que existe unha deslocalización xeral da carga^{141,147} en ambos brazos, máis que dous tautómeros ceto-imina ben diferenciados para cada un deles. No esquema a da Figura 6.6

¹⁴⁶ K. Griffiths, J. Mayans, M. A. Shipman, G. J. Tizzard, S. J. Coles, B. A. Blight, A. Escuer, G. E. Kostakis; Four new families of polynuclear Zn-Ln coordination clusters. synthetic, topological, magnetic, and luminescent aspects. *Cryst. Growth Des.*, **2017**, *17*, 1524-1538, 10.1021/acs.cgd.6b01401.

¹⁴⁷ S. Biswas, K. S. Bejoymohandas, S. Das, P. Kalita, M. L. P. Reddy, I. Oyarzabal, E. Colacio, V. Chandrasekhar; Mononuclear lanthanide complexes: energy-barrier enhancement by ligand substitution in field-induced Dy^{III} SIMs. *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 7985-7997, 10.1021/acs.inorgchem.7b00689.

¹⁴⁸ P. Ball, C. H. Nicholls; Azo-hydrazone tautomerism of hydroxyazo compounds—a review. *Dyes Pigm.*, **1982**, *3*, 5-26, 10.1016/0143-7208(82)80010-7.

¹⁴⁹ A. S. Özen, P. Doruker, V. Aviyente; Effect of cooperative hydrogen bonding in azo-hydrazone tautomerism of azo dyes. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 13506-13514, 10.1021/jp0755645.

¹⁵⁰ V. Vrdoljak, G. Pavlović, T. Hrenar, M. Rubčić, P. Siega, R. Dreos, M. Cindrić; Cobalt(III) complexes with tridentate hydrazone ligands: protonation state and hydrogen bond competition. *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 104870-104883, 10.1039/C5RA22068H.

¹⁵¹ C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward; The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, **2016**, *72*, 171-179, 10.1107/S2052520616003954.

preténdese simplificar estas características, incluíndo tamén algúns outros modos de coordinación novidosos, que se encontraron no desenvolvemento deste traballo.

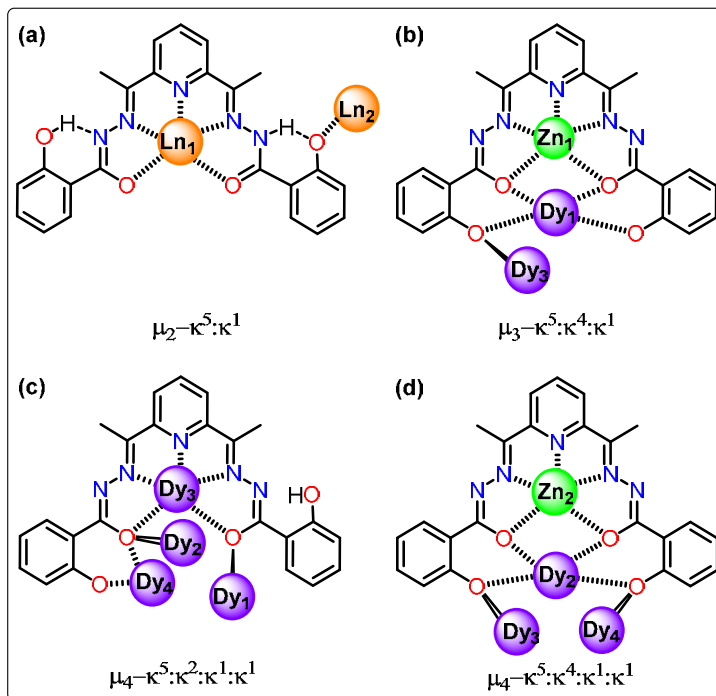


Figura 6.6. (a) Modo de coordinación ponte de H_2daps^{2-} encontrado en **25**, **26** e **29**. (b-d) os tres modos de coordinación ponte dos tres ligandos hidrazona diferentes presentes en **30**. As etiquetas dos ións metálicos son as utilizadas na estrutura cristalina correspondente.

Ata onde sabemos, este modo ponte hexadentado $\mu_2\text{-}\kappa^5\text{:}\kappa^1$ non foi descrito previamente para este ligando en particular (Figura 6.1),¹³⁷⁻¹⁴³ aínda que a súa capacidade dinucleante como ponte $\mu_2\text{-}\kappa^3\text{:}\kappa^3$ ou $\mu_2\text{-}\kappa^3\text{:}\kappa^2$ nos helicatos (esquema c da Figura 6.1) podería considerarse relativamente común.^{141,145}

A ensamblaxe destas unidades dinucleares, resultante desta dobre ponte $\mu_2\text{-}\kappa^5\text{:}\kappa^1$ en **25**·3.5CH₃OH·0.5H₂O e **29**·0.3H₂O·2THF, vese reforzada por enlaces H e apilamento $\pi\text{-}\pi$ entre os residuos de piridina e fenolato ponte, para xerar cadeas 1D (Figura 6.7).

Con respecto a **26**·1.75CH₃OH, a súa cela unitaria contén catións dinucleares asimétricos $[Dy_2(H_2daps)_2(Cl)(CH_3OH)_3(H_2O)]^+$ (Figura 6.8), ademais de anións Cl⁻ desordenados en dúas posicións, e moléculas de metanol desordenadas como solvato. Os seus principais parámetros xeométricos recóllense na Táboa 6.2.

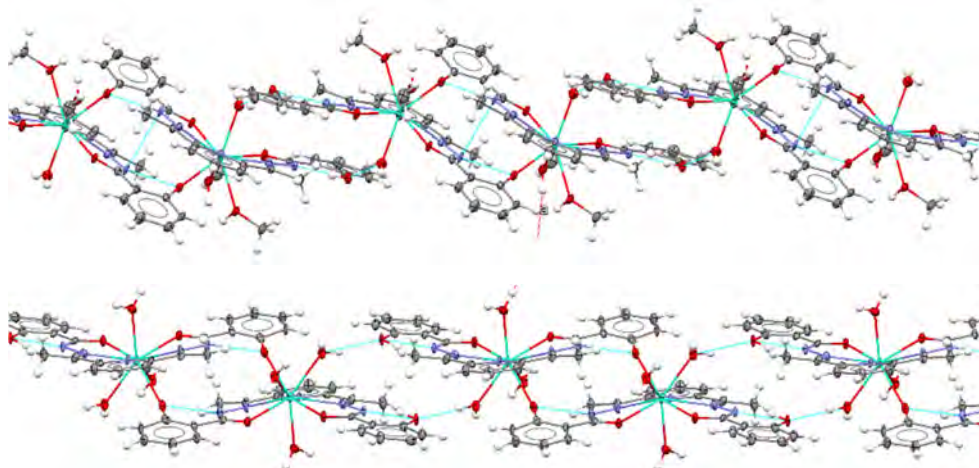


Figura 6.7. Cadeas 1D formadas por enlaces O-H...O mutuos encontrados para **25**·3.5CH₃OH·0.5H₂O (arriba) e **29**·0.3H₂O·2THF (abaixo). Para maior claridade omítese outros enlaces de hidróxeno relacionados con moléculas reticulares e contraíóns.

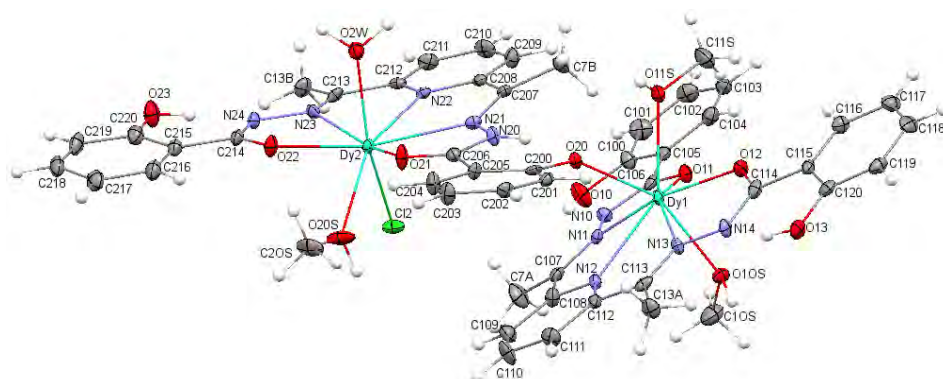


Figura 6.8. Diagrama de elipsoides (50 % de probabilidade) para [Dy₂(H₂daps)₂(Cl)(CH₃OH)₃(H₂O)]⁺ en **26**·1.75CH₃OH. O contraíón cloruro desordenado e as moléculas reticulares de metanol omitíronse para maior claridade.

Táboa 6.2. Distancias (Å) e ángulos(°) de enlace máis relevantes para **26**·1.75CH₃OH.

Dy1—N11	2.481(3)	Dy2—O21	2.374(3)
Dy2—N21	2.540(3)	Dy1—O12	2.999(3)
Dy1—N12	2.507(4)	Dy2—O22	2.273(3)
Dy1—N22	2.541(4)	Dy1—O10S	2.390(3)
Dy1—N13	2.488(4)	Dy2—O20S	2.392(3)
Dy1—N23	2.467(3)	Dy1—O11S	2.394(3)
Dy1—O20	2.253(3)	Dy2—O2W	2.342(3)
Dy1—O11	2.312(3)	Dy2—Cl2	2.6730(12)
N11—Dy1—N12	62.99(12)	Dy...Dy	7.3010(7)
N21—Dy2—N22	61.77(11)	O21—Dy2—N23	161.30(12)
O12—Dy1—N11	158.18(12)		

O catión asimétrico $[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]^+$ pódese describir como formado por dúas unidades diferentes: unha molécula $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{daps})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]$ neutra, conectada ao catión $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{daps})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$ a través dun dos seus átomos de osíxeno fenólico (O20). Deste xeito, $\text{H}_2\text{daps}^{2-}$ actúa como pentadentado cara Dy2, e como monodentado cara Dy1, resultando nun modo de actuación ponte $\mu_2\text{-}\kappa^5:\kappa^1$ (Esquema a, Figura 6.6). A esfera de coordinación de Dy na entidade neutra complétase cun ligando cloruro, unha molécula de auga e outra de metanol.

Polo contrario, no fragmento $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{daps})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$, o dador $\text{H}_2\text{daps}^{2-}$ (que se atopa coordinado a Dy1) adopta o seu modo de coordinación máis común (esquema a da Figura 6.1), cos seus residuos fenólicos sen coordinar e protonados (O10 e O13 na Figura 6.8). A esfera de coordinación de Dy1 complétase co osíxeno fenólico procedente de $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{daps})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]$ e dúas moléculas de metanol.

Deste xeito, unha diferenza notable deste complexo dinuclear con respecto a **29**·0.3H₂O·2THF é a octacoordinación de ambos ións Dy^{III}, en ambientes N_3O_5 (Dy1) ou $\text{N}_3\text{O}_4\text{Cl}$ (Dy2) (Figura 6.8). Os cálculos do grao de distorsión destas esferas de coordinación con respecto a un poliedro ideal de oito vértices facendo uso do software SHAPE⁷¹ indican que ambos ións presentan unha xeometría de dodecaedro triangular (Figura 6.9, Táboa A.6.1), cunha distorsión significativa cara o prisma trigonal biaumentado. Tódalas distancias e ángulos presentan valores comparables aos descritos para compostos de natureza semellante.^{146,147}

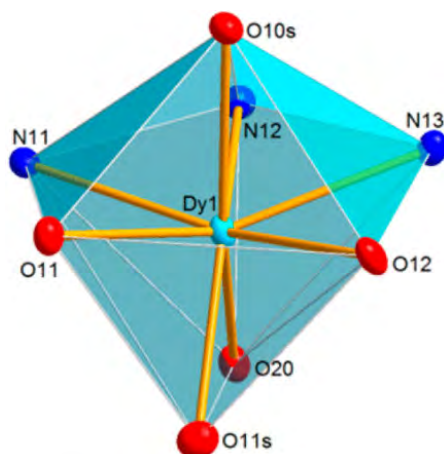


Figura 6.9. Poliedro de coordinación para Dy1 en **26**, que ilustra a xeometría do dodecaedro triangular distorsionado de ambos ións disprosio.

Finalmente, indicar que os grupos dadores coordinados e non coordinados, os contraíóns cloruro e as moléculas reticulares de metanol dan lugar a un arreesado esquema de enlaces de hidróxeno, que expanden o complexo dinuclear inicial en dúas direccións (Figura 6.10) en contraste cos esquemas 1D encontrados para **25**·3.5CH₃OH·0.5H₂O e **29**·0.3H₂O·2THF.

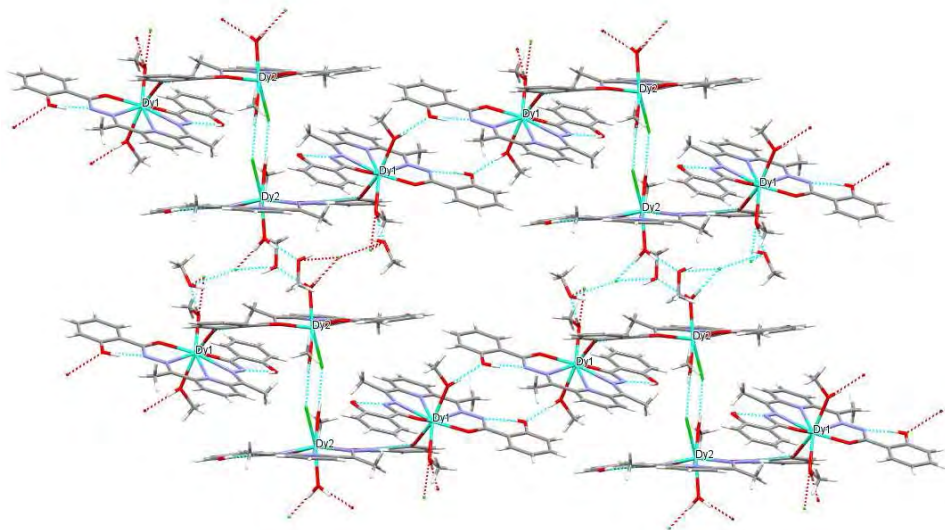


Figura 6.10. Esquema de enlace de hidróxeno 2D para **26**·1.75CH₃OH.

As estruturas cristalinas dos complexos mononucleares [(CH₃)₄N][Ln(H₂daps)(Cl)₂] (Ln = Dy(**27**) ou Er (**28**)) só se puideron resolver a unha temperatura superior aos 200 K (225 K para **27** e 250 K para **28**). A razón disto parece estar relacionada coa estrutura modulada dos cristais,¹⁵² o que impide obter unha solución satisfactoria a baixa temperatura, incluso empregando modelos de desorde que afectan maioritariamente ao contraíón [(CH₃)₄N]⁺. As estruturas de ambos compostos a 225 e 250 K son moi semellantes, como o demostran os diagramas de elipsoides que se representan na Figura 6.11. As principais distancias e ángulos de enlace resúmense na Táboa 6.3. As estruturas cristalinas tamén son moi semellantes ás descritas, durante a realización deste traballo, para os complexos [Et₃NH][Ln(H₂daps)(Cl)₂] (Ln = Tb, Dy e Y).¹⁴³

Así, as celas unitarias de ambos complexos conteñen anións [Ln(H₂daps)(Cl)₂]⁻ (Ln = Dy ou Er) e catións [(CH₃)₄N]⁺, onde dous dos grupos CH₃ do catión están desordenados en dúas posicións distintas. O anión [Ln(H₂daps)(Cl)₂]⁻ ten un plano cristalográfico bisector que contén o átomo de

¹⁵² N. B. Bolotina; X-ray diffraction analysis of modulated crystals: Review. *Crystallogr. Rep.*, **2007**, 52, 647-658, 10.1134/S1063774507040128.

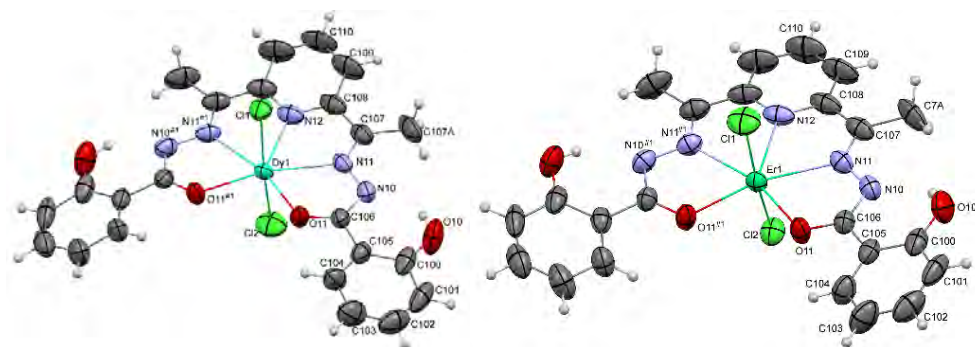


Figura 6.11. Diagrama de elipsoides (50 % de probabilidade) para os anións $[Dy(H_2daps)Cl_2]^-$ e $[Er(H_2daps)(Cl)_2]^-$ en **28** e **29**. Tanto os contraíóns $[(CH_3)_4N]^+$ como as etiquetas dos átomos que non están coordinados xeradas por operacións de simetría ($\#1 -x, y, z$) omítese para maior claridade.

Táboa 6.3. Principais distancias (Å) e ángulos(°) de enlace para **28**-e **29**.

Dy1-O11	2.253(4)	Er1-O11	2.238(4)
Dy1-N12	2.426(8)	Er1-N12	2.418(8)
Dy1-N11	2.449(5)	Er1-N13	2.426(5)
Dy1-Cl2	2.613(2)	Er1-Cl1	2.585(3)
Dy1-Cl1	2.623(2)	Er1-Cl2	2.604(3)
Cl2-Dy1-Cl1	171.44(9)	Cl2-Er1-Cl1	171.73(10)
O11 ^{#1} -Dy1-O11	98.94(18)	O11 ^{#1} -Er1-O11	96.36(19)
O11-Dy1-N11	65.38(15)	O11-Er1-N11	66.00(15)
N12-Dy1-N11	65.17(11)	N11-Er1-N12	65.85(12)

^{#1} -x, y, z

lantanoide, os ligandos cloruro e o átomo de nitróxeno piridínico, o que fai equivalentes ambas metades do ligando bidesprotonado H_2daps^{2-} . Deste xeito, dito dador actúa como no seu modo máis habitual, como pentadentado facendo uso dos átomos de $N_{\text{piridínico}}$, $N_{\text{imínico}}$ e $O_{\text{carbonílico}}$ para unirse ao ión Ln^{III} . En consecuencia, H_2daps^{2-} proporciona un ambiente N_3O_2 ao centro metálico. A esfera de coordinación do lantanoide complétase con dous anións cloruro. Polo tanto, o índice de coordinación é de 7, cunha xeometría de bipirámide pentagonal lixeiramente distorsionada. O núcleo N_3O_2 está case nun plano perfecto, sendo a principal desviación calculada de calquera átomo do plano ecuatorial de aproximadamente 0.035 Å para **27** e 0.044 Å para **28**, e o centro metálico encóntrase 0.003 (**27**) ou 0.01 Å (**28**) por enriba do plano calculado. A disposición do ligando pentadentado ao redor do centro metálico está reforzada por enlaces de hidróxeno intramoleculares típicos entre o resto fenólico e o átomo de nitróxeno amídico N10. Na bipirámide pseudopentagonal, os ángulos ao redor do ión metálico difiren dos valores ideais de 180 e 72°, sendo a principal distorsión a do ángulo O-Dy-O do plano ecuatorial (98.94(18)° para **27** e 93.36(19)° para **28**). A pesar disto, tódalas distancias e ángulos están dentro do

rango normal,^{142,143} resaltando que a distancia Dy-N_{piridínico} é lixeiramente máis curta que en [Et₃NH][Dy(H₂daps)(Cl)₂],¹⁴³ e o ángulo Cl-Dy-Cl está notablemente menos desviado do valor ideal en **28** (171.44(9)°) que en [Et₃NH][Dy(H₂daps)(Cl)₂] (166.32(6)°), o que demostra que o contraión catiónico podería ter unha influencia importante sobre os parámetros estruturais do complexo aniónico. Tal vez isto poida estar relacionado coa interacción N-H...Cl entre o catión (Et₃NH)⁺ e un dos ligandos cloruro.

Finalmente, a comparativa dos difractogramas experimentais de raios X en po dos produtos cristalinos a temperatura ambiente, cos calculados a partir dos datos de difracción de raios X de monocristal a 298 K (Figura A.6.2), demostra que ambos produtos se obteñen con alta pureza, e que as mostras recollidas e os monocristais resoltos son os mesmos compostos, coa mesma estrutura.

Para rematar esta sección, discutirase a estrutura do composto heterohexanuclear **30**·0.5CH₃OH·5H₂O. Na Figura 6.12 amósase un diagrama de elipsoides para o composto neutro **30**, e as principais distancias e ángulos de enlace resúmense na Táboa 6.4.

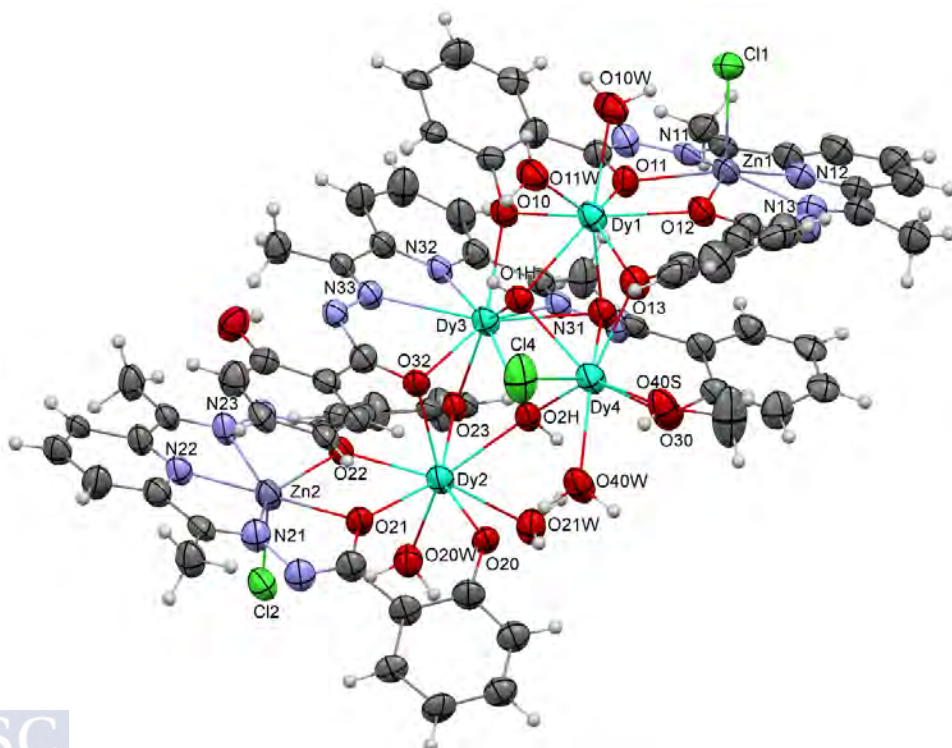


Figura 6.12. Diagrama de elipsoides (50 % de probabilidade) para **30**. Para maior claridade, só se etiquetaron os átomos metálicos e os dadores coordinados.

Táboa 6.4. Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) para **30·0.5CH₃OH·5H₂O**.

Dy1—O11	2.382(18)	Dy3—O23	2.345(17)	Zn1—N12	2.18(2)
Dy1—O12	2.366(18)	Dy3—O10	2.369(16)	Zn1—N11	2.18(2)
Dy1—O1H	2.423(16)	Dy3—O2H	2.396(15)	Zn1—O12	2.224(18)
Dy1—O10W	2.371(16)	Dy3—O31	2.554(17)	Zn1—N13	2.26(2)
Dy1—O31	2.378(18)	Dy3—O32	2.505(16)	Zn1—Cl1	2.335(7)
Dy1—O11W	2.362(17)	Dy3—N31	2.49(2)	Zn2—N22	2.12(2)
Dy1—O10	2.315(17)	Dy3—N32	2.51(2)	Zn2—N21	2.13(2)
Dy1—O13	2.310(18)	Dy3—N33	2.55(2)	Zn2—O22	2.180(17)
Dy2—O21	2.323(17)	Dy4—O1H	2.341(16)	Zn2—O21	2.219(17)
Dy2—O22	2.355(17)	Dy4—O13	2.316(17)	Zn2—N23	2.23(2)
Dy2—O2H	2.360(16)	Dy4—O40W	2.338(17)	Zn2—Cl2	2.345(8)
Dy2—O20W	2.395(17)	Dy4—O2H	2.385(17)	Dy1...Zn1	3.743(4)
Dy2—O32	2.398(16)	Dy4—O30	2.169(18)	Dy1...Dy3	3.581(2)
Dy2—O21W	2.528(17)	Dy4—O31	2.616(18)	Dy1...Dy4	3.610(2)
Dy2—O20	2.232(17)	Dy4—O40S	2.421(18)	Dy2...Zn2	3.728(3)
Dy2—O23	2.298(17)	Dy4—Cl4	2.712(9)	Dy2...Dy3	3.544(2)
Dy3—O1H	2.293(17)	Zn1—O11	2.175(17)	Dy2...Dy4	4.503(2)
				Dy3...Dy4	3.685(2)
O11—Zn1—N11	69.8 (8)	N21—Zn2—O21	69.7 (8)		
N11—Zn1—O12	141.5 (7)	N21—Zn2—N23	142.5 (9)		
O11—Zn1—N12	137.6 (9)	N22—Zn2—N21	70.9 (9)		
N12—Zn1—N11	71.0 (9)	N22—Zn2—O22	137.0 (7)		
O11—Zn1—O12	73.1 (7)	N21—Zn2—O22	139.6 (8)		
N12—Zn1—O12	138.9 (8)	N22—Zn2—O21	136.5 (8)		
O11—Zn1—N13	140.1 (8)	O22—Zn2—O21	72.0(6)		
N12—Zn1—N13	71.1 (10)	N22—Zn2—N23	71.9(9)		
N11—Zn1—N13	140.5 (9)	O22—Zn2—N23	70.7(7)		
O12—Zn1—N13	69.9 (8)	O21—Zn2—N23	141.7(7)		
O11—Zn1—Cl1	96.8 (5)	N22—Zn2—Cl2	110.6(6)		
N12—Zn1—Cl1	102.9 (6)	N21—Zn2—Cl2	100.4(6)		
N11—Zn1—Cl1	96.6 (5)	O22—Zn2—Cl2	94.3(5)		
O12—Zn1—Cl1	97.3 (5)	O21—Zn2—Cl2	93.9(5)		
N13—Zn1—Cl1	102.1 (6)	N23—Zn2—Cl2	97.1(6)		
O31—Dy1—O1H	62.0 (6)	N31—Dy3—O31	60.5 (7)		
O10W—Dy1—O31	152.2 (6)	N33—Dy3—O31	159.9 (6)		
O2H—Dy2—O32	65.7 (6)	O1H—Dy4—O31	59.6 (6)		
O20W—Dy2—O32	148.8 (6)	O13—Dy4—O40W	150.7 (7)		
Dy4—O1H—Dy1	98.5 (6)	Dy2—O2H—Dy3	96.4 (6)		
Dy3—O1H—Dy1	98.8(6)	Dy4—O2H—Dy3	100.8(6)		
Dy3—O1H—Dy4	105.4 (6)	Dy2—O2H—Dy4	143.2 (8)		
Dy1—O10—Dy3	99.7 (6)	Dy2—O23—Dy3	99.5 (7)		
Zn1—O11—Dy1	110.4 (8)	Dy3—O31—Dy4	90.9 (6)		
Zn1—O12—Dy1	109.2 (8)	Dy1—O31—Dy4	92.5(6)		
Zn2—O21—Dy2	110.3 (7)	Dy1—O31—Dy3	93.0 (6)		
Zn2—O22—Dy2	110.5 (7)	Dy2—O32—Dy3	92.6 (6)		

A unidade asimétrica do complexo contén moléculas neutras de $[\text{ZnDy}_4(\text{daps})_2(\text{Hdaps})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2]$, ademais de auga e metanol de solvatación. A pesar de que as moléculas do complexo carecen de simetría, algunhas equivalencias poden axudar a describir esta revesgada estrutura. De feito, pódese considerar que **30** está formado por dúas unidades $[\text{ZnDy}(\text{daps})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]^-$, que están conectadas a través dunha unidade central $[\text{Dy}_2(\text{Hdaps})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Podemos denominar estes dous restos aniónicos externos como ZnDy1 e ZnDy2, dado que inclúen os átomos Dy1 ou Dy2 (esquema b e d da Figura 6.6), mentres que a unidade central que contén Dy3 e Dy4 está representada no esquema c da Figura 6.6.

Cada unidade ZnDy recorda claramente ese comportamento tetradeprotonado e dinucleante representado no esquema b da Figura 6.1, que como xa se comentou só foi previamente descrito nunha única ocasión.¹⁴⁴ No noso caso, o ligando daps^{4-} acomoda un ión Zn^{II} no seu oco interno N_3O_2 , cun ligando cloruro apical para formar unha pirámide pseudopentagonal cunha distorsión similar a un paraugas na súa base. Ademais, os catro átomos de O externos (OX0, OX1, OX2, OX3 X = 1 ou 2) están coordinados a un átomo de Dy (Dy1 ou Dy2), que se une tamén a un dador hidróxido esóxeno (OXH, X = 1 ou 2) e dúas moléculas de auga (OX0W, OX1W, X = 1 ou 2), con distancias $\text{Zn}\cdots\text{Dy}$ de aproximadamente 3.73 Å. Tódolos átomos de H potencialmente involucrados en tautomería e enlaces de H localizáronse nos mapas de Fourier.

A diferenza entre as unidades ZnDy1 e ZnDy2 é a coordinación adicional dun (unidade ZnDy1, esquema b da Figura 6.6) ou dous ións disprosio (unidade ZnDy2, esquema d da Figura 6.6) a través dun ou dous dos seus átomos de *O*_{fenólico} externos. Deste xeito, daps^{2-} presenta dous novos modos de coordinación, $\mu_3\text{-}\kappa^5\text{:}\kappa^4\text{:}\kappa^1$ e $\mu_4\text{-}\kappa^5\text{:}\kappa^4\text{:}\kappa^1\text{:}\kappa^1$, que se representan na Figura 6.6.

No caso do fragmento central $[\text{Dy}_2(\text{Hdaps})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, o ligando, estrañamente, está tridesprotonado, cun átomo de Dy (Dy3) no seu compartimento interno (N_3O_2), mentres que o brazo dobremente desprotonado actúa como quelato ante un segundo átomo de Dy (Dy4) a través dos seus átomos de osíxeno O30 e O31. Este último ión Dy tamén está coordinado a unha molécula de auga (O40W), unha de metanol (O40S) e un ión cloruro (Cl4). A maiores, os átomos O31 e O32 actúan como pontes adicionais fronte aos ións Dy^{III} das dúas unidades ZnDy veciñas, mentres que o átomo de osíxeno fenólico O33 permanece protonado e sen coordinar. Polo tanto, o ligando Hdaps^{-3} está ponteando simultaneamente os catro átomos de disprosio, cun modo $\mu_4\text{-}\kappa^5\text{:}\kappa^2\text{:}\kappa^1\text{:}\kappa^1$ tamén novidoso (esquema c da Figura 6.6). O carácter sen precedentes destes modos de coordinación mostrado polas tres unidades de

ligando hidrazona presentes en **30** (esquema b-d da Figura 6.6) foi verificado nos arquivos da CSD.¹⁵¹

A ensamblaxe destes tres restos diferentes, coa presenza de ligandos esóxenos que satisfán os requisitos coordinativos dos seis ións metálicos (dous Zn^{II} e catro Dy^{III}) e permite a formación do complexo. Paga a pena mencionar nesta revesgada disposición a presenza de tres átomos de O ponte μ_3 (dous de ións hidróxido e un do átomo de osíxeno alcóxido O31), e varias pontes μ_2 -O, que están conectando os catro ións Dy^{III} (Figura 6.13).

Todo o descrito leva a ambientes ao redor dos ións disprosio moi variados. Así, Dy1 e Dy2 encóntranse en ambientes O_8 , Dy4 en O_7Cl , e Dy3 está rodeado por unha esfera de coordinación N_3O_6 (Figura 6.13). As distorsións respecto das xeometrías ideais para poliedros de oito ou nove vértices calculáronse mediante o software SHAPE.⁷¹ Os resultados (Táboa A.6.1) indican que Dy1 está nun ambiente de prisma trigonal biaumentado, Dy2 e Dy4 presentan unha xeometría de dodecaedro triangular, namentres que Dy3 adopta unha xeometría tipo muffin.

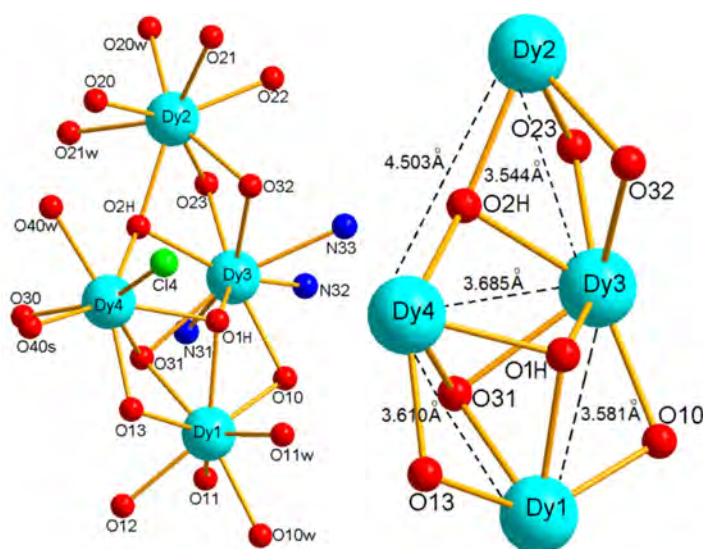


Figura 6.13. Esquerda: ambientes de coordinación dos catro átomos de Dy en **30**. Dereita: detalle do núcleo Dy_4O_7 , mostrando as catro pontes μ_2 e as tres μ_3 que conectan os catro ións, indicando as distancias intramoleculares Dy...Dy.

6.3 Estudos magnéticos

Intentouse a caracterización magnética *dc* de tódolos compostos sintetizados, e tamén se fixeron estudos *ac* co fin de ver a potencialidade de ditos compostos como posibles imáns moleculares.

6.3.1 Propiedades magnéticas *dc*

Rexistráronse medidas de susceptibilidade magnética *dc* de tódolos complexos arriba descritos no rango de temperatura 2-300 K, pero cabe dicir que no caso dos complexos mononucleares **27** e **28**, cando se intentaron reproducir os datos, descubriuse que ditos datos magnéticos non eran reproducibles, a pesar da alta pureza das mostras demostrada por difracción de RX en po. Este feito parece estar relacionado cos cambios na estrutura cristalina por debaixo de 250-225 K. Deste xeito, observouse que cando as mostras se miden por primeira vez de 300 a 2 K, a curva de $\chi_M T$ vs T difire da rexistrada de 2 a 300 K, ou da recollida cando se rexistran os datos entre 300 e 2 K unha vez que as mostras se arrefriaron previamente a 2 K. Por dito motivo, os resultados das múltiples medidas *dc* realizadas sobre as mesmas mostras microcristalinas de **27** e **28** non se discutirán.

As gráficas de $\chi_M T$ versus T para tódolos demais compostos (**25-26**, **29**·2THF e **30**·5H₂O) móstranse na Figura 6.14. Nelas pode observarse que os valores dos produtos $\chi_M T$ a 300 K son compatibles cos esperados para os ións illados para todos eles (Táboa 6.5).

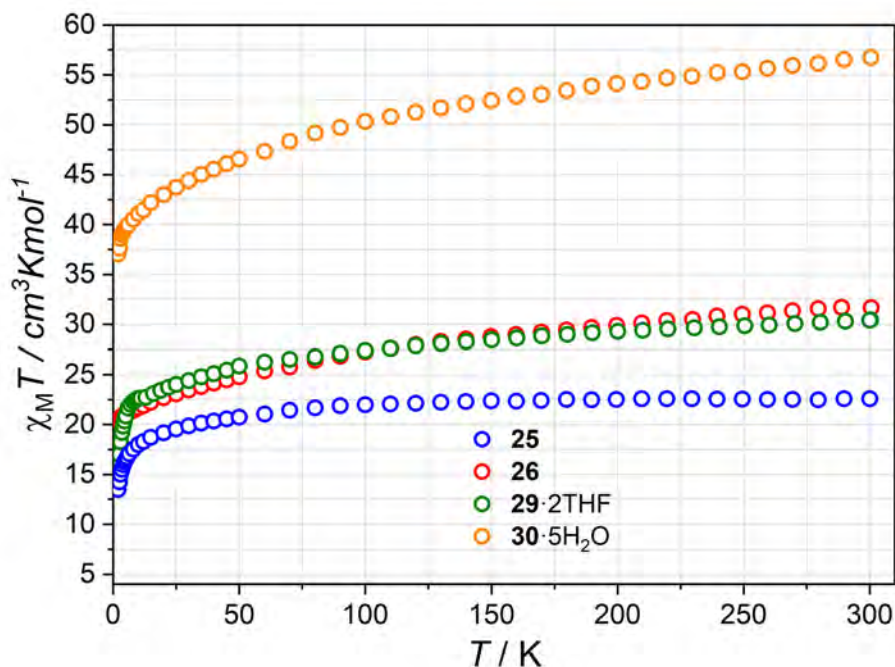


Figura 6.14. Dependencia do produto $\chi_M T$ coa temperatura para os complexos **25-26**, **29**·2THF e **30**·5H₂O.

En tódolos casos, os valores experimentais de $\chi_M T$ decrecen ao descender a temperatura, cunha diminución máis gradual para **26** e **30**·5H₂O, mentres que nos outros casos a diminución é moito máis pronunciada a baixa temperatura ata alcanzar os valores mínimos a 2 K que se indican na Táboa 6.5. Este comportamento podería atribuírse, como habitualmente neste traballo, á despoboación térmica dos subniveis $\pm M_J$ dos ións Ln^{III},¹⁵³ e/ou a débiles interaccións ben inter- ou intramoleculares antiferromagnéticas entre os centros Ln^{III}.¹⁵⁴

A dependencia da magnetización reducida co campo aplicado a 2 K para tódolos compostos (Figura 6.15) deixa entrever comportamentos similares, observándose un aumento relativamente rápido da magnetización reducida a un campo baixo sen alcanzar a saturación a 5 T. O valor da magnetización ao máximo de campo aplicado é significativamente menor do esperado para os ións desacoplados (Táboa 6.5), o que pode atribuírse aos efectos do campo cristalino que conducen a unha anisotropía magnética substancial.

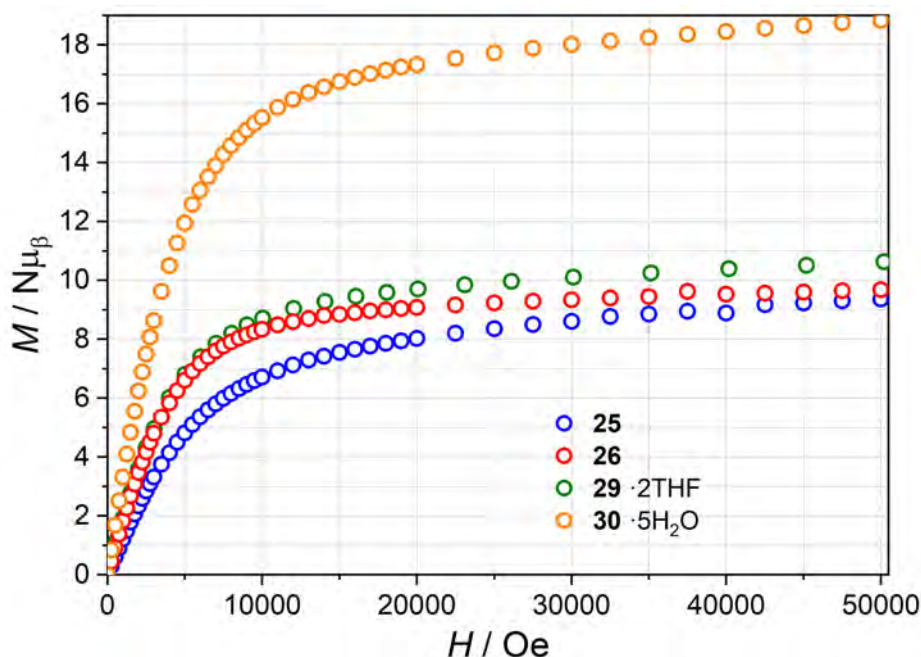


Figura 6.15. Dependencia da magnetización co campo para os complexos **25**, **26**, **29**·2THF e **30**·5H₂O.

¹⁵³ L. Sorace, C. Benelli, D. Gatteschi; Lanthanides in molecular magnetism: old tools in a new field. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 3092-3104, 10.1039/C0CS00185F.

¹⁵⁴ M.-X. Yao, Q. Zheng, F. Gao, Y.-Z. Li, Y. Song, J.-L. Zuo; Field-induced slow magnetic relaxation in chiral seven-coordinated mononuclear lanthanide complexes. *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 13682-13690, 10.1039/C2DT31203D.



Táboa 6.5. Recompilación dos datos magnéticos das medidas dc para os complexos metálicos derivados de H₄daps.

Estado fundamental do ión Ln ³⁺	(a) Valor teórico de $\chi_M T / \text{cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$	(b) Valor teórico de $M_{\text{sat}} / N_{\mu_B}$	Composto	Valor experimental de $\chi_M T_{300\text{K}} / \chi_M T_{2\text{K}}$ ($\text{cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$)	Valor experimental de $M_{\text{sat}} / N_{\mu_B}$ ($T = 2\text{ K}, H = 5\text{ T}$)
Tb ³⁺ 4f ⁸ , F ₆ , g _J = 3/2	Tb ₂ 23.64	16	25	22.60/13.49	9.36
Dy ³⁺ 4f ⁹ , ⁶ H _{5/2} , g _J = 4/3	Dy ₂ 28.34	20	26	31.64/20.40	9.67
	Dy ₄ 56.68	40	29•2THF 30•5H ₂ O	30.42/15.21 56.75/37.03	10.63 18.83
(a) $\chi_M T = \frac{N_{\mu_B}}{3k} \{g_J^2 J(J+1)\} = 0.125 \{g_J^2 J(J+1)\};$ $J = L + S; g_J = \frac{3}{2} + \frac{S_T(S_T+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ (b) $M / N_{\mu_B} = g_J J$					

6.3.2 Estudo do comportamento como imán molecular

Leváronse a cabo medidas *ac* para os compostos **25-26**, **29**·2THF e **30**·5H₂O. Tal como xa se comentou, os complexos mononucleares **27** e **28**, non reproducen as medidas *dc*, posiblemente debido a cambios estruturais, polo cal tampouco se puido analizar rigorosamente o seu comportamento como imáns.

Ningún dos compostos dinucleares (**25-26**, **29**·2THF) nin o composto hexanuclear (**30**·5H₂O) presentan máximos nas curvas de susceptibilidade magnética *ac* en fase nin fóra de fase a unha frecuencia de 1400 Hz, en ausencia ($H_{dc} = 0$ Oe) ou presenza ($H_{dc} = 1000$ Oe) dun campo magnético externo. A modo de exemplo, na Figura A.6.3 amósanse as gráficas dun dos complexos dinucleares (**26**) e do complexo hexanuclear (**30**·5H₂O). Este feito indica que hai un proceso rápido de relaxación por túnel cuántico (QTM), que non pode ser suprimido pola aplicación dun pequeno campo magnético estático externo, ou que a barreira de activación térmica é tan pequena que non se observan máximos por enriba dos 2 K para ningún dos compostos.

Ademais, nun segundo intento de eliminar o QTM, intentouse diluír as mostras co fin de eliminar as posibles interaccións dipolares.⁷³ Os intentos de diluír **30**·5H₂O con itrio non tiveron éxito. Para os complexos dinucleares **25**, **26** e **29**·2THF, as dilucións preparáronse empregando unha relación molar Ln/Y 1:20, tal e como se describe máis adiante na seguinte sección. A comparativa do espectro de IV das mostras diluídas coas súas homologas sen diluír, deixan entrever que son isoestruturais entre elas (ver, a modo de exemplo, a comparativa para **26** e **26@Y** na Figura A.6.4 do material anexo correspondente ao capítulo).

En consecuencia, leváronse a cabo medidas da susceptibilidade en fase e fóra de fase a 1400 Hz sobre as mostras diluídas **25@Y**, **26@Y** e **29@Y**, tanto en ausencia como en presenza dun campo magnético externo $H_{dc} = 1000$ Oe. En ausencia de campo magnético, ningunha das mostras diluídas contén máximos nas súas curvas. Pola contra, baixo a presenza de campo magnético, **26@Y** amosa dous máximos claros nas curvas a aproximadamente 12 e 4 K (Figura 6.16), mentres que **25@Y** e **29@Y** seguen sen amosar picos para χ_M'' en función da temperatura e/ou da frecuencia.

Á vista destes feitos, pódese concluír que as forzas intermoleculares e as interaccións dipolares xogan un papel importante sobre o efecto do túnel cuántico (QTM) para **26@Y**, dado que a súa supresión permite observar unha lenta relaxación da magnetización. Curiosamente, este complexo amosa dous procesos de relaxación activados termicamente, probablemente asociados á

existencia de dous centros de anisotropía diferenciados (Dy1 e Dy2).¹⁵⁵ Porén, dado que cando os datos se rexistran a frecuencias por debaixo de 800 Hz, a resposta é demasiado débil, non é posible determinar a barreira enerxética (U_{eff}). Aínda así, pódese considerar que **26@Y** presenta comportamento de SMM inducido por un campo magnético externo.

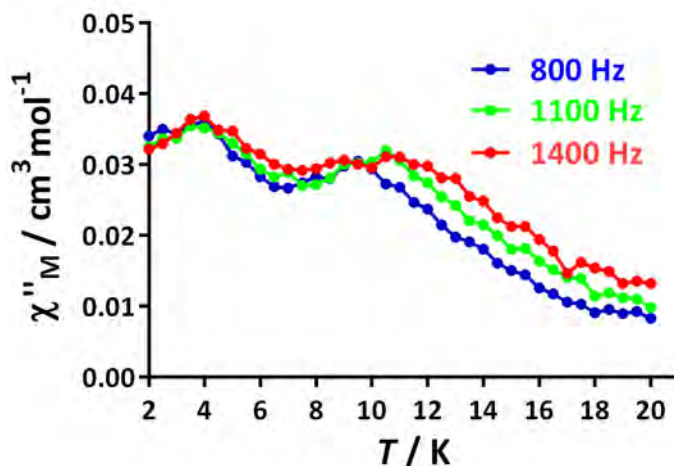


Figura 6.16. Dependencia de χ_M'' coa temperatura para **26@Y** en presenza dun campo magnético externo dc de 1000 Oe a diferentes frecuencias.

Podería parecer sorprendente que **29@Y** non presente relaxación lenta da magnetización, pero as estruturas cristalinas de **26** e **29·2THF** descritas anteriormente revelan unha diferenza notable nos ambientes dos ións disprosio (índice de coordinación oito en **26** e nove en **29·2THF**). Ademais, os centros Dy^{III} en **26** están ponteados por un único fragmento OCCCCO mentres que en **29·2THF** existen dous restos OCCCCO que actúan de ponte conectando os dous ións Dy^{III}. Isto podería promover unha interacción antiferromagnética máis intensa, aínda que débil, o que podería dar lugar a unha rápida relaxación da magnetización e amortuxar o comportamento de SMM.^{156,157}

A ausencia de relaxación lenta da magnetización para **30·5H₂O** contrasta claramente co comportamento magnético observado para moitos complexos

¹⁵⁵ S. Xue, L. Zhao, Y.-N. Guo, R. Deng, Y. Guo, J. Tang; A series of tetranuclear lanthanide complexes comprising two edge-sharing triangular units with field-induced slow magnetic relaxation for Dy^{III} species. *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 8347-8352, 10.1039/C1DT10654F.

¹⁵⁶ T. Kajiwar, M. Nakano, K. Takahashi, S. Takaishi, M. Yamashita; Structural design of easy-axis magnetic anisotropy and determination of anisotropic parameters of Ln^{III}-Cu^I single-molecule magnets. *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 196-205, 10.1002/chem.201002434.

¹⁵⁷ E. Colacio, J. Ruiz, A. J. Mota, M. A. Palacios, E. Cremades, E. Ruiz, F. J. White, E. K. Brechin; Family of carboxylate- and nitrate-diphenoxo triply bridged dinuclear Ni^{II}Ln^{III} complexes (Ln = Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Y): synthesis, experimental and theoretical magneto-structural studies, and single-molecule magnet behavior. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 5857-5868, 10.1021/ic3004596.

Dy₄ non lineais con pontes osíxeno, que adoitan comportarse como SMMs.¹⁵⁸⁻¹⁶² Este feito é especialmente notable, sobre todo, se se ten en conta que, tanto teórica como experimentalmente, a introdución de ións diamagnéticos como Zn^{II} mellora a resposta magnética en complexos de lantanoides.^{18,19,96} Os resultados obtidos para este complexo poden deberse ao posible acoplamento magnético entre os ións Dy^{III}. Desafortunadamente, non conseguimos obter un análogo de Gd^{III}, o que podería aportar algo de luz sobre este tema.

6.4 Experimental

Tódolos materiais de partida, sales metálicos e disolventes utilizados, son produtos comerciais de alta pureza, que se empregaron sen maior tratamento.

6.4.1 Síntese dos ligandos

H₄daps obtívose empregando unha variante dun procedemento previamente descrito,¹³⁷ utilizando metanol como disolvente, e caracterizouse satisfactoriamente por análise elemental, espectroscopia IV e RMN-¹H.

Na₄daps·2H₂O·CH₃OH preparouse por reacción en metanol de H₄daps con NaOH en relación molar 1:4, e caracterizouse como C₂₃H₁₇N₅Na₄O₄·2H₂O·CH₃OH. Análise elemental: experimental: C 49.05, N 11.80, H 4.13 %; teórica para C₂₄H₂₅N₅Na₄O₇: C 49.07, N 11.92, H 4.29 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 1596 (amida I), 1536 (amida II). RMN-¹H (250 MHz, DMSO-d₆, δ en ppm): 2.31 (s, 6H), 6.38 (t, 2H), 6.50 (d, 2H), 7.04 (t, 2H), 7.69 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 7.93 (t, 1H).

¹⁵⁸ S. Xue, Y.-N. Guo, L. Zhao, P. Zhang, J. Tang; Unique Y-shaped lanthanide aggregates and single-molecule magnet behaviour for the Dy₄ analogue. *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 1564-1570, 10.1039/C3DT52444B.

¹⁵⁹ F. Luan, T. Liu, P. Yan, X. Zou, Y. Li, G. Li; Single-molecule magnet of a tetranuclear dysprosium complex disturbed by a salen-type ligand and chloride counterions. *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 3485-3490, 10.1021/acs.inorgchem.5b00061.

¹⁶⁰ A. Gusev, R. Herchel, I. Nemec, V. Shul'gin, I. L. Eremenko, K. Lyssenko, W. Linert, Z. Trávníček; Tetranuclear lanthanide complexes containing a hydrazone-type ligand. dysprosium [2 × 2] gridlike single-molecule magnet and toroic. *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 12470-12476, 10.1021/acs.inorgchem.6b02449.

¹⁶¹ C. Das, S. Vaidya, T. Gupta, J. M. Frost, M. Righi, E. K. Brechin, M. Affronte, G. Rajaraman, M. Shanmugam; Single-molecule magnetism, enhanced magnetocaloric effect, and toroidal magnetic moments in a family of Ln₄ squares. *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 15639-15650, 10.1002/chem.201502720.

¹⁶² H.-L. Gao, X.-P. Zhou, Y.-X. Bi, H.-Y. Shen, W.-M. Wang, N.-N. Wang, Y.-X. Chang, R.-X. Zhang, J.-Z. Cui; A Dy₄ single-molecule magnet and its Gd(III), Tb(III), Ho(III), and Er(III) analogues encapsulated by an 8-hydroxyquinoline Schiff base derivative and β -diketonate coligand. *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 4669-4677, 10.1039/C7DT00118E.

6.4.2 Síntese dos complexos metálicos

$\{[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{CH}_3\text{OH})_{5.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}](\text{Cl})_2\}$ (**25**): A unha suspensión de H_4daps (0.200 g, 0.464 mmol) en metanol (25 mL), engádeselle $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}](\text{OH})\}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.173 g, 0.928 mmol). A mestura leva a unha disolución amarela, que se axita durante 10 min. Logo incorpórase $\text{TbCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.173 g, 0.464 mmol) e a nova mestura axítase durante 4 h a temperatura ambiente, tras as cales precipita unha pequena porción de **25** (0.019 g). O sólido fíltrase e sécase ao aire. As augas nai evapóranse lentamente ao aire, producindo cristais de cor amarelo-alaranxada. Algúns monocristais resultaron válidos para estudos de difracción de raios X, demostrando que correspondían a **25**·3.5 $\text{CH}_3\text{OH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. A mostra cristalina restante fíltrase e sécase ao aire, coa perda das moléculas de solvato, xerando **25**. Rendemento: 0.120 g (36 %). Mm: 1432.89 g mol^{-1} . Análise elemental: experimental: C 43.15, N 10.03, H 4.43 %; teórica para $\text{Tb}_2\text{C}_{51.5}\text{H}_{61}\text{N}_{10}\text{O}_{14}\text{Cl}_2$: C 43.12, N 9.77, H 4.26 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1589 (amida I), 1489 (amida II), 3344 (OH).

$\{[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\}$ (**26**): O procedemento de obtención e igual ao descrito para **25**, emprégase a mesma cantidade de ligando e base, e os mesmo moles de sal ($\text{DyCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.174 g, 0.464 mmol), pero neste caso a lenta evaporación das augas nai xera monocristais amarelos de $\{[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\}\cdot 1.75\text{CH}_3\text{OH}$ (**26**·1.75 CH_3OH), apropiados para o seu estudo por difracción de raios X. O sólido cristalino perde as moléculas de solvato cando se deixa secar ao aire, para xerar **26**. Rendemento: 0,083 g (26 %). Mm: 1368.98 g mol^{-1} . Análise elemental: experimental: C 43.30, N 10.27, H 3.70 %; teórica para $\text{Dy}_2\text{C}_{49}\text{H}_{52}\text{N}_{10}\text{O}_{12}\text{Cl}_2$: C 42.95, N 10.23, H 3.80 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1487 (amida II), 1584 (amida I), 3274 (OH).

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Dy}(\text{H}_2\text{daps})(\text{Cl})_2]$ (**27**): prepárase unha suspensión de H_4daps (0.100 g, 0.232 mmol) en THF (25 mL), sobre a cal se engade $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}](\text{OH})\}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.087 g, 0.463 mmol) e 27 mL de CH_3CN . A mestura axítase durante 30 min a 35 °C e obtense unha disolución amarela. Finalmente agrégase $\text{DyCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.087 g, 0.232 mmol) sobre esta disolución e a mestura resultante axítase durante 4 h a temperatura ambiente. A disolución resultante concéntrase ata a metade do seu volume inicial, e a evaporación deste concentrado produce cristais únicos de $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Dy}(\text{H}_2\text{daps})\text{Cl}_2]$ (**27**) despois de 24 h. Os cristais fíltranse e sécanse ao aire. Rendemento: 0.125 g (73 %). Mm: 736.98 g mol^{-1} . Análise elemental: experimental: C 43.25, N 11.39, H 4.85 %; teórica para $\text{DyC}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$: C 43.96, N 11.40, H 4.21 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1594 (amida I), 1523 (amida II), 3363 (OH).

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Er}(\text{H}_2\text{daps})(\text{Cl})_2]$ (**28**): obtense de xeito idéntico a **27**, empregando as mesmas cantidades de ligando e base, xunto con $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.088 g, 0.232 mmol). Os monocristais de **28** obtéñense de xeito análogo aos de **27**. Rendemento: 0.036 g (21 %). Mm: 741.74 g mol^{-1} . Análise elemental: experimental: C 43.36, N 11.36, H 4.75 %; teórica para $\text{ErC}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$: C 43.68, N 11.32, H 4.18 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1586 (amida I), 1521 (amida II), 3367 (OH).

$\{\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{H}_2\text{O})_6\}(\text{OTf})_2 \cdot 2\text{THF}$ (**29**·2THF): sobre unha suspensión de *H₄daps* (0.100 g, 0.232 mmol) en THF/acetonitrilo (25 mL/10 mL) agrégase $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}](\text{OH})\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.083 g, 0.463 mmol). Despois de 10 min de axitación, obtense unha disolución amarela sobre a cal se incorpora $\text{Dy}(\text{OTf})_3$ (0.144 g, 0.232 mmol). A mestura de reacción resultante axítase durante 4 horas a temperatura ambiente, producindo unha disolución amarela. A súa lenta evaporación da lugar, ao cabo de dous días, a monocristais de **29**·0.3H₂O·2THF, idóneos para ser estudados por difracción de raios X. Os cristais filtranse e sécanse ao aire, perdendo así a auga de solvatación, para finalmente obter **29**·2THF. Rendemento: 0.055 g (27 %). Mm: 1732,69 g mol^{-1} . Análise elemental: experimental: C 38.59, N 8.27, H 3.45, S 3.61 %; teórica para $\text{Dy}_2\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{N}_{10}\text{O}_{22}\text{S}_2\text{F}_6$: C 38.79, N 8.08, H 3.62, S 3.69 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 637 (δSO_3), 1029, 1270 (SO_3), 1161, 1223 (CF_3), 1493 (amida II), 1589 (amida I), 3360 (OH).

$[\text{Zn}_2\text{Dy}_4(\text{daps})_2(\text{Hdaps})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**30**·5H₂O): A unha disolución de Na_4daps (0.050 g, 0.105 mmol) en metanol (20 mL), engádeselle $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.053 g, 0.140 mmol), axitando a mestura a 35 °C durante 30 min, ata obter unha disolución amarela. Por outra parte, unha disolución de ZnCl_2 (0.09 g, 0.070 mmol) en 10 mL de metanol basifícase ata un pH = 7.3, cunha disolución 0.1 M de $[(\text{CH}_3)_4\text{N}](\text{OH})$ en metanol. Esta disolución lixeiramente basificada incorpórase sobre a primeira, e a mestura resultante quéntase a refluxo durante 2 h. Despois de arrefriar a temperatura ambiente, a disolución déixase evaporar lentamente ata a formación de cristais amarelos, correspondentes a **30**·0.5CH₃OH·5H₂O, como se demostrou por difracción de raios X de monocristal. A mostra cristalina fíltrase e déixase secar ao aire, o que leva á perda do metanol de solvatación e ao illamento final de **30**·5H₂O. Rendemento: 0.028 g (33 %). Mm: 2416.58 g mol^{-1} . Análise elemental: experimental: C 34.90, N 8.65, H 2.92 %; teórica para $\text{Zn}_2\text{Dy}_4\text{C}_{70}\text{H}_{78}\text{N}_{15}\text{O}_{25}\text{Cl}_3$: C 34.76, N 8.69, H 3.23 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1482, 1497 (amida II), 1564, 1594 (amida I), 3346 (OH).

Alternativamente, o mesmo produto tamén se obtén cando se emprega Na_4daps , $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e ZnCl_2 en relación molar 1:1:1. Non obstante, neste caso, como era de esperar, o rendemento foi considerablemente menor.

$\{[\text{Y}_{1.904}\text{Tb}_{0.096}(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{CH}_3\text{OH})_{5.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}](\text{Cl})_2\}$ (**25@Y**): sobre unha suspensión de H_4daps (0.200 g, 0.464 mmol) en metanol (25 mL), agrégase $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}](\text{OH})\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.173 g, 0.928 mmol) axitando a temperatura ambiente ata que se obtén unha disolución amarela. Logo, engádese $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.134 g, 0.442 mmol) e $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.008 g, 0.022 mmol), e a nova disolución axítase a temperatura ambiente durante 12 h, tras as cales precipita un sólido amarelo, que se filtra e seca ao aire. Rendemento: 0.254 g (43 %). Mm: $1299.67 \text{ g mol}^{-1}$. Análise elemental: experimental: C 47.52, N 10.85, H 4.81 %; teórica para $\text{Tb}_{0.096}\text{Y}_{1.904}\text{C}_{51.5}\text{H}_{61}\text{N}_{10}\text{O}_{14}\text{Cl}_2$: C 47.55, N 10.77, H 4.69 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1589 (amida I), 1489 (amida II), 3344 (OH).

$\{[\text{Y}_{1.904}\text{Dy}_{0.096}(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}\}$ (**26@Y**): obtense mediante o mesmo método descrito para **25@Y**. Rendemento: 0.157 g (50 %). Mm: $1186.69 \text{ g mol}^{-1}$. Análise elemental: experimental: C 46.49, N 11.91, H 4.22 %; teórica para $\text{Dy}_{0.096}\text{Y}_{1.904}\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_{10}\text{O}_{12}\text{Cl}_2$: C 46.51, N 11.80, H 3.88 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1589 (amida I), 1489 (amida II), 3344 (OH).

$\{[\text{Y}_{1.904}\text{Dy}_{0.096}(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OTf})_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**29@Y**·4H₂O): preparase unha suspensión de H_4daps (0.200 g, 0.464 mmol) en THF (25 mL), sobre a cal se engade $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}](\text{OH})\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.173 g, 0.928 mmol) e 27 mL de CH_3CN . A mestura axítase durante 30 min quentando un pouco. Finalmente agrégase $\text{Dy}(\text{OTf})_3$ (0.014 g, 0.022 mmol) e $\text{Y}(\text{OTf})_3$ (0.245 g, 0.442 mmol) sobre esta disolución e axítase durante 24 h a temperatura ambiente. A disolución resultante concéntrase ata a metade do seu volume inicial, aparecendo un precipitado amarelo que se filtra e seca ao aire. Rendemento: 0.290 g (82 %). Mm: $1520.87 \text{ g mol}^{-1}$. Análise elemental: experimental: C 37.79, N 9.22, H 4.13, S 4.65 %; teórica para $\text{Dy}_{0.096}\text{Y}_{1.904}\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{N}_{10}\text{O}_{24}\text{S}_2\text{F}_6$: C 37.87, N 9.20, H 4.33, S 4.21 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 637 (δSO_3), 1029, 1270 (SO_3), 1161, 1223 (CF_3), 1493 (amida II), 1589 (amida I), 3360 (OH).

6.4.3 Métodos experimentais de estudo

As análises elementais de C, N, H e S leváronse a cabo nun Analizador Elemental Carlo Erba EA 1108. Os espectros de infravermello rexistráronse sobre mostras sólidas nun espectrómetro PerkinElmer TwoTM FT/IR con sistema de reflectancia total atenuada (ATR), entre 500 e 4000 cm^{-1} . Os espectros de

RMN de ¹H de *H₄daps* e *Na₄daps* rexistráronse nun espectrómetro Bruker DPX-250.

Difracción de RX de monocristal. Os datos cristalográficos e os detalles de refinamento recompílanse na Táboa 6.6. Obtivéronse monocristais de **25**·3.5CH₃OH·0.5H₂O, **26**·1.75CH₃OH, **27**, **28**, **29**·0.3H₂O·2THF e **30**·0.5CH₃OH·5H₂O tal e como se detalla anteriormente nesta sección.

Para **25**·3.5CH₃OH·0.5H₂O, **26**·1.75CH₃OH, **29**·0.3H₂O·2THF e **30**·0.5CH₃OH·5H₂O os datos recolléronse a 100 K mentres que para **27** e **28** se recolleron a 225 K e 250 K, respectivamente, posto que os datos cristalográficos empeoran ao baixar a temperatura. Utilizouse un difractor Bruker Kappa APEXII CCD, empregando radiación Mo-Kα monocromada (λ = 0.71073 Å) en tódolos casos. Aplicáronse correccións de absorción de escaneo múltiple usando SADABS.⁸⁴ Estas estruturas resolvéronse por métodos directos estándar, facendo uso de SHELXT,¹⁶³ e logo refináronse por técnicas de mínimos cadrados de matriz completa en F², usando SHELXL¹⁶⁴ do paquete de programas SHELX-2014.⁸⁵

Tódolos átomos distintos de hidróxeno correspondentes aos complexos refináronse anisotropicamente, pero nalgúns casos (átomos desordenados ou de disolventes de solvatación) tratáronse isotropicamente aqueles de baixa ocupación. Os átomos de hidróxeno incluíronse tipicamente nos cálculos do factor de estrutura en posicións xeometricamente idealizadas. Pola contra, os átomos de hidróxeno unidos a átomos de osíxeno e/ou nitróxeno dos diferentes ligandos son determinantes para coñecer o grao de protonación destes ligandos. Nestes casos, encontráronse nos mapas de Fourier correspondentes e logo refináronse libremente ou con parámetros térmicos derivados dos átomos orixinais. No caso das moléculas de solvatos, cando presentan sitios de ocupación completa, a gran maioría dos hidróxenos atopáronse nos respectivos mapas de Fourier, coa intención de revelar a súa participación no enlace de hidróxeno. No caso de desorde ou ocupacións parciais, estes átomos de hidróxeno non se puideron localizar nos mapas de Fourier, polo que se fixaron en posicións razoables.

Os cristais de **30**·0.5CH₃OH·5H₂O merecen algúns comentarios adicionais. En primeiro lugar, montáronse e medíronse varios cristais, pero detectáronse algúns problemas graves en todos eles. En segundo lugar, aparte dunha mala

¹⁶³ G. Sheldrick; SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Cryst. A*, **2015**, *71*, 3-8, 10.1107/S2053273314026370.

¹⁶⁴ G. Sheldrick; Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2015**, *71*, 3-8, 10.1107/S2053229614024218.

difracción, todos estes cristais son agregados multicristalinos. Os agregados están formados por cristais do complexo **30**·0.5CH₃OH·5H₂O (dominio 1 fracción 24.5 % para o último cristal medido) e por un cristal non identificado, por ser irrelevante, cunha pequena cela tetragonal (2.8, 2.8, 5.6, 90, 90, 90, $V = 43.8 \text{ \AA}^3$; fracción do dominio 2 74.5 %). Desafortunadamente, este último dominio difractaba moito máis intensamente que o de **30**·0.5CH₃OH·5H₂O. Isto provocou un deterioro importante da calidade dos datos.

Os mellores resultados, obtidos despois de ensaiar múltiples posibles solucións, conseguíronse tratando de illar aquelas difraccións pobres correspondentes a **30**·0.5CH₃OH·5H₂O, ignorando o segundo dominio multicristal ($R_1 = 0.0772$; $\theta_{\max} = 20.815^\circ$). O resultado foi o mostrado anteriormente na discusión de resultados, pero aínda así presenta un R_{int} alto (0.257). É evidente que a calidade destes datos non é óptima, xa que se superpoñen varias reflexións intensas, pero a natureza e tamén a estrutura de **30** non poden ser refutadas. Así, tamén está claro que non se poden describir rigorosamente nin comparar con detalle os parámetros xeométricos.

Difracción de RX en po. Os difractogramas de po cristalino para **27** e **28** rexistráronse nun difractómetro Philips cunha unidade de control PW1710, un goniómetro vertical PW1820/00 e un xerador Enraf Nonius FR590, operando a 40 kV e 30 mA, usando radiación monocromada Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Realizouse unha exploración no rango $5^\circ < 2\theta < 28.5^\circ$ con $t = 10 \text{ s}$ e $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$. O refinamento de LeBail obtívose coa axuda de HighScore Plus Versión 3.0d.

Medidas magnéticas. As medidas de susceptibilidade magnética dc e ac para tódolos complexos **25-30**·5H₂O realizáronse nun susceptómetro Quantum Design SQUID MPMS-XL-5. Os datos de susceptibilidade magnética rexistráronse baixo campos magnéticos de 1500 Oe (**25**, **26**, **29**·2THF e **30**·5H₂O) e 1000 Oe (**27** e **28**), no intervalo dos 2-300 K. As medidas de magnetización a 2 K rexistráronse baixo campos magnéticos que varían de 0 a 50000 Oe. As correccións diamagnéticas estimáronse a partir das táboas de Pascal. As medidas de susceptibilidade ac para **25**, **26**, **29**·2THF e **30**·5H₂O recolléronse a diferentes campos estáticos aplicados ($H_{dc} = 0$ ou 1000 Oe) cun campo ac oscilante de 3.5 Oe, a unha frecuencia ac de 1400 Hz. De maneira similar, tamén se rexistraron as medidas ac para as dilucións **25@Y**, **26@Y** e **29@Y**·4H₂O. No caso de **26@Y**, as medidas ac rexistráronse adicionalmente baixo un campo magnético externo ($H_{dc} = 1000 \text{ Oe}$) a frecuencias ac que van dende os 50 aos 1400 Hz.

Táboa 6.6. Datos cristalográficos e condicións experimentais aplicadas na determinación das estruturas dos complexos derivados de H_4daps .

	25•3.5CH ₃ OH•0.5H ₂ O	26•1.75CH ₃ OH	27	28
Fórmula empírica	C ₅₅ H ₇₆ Cl ₂ N ₁₀ O ₁₈ Tb ₂	C _{50.75} H ₅₉ Cl ₂ Dy ₂ N ₁₀ O _{13.75}	C ₂₇ H ₃₁ Cl ₂ DyN ₆ O ₄	C ₂₇ H ₃₁ Cl ₂ ErN ₆ O ₄
Masa molecular	1553.99	1424.98	736.98	741.74
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>Cmc</i> 21	<i>Cmc</i> 21
Lonxitude de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> (K)	100(2)	100(2)	225(2)	250(2)
Tamaño do cristal (mm ³)	0.28 x 0.09 x 0.05	0.22 x 0.12 x 0.10	0.26 x 0.10 x 0.06	0.40 x 0.32 x 0.08
Cor, forma	Laranxa, agulla	Laranxa, agulla	Amarelo, agulla	Amarelo, lámina
<i>a</i> (Å)	10.6158(4)	11.6923(8)	17.8879(9)	17.8142(18)
<i>b</i> (Å)	11.5531(4)	13.9623(10)	14.3964(7)	14.5177(14)
<i>c</i> (Å)	13.9460(5)	18.0631(11)	12.2189(6)	12.1790(14)
α (°)	81.008(2)	82.832(4)	90	90
β (°)	75.288(2)	83.051(4)	90	90
γ (°)	71.752(2)	71.385(4)	90	90
Volume (Å ³)	1565.64(10)	2762.4(3)	3146.6(3)	3149.7(6)
<i>Z</i>	1	2	4	4
Coef. absorc. (mm ⁻¹)	2.403	2.854	2.585	2.874
Reflexións recollidas	36738	51620	28494	17722
Reflexións independentes	7781 [<i>R</i> _{int} = 0.0520]	13164 [<i>R</i> _{int} = 0.0767]	3529 [<i>R</i> _{int} = 0.0353]	4710 [<i>R</i> _{int} = 0.0391]
Datos / restricións / param.	7781 / 0 / 432	13164 / 0 / 731	3529 / 1 / 200	3529 / 1 / 200
Índices <i>R</i> finais [<i>></i> 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0313 <i>wR</i> ₂ = 0.0633	<i>R</i> ₁ = 0.0758 <i>wR</i> ₂ = 0.1199	<i>R</i> ₁ = 0.0268 <i>wR</i> ₂ = 0.0534	<i>R</i> ₁ = 0.0327 <i>wR</i> ₂ = 0.0654
Índices <i>R</i> (tódolos datos)	<i>R</i> ₁ = 0.0399 <i>wR</i> ₂ = 0.0665	<i>R</i> ₁ = 0.0639 <i>wR</i> ₂ = 0.0829	<i>R</i> ₁ = 0.0328 <i>wR</i> ₂ = 0.0560	<i>R</i> ₁ = 0.0420 <i>wR</i> ₂ = 0.0691

Continuación Táboa 6.5. Datos cristalográficos e condicións experimentais aplicadas na determinación das estruturas dos complexos derivados de H_4daps .

	29·0.3H₂O 2THF·	30·0.5CH₃OH·5H₂O
Fórmula empírica	C ₅₆ H _{64.6} Dy ₂ F ₆ N ₁₀ O _{22.3} S ₂	C _{70.50} H ₈₀ Cl ₃ Dy ₄ N ₁₅ O _{25.50} Zn ₂
Masa molecular	1737.69	2432.58
Sistema cristalino	Triclinico	Triclinico
Grupo espacial	P-1	P-1
Lonxitude de onda (Å)	0.71073	0.71073
T (K)	100(2)	100(2)
Tamaño do cristal (mm ³)	0.14 x 0.08 x 0.07	0.10 x 0.06 x 0.04
Cor, forma	Amarelo, agulla	Laranxa, agulla
a (Å)	10.6873(4)	13.132(4)
b (Å)	11.6137(5)	14.561(4)
c (Å)	14.3813(6)	22.376(8)
α (°)	70.354(3)	88.459(18)
β (°)	72.916(3)	83.076(19)
γ (°)	82.457(3)	87.576(17)
Volume (Å ³)	1605.86(12)	4243(2)
Z	1	2
Coef. absorc. (mm ⁻¹)	2.477	4.211
Reflexións recollidas	23621	44802
Reflexións independentes	6307 [R _{int} = 0.0744]	8869 [R _{int} = 0.2570]
Datos / restricións / param.	6307 / 0 / 452	8869 / 1536 / 1101
Índices R finais [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0527 wR ₂ = 0.0990	R ₁ = 0.0772 wR ₂ = 0.1608
Índices R (tódolos datos)	R ₁ = 0.0908 wR ₂ = 0.1108	R ₁ = 0.1793 wR ₂ = 0.2109

6.5 Contribucións do capítulo a publicacións

Gran parte dos resultados descritos ao longo deste capítulo xa están publicados no seguinte artigo científico:

1. M. Fondo*^a, J. **Corredoira-Vázquez**^a, A. M. García-Deibe^a, J. Sanmartín-Matalobos^a, J. M. Herrera^b, E. Colacio^b; Tb₂, Dy₂, and Zn₂Dy₄ complexes showing the unusual versatility of a hydrazone ligand toward lanthanoid ions: a structural and magnetic study. *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 10100-10110, 10.1021/acs.inorgchem.8b01251, ISSN: 0020-1669.

^aDepartamento de Química Inorgánica, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, España.

^bDepartamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain.



Compostos de disprosio derivados de H_2L^5

No capítulo anterior acabamos de ver que, a pesar de ser capaces de preparar dous complexos de lantanoides derivados de H_4daps con xeometría de bipirámide pentagonal, a súa inestabilidade estrutural non permitiu a súa análise magnética. Por dito motivo, decidiuse estudar a reactividade de disprosio cara outro ligando pentadentado plano previamente descrito na bibliografía (Figura 7.1),¹⁶⁵ que chamaremos H_2L^5 .

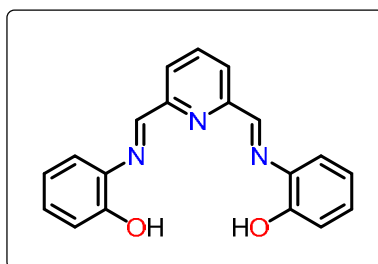


Figura 7.1. Ligando H_2L^5 .

Así pois, neste capítulo descríbese un novo intento de obter complexos mononucleares de Dy^{III} con xeometría bpp co enfoque xa descrito no capítulo 6, coa esperanza de que sexan máis estables que os de H_4daps , e así poder estudar as propiedades magnéticas de ditos complexos, co fin último de obter SIMs con características magnéticas melloradas.

Neste punto cabe indicar que a química de coordinación de H_3L^5 e ligandos moi semellantes fronte a metais do bloque d¹⁶⁶⁻¹⁷³ e estaño¹⁶⁵ foi bastante estudada, namentres que a reactividade de H_3L^5 con ións lantanoide, de momento, e ata onde nos sabemos, non se analizou previamente.

7.1 Síntese dos complexos metálicos

O ligando H_2L^5 sintetizouse e caracterizouse empregando un método lixeiramente modificado do anteriormente descrito na bibliografía,¹⁶⁵ tal como se indica na sección experimental deste capítulo.

A continuación estudouse a súa reactividade fronte a diferentes sales de Dy^{III}, baixo distintas condicións de reacción, tal como se resume na Figura 7.2. Así, cando se fai reaccionar H_2L^5 con Dy(NO₃)₂·6H₂O en relación molar 1:1, empregando etanol do 96 % como disolvente, precipita o complexo pouco soluble [Dy(HL⁵)(NO₃)₂]·H₂O (**31**·H₂O). O mesmo composto obtense cando unha disolución etanólica do ligando se basifica con hidróxido de tetrametilamonio ata pH = 9.4, e logo se mestura co sal de disprosio en relación molar 1:1. A recristalización do sólido vermello en piridina/metanol/tolueno por difusión

¹⁶⁶ D. C. Liles, M. McPartlin, P. A. Tasker, H. C. Lip, L. F. Lindoy; Novel polynuclear cadmium complexes resulting from ring-opening reactions of 2,6-bis(2-r-2-benzoxazoliny)pyridine (R = Me or H); X-ray structures of [Cd₄(C₂₁H₁₇N₃O₂)₂(MeCO₂)₄]·Me₂NCHO·H₂O and [Cd₃(C₁₉H₁₃N₃O₂)₂(MeCO₂)₂(Me₂NCHO)₂]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 549-551, 10.1039/C39760000549.

¹⁶⁷ K. Potgieter, P. Mayer, T. I. A. Gerber, I. N. Booyesen; Coordination behaviour of the multidentate Schiff base 2,6-bis(2-hydroxyphenyliminomethyl)pyridine towards the fac-[Re(CO)₃]⁺ and [ReO]³⁺ cores. *Polyhedron*, **2009**, *28*, 2808-2812, 10.1016/j.poly.2009.06.012.

¹⁶⁸ G. Habarurema, T. I. A. Gerber, E. C. Hosten, R. Betz; Crystal structure of tricarbonyl-chlorido-(2E)-2-(6-(E-(2-hydroxyphenylimino) methyl)pyridine-2-yl)methyleneaminophenol-rhenium(II), C₂₂H₁₅ClN₃O₅Re. *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.*, **2015**, *230*, 159-161, 10.1515/ncrs-2014-0244.

¹⁶⁹ M. Kose, P. Goring, P. Lucas, V. McKee; Mono-, di- and tri-nuclear manganese(II) complexes derived from a quinquedentate ligand: superoxide dismutase and catalase mimetic studies. *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, *435*, 232-238, 10.1016/j.ica.2015.07.010.

¹⁷⁰ F. F. B. J. Janssen, L. C. J. M. Peters, P. P. J. Schlebos, J. M. M. Smits, R. de Gelder, A. E. Rowan; Uncorrelated dynamical processes in tetranuclear carboxylate clusters studied by variable-temperature ¹H NMR spectroscopy. *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 13004-13013, 10.1021/ic401522v.

¹⁷¹ X.-X. Sun, C.-M. Qi, S.-L. Ma, H.-B. Huang, W.-x. Zhu, Y.-C. Liu; Syntheses and structures of two Zn(II) complexes with the pentadentate Schiff-base ligands. *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, *9*, 911-914, 10.1016/j.inoche.2006.05.018.

¹⁷² M. Kose; Two seven-coordinate Mn(II) complexes derived from pentadentate ligands: Structural characterization and investigation of photophysical properties. *Inorg. Nano-Met. Chem.*, **2017**, *47*, 1711-1717, 10.1080/24701556.2017.1357620.

¹⁷³ E. Kampert, F. F. B. J. Janssen, D. W. Boukhvalov, J. C. Russcher, J. M. M. Smits, R. de Gelder, B. de Bruin, P. C. M. Christianen, U. Zeitler, M. I. Katsnelson, J. C. Maan, A. E. Rowan; Ligand-controlled magnetic interactions in Mn₄ clusters. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 11903-11908, 10.1021/ic901930w.

con dietiléter xera monocristais de $[\text{Dy}(\text{HL}^5)(\text{NO}_3)_2] \cdot 1.15\text{Py} \cdot 0.3\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ (**31**·1.15Py·0.3CH₃C₆H₅), adecuados para o seu estudo por difracción de RX. Non obstante, se a unha disolución etanólica do ligando se lle engade primeiro Et₃N en relación molar ligando:base 1:2, e a continuación se incorpora Dy(NO₃)₃·6H₂O (relación molar ligando:sal 1:1), íllase o composto $[\text{Dy}(\text{L}^5)(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**32**·2H₂O), que é moi soluble no medio de reacción, e que precipita das augas nais baixo a forma de monocristais.

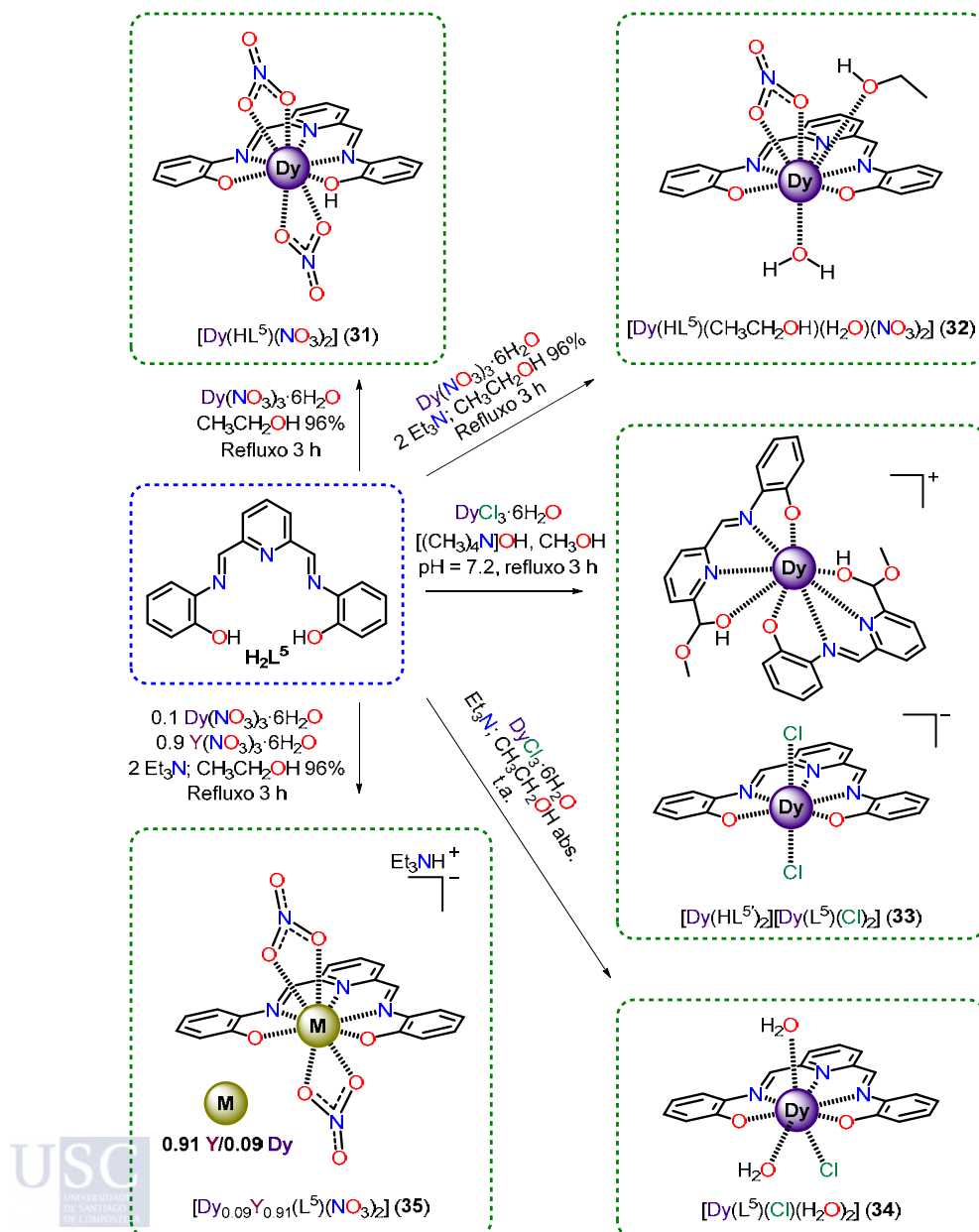


Figura 7.2. Esquema da reactividade do ligando H_2L^5 fronte a diferentes sales de Dy^{III} .

A reactividade de $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ con H_2L^5 depende en gran medida do disolvente e da base empregada para desprotonar o ligando. Así, cando H_2L^5 se dissolve en metanol e a disolución se basicifica ata pH = 7.2 con hidróxido de tetrametilamonio, obtense o composto iónico $[Dy(HL^{5'})_2][Dy(L^5)(Cl_2)]$ (**33**) (Figura 7.2). Este composto iónico está formado por catións $[Dy(HL^{5'})_2]^+$ e anións $[Dy(L^5)(Cl_2)]^-$, onde o Dy^{III} no catión se atopa rodeado de dous ligandos $(HL^{5'})^-$. Este novo ligando contén un grupo funcional hemiacetal, formado a partir da base da Schiff $[L^5]^{2-}$ (Figura 7.3).

A formación de hemiacetais a partir de aldehidos e alcois é ben coñecida, posto que os hemiacetais son habitualmente intermedios na obtención de acetais a partir de aldehidos ou cetonas. Pero os hemiacetais son especies bastante inestables, que só se poden obter en cantidades moi pequenas a non ser que se atopen estabilizados por factores estruturais.¹⁷⁴ Ata a data, atópanse descritas na bibliografía moi poucas estruturas de compostos de coordinación con hemiacetais como ligandos. Habitualmente, estes escasos exemplos son complexos de metais do bloque d¹⁷⁵⁻¹⁸⁰ pero, ata onde nós sabemos, con carácter previo á realización deste traballo, non se caracterizou cristalograficamente ningún complexo metálico de lantanoide contendo un grupo hemiacetal. Ademais, a maioría dos complexos previamente descritos obtivéronse por conversión de aldehidos, e unicamente se describiu un caso no que o dador hemiacetal provén dunha base de Schiff.¹⁷⁸ Este proceso de

¹⁷⁴ D. Drahonovsky, J.-M. Lehn, Hemiacetals in dynamic covalent chemistry: formation, exchange, selection, and modulation processes. *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 8428–8432, 10.1021/jo9009886.

¹⁷⁵ A. M. Guidote, K.-i. Ando, Y. Kurusu, H. Nagao, Y. Masuyama; Syntheses and characterization of homodinuclear manganese and cobalt complexes bridged by a hemiacetal or by an acetato group in a $\mu-(\eta^2:\eta^1)$ bridging mode. *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *314*, 27-36, 10.1016/S0020-1693(01)00294-8.

¹⁷⁶ A. Erxleben; Copper coordination to the aldehyde and hemiacetal form of 4-bromo-2-[(2-diethylaminoethyl)ethylaminomethyl]-6-formylphenol: Synthesis and structure of $[Cu(H_2L)_2(X)_2] \cdot nH_2O$ ($X=NO_3^-, ClO_4^-$) and $[Cu(L')]_2 \cdot 2CH_3OH$. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, *362*, 839-844, 10.1016/j.ica.2008.02.016.

¹⁷⁷ J. G. Małeck, P. Zwoliński; Synthesis, characterization and molecular structure of Pd(II) complex containing the methyl-hemiacetal form of isonicotinaldehyde. *Polyhedron*, **2012**, *39*, 85-90, 10.1016/j.poly.2012.03.025.

¹⁷⁸ A. Barandov, U. Abram; The formation of hemiacetal complexes of rhenium(V) by degradation of a Schiff base. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2013**, *639*, 2542-2547, 10.1002/zaac.201300437.

¹⁷⁹ A. A. Melekhova, A. S. Novikov, N. V. Rostovskii, P. A. Sakharov, T. L. Panikorsvskii, N. A. Bokach; Open-chain hemiketal is stabilized by coordination to a copper (II). *Inorg. Chem. Commun.*, **2017**, *79*, 82-85, 10.1016/j.inoche.2017.03.024.

¹⁸⁰ D. Mondal, K. Bhattacharya; Synthesis and structural characterization of a hemiacetal and aldehyde bound diiron(III) complex with two different coordination numbers: a product by oxidative cleavage of carbon-nitrogen single bond. *Inorg. Chem. Commun.*, **2017**, *84*, 109-112, 10.1016/j.inoche.2017.08.007.

conversión de iminas en hemiacetais (Figura 7.3), semella estar catalizado pola coordinación ao centro metálico.¹⁷⁸ Isto pódese inferir facilmente se se ten en conta que a base de Schiff H_2L^5 se obtén empregando alcois como disolvente, sen ningunha evidencia de descomposición, nin no noso traballo nin en traballos previos.¹⁶⁵ A maiores do disolvente (MeOH), o pH de traballo e/ou a presenza de ións cloruro no medio de reacción deben xogar algún papel importante na formación do hemiacetal mediante a solvólise da imina coordinada, dado que a base de Schiff permanece intacta nos complexos $31 \cdot H_2O$ e $32 \cdot 2H_2O$.

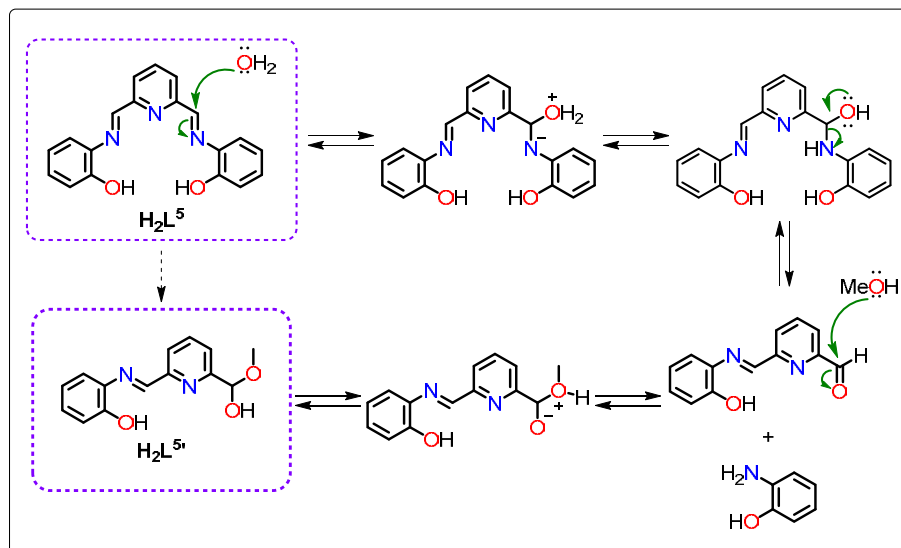


Figura 7.3 Formación do hemiacetal a partir de base de Schiff H_2L^5 .

Para intentar dilucidar isto, fixéronse algúns experimentos adicionais co obxecto de ver a orixe da solvólise. Así, intentouse realizar a mesma reacción en disolventes non alcohólicos, tal como acetonitrilo ou THF, pero estes resultados foron infrutuosos, e os sólidos illados non se puideron caracterizar satisfactoriamente. Ora ben, cando unha disolución de H_2L^5 en etanol absoluto se mestura con Et_3N en relación molar ligando:base 1:2, e posteriormente se engade $DyCl_3 \cdot 6H_2O$, obtense o composto $[Dy(L)(Cl)(H_2O)_2]$ (**34**), que non presenta ningunha evidencia de solvólise do ligando. Isto parece indicar que a cantidade de auga presente no medio de reacción é crítica para a formación do hemiacetal. Así, cando se utiliza un disolvente con menor cantidade de auga, e se emprega como base para desprotonar Et_3N , que non xera auga no medio, o ligando non experimenta hidrólise, a pesares de que o sal metálico está hidratado. Polo tanto, máis que o pH do medio ou a presenza de ións cloruro, o factor determinante neste proceso observado en **33** semella ser a cantidade de auga presente no medio de reacción.

Ademais destes experimentos, tamén se tentaron obter complexos diluídos con itrio, análogos de **31**·H₂O e **32**·2H₂O. En ambos casos ensaiáronse distintas vías sintéticas. Así pois, para intentar obter o análogo de **31**·H₂O contendo Y/Dy, mesturouse H_2L^5 , $Dy(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ en condicións de reacción similares ás usadas nos dous métodos que levan á obtención deste composto, e en ambos casos obtivéronse sólidos vermellos que non se puideron caracterizar adecuadamente. Porén, fixéronse algúns novos intentos de obter o complexo diluído, variando o pH do medio, ben con $[(CH_3)_4N]OH$ ou Et_3N , pero en ningún caso levaron ao complexo neutro análogo de **31** [$Dy_{0.09}Y_{0.91}(HL^5)(NO_3)_2$] desexado. Pola contra, cando a reacción se repite empregando dous equivalentes de Et_3N , baixo condicións idénticas ás de obtención de **32**·2H₂O pero engadindo $Dy(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ en relación molar 1:10, resulta unha disolución que por lenta evaporación da lugar a unha cantidade copiosa de monocristais laranxas de $[Et_3NH][Dy_{0.09}Y_{0.91}(L^5)(NO_3)_2]$ (**35**).

Dado que os experimentos anteriores non permitiron obter os complexos diluídos esperados, probouse a obter os homólogos de **31**·2H₂O e **32**·2H₂O contendo só itrio, empregando exactamente as mesmas condicións de reacción, simplemente cambiando o nitrato de disprosio polo de itrio. Con todo isto tampouco conduce aos complexos diamagnéticos desexados $[Y(HL^5)(NO_3)_2]$ e $[Y(L^5)(NO_3)(CH_3CH_2OH)(H_2O)]$, posto que os sólidos obtidos non se puideron caracterizar de xeito satisfactorio.

7.2 Caracterización estrutural dos complexos metálicos

Os complexos **31**·H₂O-**35** son sólidos coloreados aparentemente estables ao aire, tanto en estado sólido como en disolución. A súa caracterización levouse a cabo mediante análise elemental, espectroscopia IV, e no caso de **35**, por microfluorescencia de RX. Ademais, os monocristais de **31**·1.15Py·0.3CH₃C₆H₅, **32**·2H₂O, **33**, **34** e **35**, obtidos tal e como se detalla no apartado experimental, estudáronse por difracción de raios X de monocristal, e analizouse o comportamento magnético de todos eles. A maiores, os compostos **32**·2H₂O, **33** e **35** caracterizáronse por difracción en po, que demostrou inequivocamente que os cristais e a mostra bruta son exactamente o mesmo composto químico.

Espectroscopia IV

Os espectros IV dos complexos **31**·H₂O-**34** rexistráronse na rexión dos 400 aos 4000 cm⁻¹, e na Figura 7.4 amósase unha comparativa dos mesmos entre 400 e 2000 cm⁻¹.

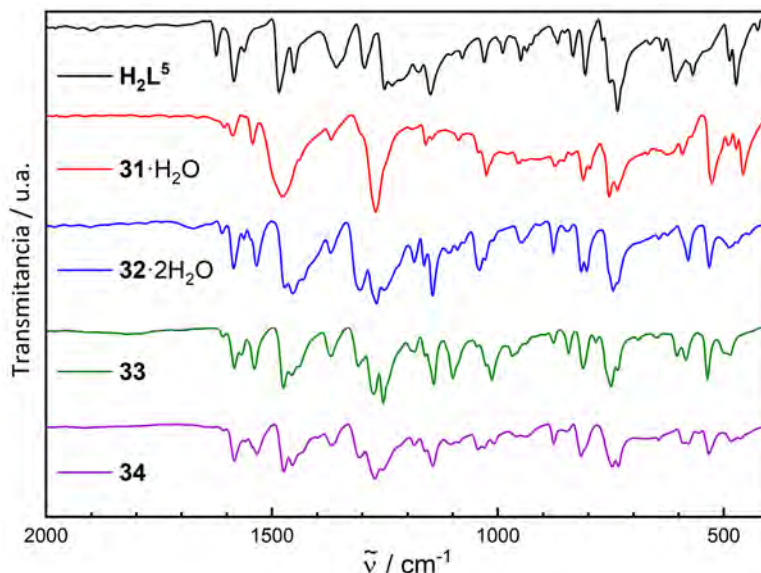


Figura 7.4. Comparativa dos espectros de IV para H_2L^5 e os seus derivados metálicos na rexión dos 400 aos 2000 cm^{-1} .

Deles pódese destacar:

(a) todos amosan bandas intensas a *ca.* 1585 e 1540 cm^{-1} , asignables a vibracións $\nu(C=N)$ dos grupos imínicos e piridínicos, respectivamente,⁷⁰ as cales se desprazan cara máis baixo número de onda con respecto ao ligando libre, o que indica a coordinación tanto dos grupos imínicos como do nitróxeno piridínico ao metal.

(b) os espectros de **31**·H₂O e **32**·2H₂O tamén mostran bandas intensas a *ca.* 1270 e 1460 cm^{-1} , de acordo coa presenza de grupos nitrato actuando como ligandos bidentado quelato.⁷⁰

(c) a presenza de bandas anchas na rexión 3200-3600 cm^{-1} para tódolos complexos está de acordo co presenza de auga e/ou etanol coordinado ou de solvatación.

(d) no caso de **33**, o espectro amosa unha banda aguda a 3327 cm^{-1} , que se asigna á función alcol do hemiacetal sen desprotonar.

Difracción de RX de monocristal

Obtivéronse monocristais adecuados para o seu estudo de DRX de tódolos compostos (**31**·1.15Py·0.3CH₃C₆H₅-**35**) tal e como xa se mencionou.

A cela unitaria de **31**·1.15Py·0.3CH₃C₆H₅ contén moléculas neutras de [Dy(HL⁵)(NO₃)₂], xunto con piridina e tolueno como solvatos. Unha representación de elipsoides do complexo [Dy(HL⁵)(NO₃)₂] móstrase na Figura 7.5, e as súas principais distancias e ángulos de enlace recóllense na Táboa 7.1.

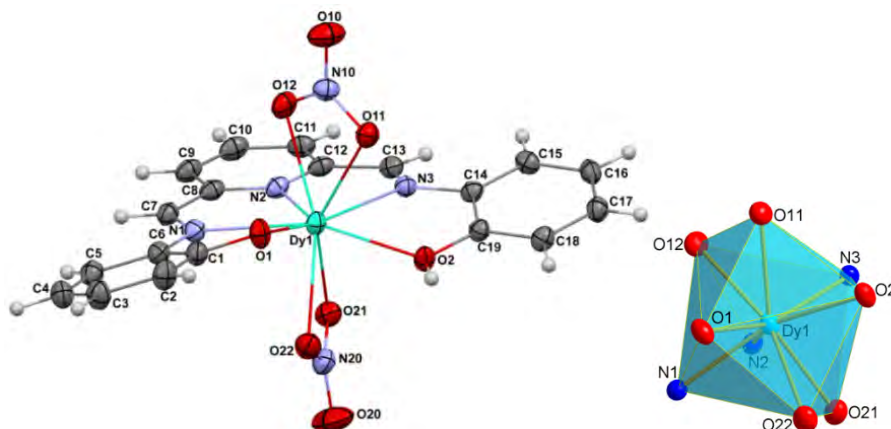


Figura 7.5. Diagrama de elipsoides (50 % de probabilidade) (esquerda) e poliedro de coordinación (dereita) para **31**.

Táboa 7.1. Principais distancias (Å) e ángulos (°) de enlace para **31**·1.15Py·0.3CH₃C₆H₅, **32**·2H₂O e **34**.

	31 ·1.15Py·0.3CH ₃ C ₆ H ₅	32 ·2H ₂ O	34
Dy1-O1	2.2391(16)	2.2689(17)	2.3390(14)
Dy1-O2	2.3663(16)	2.2869(17)	2.2394(14)
Dy1-N2	2.4872(19)	2.503(2)	2.4983(17)
Dy1-N1	2.4713(19)	2.529(2)	2.4915(18)
Dy1-N3	2.4971(19)	2.538(2)	2.5299(17)
Dy1-O11	2.4445(17)	2.5201(19)	
Dy1-O12	2.4570(18)	2.5691(19)	
Dy1-O21	2.4576(18)		
Dy-O1W		2.3723(18)	2.3954(15)
Dy1-O22	2.4944(15)		
Dy-OX ^a		2.578(11)	2.3816(16)
Dy1-Cl			2.7768(6)
O11-Dy1-O12		50.22(6)	
O21-Dy1-O22	51.64(7)		
O1-Dy1-N3	158.34(6)	160.12(6)	
O2-Dy1-N1			163.51(5)
N12-Dy1-N13			63.69(6)

^aX = 1S (para **32**·2H₂O) ou 2W (para **34**)

En [Dy(HL⁵)(NO₃)₂], a base de Schiff HL⁵ monoaniónica actúa como un dador N₃O₂ pentadentado. A pesar da conxugación e, polo tanto, do carácter case planar do ligando, este adopta unha disposición helicoidal no complexo. Así, os átomos de osíxeno O1 e O2 son os que máis se desvían do plano N₃O₂ calculado, e encóntranse aproximadamente a 0.39 Å por enriba ou por debaixo deste plano. A esfera de coordinación do átomo de disprosio complétase con dous ligandos nitrato, que actúan como bidentados quelato, e que están rotados entre si, de tal maneira que os planos calculados para os quelatos NO₂ forman un ángulo de *ca.* 60.8°.

En consecuencia, o centro metálico ten un índice de coordinación 9. Os cálculos do grao de distorsión para o núcleo DyN_3O_6 con respecto a un poliedro ideal de nove vértices realizados co software SHAPE,⁷¹ desvelan que a xeometría do ión metálico é próxima ao prisma trigonal triapicado esférico (Figura 7.5, Táboa A.7.1).

Tódalas distancias e ángulos de enlace arredor do ión Dy^{III} (recollidos na Táboa 7.1) amosan valores habituais para este tipo de compostos.^{142,143} Tan só cabe destacar que a distancia Dy1-O2 é lixeiramente máis longa que a observada para Dy1-O1, o que concorda coa monodesprotonación da base de Schiff, dado que O2 permanece protonado. As moléculas de $[Dy(HL^5)(NO_3)_2]$ na cela están bastante afastadas, e a distancia intermolecular $Dy \cdots Dy$ máis curta é de 8.1294(7) Å.

A cela unitaria de $32 \cdot 2H_2O$ contén moléculas neutras $[Dy(L^5)(CH_3CH_2OH)(H_2O)(NO_3)]$ (Figura 7.6), e auga como solvato.

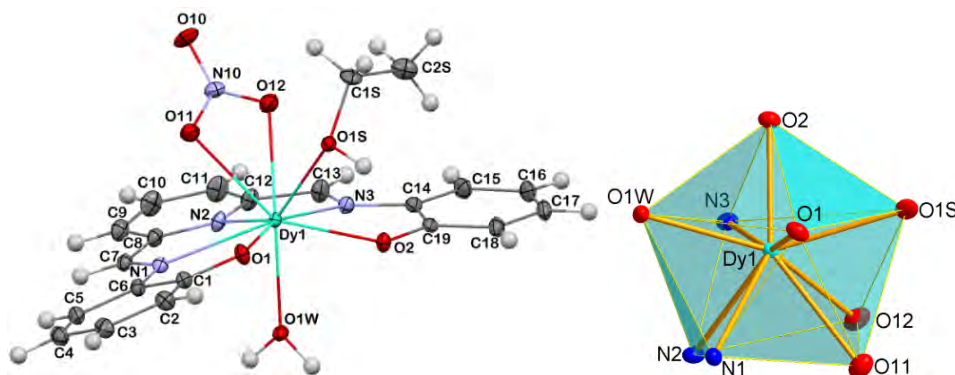


Figura 7.6. Diagrama de elipsoides (50 % de probabilidade) (esquerda) e poliedro de coordinación (dereita) para **32**.

A estrutura de $[Dy(L^5)(NO_3)(CH_3CH_2OH)(H_2O)]$ é bastante similar á de $[Dy(HL^5)(NO_3)_2]$, pero con algunhas diferenzas significativas. Así, ao igual que en **31**, a base de Schiff, que agora é dianiónica, actúa como un dador N_3O_2 pentadentado. Non obstante, o ligando multidentado ten agora unha distorsión tipo paraugas, co átomo de disprosio a uns 0.42 Å por riba do plano N_3O_2 calculado. A esfera de coordinación ao redor do Dy^{III} complétase cun ligando nitrato bidentado quelato, unha molécula de auga e outra de etanol, o que leva a un índice coordinación 9. Neste caso, os cálculos da distorsión (SHAPE)⁷¹ con respecto ao núcleo ideal de DyN_3O_6 , indican que a xeometría se acerca máis a un antiprisma de base cadrada apicado esférico, pero está moi distorsionada cara a tipo *muffin* (Figura 7.6, Táboa A.7.1). As principais distancias e ángulos ao redor do centro metálico coinciden coas esperadas para este tipo de complexos

metálicos.^{142,143} Pero cabe sinalar que os enlaces Dy1-O1 e Dy1-O2 son bastante similares, e máis curtos que Dy1-O2 no composto **31** (Táboa 7.1). Este comportamento está de acordo coa completa desprotonación dos grupos fenol do ligando en **32**.

Por último, mencionar que os átomos de osíxeno fenólicos, o nitrato, a auga e etanol coordinados, e a auga de hidratación están implicados nun arrevesado esquema de enlace de H, que expande a molécula inicial nunha rede 3D, onde a distancia intermolecular Dy...Dy máis curta é de 6.4395(5) Å.

Na Figura 7.7 represéntase un diagrama de elipsoides para **33** e na Táboa 7.2 recóllense as súas distancias e ángulos de enlace de maior relevancia. A estrutura cristalina de **33** amosa que é un composto iónico, formado por catións $[Dy(HL^5)_2]^+$ (**33a**) e anións $[Dy(L^5)(Cl_2)]^-$ (**33b**).

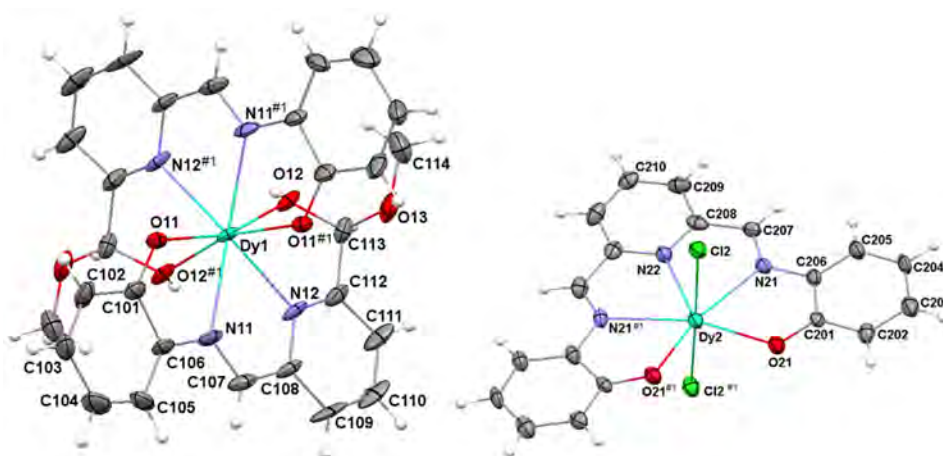


Figura 7.7. Diagramas de elipsoides (50 % de probabilidade) para **33a** (esquerda) e **33b** (dereita). As etiquetas dos átomos que non están coordinados xerados por operacións de simetría (^{#1} -x+1,y,-z+3/2) omítense para maior claridade.

Táboa 7.2. Principais distancias (Å) e ángulos (°) de enlace para **33**.

33a		33b	
Dy1-O11	2.219(9)	Dy2-O21	2.286(9)
Dy1-O12	2.408(10)	Dy2-Cl2	2.615(3)
Dy1-N11	2.452(11)	Dy2-N21	2.506(10)
Dy1-N12	2.488(10)	Dy2-N22	2.480(15)
O12-Dy1-N12	64.0(3)	N22-Dy2-N21	64.9(3)
O11-Dy1-O12	162.5(3)	Cl2-Dy2-Cl2 ^{#1}	176.74(16)

^{#1} -x+1,y,-z+3/2

No catión (**33a**), o ión disprosio está rodeado por dous ligandos imina-hemiacetal ($[HL^5]^-$), que actúan como dadores monoaniónicos N_2O_2 mediante os átomos de nitróxeno imínico (N11) e piridínico (N12), o átomo de osíxeno fenólico desprotonado (O11) e o átomo de osíxeno alcólico

protonado (O12) do grupo hemiacetal. Deste xeito, o ión Dy^{III} está octacoordinado nun entorno N_4O_4 , cunha xeometría calculada⁷¹ próxima ao dodecaedro triangular, pero distorsionada cara o biesfenoide romo (Táboa A.7.1, Figura A.7.1). Os átomos de carbono dos grupos hemiacetal neste catión son quirais, pero tanto o isómero *S,S* como *R,R* do catión están presentes na cela unitaria en proporción 1:1, dando lugar así a unha mestura racémica.

Para o anión **33b** (Figura 7.7), a base de Schiff bidesprotonada aloxa o núcleo de disprosio no seu oco N_3O_2 , tal como en **31** e **32**. A súa esfera de coordinación complétase con dous anións cloruro e, en consecuencia, este alcanza un índice de coordinación 7, cunha xeometría de bipirámide pentagonal lixeiramente distorsionada (Táboa A.7.1). Neste anión, o dador pentadentado é case plano (desviación máxima de calquera átomo do plano N_3O_2 calculado de 0.112 Å, co átomo de Dy no plano), e o ángulo Cl-Dy-Cl é duns 177°. Tódalas distancias e ángulos deste anión son similares ás descritas para un complexo aniónico de disprosio con ligandos H_4daps e cloruro, cunha xeometría de bipirámide pseudopentagonal, xa mencionado no capítulo anterior e previamente publicado.¹⁴³

Ademais, esta estrutura está estabilizada por dous enlaces de hidróxeno curtos entre os átomos de osíxeno fenólicos do anión **33b** e as funcións alcohólicas protonadas do catión **33a**, o que xera un complexo pseudodinuclear, cunha distancia $\text{Dy}^{\text{III}}\cdots\text{Dy}^{\text{III}}$ de aproximadamente 5.486 Å (Figura 7.8).

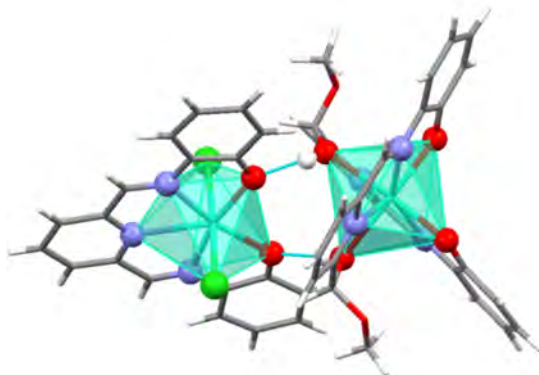


Figura 7.8. Estrutura cristalina de **33** amosando o enlace de hidróxeno entre as dúas unidades, **33a** e **33b**. Códigos de cores: gris, C; azul: N; vermello: O; verde: Cl; branco; H.

Para o complexo **34** (Figura 7.9), a base de Schiff tamén actúa como ligando quelato pentadentado dianiónico, aloxando o ión Dy^{III} no seu compartimento N_3O_2 (do mesmo xeito que en **31**, **32** e **33b**). O ligando, ao igual que en **32**, ao estar bidesprotonado encóntrase completamente conxugado, pero aínda así tamén adopta unha disposición helicoidal no entorno do centro

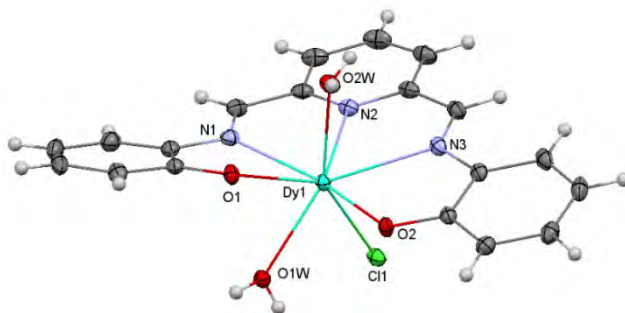


Figura 7.9. Diagrama de elipsoides (50 % de probabilidade) para **34**. Só se amosan as etiquetas dos átomos coordinados e do metal para maior claridade. Códigos de cores: gris, C; azul: N; vermello: O; verde: Cl; branco; H.

metálico, ao igual que en **31**. Deste xeito O11 e O12 son os átomos que máis se desvían do plano N_3O_2 calculado, atopándose aproximadamente a 0.35 Å por enriba ou por debaixo dese plano. O átomo de disprosio tamén se atopa desviado deste plano, a unha distancia de *ca.* 3.9 Å.

A esfera de coordinación do metal complétase cun ligando cloruro e dous ligandos auga, o que conduce a un índice de coordinación 8 para o centro metálico, atopándose tódolos ángulos e distancias de enlace dentro dos rangos que cabería esperar (Táboa 7.1). Os cálculos do grao de distorsión do núcleo DyN_3O_4Cl respecto do poliedro ideal de 8 vértices (Táboa A.7.1)⁷¹ permiten concluír que a xeometría no entorno do ión Dy^{III} se atopa máis próxima ao dodecaedro triangular, pero distorsionada cara o prisma trigonal biaumentado.

Finalmente, sinalar que as unidades mononucleares $[Dy(L^5)Cl(H_2O)_2]$, establecen enlaces de hidróxeno entre elas, nos que están implicados os ligandos auga e cloruro, expandido deste xeito o bloque inicial nunha cadea en zigzag, tal como se aprecia na Figura 7.10.

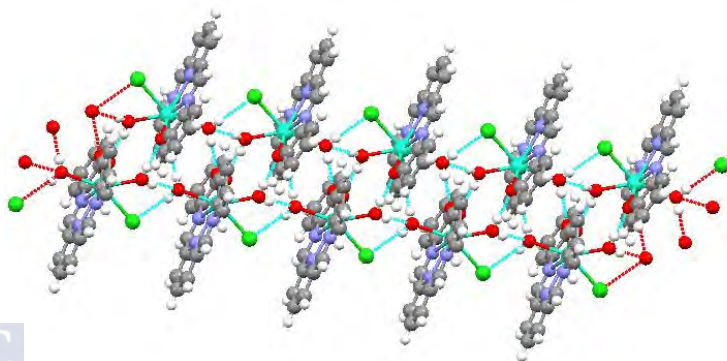


Figura 7.10. Esquema de enlace de hidróxeno para **34**, amosando a disposición da cadea en zigzag. Códigos de cores: gris, C; azul: N; vermello: O; verde: Cl; branco; H.

Tamén se resolveu a estrutura cristalina do complexo diluído $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Dy}_{0.09}\text{Y}_{0.91}(\text{L})(\text{NO}_3)_2]$ (**35**). A Figura 7.11 mostra un diagrama de elipsoides do composto e na Táboa 7.3 resúmense as principais distancias e ángulos de enlace. Este é un complexo iónico, onde o catión $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$ e o anión $[\text{Dy}_{0.09}\text{Y}_{0.91}(\text{L}^5)(\text{NO}_3)_2]^-$ están unidos a través dun enlace de hidróxeno entre o átomo de nitróxeno do catión e un dos átomos de osíxeno fenólico do anión. Non se observan outros enlaces de hidróxeno na cela unidade, e a distancia máis curta entre os átomos de Dy ou Y de dous aniós veciños é de *ca.* 8.36 Å.

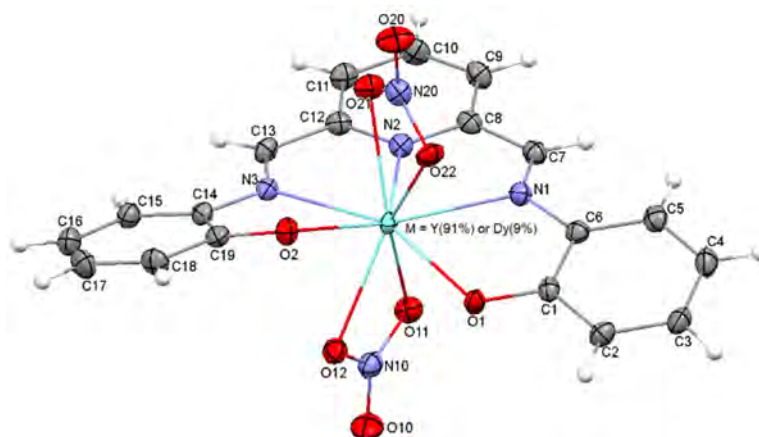


Figura 7.11. Diagrama de elipsoides (50 % de probabilidade) para o anión $[\text{Dy}_{0.09}\text{Y}_{0.91}(\text{L}^5)(\text{NO}_3)_2]^-$ en **35**.

Táboa 7.3. Principais distancias (Å) e ángulos (°) de enlace para **35**.

Y1-O2	2.251(3)	Dy1-O2	2.226(13)
Y1-O1	2.288(3)	Dy1-O1	2.322(13)
Y1-O12	2.465(3)	Dy1-O12	2.352(12)
Y1-O11	2.470(3)	Dy1-O11	2.384(12)
Y1-O21	2.471(3)	Dy1-O21	2.556(12)
Y1-O22	2.442(3)	Dy1-O22	2.558(12)
Y1-N1	2.479(3)	Dy1-N1	2.554(13)
Y1-N3	2.493(3)	Dy1-N3	2.418(13)
Y1-N2	2.507(3)	Dy1-N2	2.508(13)
O2-Y1-N1	158.24(13)	O1-Dy1-N3	161.2(6)
O22-Y1-O21	52.12(7)	O21-Dy1-O22	49.9(2)

A estrutura do anión complexo $[\text{Dy}_{0.09}\text{Y}_{0.91}(\text{L}^5)(\text{NO}_3)_2]^-$ en **35** é similar á descrita para **31**, coa base de Schiff adoptando unha disposición helicoidal, aínda que aquí o ligando está totalmente desprotonado, como en **34**, con ambos $\text{O}_{\text{fenólicos}}$ cargados negativamente. O entorno calculado para os ións Y^{3+} e Dy^{3+} co programa SHAPE,⁷¹ aproxímase ao prisma trigonal triapicado esférico (Táboa A.7.1). Por outra parte, como tódalas distancias e ángulos de enlace (Táboa 7.3) están no rango esperado, a estrutura non merece maior discusión.

A maiores, os estudos de difracción de raios X en po para as mostras brutas de **32**·2H₂O (Figura A.7.2), **33** (Figura 7.12) e **34** (Figura. A.7.3) demostran que os produtos microcristalinos e os monocristais son o mesmo composto en tódolos casos, e, no caso de **33**, que o experimento é reproducíble, dado que dous experimentos diferentes levan a sólidos que presentan o mesmo difractograma de po.

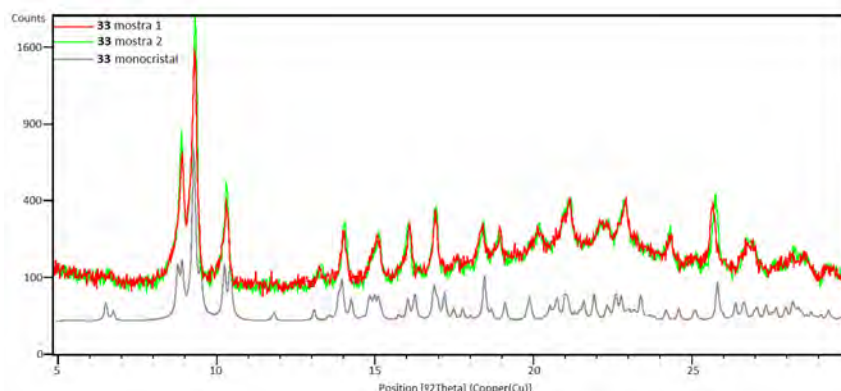


Figura 7.12. Comparativa dos difractogramas de raios X en po para **33**: verde e vermello, difractogramas experimentais para dúas mostras obtidas a partir de dúas sínteses diferentes; gris: difractograma calculado a partir dos datos de difracción de raios X de monocristal.

Os complexos de Dy^{III} que acabamos de describir (**31-35**) son os primeiros compostos de H_2L^5 e ligandos afíns derivados de lantanoides estudados por difracción de RX de monocristal, xa que ata o momento da realización deste traballo só se caracterizaran algúns complexos de estaño e de metais do bloque d co ligando H_2L^5 ou cos seus derivados (Figura 7.13, Táboa 7.1).

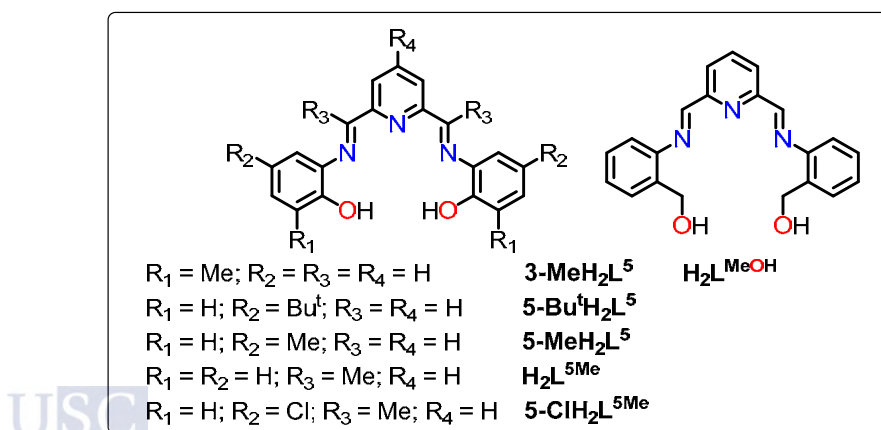


Figura 7.13. Ligandos relacionados con H_2L^5 presentes en complexos metálicos cuxa estrutura foi resolta cristalograficamente.

Un rastrexo a partir dos datos da CSD¹⁵¹ (Táboa 7.4) amosa que este tipo de ligando actúa normalmente como dianiónico fronte a metais do bloque d ou p, que é a súa carga máis común, ou como base de Schiff neutra, pero con anterioridade á realización deste traballo só foi descrito unha vez como dador monoaniónico no ligando H_2L^{MeOH} , onde os osíxenos non son fenólicos (Figura 7.13).¹⁷²

Baixo a forma dianiónica, o ligando actúa habitualmente como pentadentado, coordinándose ben como ponte dobre ou cuádrupla, ou como quelato N_3O_2 (Figura 7.14). Este último é o modo de coordinación que se encontra en tódolos complexos de lantanoides descritos neste capítulo, e cabe destacar que o grao de desprotonación do ligando encontrado en **31** (monodesprotonado) é a primeira vez que se dá para o ligando H_2L^5 .

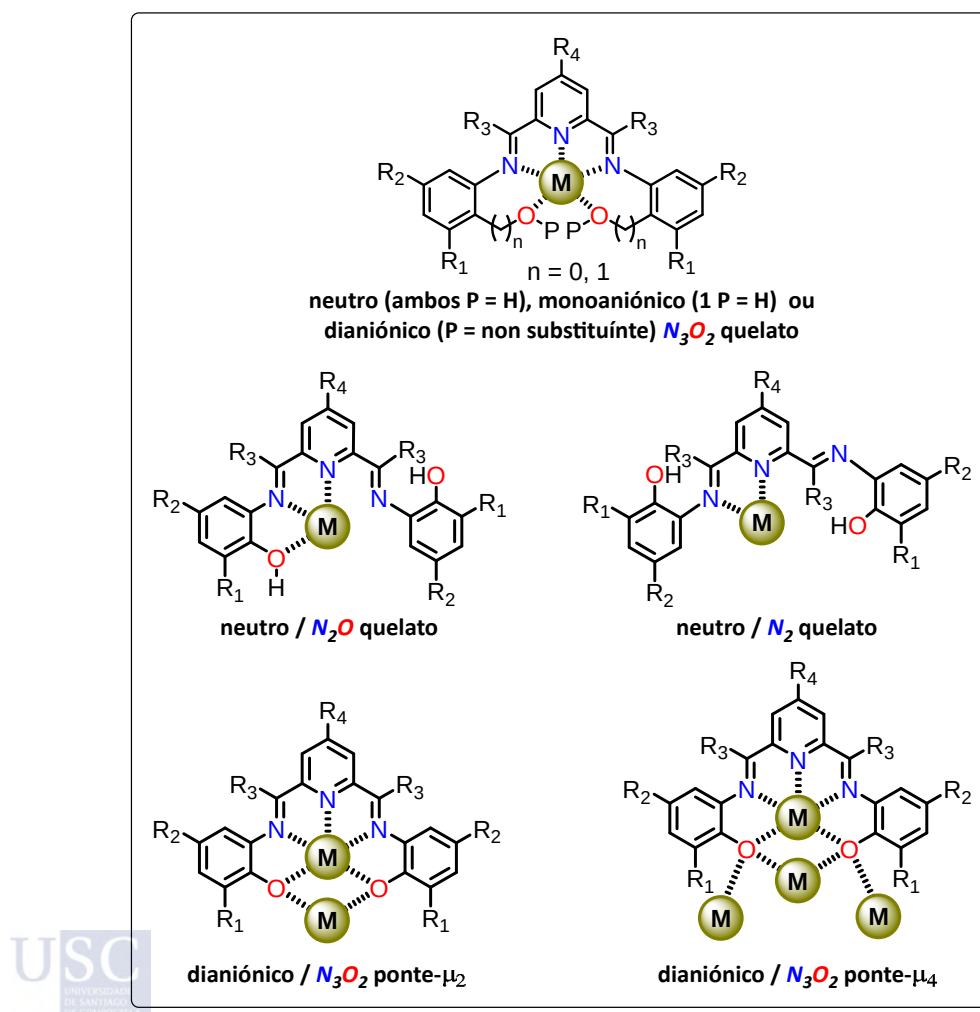


Figura 7.14. Modos de coordinación descritos para H_2L^5 e ligandos similares (Figura 7.13) nos complexos metálicos (Táboa 7.4).

Táboa 7.4. Complexos metálicos derivados de H_2L^5 e ligandos relacionados con estrutura cristalina resolta.

Compostos ^a	Carga/ Modo de coordinación ^b	Nuclearidade	Ref.
$[Cd_3(L^5)(DMF)_2(OAc)_2]$	dianiónico / N_3O_2 ponte- μ_2	trinuclear	166
$[Re(L^5)(PPh_3)_2]I$	dianiónico / N_3O_2 quelato	mononuclear	167
<i>fac</i> - $[Re(H_2L^5)(Br)(CO)_3]$	neutro / N_2 quelato	mononuclear	167
<i>fac</i> - $[Re(H_2L^5)(CO)_3(Cl)]$	neutro / N_2 quelato	mononuclear	168
$[Sn(L^5)(Bu^n)_2]$	dianiónico / N_3O_2 quelato	mononuclear	165
$[Sn(L^5)(Ph)_2]$	dianiónico / N_3O_2 quelato	mononuclear	165
$[Mn(H_2L^5)Cl_2]$	neutro / N_3O_2 quelato	mononuclear	169
$[Mn_2Ca(L^5)_2(MeOH)_2(OAc)_2]$	dianiónico / N_3O_2 ponte- μ_2	trinuclear	169
$[Mn_3(L^5)_2(MeOH)_2(OAc)_2]$	dianiónico / N_3O_2 ponte- μ_2	trinuclear	169
$[Zn_2(L^5)(DMF)(OAc)_2]$	dianiónico / N_3O_2 ponte- μ_2	dinuclear	170
$[Zn_4(5-Bu^tL^5)_2(OAc)_4]$	dianiónico / N_3O_2 ponte- μ_4	tetranuclear	170
$[Zn(3-MeH_2L^5)(Cl)_2]$	neutro/ N_2O quelato	mononuclear	171
$[Zn_2(5-MeL^5)(Cl)_2(MeOH)_2]$	dianiónico / N_3O_2 ponte- μ_2	dinuclear	171
$[Mn(5-MeHL^5)(Cl)(MeOH)]$	monoaniónico/ N_3O_2 quelato	mononuclear	172
$[Sn(5-MeL^5)(Bun)_2]$	dianiónico / N_3O_2 quelato	mononuclear	165
$[Mn(H_2L^{MeOH})(NCS)_2]$	neutro/ N_3O_2 quelato	mononuclear	172
$[Cd_4(L^{5Me})_2(OAc)_4]$	dianiónico / N_3O_2 ponte- μ_4	tetranuclear	166,170
$[Sn(L^{Me})(Bun)_2]$	dianiónico / N_3O_2 quelato	mononuclear	165
$[Sn(L^{5Me})(Me)_2]$	dianiónico / N_3O_2 quelato	mononuclear	165
$[Mn_4(L^{5Me})_2(OAc)_4]$	dianiónico / N_3O_2 ponte- μ_4	tetranuclear	173
$[Mn_4(L^{5Me})_2(CF_3COO)_4]$	dianiónico / N_3O_2 ponte- μ_4	tetranuclear	173
$[Zn_4(L^{5Me})_2(OAc)_4]$	dianiónico / N_3O_2 ponte- μ_4	tetranuclear	170
$[Zn_4(L^{5Me})_2(OAc)(O_2CC_6H_5)_3]$	dianiónico / N_3O_2 ponte- μ_4	tetranuclear	170
$[Zn_4(5-ClL^{5Me})_2(OAc)_4]$	dianiónico / N_3O_2 ponte- μ_4	tetranuclear	170

^a Complexos sen solvatos; ligandos no esquema da Figura 7.13 (agás H_2L^5 , Figura 7.1);^b modos de coordinación no esquema da Figura 7.14.

7.3 Estudos magnéticos

A caracterización magnética *dc* realizouse unicamente para os complexos de disprosio non diluídos **31**·H₂O-**34**. Os estudos *ac* de comportamento como imán realizáronse adicionalmente sobre a mostra diluída de Y/Dy **35**.

7.3.1 Propiedades magnéticas *dc*

Os medidas de susceptibilidade magnética en función da temperatura para **31**·H₂O-**34** rexistráronse no intervalo de temperatura 2-300 K. As gráficas de $\chi_M T$ versus T para tódolos compostos compáranse na Figura 7.15. Os valores de $\chi_M T$ a 300 K son próximos aos esperados para un (**31**·H₂O, **32**·2H₂O e **34**) ou dous (**33**) ións Dy^{III} illados (Táboa 7.5). Nos complexos mononucleares estes valores permanecen case constantes entre 300 e *ca.* 70 K. Por debaixo desta temperatura a caída nas curvas é máis pronunciada, ata alcanzar valores mínimos de $\chi_M T$ a 2 K (Táboa 7.5). Este comportamento pode atribuírse, tal como xa se comentou, ao despoboamento dos subniveis $\pm M_J$ dos ións Ln^{III},¹⁵³ e/ou a débiles interaccións intermoleculares antiferromagnéticas.¹⁵⁴

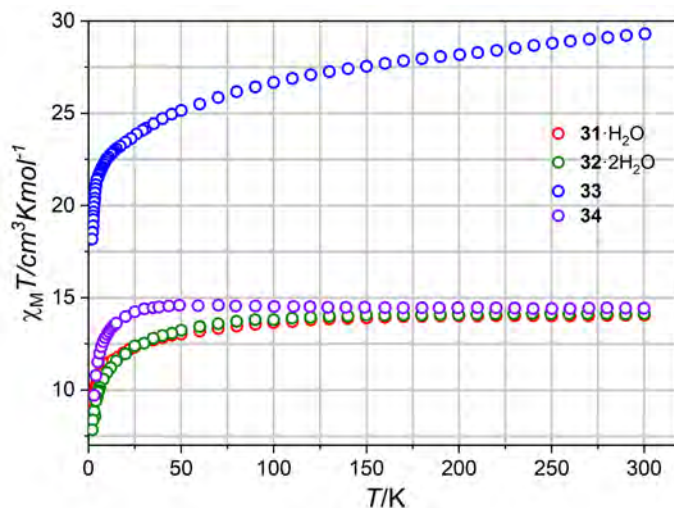


Figura 7.15. Dependencia do produto $\chi_M T$ coa temperatura para os complexos **31**·H₂O-**34**.

No caso de **33** obsérvase unha lixeira caída de $\chi_M T$ dende 300 a 13 K. Por debaixo de 13 K a caída é aínda máis marcada, e quizais as interaccións intermoleculares a través dos curtos enlaces de hidróxeno entre o anión e o catión xogan un papel importante nesta forte diminución do valor de $\chi_M T$.

A magnetización reducida a 2 K tende aos valores recollidos na Táboa 7.5, a un campo máximo aplicado de 5 T (Figura 7.16). Estes valores son considerablemente menores que os esperados para un ou dous centros illados

de Dy^{III} , pero comparables cos valores descritos para outros complexos de Dy^{3+} ,¹⁸¹⁻¹⁸³ o que concorda cunha anisotropía magnética significativa.

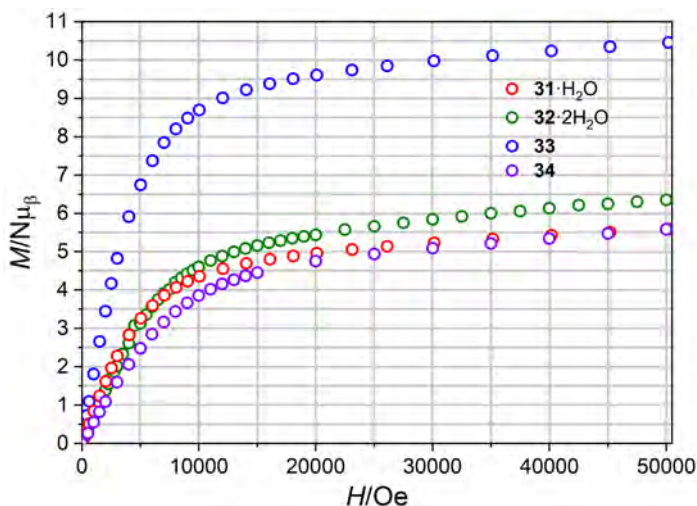


Figura 7.16. Dependencia da magnetización reducida co campo a 2 K para os complexos **31·H₂O-34**.

7.3.2 Estudo do comportamento como imán molecular

Estudouse a relaxación magnética a baixa temperatura para os compostos **31·H₂O-35**. Así, rexistráronse inicialmente medidas de susceptibilidade magnética *ac* a unha frecuencia de 1400 Hz e a $H_{dc} = 0$. Neste caso, ningún dos compostos presenta máximos na curva de χ''_M en función da temperatura.

Como xa se comentou en varias ocasións, estas moléculas poden presentar procesos de relaxación por QTM,^{15, 184} que impiden observar o comportamento como SMM, e unha das formas de eliminar ou reducir dito QTM é mediante a aplicación dun campo magnético.¹⁵ Por iso, medíronse as susceptibilidades *ac* a temperatura variable en presenza de diferentes campos

¹⁸¹ S.-Y. Lin, W. Wernsdorfer, L. Ungur, A. K. Powell, Y.-N. Guo, J. Tang, L. Zhao, L. F. Chibotaru, H.-J. Zhang; Coupling Dy_3 triangles to maximize the toroidal moment. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 12767-12771, 10.1002/anie.201206602.

¹⁸² C. Das, A. Upadhyay, M. Shanmugam; Influence of radicals on magnetization relaxation dynamics of pseudo-octahedral lanthanide iminopyridyl complexes. *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 9002-9011, 10.1021/acs.inorgchem.8b00979.

¹⁸³ S. Yu, Z. Hu, Z. Chen, B. Li, Y.-Q. Zhang, Y. Liang, D. Liu, D. Yao, F. Liang; Two $Dy(III)$ Single-Molecule magnets with their performance tuned by Schiff base ligands. *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*, 1191-1200, 10.1021/acs.inorgchem.8b02637.

¹⁸⁴ L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara; Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets. *Nature*, **1996**, *383*, 145-147, 10.1038/383145a0.



Táboa 7.5. Recompilación dos datos magnéticos das medidas dc para os complexos 31·H₂O-34.

Estado fundamental do ión Ln ³⁺	(a) Valor teórico de $\chi_M T / \text{cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$	(b) Valor teórico de $M_{\text{sat}} / N_{\mu_B}$	Composto	Valor experimental de $\chi_M T_{300 \text{ K}} / \chi_M T_{2 \text{ K}}$ ($\text{cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$)	Valor experimental de $M_{\text{sat}} / N_{\mu_B}$ ($T = 2 \text{ K}, H = 5 \text{ T}$)	
Dy ³⁺ 4f ⁹ , ⁶ H _{5/2} , g _J = 4/3			31 · H ₂ O	14.07/8.84	5.59	
	D _y	14.13	10	32 · 2H ₂ O	14.13/7.83	6.35
				34	14.42/9.71	5.58
	D _z	28.26	20	33	29.30/18.01	10.45
(a) $\chi_M T = \frac{N_{\mu_B}^2}{3k} \{g_J^2 J(J+1)\} = 0.125 \{g_J^2 J(J+1)\};$ $J = L + S; g_J = \frac{3}{2} S_T(S_T+1) - L(L+1) \over 2J(J+1)$ (b) $M / N_{\mu_B} = g_J J$						

para **31**·H₂O-**34**. Nestas condicións, **31**·H₂O amosa dependencia de χ''_M coa frecuencia e co campo aplicado por debaixo de 5 K, pero non amosa máximos nas curvas (Figura 7.17a). **32**·2H₂O e **33** si presentan máximos nas curvas de χ''_M en función da temperatura e da frecuencia, sendo os campos óptimos 1500 Oe e 3000 Oe, respectivamente (Figura 7.17b-d e Figura A.7.4). Igualmente, **34** tamén amosa máximos en χ''_M en función da temperatura a $H_{dc} = 1500$ Oe.

Polo tanto, **32**·2H₂O-**34** mostran dependencia de χ'_M (Figura A.7.5) e χ''_M (Figura 7.18) coa frecuencia e coa temperatura baixo distintos campos, con máximos para χ''_M en distintos intervalos, que oscilan entre os 4 e os 8 K dependendo do complexo. Ademais, cabe destacar que χ''_M non tende a cero por debaixo dos máximos a baixa temperatura (Figura 7.18), sendo este efecto máis significativo para **32**·2H₂O e **33**, o que semella indicar que a relaxación rápida da magnetización por un mecanismo de QTM non se suprimiu por completo ao aplicar o campo óptimo. Adicionalmente, a forma semicircular dos gráficos Cole-Cole (Figura 7.19), con valores de α entre 0.18-0.08 para **32**·2H₂O,

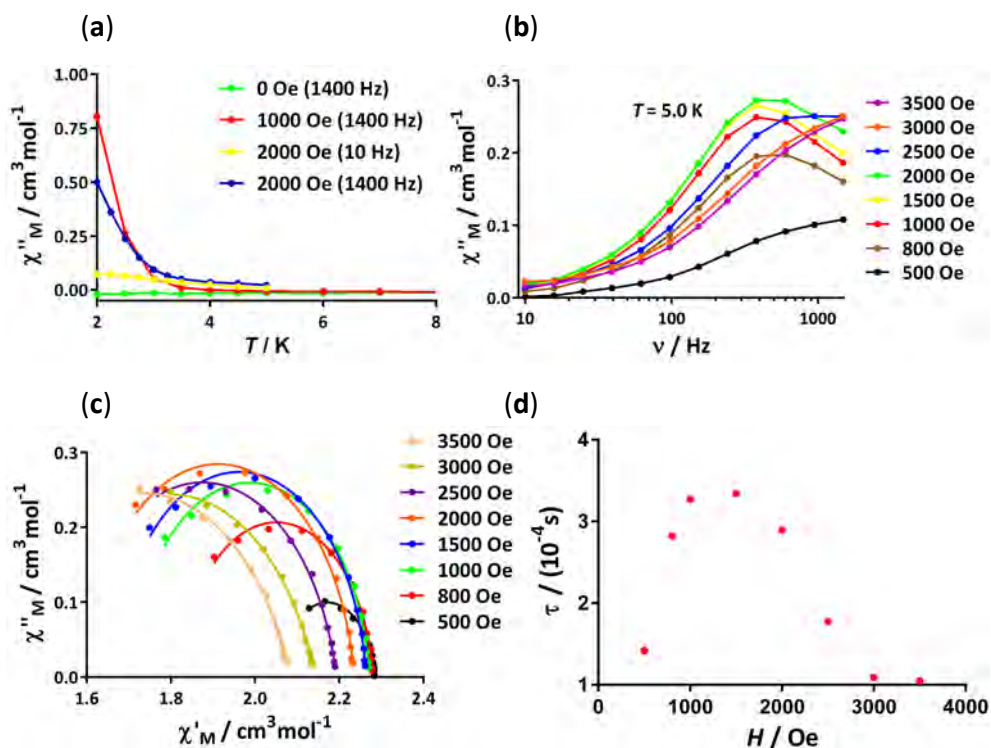


Figura 7.17. (a) Dependencia de χ''_M coa temperatura en presenza de diferentes campos magnéticos externos (H_{dc}) a distintas frecuencias para **31**·H₂O; (b) Dependencia de χ''_M coa frecuencia a diferentes H_{dc} a 5 K para **32**·2H₂O; (c) Gráfica Cole-Cole para **32**·2H₂O a diferentes H_{dc} aplicados a 5 K (as liñas representan o mellor axuste dos datos experimentais facendo uso do modelo de Debye xeneralizado); (d) Dependencia do tempo de relaxación (τ) co campo magnético externo a 5 K para **32**·2H₂O.

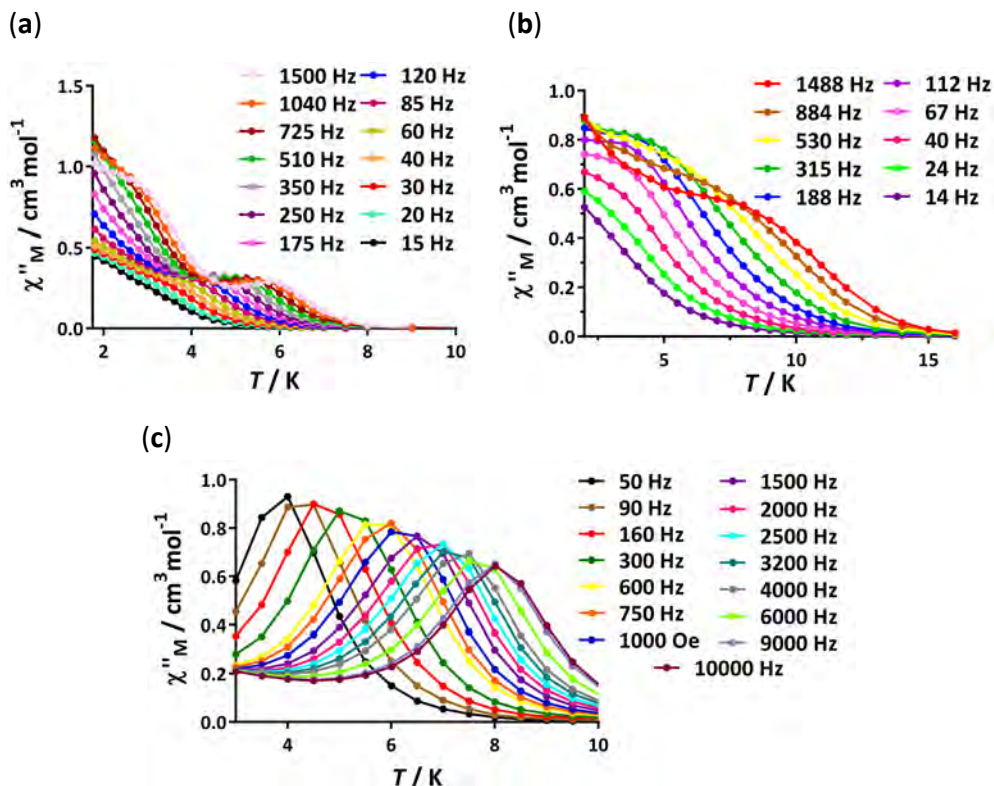


Figura 7.18. Dependencia de χ''_M coa temperatura a frecuencia variable en presenza dun campo magnético externo para (a) **32**·2H₂O ($H_{dc} = 1500$ Oe); (b) **33** ($H_{dc} = 3000$ Oe); e (c) **34** ($H_{dc} = 1500$ Oe).

0.39-0.16 para **33** e 0.22-0.12 para **34**, suxire que existe máis dun mecanismo de relaxación a baixa temperatura.

A dinámica de relaxación entre 4 e 6 K analizouse máis a fondo, estudando a dependencia do tempo de relaxación coa temperatura. A desviación da linearidade na rexión de baixa temperatura do gráfico de Arrhenius (Figura 7.20), e os valores dos parámetros α , indican que as curvas non se pode reproducir cun simple modelo de Orbach. Tendo en conta o QTM observado experimentalmente, intentáronse axustar os datos considerando tódolos posibles procesos de relaxación ademais do QTM (Orbach, Directo e Raman). O mellor axuste dos datos para **32**·2H₂O e **33** conséguese tendo en conta os procesos de QTM e Orbach (Ecuación 7.1).

$$\tau^{-1} = \tau_{QTM}^{-1} + \tau_0^{-1} e^{-U_{eff}/k_B T} \quad \text{Ecuación 7.1}$$

O axuste dos datos experimentais con esta ecuación para ambos compostos (Figura 7.20) conduce aos valores que se amosan na Táboa 7.6.

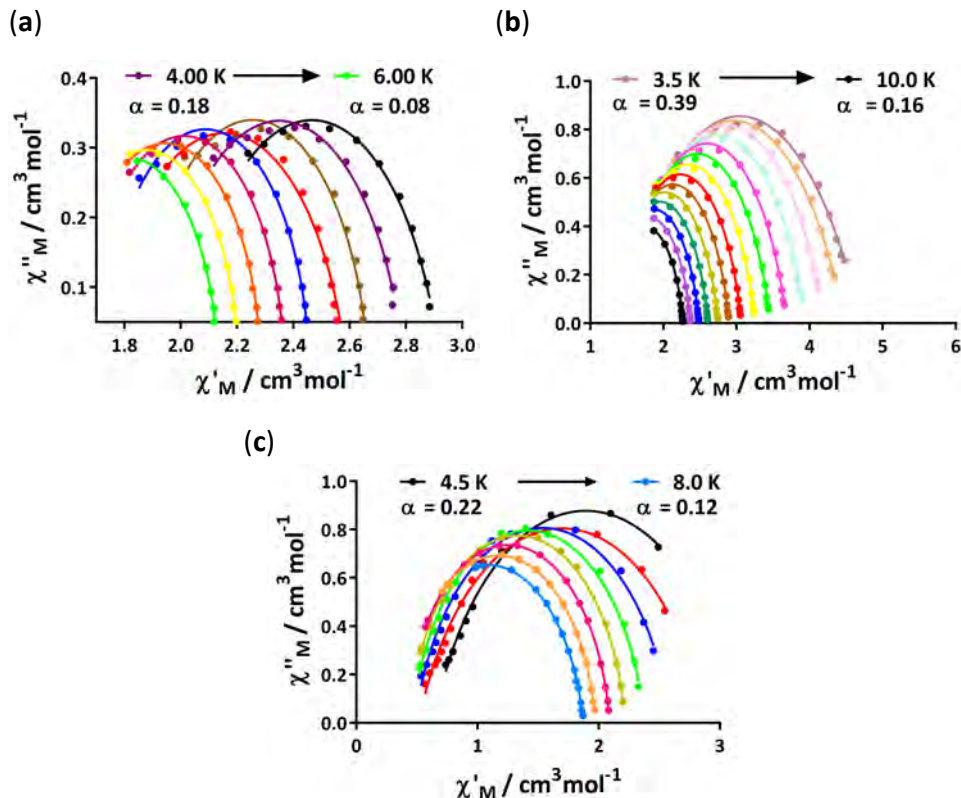


Figura 7.19. Gráfica Cole-Cole para: (a) **32**·2H₂O ($H_{dc} = 1500$ Oe); (b) **33** ($H_{dc} = 3000$ Oe); (c) **34** ($H_{dc} = 1500$ Oe).

Para **34**, o mellor axuste dos datos con resultados plausibles obtense considerando relaxación Orbach e Raman simultaneamente (Ecuación 7.2).

$$\tau^{-1} = CT^n + \tau_0^{-1}e^{-U_{eff}/k_B T} \quad \text{Ecuación 7.2}$$

O tempo de relaxación e a barreira enerxética, así como os valores de C e n extraídos do axuste con esta ecuación, recóllense na Táboa 7.6.

Como xa mencionamos anteriormente, **31**·H₂O non contén máximos nas curvas de χ''_M en función da temperatura ou da frecuencia, pero si presenta dependencia de χ''_M coa frecuencia en $H_{dc} = 2000$ Oe. Este fenómeno podería deberse á existencia dunha barreira de enerxía térmica moi pequena para bloquear a magnetización, e/ou á aparición dun proceso de relaxación por QTM rápido, que o campo externo non é capaz de eliminar. Á vista destes resultados, tentouse coñecer a orixe do diferente comportamento de **31**·H₂O en presenza dun campo externo. Como o QTM pode ser inducido por interaccións dipolares, intentouse preparar o análogo diluído de itrio [Dy_{0.09}Y_{0.91}(HL⁵)(NO₃)₂]. Non obstante, como xa se comentou, estes intentos conduciron ao illamento de [Et₃NH][Dy_{0.09}Y_{0.91}(L⁵)(NO₃)₂] (**35**), pero non á obtención do composto desexado.

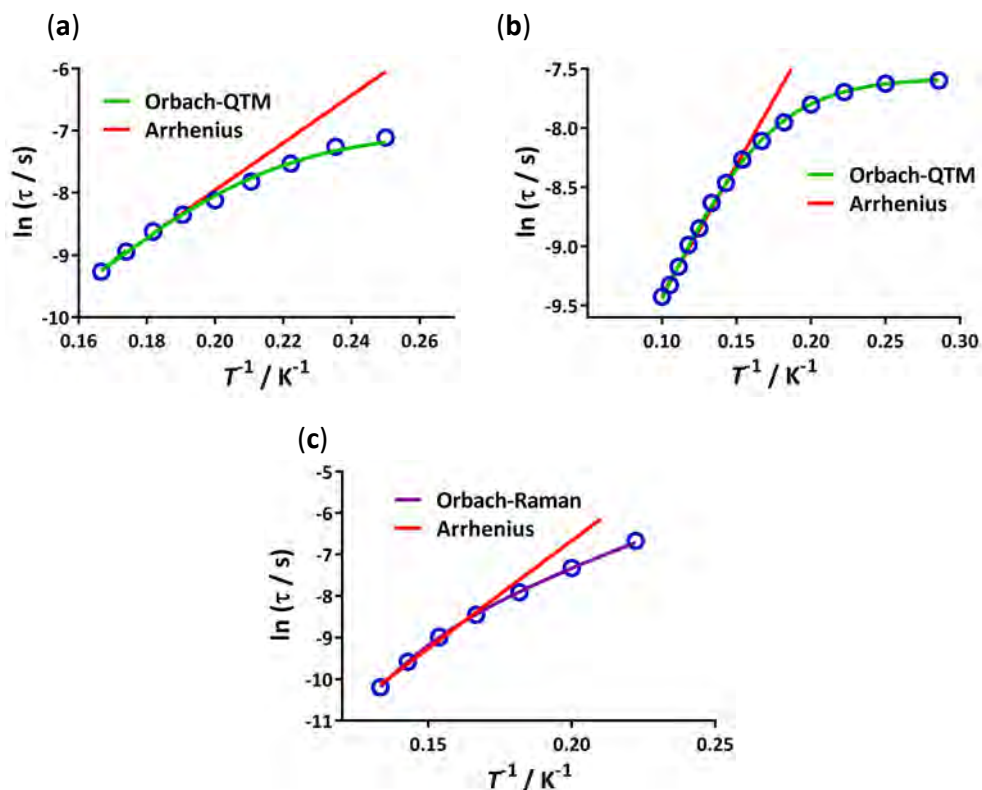


Figura 7.20. Gráfico de Arrhenius para: (a) **32**·2H₂O ($H_{dc} = 1500$ Oe), (b) **33** ($H_{dc} = 3000$ Oe) e (c) **34** ($H_{dc} = 1500$ Oe). As liñas sólidas representan o mellor axuste dos datos experimentais empregando a ecuación de Arrhenius (vermello), para relaxación Orbach-QTM (verde) ou para relaxación Orbach-Raman (morado).

Táboa 7.6. Barreira enerxética (U_{eff}) e demais parámetros derivados dos axustes das gráficas de Arrhenius para **32**·2H₂O-**35**.

Complexo	32 ·2H ₂ O $H_{dc} = 1500$	33 $H_{dc} = 3000$	34 $H_{dc} = 1500$	35	
				$H_{dc} = 0$	$H_{dc} = 1500$
Arrhenius					
U_{eff} / K	38.3	22.0	51.9	20.2	42.2
$\tau_0 / (10^{-7} s)$	1.7	90.7	0.41	28	1.2
Orbach + QTM					
U_{eff} / K	46.1	31.0		49.1	
$\tau_0 / (10^{-7} s)$	0.5	42		0.00036	
$\tau_{QTM} / (10^{-4} s)$	8.9	5.1		1.8	
Orbach + Raman					
U_{eff} / K			113.5		50.1
$\tau_0 / (10^{-7} s)$			0.00026		0.51
$C / s^{-1}K^{-n}, \{n\}$			0.1, {5.8}		0.02, {6.6}

Ademais, tampouco se puido illar o análogo de Y de **31**·H₂O, como xa se mencionou. Aínda así, estudáronse as propiedades magnéticas dinámicas de **35**. Neste caso, as curvas de χ'_M (Figura A.7.6) e χ''_M (Figura 7.21) en función de T e

de ν presentan máximos a campo cero. Con todo, as curvas non tenden a cero por debaixo dos máximos, suxerindo que o QTM segue sendo eficiente, a pesar da natureza diluída da mostra. Estes feitos demostran o QTM intrínseco destes complexos, o que foi confirmado por cálculos da estrutura electrónica, que se detallan na seguinte sección.

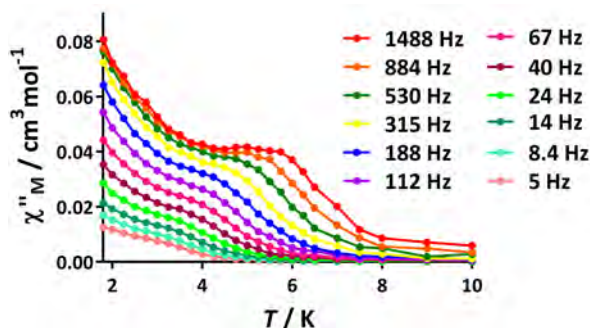


Figura 7.21. Dependencia de χ''_M coa temperatura a frecuencia variable para **35** a $H_{dc} = 0$ Oe.

O axuste do gráfico Cole-Cole ao modelo de Debye xeneralizado dá unha serie de parámetros α por debaixo de 0.41 (Figura 7.22), o que suxire máis dun proceso de relaxación. Así, o mellor axuste coherente do gráfico de Arrhenius é o que considera os procesos Orbach e QTM (Ecuación 7.1, Figura 7.23), que xera os parámetros que se resumen na Táboa 7.6.

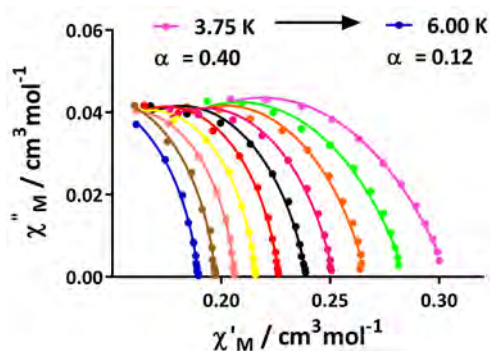


Figura 7.22. Gráfica Cole-Cole para **35** en ausencia de campo magnético externo.

Os datos de susceptibilidade magnética ac para **35** medíronse adicionalmente en presenza dun campo de 1500 Oe, co fin de suprimir o túnel cuántico observado (Figura 7.24). Neste caso, o axuste das curvas da gráfica Cole-Cole ($\alpha = 0.18$ - 0.14 , Figura 7.25) está de acordo con máis dun proceso de relaxación, e a curva de Arrhenius só se puido reproducir coa Ecuación 7.1 (Figura 7.26), que considera os mecanismos Orbach e Raman. O mellor axuste devolve basicamente o mesmo valor de U_{eff} que en ausencia de campo, cun

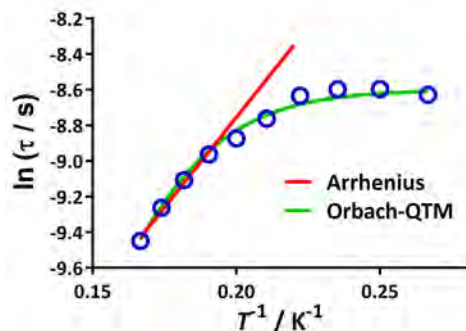


Figura 7.23. Gráfica de Arrhenius para **35** a $H_{dc} = 0$. As liñas sólidas representan o mellor axuste dos datos experimentais á ecuación de Arrhenius para un proceso termicamente activado (vermella) ou para un proceso de relaxación tipo Orbach-QTM (verde).

tempo de relaxación mellorado (Táboa 7.6). O valor de n obtido do axuste Orbach-Raman é menor que o esperado para un ión de Kramers ($n = 9$), tanto para **35** como **34** en $H_{dc} = 1500$ Oe, pero está dentro do intervalo descrito para outros complexos de Dy^{3+} , con valores de n tan baixos como 4 ou inferiores.^{12,185}

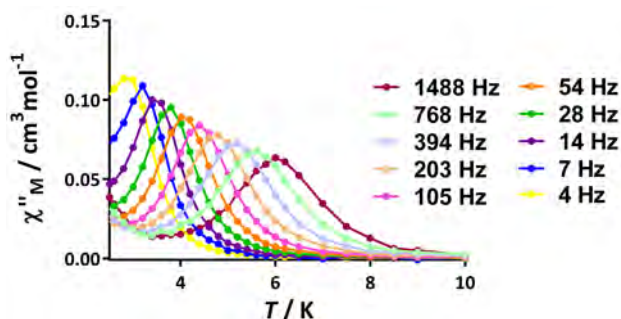


Figura 7.24. Dependencia de χ''_M coa temperatura a frecuencia variable para **35** en presenza dun campo magnético externo $H_{dc} = 1500$ Oe.

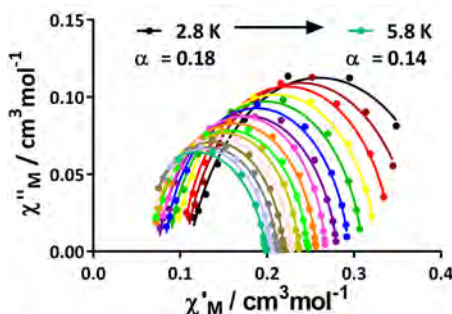


Figura 7.25. Gráfica Cole-Cole para **35** en presenza de $H_{dc} = 1500$ Oe.

¹⁸⁵ B. M. Day, F.-S. Guo, R. A. Layfield; Cyclopentadienyl ligands in lanthanide single-molecule magnets: one ring to rule them all? *Acc. Chem. Res.*, **2018**, *51*, 1880-1889, 10.1021/acs.accounts.8b00270, e referencias do artigo.

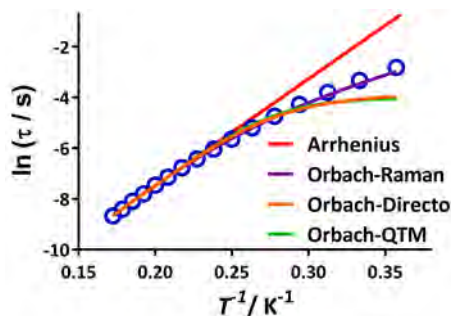


Figura 7.26. Dependencia do logaritmo neperiano do tempo de relaxación coa inversa da temperatura a $H_{dc} = 1500$ Oe para **35**. As liñas sólidas representan os distintos axuste considerando diferentes procesos de relaxación: Arrhenius (vermello), Orbach-Raman (morado), Orbach-Directo (laranja) e Orbach-QTM (verde).

7.4 Cálculos da estrutura electrónica¹⁸⁶

Realizáronse cálculos *ab initio* para **31-33** e **35** utilizando os datos cristalográficos, tal como se describe na sección experimental, nun intento de explicar as propiedades magnéticas dos compostos.

Consideráronse seis estruturas: **31** coa piridina de solvatación (**31w**) e sen ela (**31wo**), **32**, **33** (o catión **33a** e o anión **33b**) e **35** (Figura 7.27). A metodoloxía utilizada, amplamente empregada para estudar este tipo de sistemas,¹⁸⁷⁻¹⁸⁹ proporciona unha concordancia razoable entre as curvas experimentais e teóricas de susceptibilidade e magnetización (Figura A.7.7). Porén, obsérvanse algunhas diferenzas a baixa temperatura, especialmente para **32**. Neste caso, hai un ligando H_2O unido ao ión Dy^{III} , e a incerteza xerada polas posicións dos hidróxenos podería ser a responsable desta diferenza.¹⁹⁰

¹⁸⁶ Mostrar o meu agradecemento ao Profesor Eliseo Ruiz Sabín e á Dra. Silvia Gómez Coca, do Departament de Química Inorgànica i Orgànica da Facultat de Química da Universitat de Barcelona pola facilidades e axuda prestada na realización e interpretación dos cálculos teórico deste capítulo.

¹⁸⁷ S. Gómez-Coca, D. Aravena, R. Morales, E. Ruiz; Large magnetic anisotropy in mononuclear metal complexes. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 289-290, 379-392, 10.1016/j.ccr.2015.01.021.

¹⁸⁸ M. Atanasov, D. Aravena, E. Suturina, E. Bill, D. Maganas, F. Neese; First principles approach to the electronic structure, magnetic anisotropy and spin relaxation in mononuclear 3d-transition metal single molecule magnets. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 289-290, 177-214, 10.1016/j.ccr.2014.10.015.

¹⁸⁹ J. P. Malrieu, R. Caballol, C. J. Calzado, C. de Graaf, N. Guihéry; Magnetic interactions in molecules and highly correlated materials: physical content, analytical derivation, and rigorous extraction of magnetic hamiltonians. *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 429-492, 10.1021/cr300500z.

¹⁹⁰ G. Cucinotta, M. Perfetti, J. Luzon, M. Etienne, P.-E. Car, A. Caneschi, G. Calvez, K. Bernot, R. Sessoli; Magnetic anisotropy in a dysprosium/DOTA single-molecule magnet: beyond simple magneto-structural correlations. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 1606-1610, 10.1002/anie.201107453.

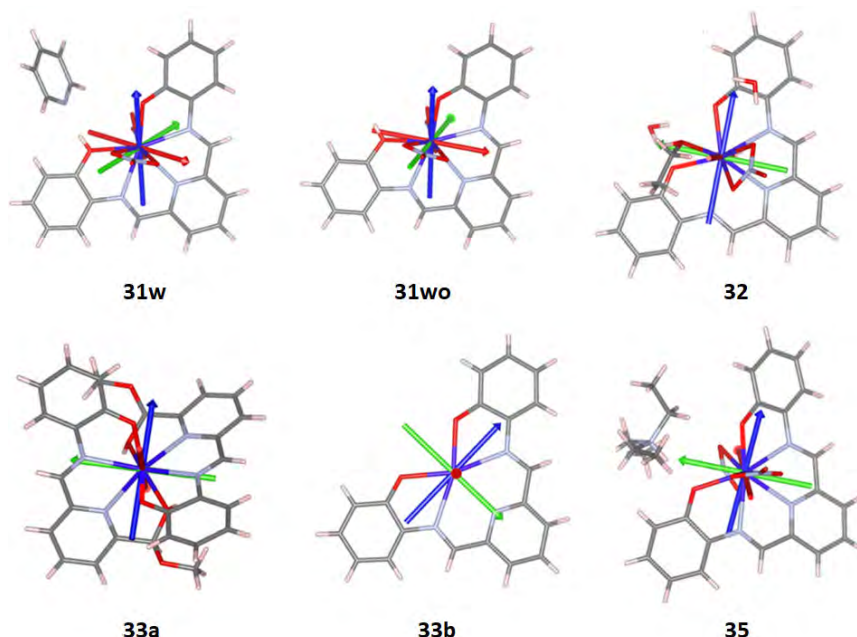


Figura 7.27. Representación das direccións dos compoñentes g para os seis sistemas calculados. A dirección do eixe fácil represéntase coa frecha en cor azul. As frechas verde e vermella indican a dirección das compoñentes g_y e g_x respectivamente.

Os principais parámetros calculados para os seis sistemas estudados recóllense na Táboa 7.7 e Táboa 7.8. Como se esperaba, pódese ver en base aos factores g calculados que todos eles presentan un eixe fácil (Táboa 7.7). A dirección deste eixe ven determinada pola distribución espacial dos ligandos. Neste punto é útil recordar que a forma oblata da densidade electrónica para o ión Dy^{III} (estado fundamental $^6H_{15/2}$ $M_J = 15/2$) é un disco comprimido axialmente, que se acomoda nas moléculas para reducir a repulsión

Táboa 7.7. Factores g calculados do estado fundamental e do primeiro estado excitado, e ángulo entre os seus vectores g_z para os seis sistemas estudados.

Sistema	g_x	g_y	g_z	$\gamma (^{\circ})$
31w	19.650	0.030	0.017	22.9
	17.474	0.368	0.319	
31wo	19.662	0.029	0.013	20.9
	17.373	0.378	0.313	
32	18.627	0.079	0.024	12.6
	16.020	0.060	0.004	
33a	14.722	3.839	0.692	16.6
	12.647	4.343	0.479	
33b	19.448	0.068	0.027	2.3
	13.300	2.376	0.927	
35	18.881	0.137	0.052	10.6
	16.349	0.673	0.566	

Táboa 7.8. Enerxías (en cm^{-1}) do primeiro e segundo estado excitado calculadas tendo en conta o efecto spin-órbita (E_{SO-1} e E_{SO-2}) e sen consideralo (E_1 e E_2) e parámetro $(E_2-E_1)/E_1$ para os seis sistemas estudados.

Sistema	E_1	E_2	$(E_2-E_1)/E_1$	E_{SO-1}	E_{SO-2}
31w	10.4	247.0	22.8	173.2	301.5
31wo	11.1	260.8	22.5	186.3	299.9
32	5.5	100.9	17.3	55.8	195.2
33a	22.0	105.7	3.8	27.5	103.4
33b	7.2	42.0	4.8	107.1	140.9
35	17.3	112.8	5.5	82.2	180.6

electrostática metal-ligando.^{187,191} Cabe destacar que os sistemas **31w** e **31wo** son os que amosan o maior carácter axial a partir dos valores de g calculados (Táboa 7.7). Ademais, tamén as enerxías son consistentes con dita conclusión (Táboa 7.8).

Un factor claramente indicativo da axialidade en complexos mononucleares de disprosio é o cociente $(E_2-E_1)/E_1$.^{187,191} Os valores elevados deste cociente indican unha gran anisotropía, posto que indican que o primeiro estado excitado, así como o fundamental, ten un carácter axial relativamente grande, pero o segundo estado excitado é moito menos axial (representación das densidades de electróns beta na Figura A.7.8). Así, a primeira enerxía de excitación para o complexo **31** é similar á dos outros sistemas, mentres que a segunda enerxía de excitación é da orde do dobre que nos outros sistemas (Táboa 7.8). Isto ocorre tanto para **31w** como para **31ow**, que teñen parámetros moi similares, mostrando deste xeito que neste caso a presenza de diferentes solvatos non afecta significativamente aos resultados magnéticos.

33b é lixeiramente diferente dos outros complexos, debido á presenza dos anións cloruro cun campo de ligandos máis débil. Ademais, o ligando pentadentado é case perfectamente plano mentres que nos outros complexos dito ligando desvíase significativamente da planaridade (ver discusión de RX).

Neste punto cabe sinalar que as propiedades magnéticas están estreitamente relacionadas coas estruturas dos compostos. Así, se hai unha distancia de enlace metal-ligando máis curta, a densidade electrónica dun ión oblato atoparase distribuída de xeito perpendicular a dito enlace para reducir a repulsión dos electróns metal-ligando e, en consecuencia, o eixe da anisotropía estará aproximadamente alineado con dito enlace. Na Figura 7.27 represéntanse as orientacións de g para os seis sistemas. Para **31**, os enlaces metal-ligando máis curtos son os que implican ao grupo fenólico desprotonado.

¹⁹¹ D. Aravena, E. Ruiz; Shedding light on the single-molecule magnet behavior of mononuclear Dy^{III} complexes. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 13770-13778, 10.1021/ic402367c.

Así, tanto para **31w** como para **31wo**, o eixe fácil está case perfectamente alineado co enlace Dy-O máis curto (2.240 Å) do único grupo fenólico desprotonado (Figura 7.27). Non obstante, para os outros compostos sempre hai dous grupos fenólicos desprotonados con distancias Dy-O curtas, e ángulos de enlace O-Dy-O cerca dos 90° (95.2, 95.2 e 102.4° para **32**, **33a** e **34**, respectivamente). Polo tanto, a densidade oblata non pode acomodarse facilmente entre estes dous átomos de osíxeno coas distancias Dy-O máis curtas, o que resulta nunha diminución do carácter axial do estado fundamental.

Para o anión **33b**, o eixe fácil sitúase no plano do ligando ecuatorial (Figura 7.27), pero non está aliñado cos dadores cloruro. En consecuencia, o eixe magnético non se atopa aliñado co eixe xeométrico. Ademais, en **33b** a densidade electrónica oblata (Figura A.7.8) ten unha menor repulsión metal-ligando que nos outros complexos cunhas estruturas máis distorsionadas.

Como conclusión dos cálculos *ab initio* pódese dicir que a presenza dun só grupo fenólico desprotonado, como en **31**, favorece a axialidade, porque a densidade electrónica é máis fácil de acomodar. Con todo, **31**·H₂O non amosa máximos en χ''_M , polo que, para obter máis información sobre os mecanismos de relaxación para estes compostos, fixéronse cálculos *ab initio* das barreiras enerxéticas (Figura 7.28). Para **31**, a probabilidade de QTM entre os primeiros estados excitados é elevada (Figura 7.28), o que da lugar a unha relaxación máis rápida que en compostos nos cales estes estados excitados amosan maior axialidade (menor valor de g_x e g_y , Táboa 7.7). Polo tanto, a combinación do elevado QTM a través do primeiro estado excitado mostrada polos cálculos da estrutura electrónica, e o QTM inducido polas interaccións dipolares, podería ser o motivo da falta de máximos nas curvas de χ''_M para este composto, incluso en presenza dun campo magnético externo.

No caso de **32**, tanto o estado fundamental como o primeiro estado excitado teñen un valor moi pequeno de g_x e g_y (Táboa 7.7) e a relaxación ten lugar a través do terceiro estado excitado situado a máis de 300 cm⁻¹ (Figura 7.28). Experimentalmente, obsérvase un proceso de relaxación Orbach, pero cunha U_{eff} moito menor. En comparación con **31**·H₂O, as curvas χ''_M para **32**·2H₂O presentan máximos, o que indica unha U_{eff} maior e/ou un QTM menor. Os resultados dos cálculos amosan ambas tendencias. Pero existe unha discrepancia entre as barreiras enerxéticas experimentais e as calculadas, de aí que sexa necesario un campo externo para observar un comportamento de imán inducido en **32**·2H₂O. Ambos feitos poderían estar relacionados co mesmo motivo: a presenza de mecanismos de relaxación adicionais, como o QTM no

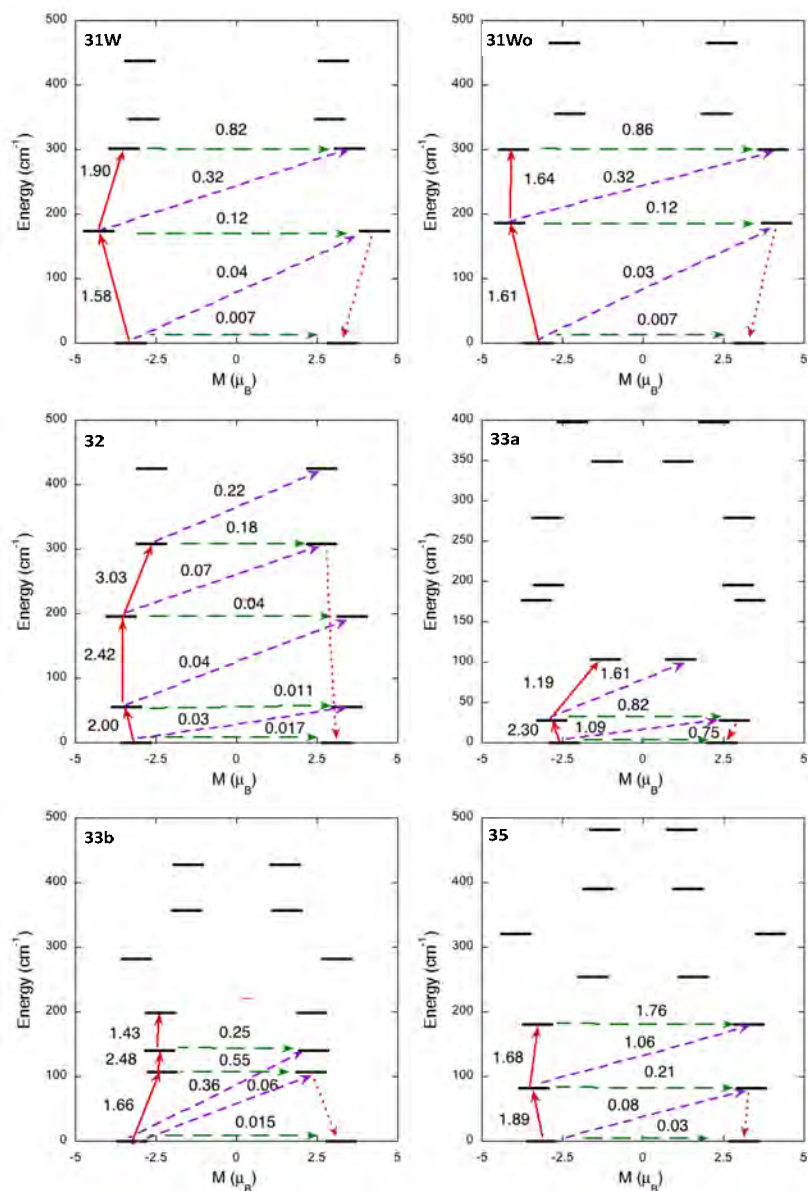


Figura 7.28. Enerxías dos estados en función do seu momento magnético medio, M , ao longo do eixe principal de anisotropía. As frechas verdes mostran o túnel cuántico, e as moradas os hipotéticos procesos de relaxación Orbach. As frechas vermellas sólidas indican a transición entre os dobretes de Kramers fundamentais e excitados e as vermellas descontinuas representan a vía desde o estado excitado ao fundamental, co spin invertido. Os valores nas frechas indican os elementos matriciais dos momentos magnéticos de transición¹⁹² (por encima de 0.1 espérase un mecanismo eficiente de relaxación de spin, ver na sección experimental os detalles computacionais).

¹⁹² L. Ungur, L. F. Chibotaru; Strategies toward high-temperature lanthanide-based single-molecule magnets. *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 10043-10056, 10.1021/acs.inorgchem.6b01353.

estado fundamental, inducido polo acoplamento dipolar e o acoplamento vibrónico, que non se teñen en conta á hora de realizar os cálculos.

O comportamento do complexo **33** é máis difícil de racionalizar, dado que está formado por dúas especies, **33a** e **33b**. Os resultados computacionais de ambas individualmente amosan unha relaxación eficiente a través dos primeiros estados excitados, relativamente preto do estado fundamental (Táboa 7.8, Figura 7.28). Pero a interacción entre ambas unidades de ións complexos pode ter un impacto moi importante nos procesos de relaxación, o que pode explicar o diferente comportamento experimental observado. Ademais, o composto **35** tamén presenta unha relaxación eficiente vía túnel cuántico a través do primeiro estado excitado, con maiores compoñentes transversais g_x e g_y (Táboa 7.7).

En resumo, cando se comparan os datos teóricos cos resultados experimentais, non se observan as mesmas tendencias, pero isto débese a diferentes factores. En primeiro lugar, a complexidade de **33** dificulta extraer correlacións válidas das unidades **33a** e **33b**. Ademais, o composto **35** é o único magneticamente diluído, co cal se evitan as interaccións dipolares que poden suprimir a relaxación por efecto túnel.¹⁹³ Non obstante, experimentalmente séguese observando QTM cando non se aplica un campo magnético externo, o que se debe ao túnel cuántico eficiente a través do primeiro estado excitado demostrado teoricamente. A maiores, os resultados teóricos poden explicar as diferenzas observadas entre **31** e **32**, e estes cálculos levan a concluír que a falta de máximos en χ''_M para **31**, a pesar da súa axialidade, pode deberse a unha relaxación por QTM máis eficaz. En consecuencia, este estudo demostra que a axialidade, aínda sendo moi importante, non é o único factor a ter en conta na procura de barreiras enerxéticas efectivas altas.

Para rematar esta comparativa, cabe dicir que o complexo **34**, que non se estudou mediante cálculos *ab initio*, é entre os compostos non diluídos o que amosa a maior U_{eff} en presenza de campo externo. Débese facer notar que este é o único complexo que posúe índice de coordinación 8, non 9 como nos demais casos, e que as distancias Dy-X mostan que o enlace Dy-O2 (Táboa 7.1) é significativamente máis curto que os demais enlaces ao redor do disprosio. Isto podería xustificar unha maior axialidade e, polo tanto, unha maior barreira. O feito de presentar distinto índice de coordinación fai que existan demasiadas variables como para poder sacar conclusións sobre a diferenza nas barreiras enerxéticas entre **34** e os demais complexos en base a parámetros estruturais.

¹⁹³ D. Aravena; *Ab initio* prediction of tunneling relaxation times and effective demagnetization barriers in Kramers lanthanide single-molecule magnets. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, 9, 5327-5333, 10.1021/acs.jpcllett.8b02359.

7.5 Experimental

Tódolos materiais de partida, sales metálicos e disolventes utilizados, son produtos comerciais de alta pureza, que se empregaron sen maior tratamento.

7.5.1 Síntese dos ligandos

O ligando H_2L^5 , o cal non é orixinal deste traballo, preparouse modificando un procedemento previamente descrito,¹⁶⁵ usando unha mestura de etanol e cloroformo como disolventes, en vez de unicamente etanol. Este ligando caracterizouse satisfactoriamente por análise elemental, espectroscopia IV e RMN- ^1H . Rendemento: 97 %. Mm: 317 g mol^{-1} . Análise elemental: experimental: C 71.70, N 13.21, H 4.95 %; teórica para $C_{19}H_{15}O_2N_3$: C 71.92, N 13.25, H 4.73 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1585 ($C=N_{py}$), 1624 ($C=N_{imínico}$), 3352, 3400 (OH). RMN de ^1H (DMSO- d_6 , 250 MHz, δ en ppm): 6.94-6.96 (m, 4H), 7.15 (t, 2H), 7.35 (d, 2H), 8.11 (t, 1H), 8.51 (d, 2H), 8.81 (s, 2H), 9.13 (s, 2H).

7.5.2 Síntese dos complexos metálicos

$[Dy(HL^5)(NO_3)_2] \cdot H_2O$ (**31**· H_2O): unha disolución de $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.161 g, 0.353 mmol) en etanol do 96 % (10 mL) engádese sobre unha disolución amarela do ligando H_2L^5 (0.112 g, 0.353 mmol) tamén en etanol do 96 % (22 mL). A mestura vermella resultante reflúese durante 3 h, e a suspensión final centrifúgase. As augas nais decántanse e o sólido vermello sécase na estufa. Rendemento: 0.111 (51 %). Mm: 620.5 g mol^{-1} . Análise elemental: experimental: C 36.81, N 11.06, H 2.49 %; teórica para $C_{19}H_{16}DyN_5O_9$: C 36.74, N 11.28, H 2.58 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1269, 1475 (NO_3), 1543 ($C=N_{py}$), 1587 ($C=N_{imínico}$), 3552 (OH).

O mesmo sólido obtense cando se basifica unha disolución do ligando en etanol con hidróxido de tetrametilamonio ata pH = 9.4, e logo se engade nitrato de disprosio(III) en condicións semellantes ás descritas.

A recristalización do sólido vermello en piridina/metanol/tolueno por difusión con dietiléter xera monocristais de $[Dy(HL)(NO_3)_2] \cdot 1.15Py \cdot 0.3CH_3C_6H_5$ (**31**· $1.15Py \cdot 0.3CH_3C_6H_5$), adecuados para o seu estudo por difracción de RX.

$[Dy(L^5)(CH_3CH_2OH)(H_2O)(NO_3)] \cdot 2H_2O$ (**32**· $2H_2O$): disólvense 0.094 g (0.296 mmol) de H_2L^5 en 30 ml de etanol do 96 % e engádenselle 6 ml (0.600 mmol) de $(CH_3CH_2)_3N$ (disolución cor laranxa). A continuación, incorpórase unha disolución de $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.14 g, 0.307 mmol) en etanol do 96 % (10 mL) e a mestura reflúese durante 3 h. A disolución resultante pásase a través dunha placa porosa do número 5 para eliminar calquera impureza e concéntrase no

rotavapor ata un volume de 20 ml. A suspensión obtida centrifúgase, decántanse as augas nais e o sólido vermello que se obtén sécase en estufa. Rendemento: 0.039 g (22 %). Mm = 639.95 g mol⁻¹. Análise elemental: experimental: C 39.18, N 8.85, H 4.04 %; teórica para C₂₁H₂₅DyN₄O₉: C 39.38, N 8.75, H 3.91 %; IR (ATR, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 1269, 1455 (NO₃), 1534 (C=N_{py}), 1585 (C=N_{imínico}), 3230, 3483, 3541 (OH).

A lenta evaporación das augas nais permite a obtención de monocristais de [Dy(L⁵)(CH₃CH₂OH)(H₂O)(NO₃)]·2H₂O (**32**·2H₂O), adecuados para o seu estudo por difracción de RX de monocristal.

[[Dy(HL^{5'})₂][Dy(L⁵)(Cl)₂] (**33**): sobre unha disolución de H₂L⁵ (0.112 g, 0.353 mmol) en metanol (23 ml) a pH = 6.5, engádese unha disolución metanólica de (CH₃)₄NOH 0.5 M ata pH = 7.2, cambiando a cor da disolución de amarelo a laranxa claro. A continuación engádese DyCl₃·6H₂O (0.133 g, 0.353 mmol) e a mestura vermella que se obtén reflúese con axitación durante 3 h. Durante este tempo fórmase un sólido vermello, que se recolle por filtración e se seca ao aire. Rendemento: 0.065 g (30 %). Mm: 1225.75 g mol⁻¹. Análise elemental: experimental: 45.97, N 7.89, H 3.04 %; teórica para C₄₇H₃₉Dy₂Cl₂N₇O₈: C 46.01, N 7.99, H 3.18 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 1539 (C=N_{py}), 1583 (C=N_{imine}), 3327 (OH).

A recristalización do sólido microcristalino obtido en metanol/hexano permite obter monocristais de **33**, axeitados para o seu estudo por difracción de raios X.

[Dy(L⁵)(Cl)(H₂O)₂] (**34**): a unha disolución de H₂L⁵ (0.110 g, 0.347 mmol) xunto con (CH₃CH₂)₃N (0.070 g, 0.694 mmol) en etanol absoluto (35 ml) engádeselle unha disolución de DyCl₃·6H₂O (0.130 g, 0.347 mmol) en etanol absoluto (10 ml). Axítase a mestura a temperatura ambiente durante 3 h, e despois deixase evaporar a disolución lentamente en repouso. Pasados varios días aparecen cristais vermellos, adecuados para o seu estudo por difracción de RX de monocristal. Os cristais filtranse e sécanse na estufa. Rendemento: 0.072 g (58 %). Mm: 545.31 g mol⁻¹. Análise elemental: experimental: C 42.11, N 7.68, H 3.41 %; teórica para DyC₁₉H₁₇N₃O₄Cl: C 41.54, N 7.64, H 3.12 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 1533 (C=N_{py}), 1583 (C=N_{imínico}), 3315 (OH).

[Et₃NH][Dy_{0.09}Y_{0.91}(L⁵)(NO₃)₂] (**35**): a unha disolución de H₂L⁵ (0.07 g, 0.221 mmol) en etanol do 96 % (25 ml) engádeselle (CH₃CH₂)₃N (4.4 mL, 0.442 mmol). Logo, sobre esta disolución de cor laranxa claro incorpórase unha disolución de Dy(NO₃)₃·6H₂O (0.01 g, 0.0219 mmol) e Y(NO₃)₃·6H₂O (0.076 g, 0.198 mmol) en etanol do 96 % (10 ml), e a mestura reflúese durante 3 h con axitación. A disolución resultante laranxa escuro fítrase para eliminar posibles impurezas, e

o filtrado déixase evaporar lentamente ata que se obteñen monocristais de $[Et_3NH][Dy_{0.09}Y_{0.91}(L)(NO_3)_2]$, adecuados para o seu estudo por difracción de RX. Os cristais recóllense por filtración a baleiro e déixanse secar ao aire. Rendemento: 0.07 g (50 %). Mm: 637.44 $gmol^{-1}$. Análise elemental: experimental: C 47.21, N 13.06, H 4.79 %; teórica para $C_{25}H_{29}Dy_{0.09}N_6O_8Y_{0.91}$: C 47.06, N 13.18, H 4.55 %. Micro-fluorescencia de RX: relación Dy:Y 0.09: 0.91.

7.5.3 Métodos experimentais de estudo

As análises elementais de C, N, H e S realizáronse nun Analizador Elemental Carlo Erba EA 1108. Os espectros de infravermello rexistráronse sobre mostras sólidas nun espectrómetro Varian FT-IR 670 con sistema de reflectancia total atenuada (ATR), entre 500 e 4000 cm^{-1} . O espectro de RMN- ^1H de H_2L^5 rexistrouse nun espectrómetro Bruker DPX-250

Difracción de RX de monocristal. Os datos cristalográficos e os detalles de refinamento recompílanse na Táboa 7.9. Obtivéronse monocristais de **31**·1.15Py·0.3CH₃C₆H₅-**35** tal e como se detallou anteriormente nesta sección.

Os datos recolléronse a 100 K nun difractómetro Bruker Kappa APEXII CCD, empregando radiación Mo-K α monocromada ($\lambda = 0.71073$ Å). Aplicáronse correccións de absorción de escaneo múltiple usando SADABS.⁸⁴ Os datos de difracción de **33** amosaron maclado, e tratáronse como unha macla de 4 compoñentes con escalas 0.396(6), 0.302(3), 0.186(4) e 0.116(4). Estas estruturas resolvéronse por métodos directos estándar, facendo uso de SHELXT,¹⁶³ e logo refináronse por técnicas de mínimos cadrados de matriz completa en F^2 , usando SHELXL¹⁶⁴ do paquete de programas SHELX-2018.⁸⁵

Tódolos átomos distintos de hidróxeno correspondentes aos complexos refináronse anisotropicamente, pero nalgúns casos (átomos desordenados ou de solvatos con sitios de baixa ocupación) tratáronse isotropicamente. Os átomos de hidróxeno incluíronse normalmente nos cálculos do factor de estrutura. Os átomos de hidróxeno unidos a átomos de osíxeno e/ou nitróxeno localizáronse nos correspondentes mapas de Fourier, coa intención de revelar o esquema de enlace de hidróxeno. Neste caso, refináronse libremente ou con parámetros térmicos derivados dos átomos orixinais. No caso de **31**·1.15Py·0.3CH₃C₆H₅, o tratamento do átomo de H implicado na forte interacción existente entre un dos átomos de O do ligando (O2) e a molécula de solvato piridina, cunha distancia intermolecular O2...N1s de só 2.513(3) Å, merece unha atención especial. A posición deste átomo de H era moi significativa, xa que supoñía a diferenza entre unha interacción O-H...N ou

N-H...O. Esta diferenza tamén implicaría unha natureza diferente tanto do complexo (neutro ou aniónico) como da molécula de solvato (piridina ou catión piridinio). Aínda que se puideron encontrar cargas residuais no mapa de Fourier en posicións plausibles cerca dos átomos O2 e N1s, intentouse un primeiro modelo de desorde con posicións calculadas de 67 e 34 % de ocupación, pero un refinamento isotrópico destes dous átomos de H desordenados non resultou axeitado. Este feito, xunto coa clara asimetría dos enlaces Dy-O e O-C_{fenólico} no complexo, que é indicativa dun comportamento máis de fenol que de fenolato para O2, e a súa concordancia con outros encontrados na bibliografía para complexos de Dy^{III} con ligandos fenólicos (Tabla A.7.2), levou a elixir un refinamento cun átomo de H fenólico de ocupación 100 %, co obxectivo de simplificar a fórmula resultante a [Dy(HL⁵)(NO₃)₂].1.15Py.0.3CH₃C₆H₅, e manter unha maior similitude coa natureza da mostra sólida **31**·H₂O, que se utilizou para as medidas magnéticas.

Algúns dos aneis fenílicos do ión **33a** presente en **33** amosan desorde, pero estes cristais son unha macla de 4 compoñentes, polo cal a calidade dos datos non permitiu modelar este desorde.

Os datos cristalográficos de **35** correspóndense cos dun cristal que contén complexos análogos de ións Dy^{III} e Y^{III} en relación molar 0.09:0.91, que se atopan distribuídos aleatoriamente no cristal. Esta proporción determinouse de acordo cos seus índices de ocupación en cada molécula do complexo. Esta proporción tamén se corroborou por técnicas de micro-fluorescencia de RX.

Difracción de RX en po. Os difractogramas de po cristalino para **32**·2H₂O, **33** e **35** rexistráronse nun difractómetro Philips cunha unidade de control PW1710, un goniómetro vertical PW1820/00 e un xerador Enraf Nonius FR590, operando a 40 kV e 30 mA, usando radiación monocromada Cu-Kα (λ=1.5418 Å). Realizouse unha análise no rango 5° < 2θ < 28,5° con t = 10 s e Δ2θ = 0.02 °. O refinamento de LeBail obtívose coa axuda de HighScore Plus Versión 3.0d.

Medidas magnéticas. As medidas de susceptibilidade magnética *dc* e *ac* para os complexos **31**·H₂O, **32**·2H₂O, **33** e **34** cristalino leváronse a cabo cun susceptómetro Quantum Design SQUID MPMS-XL-5 (**31**·H₂O, **32**·2H₂O, **33**) ou PPMS Quantum Design (**34**). Os datos de susceptibilidade magnética *dc* rexistráronse baixo campos magnéticos de 190 Oe (2-30 K) e 3000 Oe (30-300 K). Tamén se rexistraron medidas de magnetización a 2 K baixo campos magnéticos que varían entre 0 a 50000 Oe. As correccións diamagnéticas estimáronse a partir das táboas de Pascal. As medidas de susceptibilidade *ac* para tódolos complexos, incluído **35**, a diferentes campos estáticos aplicados

($H_{dc} = 0, 1500$ ou 3000 Oe) realizáronse baixo un campo *ac* oscilante de 3.5 Oe e frecuencias *ac* no rango $4\text{--}1400$ Hz (**31**· $2H_2O$, **32**, **33**, **35**) ou $50\text{--}10000$ Hz (**34**).

Detalles computacionais. Empregouse o método CASSCF para calcular inicialmente as enerxías dos estados sen efectos spin-órbita para os complexos mononucleares **31**· H_2O , **32**· $2H_2O$ e **33**. O efecto de acoplamento spin-órbita tívose en conta nun segundo paso, con interacción de estados nun espazo activo restrinxido (RASSI).¹⁹⁴ As contribucións de correlación dinámica non son esenciais debido ao elevado carácter iónico dos enlaces Ln-O. Empregouse o conxunto de bases MOLCAS ANO-RCC¹⁹⁵⁻¹⁹⁷ para tódolos átomos. Utilizáronse as seguintes contraccións: Dy [9s8p6d4f3g2h]; Cl [5s4p3d2f]; O [4s3p2d1f]; N [4s3p2d1f]; C [3s2p] e H [2s]. Nos cálculos CASSCF, empregouse un espazo activo (9,7) considerando 21 sextetos, 128 cuádrupletos e 98 dobretes. A dirección e magnitude do momento magnético dos estados finais avalíouse usando a rutina SINGLE_ANISO implementada en Open Molcas.¹⁹⁸ Os elementos matriz dos momentos magnéticos de transición calculáronse para ter unha estima acerca da probabilidade de transición entre dous estados diferentes das moléculas.¹⁹² Estes elementos das matrices calculáronse tal como propón a regra de ouro de Fermi, como a integral entre os dous estados implicados empregando o operador momento magnético.

¹⁹⁴ P. Å. Malmqvist, B. O. Roos, B. Schimmelpfennig; The restricted active space (RAS) state interaction approach with spin-orbit coupling. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 357, 230-240, 10.1016/S0009-2614(02)00498-0.

¹⁹⁵ B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov, P.-O. Widmark, A. C. Borin; New relativistic atomic natural orbital basis sets for lanthanide atoms with applications to the Ce diatom and LuF_3 . *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, 11431-11435, 10.1021/jp803213j.

¹⁹⁶ B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov, P.-O. Widmark; Main group atoms and dimers studied with a new relativistic ANO basis set. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 2851-2858, 10.1021/jp031064+.

¹⁹⁷ P.-O. Widmark, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos; Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions. *Theor. Chim. Acta*, **1990**, 77, 291-306, 10.1007/BF01120130.

¹⁹⁸ I. Fdez. Galván, M. Vacher, A. Alavi, C. Angeli, F. Aquilante, J. Autschbach, J. J. Bao, S. I. Bokarev, N. A. Bogdanov, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, J. Creutzberg, N. Dattani, M. G. Delcey, S. S. Dong, A. Dreuw, L. Freitag, L. M. Frutos, L. Gagliardi, F. Gendron, A. Giussani, L. González, G. Grell, M. Guo, C. E. Hoyer, M. Johansson, S. Keller, S. Knecht, G. Kovačević, E. Källman, G. Li Manni, M. Lundberg, Y. Ma, S. Mai, J. P. Malhado, P. Å. Malmqvist, P. Marquetand, S. A. Mewes, J. Norell, M. Olivucci, M. Oppel, Q. M. Phung, K. Pierloot, F. Plasser, M. Reiher, A. M. Sand, I. Schapiro, P. Sharma, C. J. Stein, L. K. Sørensen, D. G. Truhlar, M. Ugandi, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancouillie, V. Veryazov, O. Weser, T. A. Wesolowski, P.-O. Widmark, S. Wouters, A. Zech, J. P. Zobel, R. Lindh; OpenMolcas: from source code to insight. *J. Chem. Theory Comput.*, **2019**, 15, 5925-5964, 10.1021/acs.jctc.9b00532.

Táboa 7.9. Datos cristalográficos e condicións experimentais aplicadas na determinación das estruturas dos complexos derivados de H_2L^5 .

	31·1.15Py·0.3CH ₃ C ₆ H ₅	32·2H ₂ O	33	34	35
Fórmula empírica	C _{26.85} H _{21.15} DyN _{6.15} O ₈	C ₂₁ H ₂₅ DyN ₄ O ₉	C ₄₇ H ₃₉ Cl ₂ Dy ₂ N ₇ O ₈	C ₁₉ H ₁₇ ClDyN ₃ O ₄	C ₂₅ H ₂₉ Dy _{0.09} N ₆ O ₈ Y _{0.91}
Masa molecular	721.46	639.95	1225.75	549.30	637.44
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	<i>C</i> ₂ / <i>c</i>	<i>C</i> ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>
Lonxitude de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Tamaño do cristal (mm ³)	0.180 x 0.040 x 0.020	0.190 x 0.140 x 0.080	0.150 x 0.084 x 0.040	0.119 x 0.088 x 0.036	0.080 x 0.060 x 0.020
Cor, forma	Vermello, lámina	Vermello, lámina	Vermello, lámina	Vermello, lámina	Laranxa, prisma
<i>a</i> (Å)	9.8073(10)	13.9344(8)	19.188(4)	6.6759(11)	10.3588(6)
<i>b</i> (Å)	10.4055(12)	8.2685(5)	18.419(4)	11.6406(17)	14.8159(10)
<i>c</i> (Å)	13.9823(15)	20.4164(11)	12.866(3)	12.586(2)	17.2043(11)
α (°)	86.328(4)	90	90	71.803(5)	90
β (°)	82.101(4)	100.009(2)	102.517(7)	81.180(5))	94.679(3)
γ (°)	74.962(4)	90	90	90	90
Volume (Å ³)	1364.4(3)	2316.5(2)	4439.2(16)	915.1(3)	2631.6(3)
<i>Z</i>	2	4	4	2	4
Coef. absorc. (mm ⁻¹)	2.800	3.286	3.525	4.261	2.337
Reflexións recollidas	74232	179276	13352	41987	61528
Reflexións independentes	6798 [<i>R</i> _{int} = 0.0501]	7050 [<i>R</i> _{int} = 0.0367]	6438 [<i>R</i> _{int} = 0.0843]	4529 [<i>R</i> _{int} = 0.0344]	6517 [<i>R</i> _{int} = 0.1012]
Datos / restricións / param.	6798 / 127 / 423	7050 / 6 / 343	6438 / 24 / 289	4529 / 0 / 269	6517 / 0 / 369
Índices <i>R</i> finais [<i>></i> 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0224 <i>wR</i> ₂ = 0.0462	<i>R</i> ₁ = 0.0216 <i>wR</i> ₂ = 0.0535	<i>R</i> ₁ = 0.0765 <i>wR</i> ₂ = 0.1940	<i>R</i> ₁ = 0.0157 <i>wR</i> ₂ = 0.0345	<i>R</i> ₁ = 0.0335 <i>wR</i> ₂ = 0.0602
Índices <i>R</i> (tódolos datos)	<i>R</i> ₁ = 0.0277 <i>wR</i> ₂ = 0.0486	<i>R</i> ₁ = 0.0221 <i>wR</i> ₂ = 0.0537	<i>R</i> ₁ = 0.1125 <i>wR</i> ₂ = 0.2135	<i>R</i> ₁ = 0.0176 <i>wR</i> ₂ = 0.0353	<i>R</i> ₁ = 0.0581 <i>wR</i> ₂ = 0.0681

7.6 Contribucións do capítulo a publicacións

Gran parte dos resultados descritos ao longo deste capítulo xa foron publicados no seguinte artigo científico:

1. M. Fondo^{*a}, **J. Corredoira-Vázquez^a**, A. M. García-Deibe^a, S. Gómez-Coca^b, E. Ruiz^b, J. Sanmartín-Matalobos^a; Dysprosium-based complexes with a flat pentadentate donor: a magnetic and ab initio study. *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 8389-8401, 10.1039/D0DT01293A, ISSN 1477-9234.

^aDepartamento de Química Inorgánica, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, España.

^bDepartament de Química Inorgánica i Orgànica e Institut de Química Teòrica i Computacional, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona, España.



Compostos de lantanoides con ligandos aminofenol heptadentados

Nos dous capítulos anteriores describiuse a química de ligandos pentadentados planos fronte a ións lantanoides. Se ben o obxectivo era a obtención de complexos cunha xeometría predeterminada de bpp, a química destes ligandos evolucionou noutra dirección. Así mesmo, como xa se comentou, dentro do campo dos compostos de coordinación con xeometría bpp, a maior parte destes complexos con ligandos monodentados descritos son froito, maioritariamente, da serendipia. Nun novo intento de traballar cunha aproximación máis controlable para obter compostos con xeometría bpp, pensouse que unha boa opción sería o uso de ligandos heptadentados flexibles. De acordo con isto, e con todas estas consideracións en mente, neste capítulo descríbese a química de diversos ligandos aminofenol heptadentados (Figura 8.1) fronte a diferentes sales de ións lantanoides.

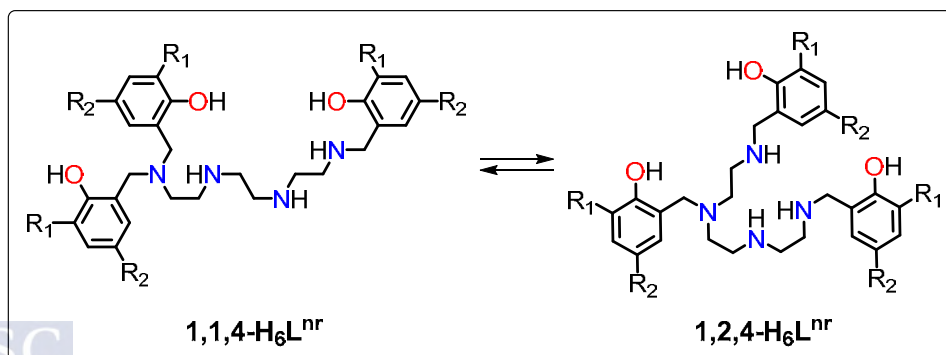


Figura 8.1. Esquema xenérico da estrutura dos ligandos aminofenol estudados neste capítulo.

8.1 Síntese e caracterización estrutural dos ligandos

A obtención dos ligandos aminofenóis require da síntese previa das bases de Schiff precursoras H_3L^6 , H_3L^7 e H_3L^8 (Figura 8.2). As bases obtivéronse mediante unha simple condensación de Schiff, empregando un procedemento lixeiramente modificado respecto ao previamente descrito para compostos semellantes,^{64,199} ao igual que o xa comentado no capítulo 3. H_3L^6 xa se atopa descrito na bibliografía,⁶⁴ pero H_3L^7 e H_3L^8 son orixinais deste traballo.

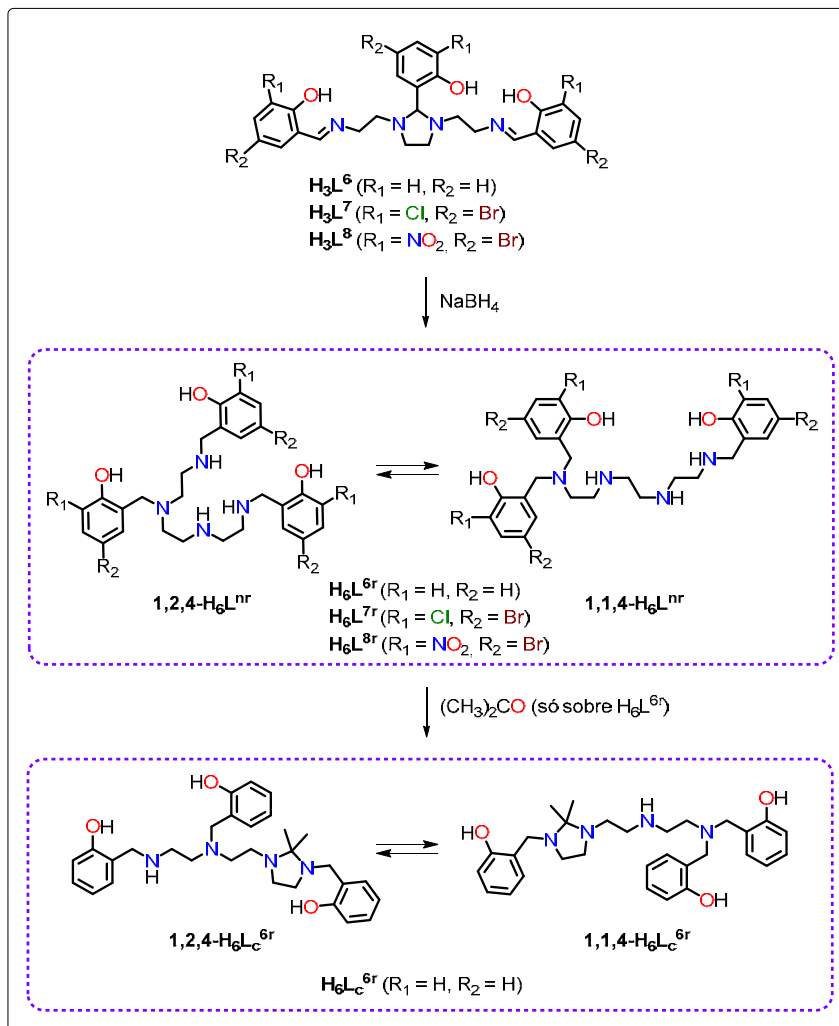


Figura 8.2. Esquema de obtención dos ligandos aminofenol heptadentados.

As novas bases de Schiff son sólidos coloreados (amarelo H_3L^7 , e laranxa H_3L^8), aparentemente estables ao aire e á luz, que se caracterizaron mediante análise elemental, espectroscopia IV e espectroscopia de RMN de ^1H . Os resultados de dita caracterización (ver sección experimental deste capítulo), están en consonancia coa obtención dos precursores con alto grao de pureza.

A síntese dos aminofenóis H_6L^{nr} realizouse seguindo un procedemento xa descrito para H_6L^{6r} ,⁶⁴ ligando que non é orixinal deste traballo. Así, levouse a cabo a redución das bases de Schiff con $NaBH_4$ en exceso, e metanol como disolvente. Os produtos obtidos, etapas de reacción e tratamento dependen da base de partida. Deste xeito, a redución de H_3L^6 e H_3L^7 xera unha mestura dos isómeros 1,1,4- H_6L^{nr} e 1,2,4- H_6L^{nr} (Figura 8.2). Para a mestura sólida de H_6L^{7r} , o equilibrio atópase claramente desprazado cara a especie 1,1,4- H_6L^{7r} , mentres que a mestura dos isómeros 1,1,4- H_6L^{6r} e 1,2,4- H_6L^{6r} é un aceite, que se tritura con acetona para xerar un sólido contendo os isómeros 1,1,4- H_6L^{6r} e 1,2,4- H_6L^{6r} (Figura 8.2), de acordo con resultados previamente descritos.⁶⁴ Non obstante, a síntese do aminofenol que contén o grupo nitro é a máis sinxela de todas elas, posto que a reacción da base de Schiff precursora H_3L^8 co axente redutor xera directamente o isómero 1,1,4- H_6L^{8r} . A obtención desta única especie con elevada pureza, e non a mestura de isómeros, corroborouse no seu RMN de ^1H (Figura 8.3).

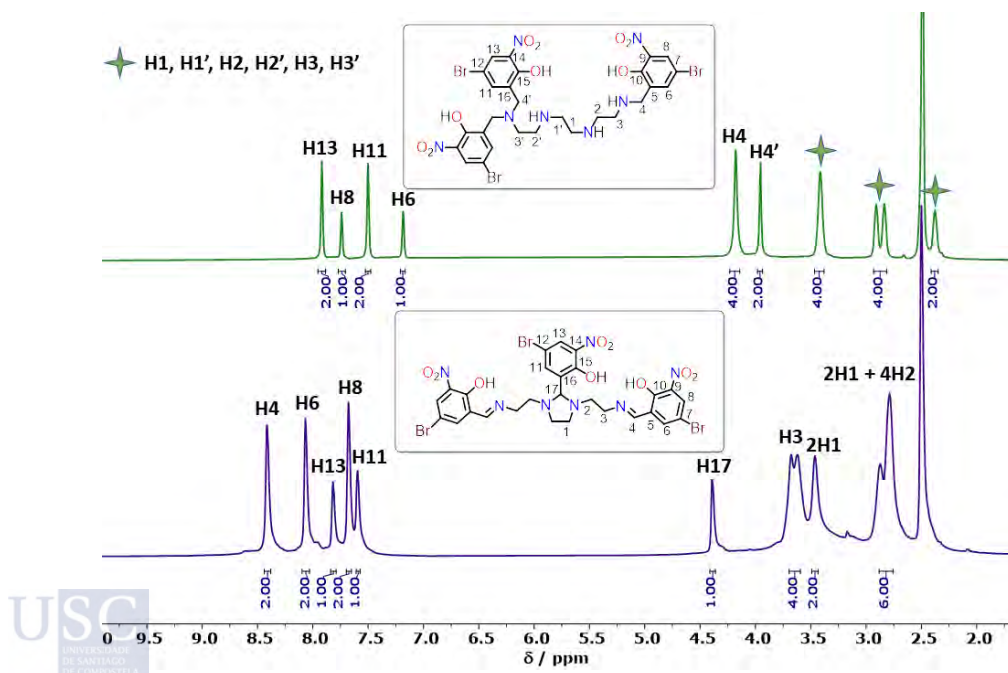


Figura 8.3. Comparativa dos espectros de RMN- ^1H en $DMSO-d_6$ para o ligando base de Schiff H_3L^8 (morado) e a especie reducida 1,1,4- H_6L^{8r} (verde).

Polo tanto, os estudos levados a cabo semellan indicar que, ben o impedimento estérico causado e/ou o carácter electrofílico dos substituíntes sobre o anel aromático, xogan un papel importante no equilibrio dos isómeros presentes en H_6L^{nr} .

8.2 Compostos Ln , Ln_2 e Ln_4 derivados de ligandos aminofenóis

Unha vez illados e caracterizados os ligandos, estudouse a súa reactividade fronte a diferentes sales de lantanoides, e en diferentes condicións de reacción, o que permitiu obter complexos metálicos de diferente nuclearidade.

8.2.1 Síntese dos complexos metálicos

Estudouse a reactividade das mesturas de isómeros de $H_6L_c^{6r}$ e H_6L^{7r} e do isómero puro 1,1,4- H_6L^{8r} fronte a ións lantanoide (Yb^{III} , Dy^{III} e Ho^{III}), observándose que esta garda gran similitude no caso dos ligandos substituídos (H_6L^{7r} e 1,1,4- H_6L^{8r}) e difire considerablemente coa do ligando sen substituír ($H_6L_c^{6r}$). Por outra banda, a arquitectura das estruturas obtidas vese influenciada por varios factores, tales como son o ión metálico e o tipo de sal empregado, feito que se estudou para o ligando $H_6L_c^{6r}$.

En primeiro lugar, cando se fai reaccionar $Yb(OAc)_3$ coa mestura isomérica de $H_6L_c^{6r}$ nun medio metanólico básico (NaOH), seguindo unha variante dun método xa descrito con anterioridade,⁶⁴ fórmase o produto $[Yb(1,1,4-H_3L^{6r})] \cdot 2CH_3OH$ (**36**·2CH₃OH) baixo a forma de monocristais, e, por tanto, a mostra obtense cunha alta pureza. O illamento deste complexo, contendo o ligando baixo a forma do seu isómero 1,1,4 é bastante inesperado, xa que a reacción de $H_6L_c^{6r}$ con nitrato de disprosio(III) en medio básico previamente publicada⁶⁴ leva á obtención de $[Yb(1,2,4-H_3L^{6r})]$ (Figura 8.4). A diferenza entre ambos compostos pode explicarse pola diferente basicidade do medio. No noso caso, o pH operativo do medio de reacción é maior, dado que se emprega acetato de iterbio(III) en lugar do nitrato de iterbio(III) utilizado na síntese xa descrita. Polo tanto, este achado concorda con resultados anteriormente publicados,⁶⁴ onde se relata que o equilibrio entre os isómeros 1,2,4- H_6L^{6r} e 1,1,4- H_6L^{6r} se despraza cara a especie 1,1,4- H_6L^{6r} cando aumenta o pH do medio, o que demostra a gran versatilidade desta química.

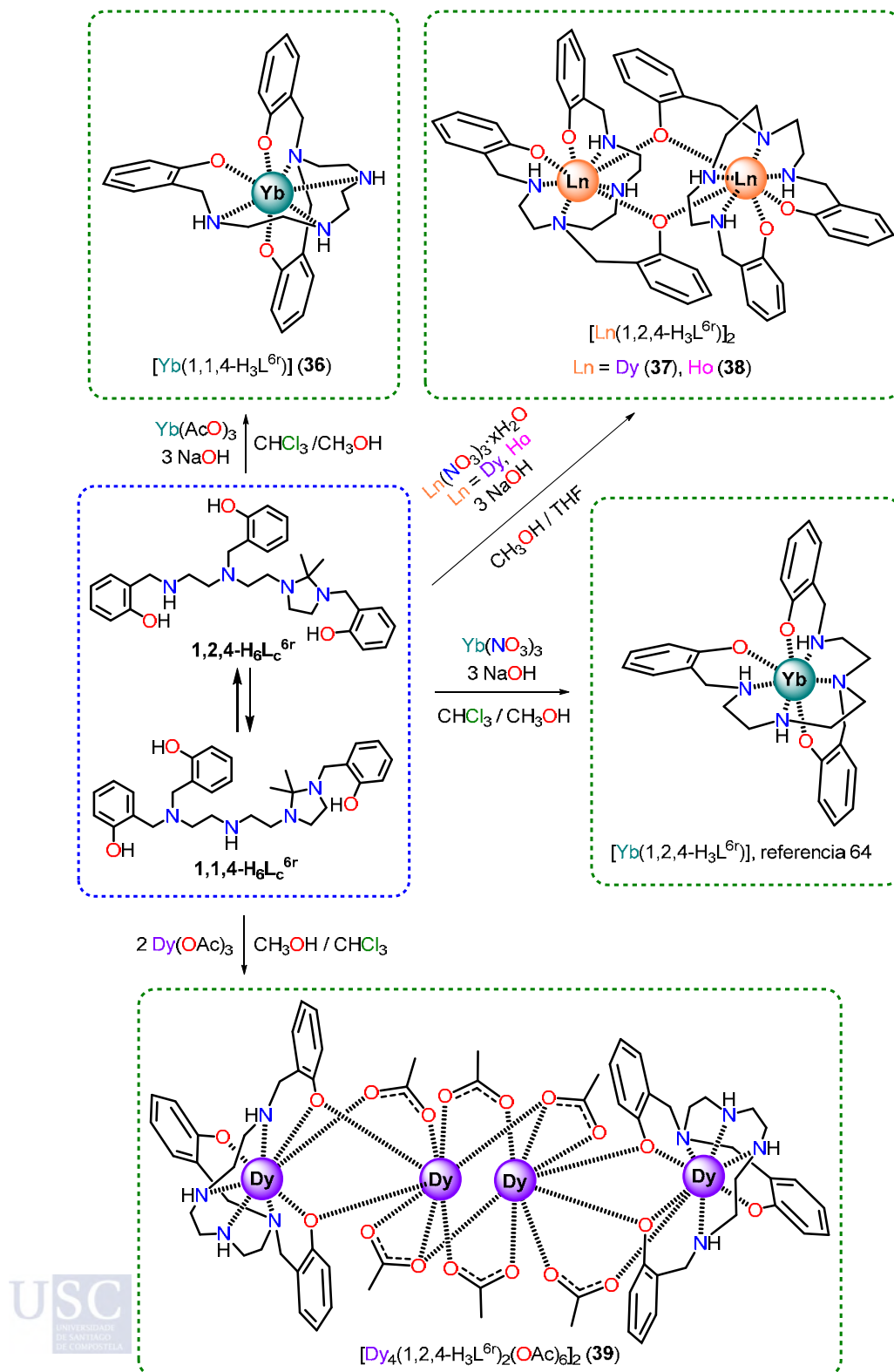


Figura 8.4. Reactividade do ligando $H_6L_c^{6r}$ frente a diferentes sales de íons lantanoides.

Por outra parte, cando se fan reaccionar os correspondentes nitratos de disprosio(III) e holmio(III) coa mestura isomérica de $H_6L_c^{6r}$, empregando como disolvente unha mestura de CH_3OH/THF (Figura 8.4), obtéñense os complexos dinucleares $[Dy_2(1,2,4-H_3L^{6r})_2]$ (**37**) e $[Ho_2(1,2,4-H_3L^{6r})_2]$ (**38**), baixo a forma de precipitados brancos pulverulentos. Ambos complexos recrystalizáronse en THF/CH_3OH a baixa temperatura. Para o complexo dinuclear de disprosio, este proceso de recrystalización conduciu á formación de monocristais de **37**·2THF, mentres que para o composto análogo de holmio non foi factible a obtención de monocristais axeitados para estudos por DRX. Os cristais de **37**·2THF perden o THF de solvatación ao secarse, para dar lugar a un po cristalino que se corresponde con **37**, e aínda que estes monocristais permitiron estudar o complexo por métodos de difracción de raios X de monocristal (ver seguinte sección), a calidade dos datos non foi totalmente satisfactoria. Non obstante, a recrystalización tanto de **37** como de **38** en piridina, si permitiu obter monocristais de alta calidade de **37**·2Py e **38**·2Py, válidos para o seu estudo por difracción de raios X, e cuxas estruturas se discutirán a continuación.

Finalmente, cando se fai reaccionar a mestura isomérica de $H_6L_c^{6r}$ con acetato de disprosio en $CH_3OH/CHCl_3$ como disolventes, en ausencia de base, fórmase o produto cristalino $[Dy_4(1,1,4-H_3L^{6r})_2(OAc)_6] \cdot CH_3OH$ (**39**· CH_3OH), tal e como se representa na Figura 8.4.

A reactividade dos aminofenóis substituídos H_6L^{7r} e $1,1,4-H_6L^{8r}$ fronte aos ións lantanoides é moi semellante, pero difire significativamente coa do ligando sen substituír. A mestura isomérica de H_6L^{7r} , así como o isómero $1,1,4-H_6L^{8r}$ puro, reaccionan co nitrato de disprosio para producir os correspondentes complexos mononucleares $[Dy(1,1,4-H_3L^{nr})(H_2O)] \cdot n(\text{solvato})$ (Figura 8.5), o que deixa entrever que, no caso de H_6L^{7r} , a pequena fracción de $1,2,4-H_6L^{7r}$ xa non existe unha vez que se coordina o ligando ao ión metálico. Este resultado parece non coincidir cos encontrados para a mestura isomérica de $H_6L_c^{6r}$. Nese caso, no cal os aneis aromáticos non están substituídos, o pH do medio parece xogar un papel fundamental no equilibrio entre os dous isómeros; e cando á mestura de isómeros se lle incorpora NaOH en relación molar 1:3, o equilibrio parece desprazarse cara a especie $1,2,4-H_6L^{7r}$.⁶⁴ Namentres, este equilibrio desprazase claramente cara o isómero $1,1,4-H_6L^{nr}$, no caso dos ligandos substituídos (H_6L^{7r} e H_6L^{8r}), feito que podería estar relacionado coa presenza dos grupos electrófilos que retiran carga dos aneis aromáticos, e/ou causan impedimento estérico.

$[Dy(1,1,4-H_3L^{7r})(H_2O)] \cdot 0.25CH_3OH$ (**40**·0.25 CH_3OH) obtívose baixo a forma de monocristais, válidos para o seu estudo por difracción de raios X, mentres que para o ligando $1,1,4-H_3L^{8r}$, o sólido resultante da reacción precipita como un

po laranxa, que por recristalización en tolueno/ CH_3CN produce monocristais de $[\text{Dy}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{8r})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ (**41**· $2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$). Estes perden as moléculas de solvato ao secar, xerando **41**.

Por outra parte, a recristalización de **40**· $0.25\text{CH}_3\text{OH}$ en piridina da lugar a $[\text{Dy}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{7r})(\text{Py})]$ (**42**) (Figura 8.5).

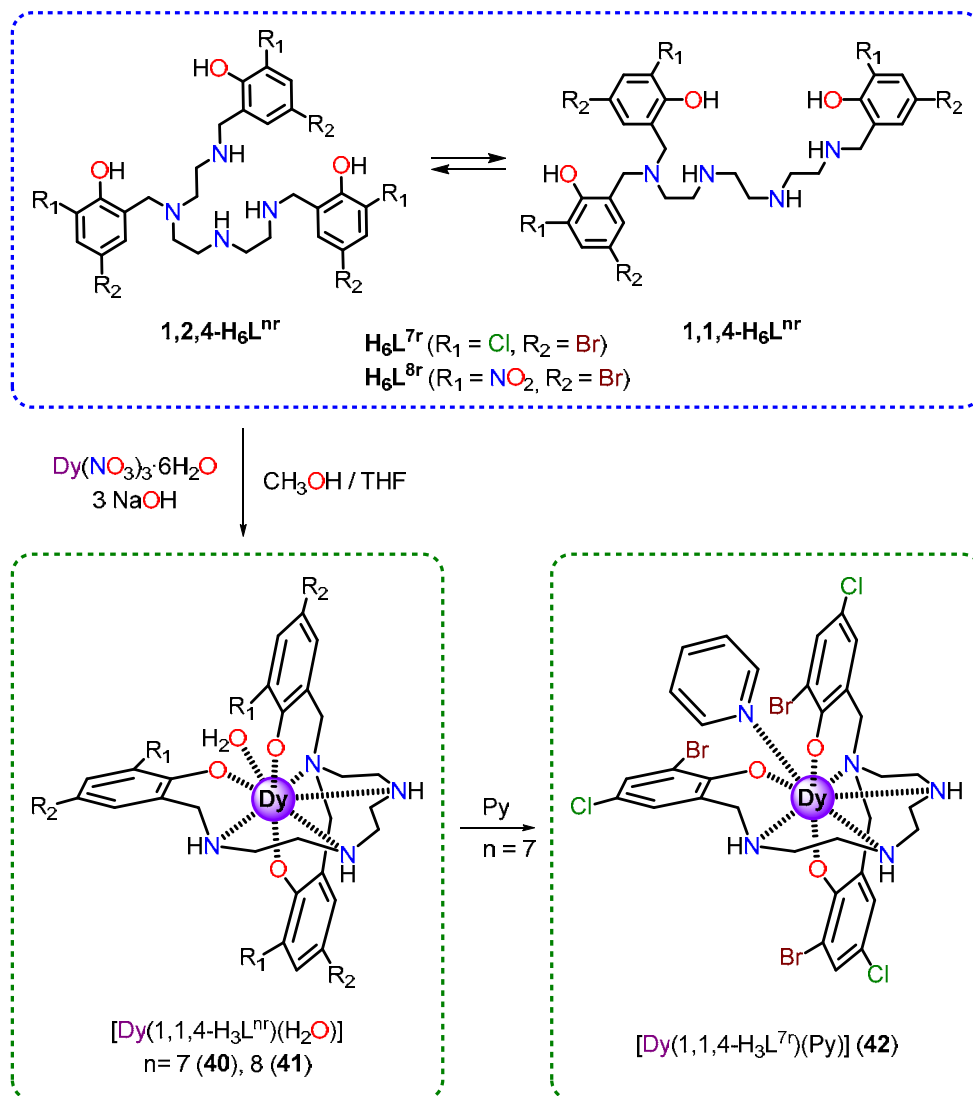


Figura 8.5. Esquema de reacción dos ligandos aminofenol H_3L^{7r} e H_3L^{8r} fronte a Dy^{III} .

Ademais, tamén se sintetizaron análogos diamagnéticos de itrio dos complexos **40** e **42**, seguindo o mesmo procedemento, obtendo $[\text{Y}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{7r})(\text{CH}_3\text{OH})]$ (**43**) e $[\text{Y}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{8r})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**44**· H_2O) respectivamente. A recristalización de **43** en tolueno permitiu illar monocristais de **43**· $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, que tamén perden o solvato ao secar.

8.2.2 Caracterización estrutural dos complexos metálicos

Tódolos compostos sintetizados son aparentemente estables ao aire, tanto en estado sólido como en disolución. A caracterización de todos eles levouse a cabo en estado sólido mediante análise elemental de C, H e N, que está de acordo coa obtención de compostos de fórmulas empíricas $[\text{Yb}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**36**·2CH₃OH), $\text{Dy}_2(1,2,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})_2$ (**37**), $[\text{Ho}_2(1,2,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})_2]$ (**38**), $[\text{Dy}_4(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})_2(\text{OAc})_6]\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**39**·CH₃OH), $[\text{Dy}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{7r})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0.25\text{CH}_3\text{OH}$ (**40**·0.25CH₃OH), $[\text{Dy}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{8r})(\text{H}_2\text{O})]$ (**41**), $[\text{Dy}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{7r})(\text{Py})]$ (**42**), $[\text{Y}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{7r})(\text{CH}_3\text{OH})]$ (**43**) e $[\text{Y}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{8r})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**44**·H₂O) con elevada pureza. Tamén foi posible a caracterización mediante difracción de raios X de monocristal de **36**·2CH₃OH, **37**·2THF, **37**·2Py, **38**·2Py, **39**·CH₃OH, **40**·0.25CH₃OH, **41**·2CH₃C₆H₅, **42** e **43**·CH₃C₆H₅. Para os compostos **36**·2CH₃OH e **42** estudouse ademais a pureza das mostras mediante técnicas de difracción de raios X en po.

Difracción de RX de monocristal

A unidade asimétrica de **36**·2CH₃OH contén dúas moléculas do complexo neutro $[\text{Yb}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})]$ cristalograficamente distintas, xunto con metanol de solvatación. As unidades de complexo son quirais, xa que os tres átomos de nitróxeno protonados consecutivos da amina no ligando coordinado son asimétricos. Estas dúas unidades de complexo, con configuracións (*R,S,R*) e (*S,R,S*), a partir de aquí denominadas **36.1** e **36.2**, respectivamente (ver lenda da Figura 8.6), están presentes na unidade asimétrica en relación 1:1, polo que o cristal é racémico. Na Figura 8.6 amósase un diagrama de elipsoides para un dos enantiomorfos de **36**, mentres que as distancias e ángulos de enlace seleccionados se recompilan na Táboa 8.1.

En ambas moléculas cristalograficamente non equivalentes de $[\text{Yb}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})]$, o ligando aminofenólico trianiónico $(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})^{3-}$ actúa como heptadentado, con tódolos seus átomos de nitróxeno e osíxeno coordinados ao centro metálico. Isto conduce a un entorno N_4O_3 ao redor dos ións Yb^{III} , onde os átomos de osíxeno fenólicos OX1 e OX2 ($X = 1$ ou 2 para **36.1** ou **36.2**, respectivamente) ocupan as posicións apicais na bipirámide pentagonal distorsionada. Os ángulos e distancias de enlace de ambas unidades son totalmente comparables (Táboa 8.1), polo que este aspecto non merece maior discusión, aínda que a curta distancia intermolecular $\text{Yb}\cdots\text{Yb}$ de 7.285(1) Å é bastante notable.

Moitos dos parámetros xeométricos da bipirámide pentagonal, que se resumen na Táboa 8.1, son tamén similares aos dos xa descritos para $[\text{Yb}(1,2,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})]$,⁶⁴ aínda que algunhas diferenzas merecen ser mencionadas.

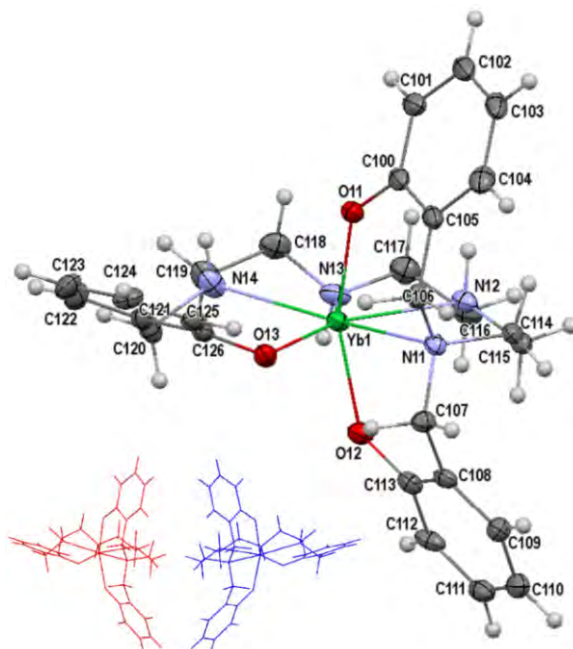


Figura 8.6. Diagrama de elipsoides (40 % de probabilidade) do enantiomorfo (*R,S,R*) (**36.1**) presente na unidade asimétrica de **36**·2CH₃OH. No esquema, as etiquetas dos átomos conteñen números que empezan por 1, mentres que no outro enantiomorfo (**36.2**) empezan por 2. A unidade **36.1** (diagrama vermello) contén tres átomos de N asimétricos (*N*12, *N*13, *N*14) con configuracións *R*, *S* e *R*, respectivamente; *N*22, *N*23 e *N*24 na unidade **36.2** (diagrama azul) presentan configuracións *S*, *R* e *S*. A representación de barras de ambos enantiomorfos (abaixo á esquerda) ilustra a quiralidade do composto.

Táboa 8.1. Principais distancias e ángulos de enlace para **36**·2CH₃OH.

36.1		36.2	
Yb1-O11	2.160(4)	Yb2-O21	2.158(4)
Yb1-O12	2.154(4)	Yb2-O22	2.156(4)
Yb1-O13	2.171(4)	Yb2-O23	2.169(4)
Yb1-N11	2.511(5)	Yb2-N21	2.532(5)
Yb1-N12	2.532(6)	Yb2-N22	2.520(5)
Yb1-N13	2.488(5)	Yb2-N23	2.501(5)
Yb1-N14	2.527(6)	Yb2-N24	2.539(5)
O12-Yb1-O11	160.46(17)	O22-Yb2-O21	159.83(16)
O13-Yb1-N11	83.40(16)	O23-Yb2-N21	83.43(15)
O13-Yb1-N14	75.03(17)	O23-Yb2-N24	75.56(16)
N11-Yb1-N12	67.68(18)	N22-Yb2-N21	67.99(16)
N13-Yb1-N12	68.18(19)	N23-Yb2-N22	68.19(16)
N13-Yb1-N14	68.6(2)	N23-Yb2-N24	68.63(18)

Así, no complexo xa publicado $[\text{Yb}(\text{1,2,4-H}_3\text{L}^{6r})]$ o ángulo axial O-Yb-O da bipirámide é máis aberto ($169.4(1)^\circ$ fronte a uns 160° en **36.1** e **36.2**), e os ángulos entre dadores consecutivos no plano están máis cerca dos 72° ideais, o que indica que a presenza dos dous brazos unidos ao mesmo átomo de nitróxeno (isómero 1,1,4), como ocorre en **36**, conducen a unha maior distorsión da xeometría bipiramidal pentagonal. Esta xeometría para **36.1** e **36.2**, segundo o programa SHAPE⁷¹ (Táboa A.8.1), está distorsionada cara un prisma trigonal apicado. A distorsión tamén se ve apoiada polo grao de desviación do plano ecuatorial N_4O respecto ao plano calculado. Deste xeito, para **36.1**, a máxima desviación de calquera átomo respecto do plano calculado por mínimos cadrados é duns $0.691 \text{ \AA}$, mentres que para **36.2** é duns $0.373 \text{ \AA}$, e ambos planos calculados forman un ángulo de 50.05° .

Tamén hai que mencionar que en **36** non hai enlaces de hidróxeno intramoleculares, pero si intermoleculares, a través dos enlaces $\text{O}_{\text{metanol}}\cdots\text{O}_{\text{fenol}}$ e $\text{N}_{\text{amina}}\cdots\text{H}\cdots\text{O}_{\text{metanol}}$, entre cada molécula de metanol de solvatación e un ligando coordinado. Ademais, as interaccións $\text{C-H}\cdots\pi$ e $\text{N-H}\cdots\pi$, maioritariamente propagadas na dirección *b*, colaboran no empaquetamento do cristal.

As estruturas cristalinas de $[\text{Dy}_2(\text{1,2,4-H}_3\text{L}^{6r})_2]\cdot 2\text{THF}$ (**37**·2THF), $[\text{Dy}_2(\text{1,2,4-H}_3\text{L}^{6r})_2]\cdot 2\text{Py}$ (**37**·2Py) e $[\text{Ho}_2(\text{1,2,4-H}_3\text{L}^{6r})_2]\cdot 2\text{Py}$ (**38**·2Py) son moi semellantes, e discutíranse conxuntamente. As principais diferenzas entre elas son: os distintos solvatos (THF ou piridina), e que **37**·2THF pertence ao grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ mentres que **37**·2Py e **38**·2Py pertencen ao grupo triclínico $P-1$. A modo de exemplo, inclúese o diagrama de elipsoides para **37** na Figura 8.7 (ver Figura A.8.1 do anexo para o resto de diagramas), e as principais distancias e ángulos de enlace recóllense na Táboa 8.2.

A cela unitaria dos complexos contén moléculas dinucleares $[\text{Ln}(\text{1,2,4-H}_3\text{L}^{6r})]_2$ (Ln = Dy ou Ho) (Figura 8.7 e Figura A.8.1), e THF ou piridina como solvatos. A estrutura das moléculas $[\text{Ln}(\text{1,2,4-H}_3\text{L}^{6r})]_2$ pode entenderse como dúas unidades neutras de $[\text{Ln}(\text{1,2,4-H}_3\text{L}^{6r})]$ relacionados por simetría e unidas a través de dous átomos de osíxeno pertencentes cada un deles a un grupo fenol desprotonado dunha unidade neutra. Desta forma, na unidade $[\text{Ln}(\text{1,2,4-H}_3\text{L}^{6r})]$, o isómero 1,2,4 do ligando compórtase como trianiónico e heptadentado, tal como ocorría en **36**·CH₃OH para o isómero 1,1,4, levando ao centro metálico Ln^{III} a un índice de coordinación 7. Pero ademais, un único átomo de osíxeno fenóxido (O11) dunha unidade $[\text{Ln}(\text{1,2,4-H}_3\text{L}^{6r})]$ únese ao centro Ln^{III} da segunda unidade $[\text{Ln}(\text{1,2,4-H}_3\text{L}^{6r})]$, e viceversa. En consecuencia, o ligando aminofenol actúa como un ligando ponte heptadentado, un modo de coordinación ata o de agora descoñecido para este tipo de dadores, que sempre

foron descritos como heptadentados terminais.⁶⁴ Isto dá lugar a ciclos rómbicos Ln_2O_2 simétricos, con distancias $Ln\cdots Ln$ de aproximadamente 3.94 Å e ángulos $Ln-O-Ln$ de máis ou menos 109° (Táboa 8.2). Como resultado do exposto, os ións Ln^{III} nas moléculas $[Ln(1,2,4-H_3L^{6r})]_2$ están octacoordinados, en ambientes N_4O_4 . Os cálculos da distorsión con respecto a poliedros ideais para o núcleo LnN_4O_4 realizados co programa SHAPE⁷¹ indican que a xeometría está máis próxima á dun dodecaedro triangular, pero moi distorsionada cara un antiprisma cadrado en tódolos casos (Táboa A.8.1). As principais distancias e

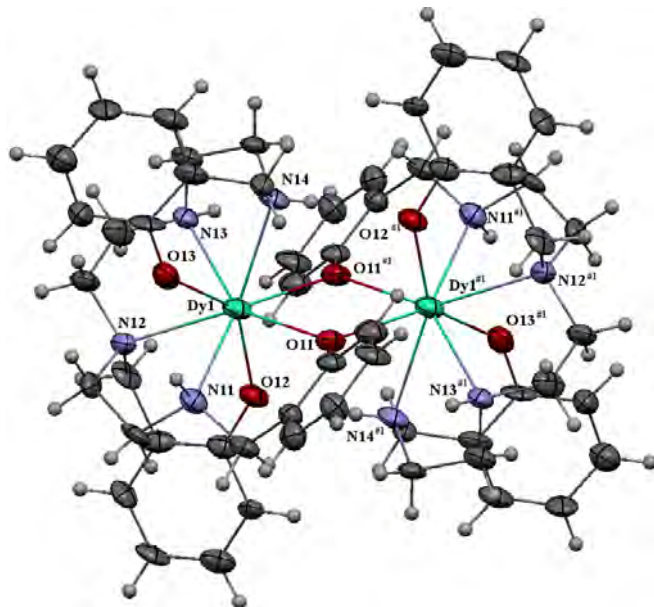


Figura 8.7. Diagrama de elipsoides (50 % de probabilidade) para **37** (en **37·2Py**). Só se etiquetan os átomos distintos de C e H para maior claridade.

Táboa 8.2. Principais distancias (Å) e ángulos (°) de enlace para **37·2THF**, **37·2Py** e **38·2Py**.

	37·2THF	37·2Py	38·2Py
Ln1-O13	2.261(7)	2.261(10)	2.241(8)
Ln1-O12	2.264(7)	2.254(9)	2.271(7)
Ln1-O11	2.319(7)	2.340(8)	2.318(7)
Ln1-O11 ^{#1}	2.481(7)	2.512(10)	2.487(7)
Ln1-N12	2.590(10)	2.591(10)	2.561(9)
Ln1-N11	2.503(9)	2.522(10)	2.511(8)
Ln1-N13	2.586(9)	2.579(10)	2.567(9)
Ln1-N14	2.560(8)	2.529(9)	2.520(8)
Ln1 $\cdots$ Ln1 ^{#1}	3.9219(12)	3.945(7)	3.9332(12)
Ln1-O11-Ln1 ^{#1}	109.5(3)	108.7(3)	109.9(3)
O12-Ln1-N14	149.2(3)	149.6(3)	149.5(3)
O13-Ln1-N11	66.5(3)	66.3(3)	66.2(3)

^{#1} -x+1,-y+1,-z

ángulos de enlace ao redor dos ións metálicos coinciden co agardado para complexos de Dy^{III} ou Ho^{III} con dadores *N,O* polidentados,²⁰⁰ e este aspecto non merece maior consideración. Aínda así, resaltar que as pontes fenóxido non son simétricas e que as distancias Ln-O_{ponte} son considerablemente máis longas que as Ln-O_{terminal}. Ademais, comentar tamén que as distancias e ángulos de enlace en **37**·2THF e **37**·2Py son moi semellantes, se temos en conta as desviacións estándar, o que parece indicar que os solvatos non exercen ningunha influencia significativa sobre os parámetros xeométricos.

A cela unidade de [Dy₄(1,1,4-H₃L^{6r})₂(OAc)₆]·CH₃OH (**39**·CH₃OH) está composta por moléculas do complexo tetranuclear lineal [Dy₄(H₃L^{1,1,4})₂(OAc)₆], e metanol como solvato. Na Figura 8.8 amósase o seu diagrama de elipsoides, e a Táboa 8.3 recolle as súas principais distancias e ángulos de enlace.

A molécula [Dy₄(1,1,4-H₃L^{6r})₂(OAc)₆] ten un centro de inversión que fai as súas dúas metades equivalentes. Nela hai dous tipos de ións Dy^{III} claramente diferenciábles, e a molécula pódese entender como dúas unidades [Dy(1,1,4-H₃L^{6r})(OAc)]⁻ que se unen a un catión [Dy₂(OAc)₄]²⁺ a través de dous dos grupos fenólicos desprotonados do ligando (O11 e O13) e do grupo acetato presente no anión. Así, en [Dy(1,1,4-H₃L^{6r})(OAc)]⁻, o isómero 1,1,4 do aminofenol actúa ao igual que sempre, como ligando heptadentado trianiónico, proporcionando un ambiente *N₄O₃* ao redor de Dy1 (Figura 8.8). A esfera de coordinación de Dy1 complétase cun átomo de osíxeno (O1) dun ión acetato, e os cálculos co programa SHAPE⁷¹ para o grupo *DyN₄O₄* (Táboa A.7.1) indican que a xeometría ao seu redor é dodecaédrica triangular distorsionada.

No catión [Dy₂(OAc)₄]²⁺, os dous átomos de disprosio, que son cristalograficamente equivalentes, atópanse ponteados por catro grupos acetato, dous actuando como pontes μ_2 - κ^1 : κ^1 nun modo *syn-syn*, e outros dous como pontes μ_2 - κ^1 : κ^2 . Este catión únese ao anión de tal xeito que o anión [Dy(1,1,4-H₃L^{6r})(OAc)]⁻ emprega dous átomos de osíxeno fenólicos das posicións 1 e 4 do aminofenol (O11 e O13), respectivamente, e un átomo de osíxeno do grupo acetato (O2) para unirse a Dy2. Isto conduce a que (1,1,4-H₃L^{6r})³⁻ actúe como ligando μ_2 - κ^7 : κ^2 , un modo de coordinación que non foi descrito ata o de agora para este tipo de ligandos, e a que o ligando acetato inicialmente pertencente ao anión pase a actuar agora como ponte μ_2 - η^1 : η^1 nun modo *syn-syn*.

²⁰⁰ H.-H. Chen, D.-F. Wu, Y.-Y. Duan, L. Li, Y.-J. Wang, X.-M. Zhang, J.-Z. Cui, H.-L. Gao; The near-infrared luminescence and magnetism of dinuclear complexes with different local symmetries constructed from a β -diketonate co-ligand and bis-Schiff base ligand. *New J. Chem.*, **2020**, *44*, 2561-2570, 10.1039/C9NJ05571A.

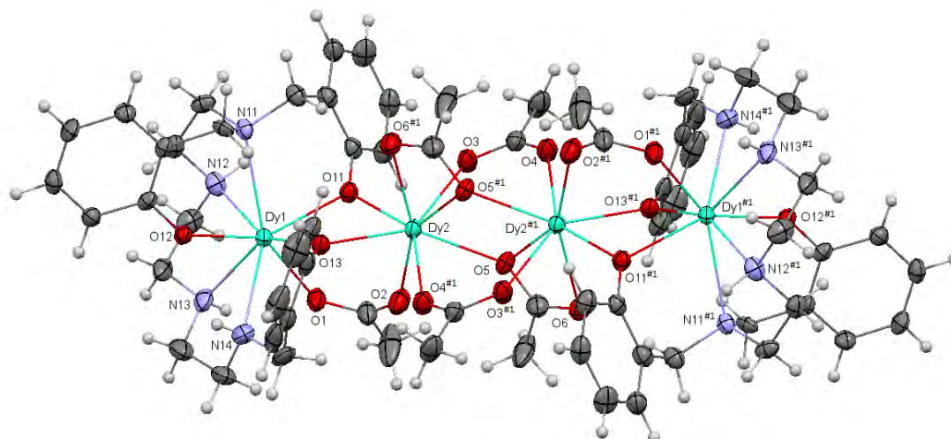


Figura 8.8. Diagrama de elipsoides (50 % de probabilidade) para **39**. Só se etiquetan os átomos distintos de C e H para maior claridade.

Táboa 8.3. Principais distancias (Å) e ángulos (°) de enlace para **39**·CH₃OH.

Dy1-O11	2.333(4)	Dy2-O11	2.347(4)
Dy1-O13	2.290(4)	Dy2-O13	2.346(4)
Dy1-O12	2.215(4)	Dy2-O2	2.317(5)
Dy1-O1	2.356(4)	Dy2-O3	2.307(4)
Dy1-N13	2.571(5)	Dy2-O4#1	2.332(4)
Dy1-N12	2.574(5)	Dy2-O5	2.363(4)
Dy1-N14	2.581(5)	Dy2-O6#1	2.468(5)
Dy1-N11	2.676(5)	Dy2-O5#1	2.481(4)
Dy1...Dy2	3.7561(5)	Dy2...Dy2 ^{#1}	3.8274(6)
O13-Dy1-N12	153.90(16)	O2-Dy2-O6 ^{#1}	157.59(16)
N13-Dy1-N12	66.58(17)	O6 ^{#1} -Dy2-O5 ^{#1}	52.26(14)
Dy1-O11-Dy2	106.77(16)	Dy2-O5-Dy2 ^{#1}	104.38(16)
Dy1-O13-Dy2	108.23(16)		

Compre indicar que a coordinación de 3 átomos do anión [Dy(1,1,4-H₃L^{6r})(OAc)]⁻ ao cenro metálico Dy2, leva a que este se atope nun ambiente O₈, cunha xeometría que, de acordo cos cálculos realizados co software SHAPE⁷¹ (Táboa A.7.1), está máis próxima á de antiprisma cadrado, se ben está distorsionada cara o dodecaedro triangular.

Tódalas características comentadas fan que os catro átomos de disprosio se atopen nunha disposición basicamente lineal, con ángulos Dy1...Dy2...Dy2 ou Dy2...Dy2...Dy1 de 171.78(1)°. Entre eles, Dy1 e Dy2 atópanse triplemente ponteados, por dous átomos de O_{fenóxido} e por un acetato *syn-syn*. Isto conduce a distancias Dy1...Dy2 de 3.7561(5) Å, con ángulos Dy1-O-Dy2 de *ca.* 107° (Táboa 8.3). Os centros Dy2 tal como xa se dixo, están cuadruplemente ponteados, polos catro acetatos, o que leva a distancias intramoleculares Dy2...Dy2 de 3.8274(6) Å, con ángulos Dy2-O5-Dy2 de 104.38(16) Å. Tódalas demais

distancias e ángulos de enlace atópanse dentro dos rangos esperados²⁰⁰⁻²⁰² e non merecen maior discusión, se ben cabe destacar que a distancia Dy1-O12, que corresponde á distancia entre o átomo de disprosio e o osíxeno fenóxido terminal, é considerablemente máis curta que calquera outra distancia Dy-O.

Finalmente, as estruturas cristalinas dos complexos de Dy^{III} derivados dos ligandos substituídos H₆L^{7r} e H₆L^{8r} son moi similares entre si, polo que a súa discusión se aborda de xeito conxunto. En tódolos compostos (**40**·0.25CH₃OH, **41**·2CH₃C₆H₅ e **42**), a cela unidade contén moléculas neutras de [Dy(1,1,4-H₃L^{nr})(D)] (D = H₂O ou Py) e, no caso de **40**·0.25CH₃OH e **41**·2CH₃C₆H₅, diferentes solvatos. As principais diferenzas entre eles radican basicamente en tres aspectos: nos substituíntes dos aneis aromáticos dos ligandos (3-Br, 5-Cl para **40**·0.25CH₃OH e **42** e 3-NO₂, 5-Br para **41**·2CH₃C₆H₅), no ligando auxiliar (auga en **40**·0.25CH₃OH e **41**·2CH₃C₆H₅, e piridina en **42**) e no número de moléculas de complexo quimicamente equivalentes pero cristalograficamente diferentes nas súas unidades asimétricas: unha para **42** e dúas para **40**·0.25CH₃OH (que de aquí en diante chamaremos **40.1** e **40.2**) e **41**·2CH₃C₆H₅ (chamadas **41.1** e **41.2**). Tamén cabe indicar que a molécula de auga en **40.2** e un grupo nitro do ligando polidentado en **41.1** se atopan desordenados en dous sitios. Os diagramas de elipsoides para **40.1**, **41.2** e **42** amósanse na Figura 8.9 e nas Figuras A.8.2 e A.8.3 (ver material anexo correspondente), respectivamente. As principais distancias e ángulos de enlace resúmense na Táboa 8.4.

En tódalas moléculas [Dy(1,1,4-H₃L^{nr})(D)], os aminofenóis actúan no seu modo habitual, como dadores trianiónicos heptadentados, e a esfera de coordinación ao redor do ión disprosio complétase cunha molécula de auga (**40**·0.25CH₃OH e **41**·2CH₃C₆H₅) ou de piridina (**42**) procedente do disolvente utilizado para a recristalización. Os tres átomos de nitróxeno amínicos protonados do ligando coordinado (NX02, NX03, NX04) son centros estereoxénicos, polo que os complexos [Dy(1,1,4-H₃L^{nr})(D)] son quirais. Cabe mencionar que as dúas moléculas cristalinas diferentes presentes en **40**·0.25CH₃OH (**40.1** e **40.2**) son enantiomorfos, con configuracións (*S,R,R*) e (*R,S,S*) respectivamente e, polo tanto, os cristais son racémicos.

²⁰¹ S. She, G. Su, B. Wang, Q. Lei, Y. Yang, L. Gong, B. Liu; Two dysprosium(III)-based single-molecule magnets derived from 1,10-phenanthroline ligands and different anions as bridging groups. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 2406–2412, 10.1002/ejic.201700018.

²⁰² M. Guo, Y. Xu, J. Wu, L. Zhao, J. Tang; Geometry and magnetic interaction modulations in dinuclear Dy₂ single-molecule magnets. *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 8252-8258, 10.1039/C7DT01121K.

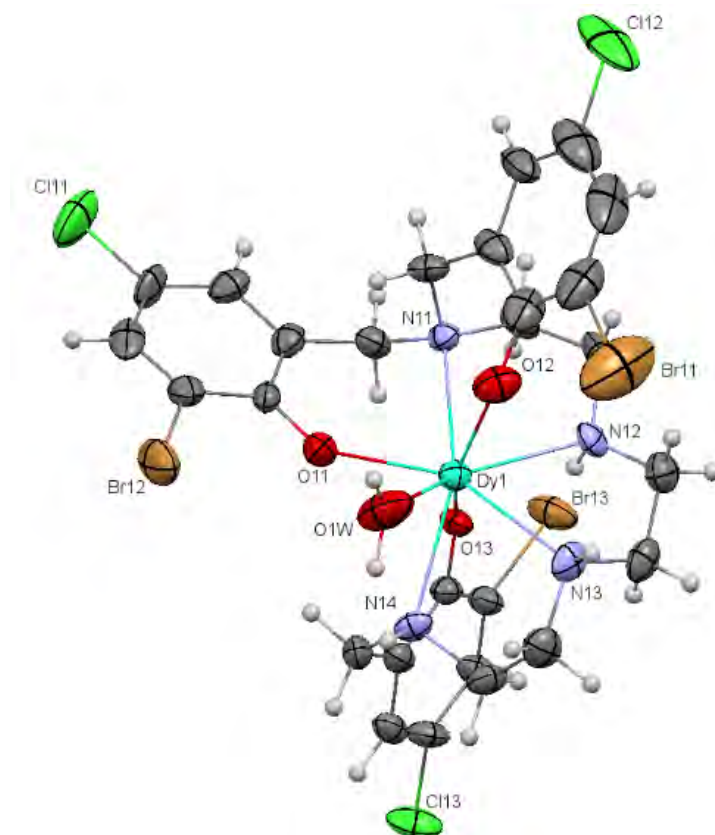


Figura 8.9. Diagrama de elipsoides (50 % probabilidade) para o enantiomorfo (S,R,R) **40.1**. Só se etiquetan os átomos distintos de C e H para maior claridade.

Táboa 8.4. Principais distancias (Å) e ángulos (°) de enlace para **40**·0.25CH₃OH-**42**.

	40·0.25CH ₃ OH		41·2CH ₃ C ₆ H ₅		42
	40.1 (X = 1)	40.2 (X = 2)	41.1 (X = 1)	41.2 (X = 2)	(X = 1)
DyX-OX1	2.224(10)	2.219(12)	2.201(4)	2.196(4)	2.223(3)
DyX-OX2	2.217(11)	2.218(11)	2.245(4)	2.247(4)	2.166(3)
DyX-OX3	2.248(10)	2.237(10)	2.252(4)	2.263(4)	2.194(3)
DyX-NX1	2.559(11)	2.599(12)	2.603(5)	2.601(5)	2.512(4)
DyX-NX2	2.508(11)	2.544(13)	2.537(5)	2.538(5)	2.563(3)
DyX-NX3	2.534(11)	2.582(13)	2.558(5)	2.573(5)	2.531(4)
DyX-NX4	2.534(11)	2.524(13)	2.511(5)	2.517(5)	2.445(3)
Dy1-N1					2.651(4)
DyX-OXw	2.592(12)	2.54(2)	2.460(4)	2.456(4)	
OX1-DyX-NX3	145.8(4)	149.0(4)	149.91(16)	150.27(16)	150.80(11)
OX2-DyX-OX3	149.5(4)	150.8(4)	148.96(15)	149.11(15)	148.65(11)
NX4-DyX-NX1	147.1(4)	151.8(4)	148.97(17)	149.87(16)	147.99(11)
NX2-DyX-NX3/	69.3(4)	67.3(4)	67.79(16)	67.76(16)	66.27(12)
OX1-DyX-OXw	68.2(4)	85.2(6)	82.11(16)	81.82(17)	
OX2-DyX-OXw	71.5(5)	63.7(6)	67.40(15)	67.66(16)	

En **41**·2CH₃C₆H₅, cada cristal contén dúas metades **41.1** e **41.2** dun só enantiomorfo na súa unidade asimétrica. Así, para o caso do cristal resolto, ambas unidades presentan unha configuración (*R,S,S*). A pesar diso, a mostra é racémica, posto que os cristais forman un conglomerado de ambos enantiomorfos tras a resolución espontánea. En canto aos cristais polares de **42**, podemos indicar que, se ben os cristais polares son racémicos, teñen unha dirección polar onde só está presente cada enantiomorfo.^{203,204}

Tódalas características descritas conducen a ambientes DyN₄O₄ (**40**·0.25CH₃OH e **41**·2CH₃C₆H₅) ou DyN₅O₃ (**42**) para os complexos. Os cálculos da distorsión con respecto ao poliedro ideal de oito vértices co programa SHAPE⁷¹ desvelan que a xeometría para estes compostos está entre a de antiprisma cadrado, a de prisma trigonal biaumentado e a de dodecaedro trigonal (Táboa A.8.1). As principais distancias e ángulos de enlace arredor dos centros metálicos (Táboa 8.4) coinciden coas esperadas para complexos de disprosio con dadores de nitróxeno e osíxeno.²⁰⁰ Aínda así, é notable a diferenza entre as distancias de enlace Dy-O_{fenóxido} netes complexos: en **42**, os enlaces Dy-O12 e Dy-O13, que forman un ángulo O-Dy-O de *ca.* 148.7°, son os enlaces Dy-O máis curtos na molécula, mentres que para **40** e **41** non existe un eixe tan definido. Ademais, as distancias de enlace Dy1-O12 e Dy1-O13 en **42** son notablemente máis curtas que as correspondentes distancias DyX-OX2 (X = 1 ou 2) e DyX-OX3 en **40** e **41**. Adicionalmente, tódalas distancias Dy-N_{aminofenol} e Dy-O_{aminofenol} para **42** son na maioría dos casos máis curtas que para **40** e **41**, mentres que os enlaces Dy-OXW de **40** son máis longos que os de **41**.

Así, os parámetros mencionados concordan co maior carácter dador do aminofenol con substituíntes menos electrófilos nos aneis aromáticos (1,1,4-H₆L^{7r}), e co feito de que a presenza dun ligando auxiliar *N*-dador fai que o aminofenol ceda máis carga ao centro metálico que cando o ligando auxiliar é *O*-dador, diminuindo así as distancias Dy-D_{aminofenol} (D = N ou O).

O complexo [Y(1,1,4-H₃L^{7r})(CH₃OH)]·CH₃C₆H₅·(**43**·CH₃C₆H₅) presenta dúas moléculas neutras [Y(1,1,4-H₃L^{7r})(CH₃OH)], quimicamente equivalentes pero cristalograficamente distintas na súa cela unidade, as cales se denominarán de aquí en diante **43.1** e **43.2**, e tolueno como solvato. Na Figura 8.10 represéntase

²⁰³ P. G. Jones; The determination of absolute structure. III. An ambiguity table for the non-centrosymmetric crystal classes. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1986**, 42, 57, 10.1107/S0108767386099890.

²⁰⁴ J. Sanmartín, A. M. García-Deibe, M. R. Bermejo, F. Novio, D. Navarro, M. Fondo; Mono- and dinuclear complexes of a flexible Schiff base ligand – crystal structures of a bishelicate and two acentric monohelicates. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2003, 3905-3913, 10.1002/ejic.200300248.

un diagrama de elipsoides para **43.1**, e na Táboa 8.5 recompílanse as principais distancias e ángulos de enlace.

A estrutura de **44** seméllase moito á de **40**, sendo a principal diferenza, ademais da natureza do ión metálico, que o ligando auxiliar auga presente en **40** se substitúe por un ligando metanol en **43**. De acordo con isto, o aminofenol tamén actúa como heptadentato en **43**, completando un metanol as esferas de coordinación dos átomos de itrio tanto en **43.1** como en **43.2**.

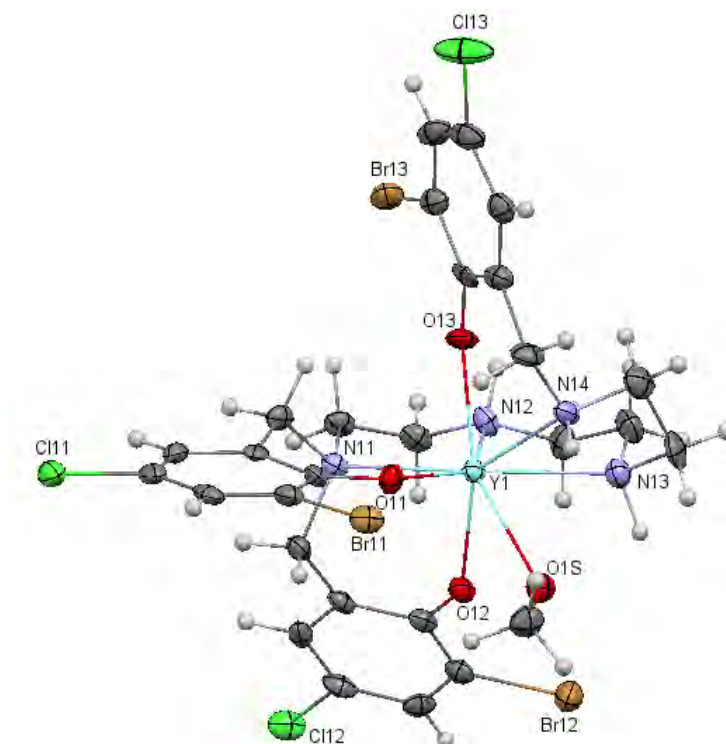


Figura 8.10. Diagrama de elipsoides (50 % probabilidade) para **43.1**. Só se etiquetan os átomos distintos de C e H para maior claridade.

Táboa 8.5. Principais distancias (Å) e ángulos (°) de enlace para **43**·2CH₃C₆H₅.

43.1		43.2	
Y1-O11	2.165(5)	Y2-O21	2.201(5)
Y1-O12	2.245(5)	Y2-O22	2.229(5)
Y1-O13	2.205(5)	Y2-O23	2.233(5)
Y1-O1S	2.501(6)	Y2-O2S	2.529(5)
Y1-N11	2.597(6)	Y2-N21	2.558(5)
Y1-N12	2.522(6)	Y2-N22	2.508(5)
Y1-N13	2.544(6)	Y2-N23	2.535(6)
Y1-N14	2.544(6)	Y2-N24	2.550(5)
O13-Y1-O12	149.15(18)	O22-Y2-O23	149.24(16)
O12-Y1-O1S	64.70(19)	O2S-Y2-N24	68.73(17)

Os cálculos co software SHAPE⁷¹ para o núcleo YN_4O_4 indican que a xeometría ao redor do ión Y^{III} en **43.2** está entre antiprisma cadrado e prisma trigonal biaumentado, pero no caso de **43.1** a xeometría encóntrase máis próxima a dun dodecaedro triangular (Táboa A.8.1). Nestes poliedros, tódalas distancias e ángulos están no rangos esperados.^{64,205}

Por último, comentar que o composto **43** é tamén un caso de resolución espontánea, xa que as unidades **43.1** e **43.2** da cela unitaria resolta son o mesmo enantiomorfo (*S,R,R*). Isto contrasta co carácter racémico encontrado para a cela unidade de **40**·0.25CH₃OH e **42**.

Difracción de raios X en po

Analizouse a pureza das mostras **36**·2CH₃OH e **42** mediante estudos de difracción de po cristalino. A comparativa dos difractogramas de raios X en po experimentais cos calculados a partir dos datos de difracción de raios X de monocristal (Figura 8.11 e Figura A.8.4) demostran que en ámbolos dous casos os produtos se obtiveron con elevada pureza, e que as mostras brutas recollidas e os monocristais resoltos son o mesmo composto, sen ningún indicio de que existan mesturas de complexos contendo máis dun isómero do ligando.

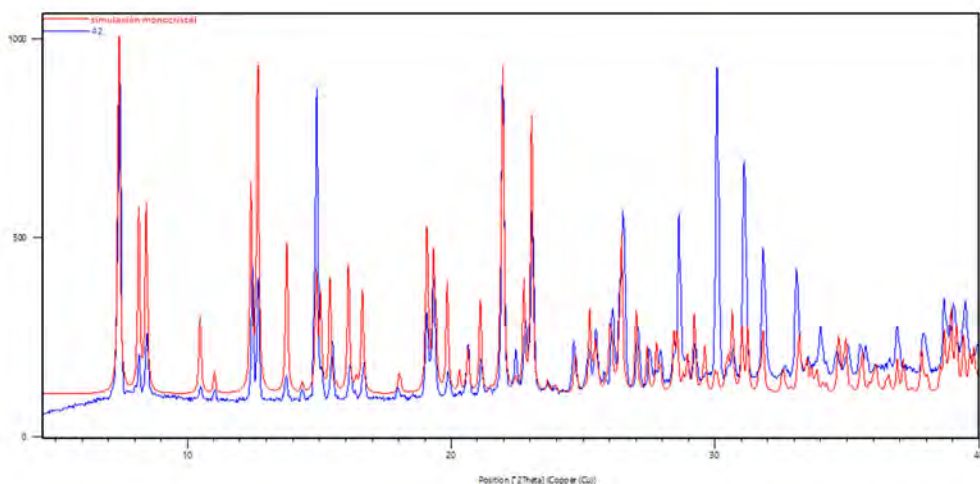


Figura 8.11. Comparativa do difractograma de raios X de po experimental para **42** (azul) co difractograma simulado a partir dos datos de raios X de monocristal (vermello).

8.2.3 Estudos magnéticos

Analizáronse as propiedades magnéticas *dc* para os complexos **36**·2CH₃OH-**42**. Ademais, tamén se levaron a cabo estudos *ac* para todos eles, co fin de ver a súa potencialidade como imáns moleculares.

8.2.3.1 Propiedades magnéticas *dc*

As medidas de susceptibilidade magnética *dc* en función da temperatura para os compostos **36**·2CH₃OH-**42** rexistráronse entre 2 e 300 K. A Figura 8.12 motra a representación $\chi_M T$ vs *T* de tódolos compostos.

A 300 K, os valores dos produtos $\chi_M T$ para todos eles son semellantes aos valores teóricos calculados en función do ión e o número de núcleos metálicos presentes (Táboa 8.6). En tódolos casos, os valores decrecen de xeito continuo ata que alcanzan os seus valores mínimos a 2 K (Táboa 8.6). Este comportamento, no caso dos complexos mononucleares **36**·2CH₃OH, **40**·0.25CH₃OH-**42**, pódese atribuír principalmente ao despoboamento térmico dos estados *M_J* excitados dos ións Ln^{III}, se ben tampouco se debe descartar que as interacción intermoleculares xoguen algún papel nesta caída da curva, tal como se comentou xa en máis dunha ocasión. Adicionalmente, nos complexos di- (**37**, **38**) ou polinucleares (**39**·CH₃OH), a diminución de $\chi_M T$ a baixa temperatura tamén pode ser debida, ao menos en parte, a posibles interaccións antiferromagnéticas intramoleculares.

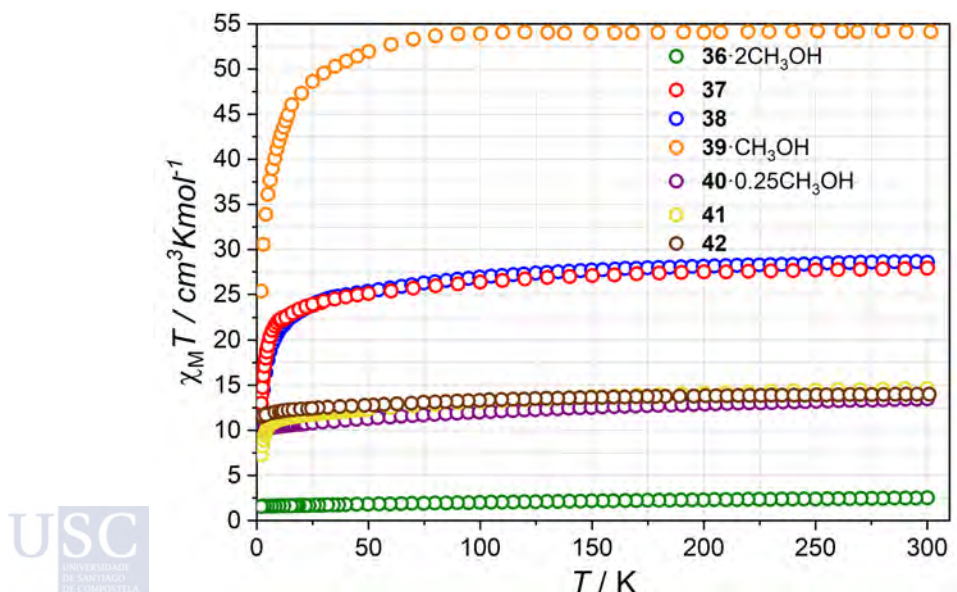


Figura 8.12. Dependencia do produto $\chi_M T$ coa temperatura para os complexos **36**·2CH₃OH-**42**.

A magnetización reducida a 2 K para cada composto tende aos valores recollidos na Táboa 8.6, a un campo máximo aplicado de 7 T (Figura 8.13). Estes valores son considerablemente menores que os esperados para un, dous ou catro centros illados de Ln^{III} , o que parece concordar tamén cunha anisotropía magnética significativa.

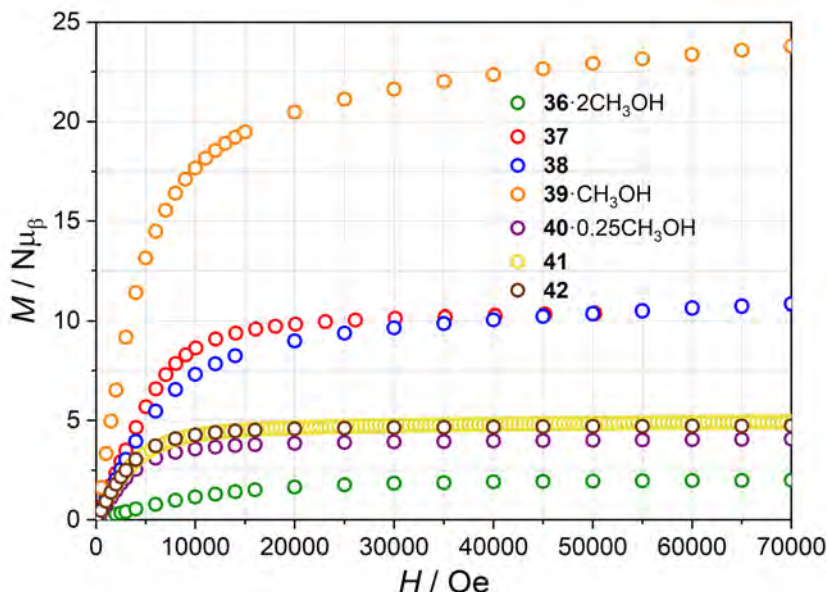


Figura 8.13. Dependencia da magnetización reducida co campo a 2 K para os complexos **36·2CH₃OH-42**.

A modo de exemplo, esta anisotropía magnética quedou confirmada para **36·CH₃OH** polas curvas da magnetización reducida vs H non superpostas a temperatura variable, as cales se amosan na Figura 8.14.

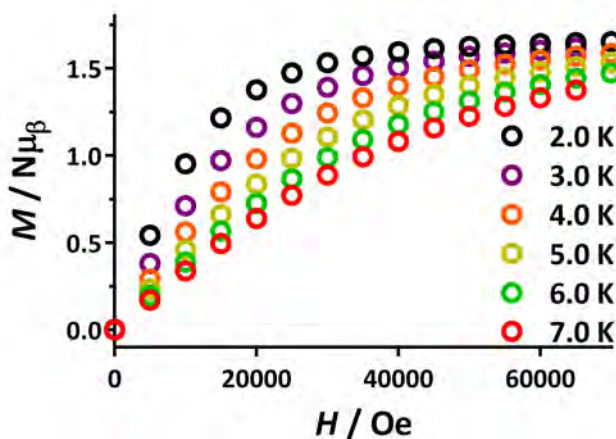


Figura 8.14. Dependencia da magnetización reducida co campo a temperatura variable (2-7 K) para **36·CH₃OH**.



Táboa 8.6. Recompilación dos datos magnéticos das medidas dc para os complexos 36·2CH₃OH -42.

Estado fundamental do ión Ln ³⁺	(a) Valor teórico de $\chi_M T / \text{cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$	(b) Valor teórico de $M_{\text{sat}} / N\mu_B$	Composto	Valor experimental de $\chi_M T_{300 \text{ K}} / \chi_M T_{2 \text{ K}}$ ($\text{cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$)	Valor experimental de $M_{\text{sat}} / N\mu_B$ ($T = 2 \text{ K}, H = 7 \text{ T}$)
Dy ³⁺ 4f ⁹ 6H _{5/2} , g _J = 4/3	Dy	14.13	40·0.25CH ₃ OH	13.49/9.93	4.07
			41	14.64/7.30	4.93
			42	14.03/11.54	4.73
Ho ³⁺ 4f ¹⁰ 5I ₈ , g _J = 5/4	Dy ₂	28.26	37	27.92/12.91	9.90
	Dy ₄	56.52	39·CH ₃ OH	54.12/25.38	23.80
	Ho ₂	28.14	38	28.53/11.66	10.83
Yb ³⁺ 4f ¹³ 2F _{7/2} , g _J = 8/7	Yb	2.57	36·2CH ₃ OH	2.50/1.60	1.65
(a) $\chi_M T = \frac{N\mu_B^2}{3k} \{g_J^2 J(J+1)\} = 0.125 \{g_J^2 J(J+1)\};$ $J = L + S; g_J = \frac{3}{2} + \frac{S_T(S_T+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ (b) $M / N\mu_B = g_J J$					

8.2.3.2 Estudo do comportamento como imán molecular

Analizouse a relaxación magnética a baixa temperatura para os complexos **36**·2CH₃OH-**42**. A continuación descríbese o comportamento observado, en primeiro lugar para os complexos derivados do ligando sen substituír (**36**·2CH₃OH, **37**, **38** e **39**) e posteriormente para os derivados dos ligandos substituídos (**40**·0.25CH₃OH, **41**·2CH₃C₆H₅ e **42**)

As medidas de susceptibilidade magnética en corrente alterna (*ac*) para os complexos derivados de H₆L^{6r} rexistradas baixo un campo magnético externo nulo evidencian que tan só dous dos compostos (**37** e **39**) presentan comportamento de SMM. No caso do derivado dinuclear de disprosio **37**, tanto as sinais en fase (χ'_M , Figura A.8.5) como fóra de fase (χ''_M , Figura 8.15a) da susceptibilidade *ac* presentan forte dependencia da frecuencia, con máximos para χ''_M entre 13.5 e 27 K. Este comportamento indica a presenza dunha barreira de enerxía térmica bastante alta para o proceso de relaxación, e a supresión bastante eficiente do QTM neste complexo. En canto ao complexo tetranuclear **39**, a dependencia da χ''_M coa frecuencia tamén é considerable, aínda que en menor medida, amosando máximos nas sinais para χ''_M no rango de temperaturas 3-17 K (Figura 8.15b).

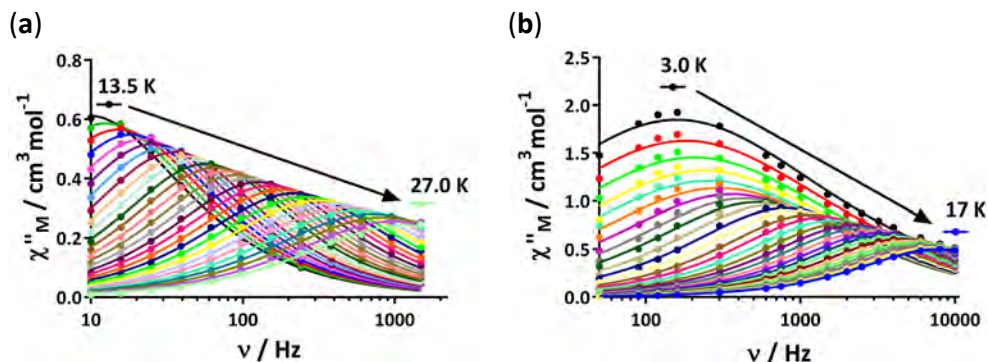
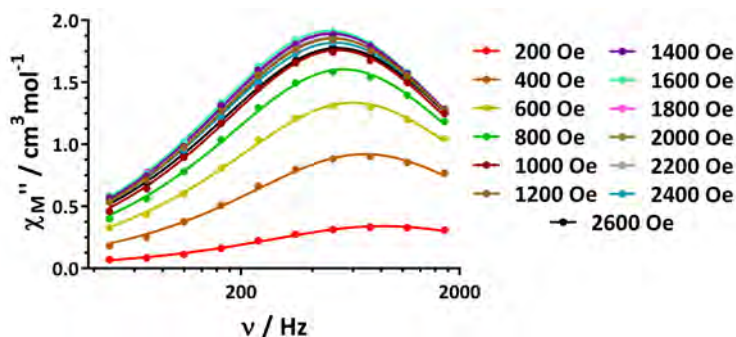


Figura 8.15. Dependencia de χ''_M coa frecuencia en ausencia de campo magnético externo ($H_{dc} = 0$) a temperatura variable para **37** (a) e **39**·CH₃OH (b).

Para o composto mononuclear de Yb **36**·2CH₃OH e o dinuclear de Ho **38**, a ausencia de máximos nas curvas de χ''_M por enriba de 2 K pode ser debida, tal e como xa se comentou noutras ocasións, á existencia de túnel cuántico.^{15,184} En consecuencia, intentouse suprimir este QTM coa aplicación dun campo magnético estático. Para **36**·2CH₃OH o campo óptimo, calculado segundo se amosa na Figura 8.16, é de 1600 Oe e, polo tanto, as sucesivas medidas *ac* realizáronse baixo este campo externo.

(a)



(b)

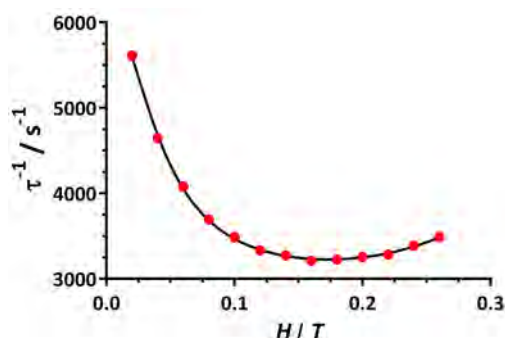


Figura 8.16. (a) Dependencia de χ''_M coa frecuencia a diferentes campos magnéticos externos para $36 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ a $T = 2.5$ K, (b) Dependencia do tempo de relaxación (τ) co campo magnético externo dc aplicado a 2.5 K para $36 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$.

Nestas condicións, obsérvase unha clara dependencia da susceptibilidade *ac* coa frecuencia a temperatura variable, tanto da compoñente en fase (Figura A.8.6) como fóra de fase (Figura 8.17), con máximos para χ''_M entre 2 e 6 K, e, de aí, un comportamento de tipo SIM inducido polo campo.

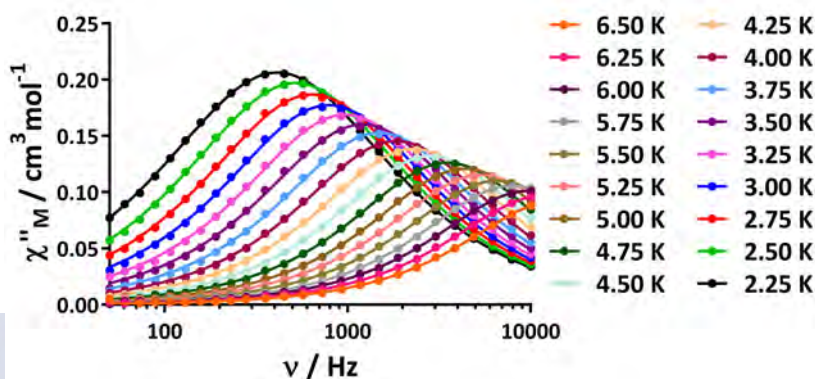


Figura 8.17. Dependencia da χ''_M coa frecuencia a temperatura variable para $36 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ($H_{ac} = 10$ Oe) en $H_{dc} = 1600$ Oe.

Para **38**, a aplicación dun campo H_{dc} non modifica significativamente o seu comportamento inicial (Figura 8.18), e as curvas de χ''_M vs ν carecen novamente de máximos (Figura 8.18b), se ben son dependentes da frecuencia. Esta dependencia de χ''_M coa frecuencia tamén se observaba en $H_{dc} = 0$ (Figura 8.18a). Isto significa que a relaxación magnética se produce a frecuencias máis rápidas que a velocidade de xiro do campo magnético ac por encima dos 2 K, aínda que o complexo presente unha relaxación máis ou menos lenta da magnetización. Así, a ausencia de comportamento de SMM é debida, quizais, a unha barreira enerxética moi pequena e/ou a un gran QTM para este ión de non Kramers.

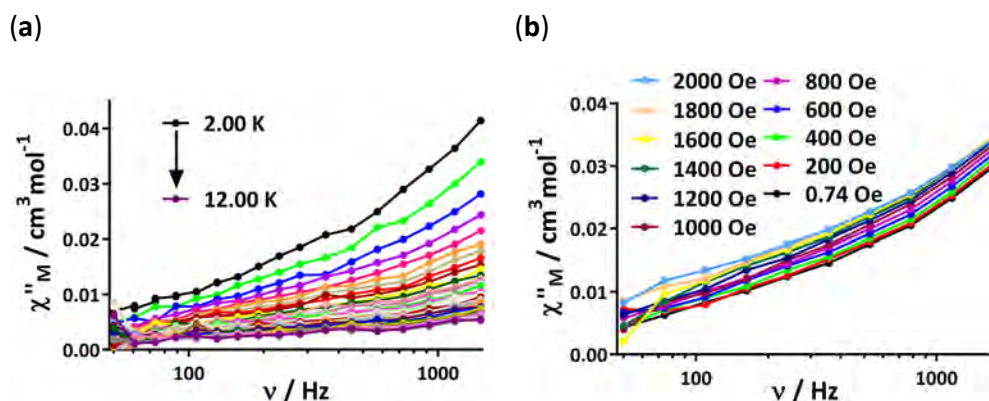


Figura 8.18. (a) Dependencia de χ''_M coa frecuencia, a temperatura variable en ausencia de campo magnético externo para **38**. (b) Dependencia de χ''_M coa frecuencia, en presenza de diferentes campos magnéticos externos a unha temperatura constante de 2.5 K para **38**.

Aínda que **38** non se comporta como un SMM, constitúe un raro exemplo de composto de Ho_2 que presenta dependencia de χ''_M coa frecuencia. Ata onde nós sabemos, entre os complexos dinucleares de holmio, só se describiu ata o de agora un SMM con moi baixa T_H (por debaixo dos 0.15 K),²⁰⁶ outro cunha barreira de 73 cm^{-1} ,²⁵ e un terceiro que mostra unha relaxación lenta da magnetización, pero sen comportamento como molécula imán por encima de 2 K.²⁴ Destes tres compostos, dous deles son complexos con pontes fenóxido, con núcleos Ho_2O_2 .^{24,206} Segundo isto, **38** contribúe a aumentar o escaso número de complexos dinucleares de Ho con relaxación lenta da magnetización.

Unha vez establecidas cales son as condicións óptimas para cada un destes catro complexos derivados de H_6L^{6r} , e despois de axustar cada unha das curvas de χ''_M fronte a ν facendo uso da ecuación de Casimir-Du Prè (ver anexo A1), puidéronse extraer os valores dos tempos de relaxación para cada un deles.

²⁰⁶ M. Viciano-Chumillas, F. Koprowiak, I. Mutikainen, W. Wernsdorfer, T. Mallah, H. Bolvin; Hysteresis in a bimetallic holmium complex: a synergy between electronic and nuclear magnetic interactions. *Phys. Rev. B*, **2017**, 96, 214427, 10.1103/PhysRevB.96.214427.

O gráfico de Arrhenius para **36**·2CH₃OH (Figura 8.19) amosa que os datos se desvían da linearidade na rexión de baixa temperatura, pero que son lineais por encima de 4.5 K. Esta linearidade podería indicar un proceso de relaxación Orbach. Así, asumindo que só este proceso predomina a $T > 4.5$ K, o axuste desta rexión coa Ecuación 8.1 xera un valor de $U_{\text{eff}} = 20.9$ K (14.5 cm^{-1}), cun factor τ_0 de 5.4×10^{-7} s. Estes parámetros non son excepcionais e están dentro do rango dos descritos previamente para outros compostos de Yb con comportamento de SIM inducido por campo (Táboa A.8.2).^{11,60 e ref. Táboa anexo} Ademais, son do mesma orde de magnitude que os atopados para os dous únicos complexos de Yb con comportamento de SIM inducido por un campo magnético con xeometría de bpp descritos ata a data de realización deste traballo.²⁰⁷

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} e^{-U_{\text{eff}}/k_B T} \quad \text{Ecuación 8.1}$$

O feito de que a linearidade da curva de Arrhenius só se observe nun tramo da mesma indica que deben coexistir mais procesos de relaxación. O gráfico Cole-Cole para **36**·2CH₃OH (Figura 8.20), que rende valores para $\alpha = 0.15$ - 0.10 , tamén suxire máis dunha vía de relaxación. Así, probáronse varios modelos para axustar a curva de Arrhenius en todo o intervalo de temperaturas, considerando tódolos posibles procesos de relaxación. Hai que dicir que a introdución do mecanismo Orbach non devolve un bo axuste en ningún caso, o que deixa entrever que a relaxación spin-rede non é deste tipo, motivo polo cal este mecanismo parece irrelevante e debería ser excluído.

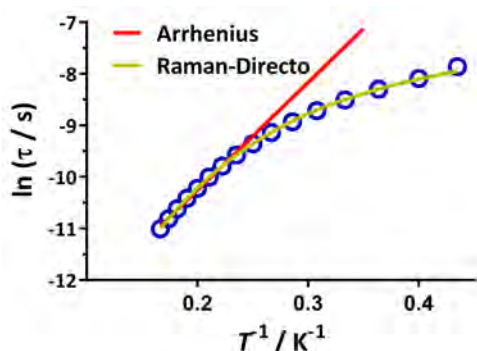


Figura 8.19. Representación de Arrhenius para **36**·2CH₃OH en $H_{dc} = 1600$ Oe. As liñas sólidas representan o mellor axuste dos datos experimentais á ecuación de Arrhenius (vermella) ou para un proceso de relaxación tipo Raman-directo (amarelo).

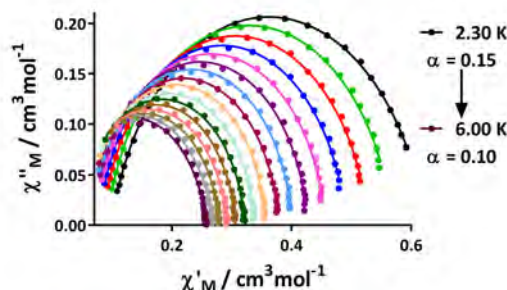


Figura 8.20. Gráfico Cole–Cole para $36 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ en $H_{dc} = 1600$ Oe.

Por outra parte, a variación de χ''_M vs T mostra que χ''_M tende a cero a baixas temperaturas, o que parece indicar que o QTM foi suprimido pola aplicación do campo $H_{dc} = 1600$ Oe. Así, os axustes que inclúen a relaxación vía QTM tampouco son válidos. Deste xeito, o mellor axuste dos datos obtívose coa Ecuación 8.2, que ten en conta os procesos Raman e directo.

$$\tau^{-1} = AT + CT^n \quad \text{Ecuación 8.2}$$

Este axuste proporciona os valores: $A = 1016 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-1}$, $C = 8.7 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-n}$ e $n = 4.9$ (Táboa 8.7), que tamén son comparables cos obtidos para SIMs e/ou compostos de Yb con comportamento de SIM inducido por campo externo.²⁰⁷⁻²⁰⁹ Aínda que o valor de n podería parecer bastante baixo, existen publicados valores de n tan baixos como 2.1 para compostos de Yb con comportamento de SIM inducido por campo,^{11d} ou valores de n de 3.6 e 5.6 para os dous únicos compostos de Yb con relaxación lenta inducida por un campo e con xeometría bpp.²⁰⁷

Para este composto, a diferenza enerxética entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado tamén se calculou mediante estudos espectroscópicos e *ab initio* (ver as seguintes seccións), os cales tamén descartan a vía de rexalación Orbach activada termicamente. A significativa discrepancia entre a barreira de enerxía determinada a partir das medidas *ac* utilizando o modelo de Orbach (14.5 cm^{-1}), a partir dos estudos espectroscópicos (243 cm^{-1} para **36.1** e 314 cm^{-1} para **36.2**), e a partir dos cálculos *ab initio* (*ca.* 395 cm^{-1}) decanta a balanza cara unha combinación de procesos de relaxación directo e Raman, e exclúe o proceso Orbach. De feito, a

²⁰⁸ K.S. Pedersen, J. Dreiser, H. Weihe, R. Sibille, H.V. Johannesen, M.A. Sorensen, B.E. Nielsen, M. Sigrist, H. Mutka, S. Rols, J. Bendix, S. Piligkos; Design of single-molecule magnets: insufficiency of the anisotropy barrier as the sole criterion. *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 7600-7606, 10.1021/acs.inorgchem.5b01209.

²⁰⁹ A. Lannes, D. Luneau; New family of lanthanide-based complexes with different scorpionate-type ligands: a rare case where dysprosium and ytterbium analogues display single-ion-magnet behaviour. *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 6736-6743, 10.1021/acs.inorgchem.5b00432.

relaxación Raman é con moito o proceso de relaxación predominante a alta temperatura (entre 3.5-7 K), mentres que o proceso directo só é importante por debaixo dos 3 K (Figura A.8.7).

Para o complexo dinuclear de disprosio, **37**, o tempo de relaxación e a barreira enerxética calculáronse a partir do gráfico de Arrhenius da Figura 8.21.

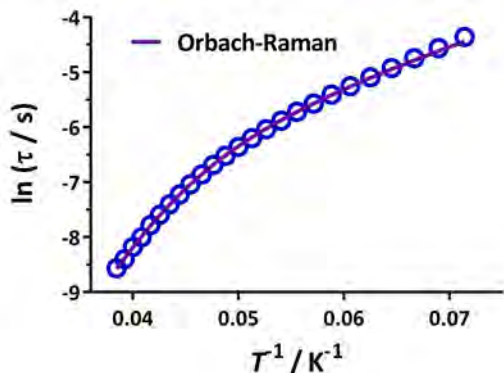


Figura 8.21. Representación de Arrhenius para **37** en $H_{dc} = 0$ Oe. A liña sólida morada representa o mellor axuste dos datos experimentais tendo en conta un proceso de relaxación tipo Orbach-Raman.

A linearidade dos datos só se observa a partir dos 20 K, polo que deben coexistir máis procesos de relaxación, o que se ve avalado polos valores de α extraídos da gráfica Cole-Cole (Figura A.8.8). Deste xeito, intentáronse axustar os datos tendo en conta tódolos posibles procesos de relaxación, pero o mellor dos axustes da curva conseguiuase considerando os procesos de relaxación Orbach e Raman, conforme á Ecuación 8.3.

$$\tau^{-1} = CT^n + \tau_0^{-1} e^{-U_{\text{eff}}/k_B T} \quad \text{Ecuación 8.3}$$

Como se pode observar na Figura 8.22a, o proceso de relaxación Orbach é con diferenza o predominante a alta temperatura, mentres que o proceso Raman parece gobernar a relaxación da magnetización por debaixo de 21 K. Este axuste rende os parámetros: $U_{\text{eff}} = 367.7$ K (255.5 cm^{-1}), $\tau_0 = 2.2 \times 10^{-10}$ s, $C = 4.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-n}$ e $n = 5.4$. En particular, ata onde nós sabemos, esta é a barreira enerxética máis alta para un complexo dinuclear de Dy^{III} con unicamente dobres pontes fenóxido.^{200,210,211}

²¹⁰ H.-M. Dong, H.-Y. Li, Y.-Q. Zhang, .E.-C. Yang, X.-J. Zhao; Magnetic relaxation dynamics of a centrosymmetric Dy_2 single-molecule magnet triggered by magnetic-site dilution and external magnetic field, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 5611–5622, 10.1021/acs.inorgchem.6b03089, e referencias do traballo.

²¹¹ S. Liu, J. Lu, X.-L. Li, Z. Zhua, J. Tang; Counter anions influence the relaxation dynamics of phenoxy-bridged Dy_2 single molecule magnets, *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 12372–12379, 10.1039/D0DT02451A.

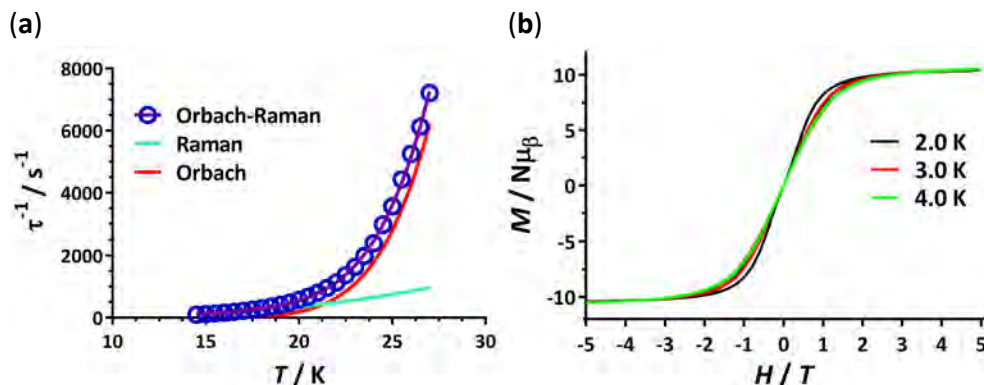


Figura 8.22. (a) Gráfico de Arrhenius para **37** en $H_{dc} = 0$, amosado os axustes tendo en conta relaxación Raman, Orbach e a combinación de ambos. (b) Ciclo de histérese para **37**, recollido a temperaturas que van de 2 a 4 K, cunha velocidade de barrido de 200 Oe/s.

Dado o elevado valor de U_{eff} rexistrouse o ciclo de histérese para **37** co fin de comprobar a T_H (Figura 8.22b). Observouse un típico ciclo de histérese en forma de bolboreta empregando campos H_{dc} de -5 a 5 kOe ata unha temperatura de 4 K (Figura 8.22b). A ausencia de coercitividade a campo cero, suxire a presenza dun QTM rápido intrínseco a baixa temperatura, como tamén se pode observar na gráfica χ''_M fronte á temperatura (Figura 8.23a), pola repunta das curvas a temperaturas inferiores aos 5 K. Aínda así, as curvas ZFC/FC non superpostas (Figura 8.23b) tamén corroboran unha vez máis a natureza de SMM para **37**, a pesar do rápido túnel cuántico a moi baixa temperatura.

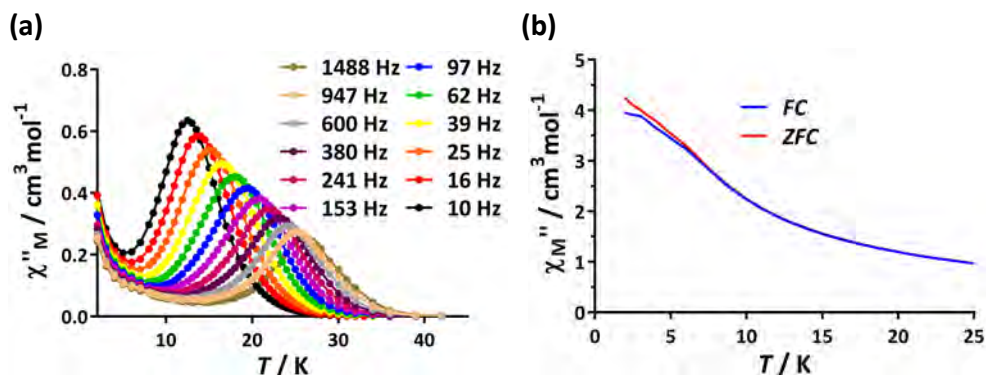


Figura 8.23. (a) Dependencia de χ''_M coa temperatura para **37** en $H_{dc} = 0$ a diferentes frecuencias; (b) Magnetización FC (field-cooled) e ZFC (zero-field-cooled) para **37**, medida baixo un campo dc de 1000 Oe no modo quente (2 K/min).

A curva de Arrhenius para **39**·CH₃OH en $H_{dc} = 0$ (Figura 8.24) amosa novamente unha desviación da linearidade na rexión de baixa temperatura, pero é lineal por enriba de 7.5 K. Esta linearidade podería deberse de novo a un proceso de relaxación tipo Orbach. Así, asumindo que só este proceso de

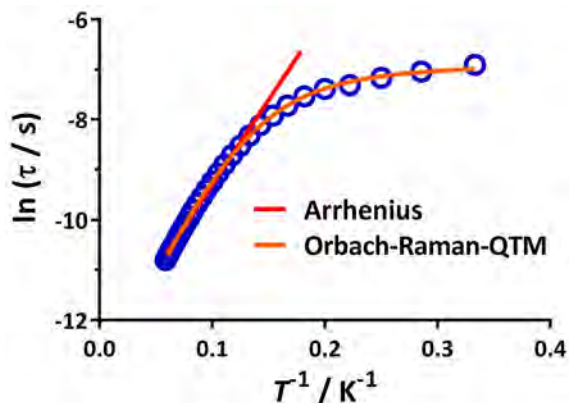


Figura 8.24. Representación de Arrhenius para $39 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ en $H_{dc} = 0$ Oe. As liñas sólidas representan o mellor axuste dos datos experimentais á ecuación de Arrhenius (vermella) ou considerando os procesos de relaxación Orbach-Raman-QTM (laranxa).

relaxación predomina a altas temperaturas, o axuste desta rexión da curva coa Ecuación 8.1 dá como resultado un valor de $U_{\text{eff}} = 33.8$ K, con $\tau_0 = 3.1 \times 10^{-6}$. Estes parámetros non son excepcionais, e están dentro do esperado para moléculas imán de disprosio tetranucleares lineais previamente descritas.²¹²

Non obstante, a curva de Arrhenius para temperaturas maiores de 7.5 K claramente indica que deben coexistir máis procesos de relaxación. O gráfico Cole-Cole entre 3 e 17 K para $39 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (Figura 8.25) rende valores para o parámetro α no intervalo dos 0.42-0.07. Estes valores de α tamén suxiren máis dunha única vía de relaxación a baixa temperatura. En consecuencia, probáronse diversos modelos para axustar completamente os tempos de relaxación do gráfico de Arrhenius, e o mellor axuste dos datos (Figura 8.24) conséguese coa Ecuación 8.4, que ten en conta tres procesos diferentes: Orbach, Raman e QTM.

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} e^{-U_{\text{eff}}/k_B T} + CT^n + \tau_{\text{QTM}}^{-1} \quad \text{Ecuación 8.4}$$

Este axuste devolve un valor para a $U_{\text{eff}} = 39.7$ K xunto cos demais parámetros que se recollen na Táboa 8.7, e débese destacar que a variación de χ''_{M} coa temperatura a distintas frecuencias (Figura 8.25b) tamén está de acordo coa existencia de túnel cuántico da magnetización a baixas temperaturas, posto que as curvas amosan colas que non tenden a cero a temperaturas inferiores ás dos máximos para χ''_{M} .

²¹² W-M. Wang, X-Y. Hu, Y. Yang, J-Q. Zhao, Y-X. Zhang, X-M. Kang, Z-L. Wu; Modulation of magnetic relaxation behaviors via replacing coordinated solvents in a series of linear tetranuclear Dy₄ complexes. *New J. Chem.*, **2020**, 44, 8494-8502, 10.1039/D0NJ01830A.

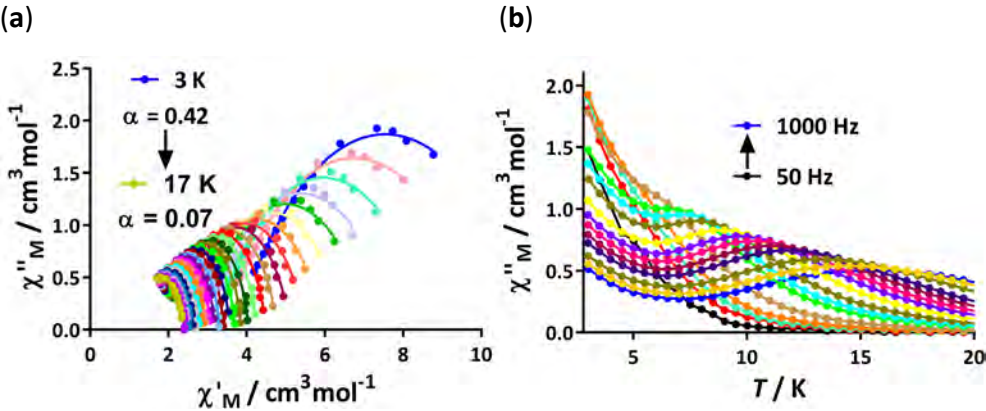


Figura 8.25. (a) Gráfica Cole-Cole para $39 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ en $H_{dc} = 0$; (b) Dependencia de χ''_M coa temperatura a frecuencia variable para $39 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ en $H_{dc} = 0$.

Táboa 8.7. Barreira enerxética (U_{eff}) e demais parámetros derivados dos axustes das gráficas de Arrhenius para os complexos $36 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, **37** e $39 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ derivados do ligando aminofenol H_6L^{6r} .

Complexo	Orbach		QTM	directo	Raman
	U_{eff} / K	$\tau_0 / 10^{-6} \text{ s}$	$\tau_{QTM} / 10^{-3} \text{ s}$	$\text{A} / \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\text{C} / \text{s}^{-1} \text{K}^{-n}, \{n\}$
$36 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ $H_{dc} = 1500 \text{ Oe}$				1016	8.7, {4.9}
37 $H_{dc} = 0 \text{ Oe}$	367.7	0.0002			$4.9 \cdot 10^{-5}$, {5.4}
$39 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ $H_{dc} = 0 \text{ Oe}$	39.7	3.9	1.0		4.0, {3.1}

Tamén se estudaron as propiedades magnéticas dinámicas dos tres complexos mononucleares de disprosio con ligandos aminofenóis susbtituídos **40**·0.25 CH_3OH -**42**, observándose máximos nas curvas de χ''_M en función da frecuencia por encima de 2 K para **40**·0.25 CH_3OH e **42** (Figura 8.26).

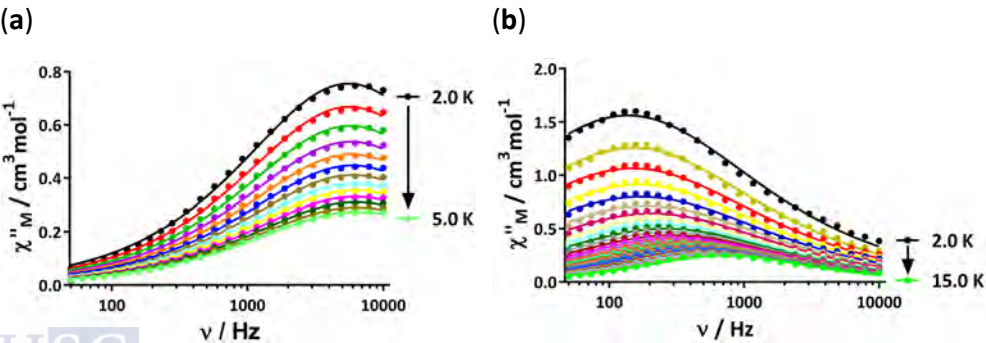


Figura 8.26. Dependencia de χ''_M coa frecuencia a diferentes temperaturas en $H_{dc} = 0$ para **40**·0.25 CH_3OH (a) e **42** (b).

Para **41** as curvas de χ''_M mostran dependencia coa frecuencia e coa temperatura, pero non amosan máximos (Figura A.8.9). Polo tanto, estes resultados parecen indicar que **40**·0.25CH₃OH e **42** son SIMs, mentres que para **41** ou ben a barreira enerxética é demasiado pequena para observar picos no gráfico de χ''_M vs ν ou ben o túnel cuántico da magnetización impide a observación da relaxación magnética a través de calquera barreira enerxética.

A forma dos gráficos de Arrhenius (Figura 8.32) e os parámetros α extraídos dos gráficos de Cole-Cole (Figura A.8.10) para **40**·0.25CH₃OH e **42** parecen indicar máis dun proceso de relaxación.

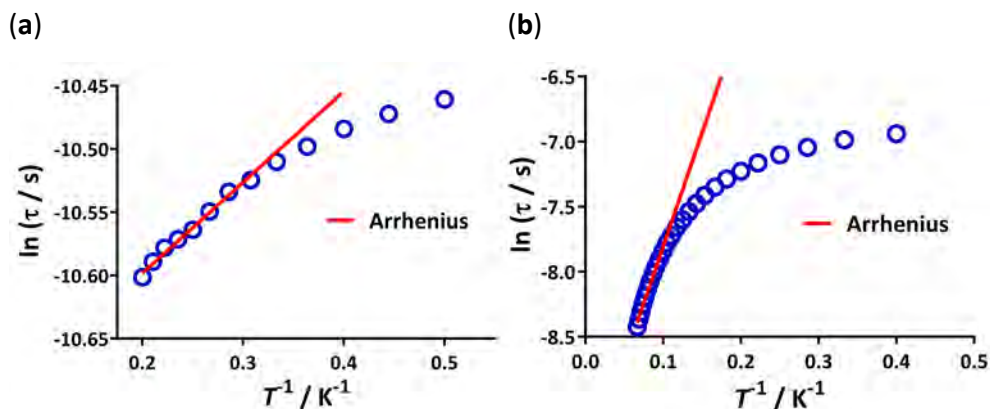


Figura 8.27. Gráficos de Arrhenius en $H_{dc} = 0$ para: (a) **40**·0.25CH₃OH; (b) **42**. As liñas corresponden ao mellor axuste considerando só relaxación Orbach (vermello) ou tendo en conta un proceso de relaxación tipo Orbach-Raman (morado).

Estes gráficos mostran unha linearidade dos datos por encima de 3.3 K para **40**·0.25CH₃OH, e de 10 K para **42**. De acordo con isto, o axuste desta rexión realizouse tendo en conta só a relaxación Orbach (Ecuación 8.1), o que rende os valores de $U_{eff} = 0.8$ K, con $\tau_0 = 2.1 \times 10^{-5}$ s para **40**·0.25CH₃OH, e $U_{eff} = 17.4$ K, con $\tau_0 = 5.9 \times 10^{-5}$ s para **42**.

A barreira enerxética entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado tamén se calculou mediante estudos *ab initio* (*vide infra*), e estes estudos parecen descartar a vía de relaxación de Orbach. A importante discrepancia entre a barreira de enerxía determinada a partir dos datos *ac*, utilizando o modelo de Orbach (menos de 18 K en calquera caso), e os cálculos *ab initio* (ao redor de 300 K) semella excluír o proceso Orbach, e suxiren unha combinación doutros mecanismos de relaxación diferentes, incluíndo a relaxación por QTM, como se pode inferir das gráficas de χ''_M vs T (Figura A.8.11). En consecuencia, tentouse suprimir este QTM coa aplicación dun pequeno campo magnético estático para tódolos complexos.

Determináronse campos óptimos de 1000 Oe para **40**-0.25CH₃OH, **41** e **42** (Figura 8.28 e Figura A.8.12), mostrándose na Figura 8.28 a dependencia do tempo de relaxación co campo externo para **42**, a modo de exemplo.

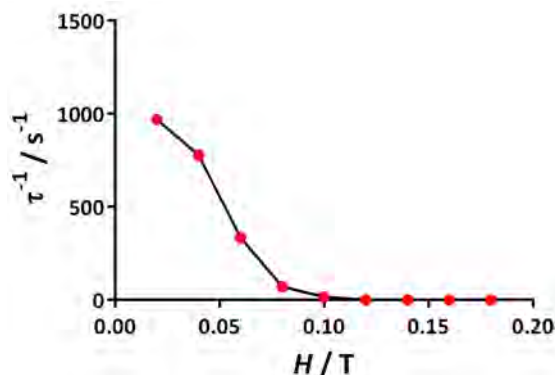


Figura 8.28. Dependencia do tempo de relaxación (τ) co campo magnético externo *dc* aplicado a 2.5 K para **42**.

Polo tanto, rexistráronse novas medidas de susceptibilidade *ac* para os tres complexos baixo este campo *dc*. Nestas condicións, tódolos complexos amosan unha dependencia da susceptibilidade fóra de fase coa frecuencia, con máximos para χ''_M en tódolos casos (Figura 8.29), polo que **41** presenta agora

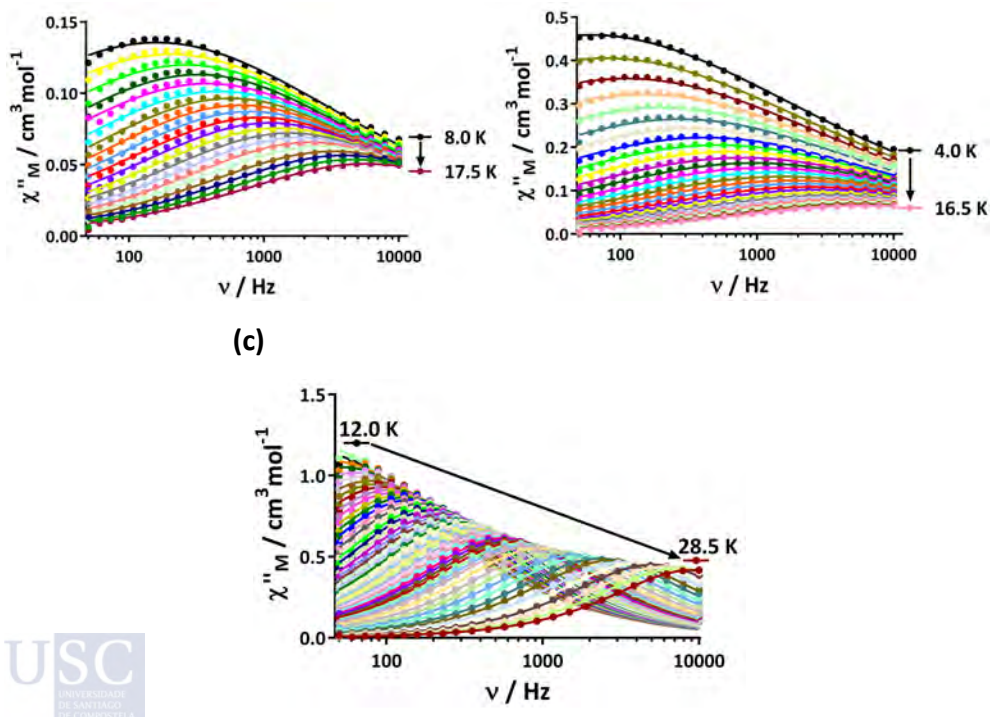


Figura 8.29. Dependencia de χ''_M coa frecuencia a diferentes temperaturas en $H_{dc} = 1000$ Oe para **40**-0.25CH₃OH (a), **41** (b) e **42** (c).

un comportamento similar ao dun SIM, inducido polo campo magnético externo. Unha vez máis, os gráficos de Arrhenius en $H_{dc} = 1000$ Oe (Figura 8.30) mostran que os datos se desvían da linearidade en tódolos casos, e as gráficas Cole-Cole (Figura A.8.13) renden valores α que van de 0.09 a 0.6, o que suxire a posible existencia de máis dun proceso de relaxación.

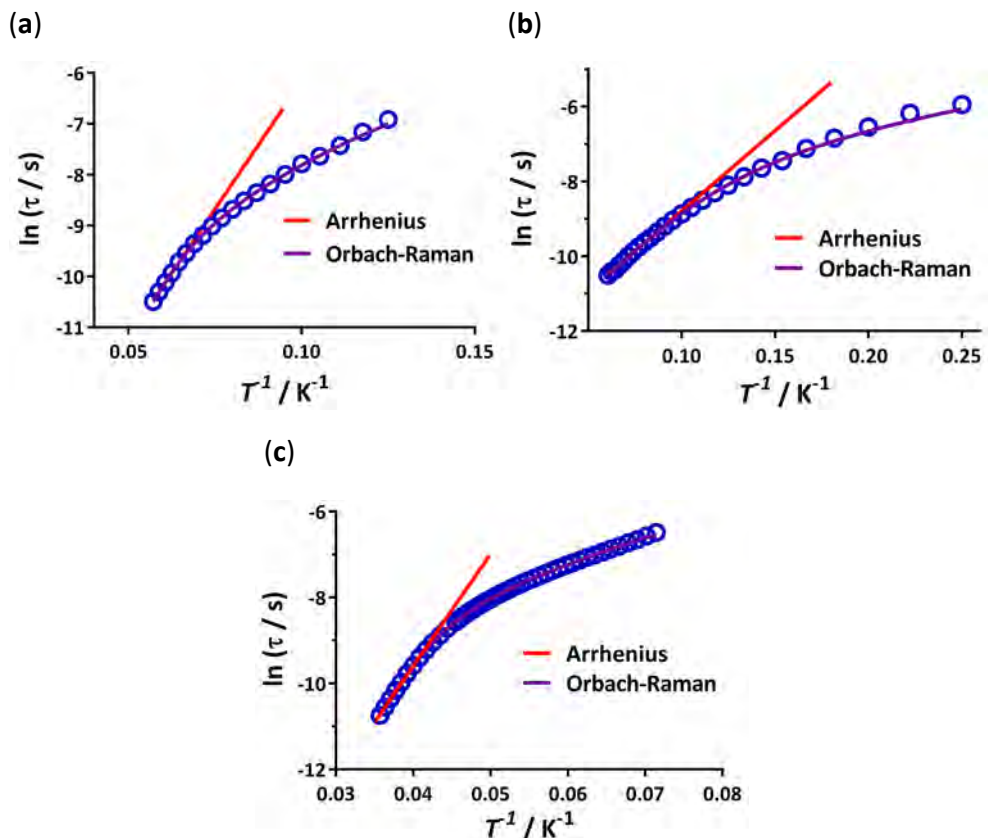


Figura 8.30. Gráficos de Arrhenius en $H_{dc} = 1000$ Oe para: (a) $40 \cdot 0.25\text{CH}_3\text{OH}$; (c) **41**; (c) **42**. As liñas corresponden ao mellor axuste considerando só relaxación Orbach (vermello) ou tendo en conta un proceso de relaxación tipo Orbach-Raman (morado).

Por iso, os gráficos de Arrhenius axustáronse considerando tódolos posibles procesos de relaxación (Orbach, directo, Raman e QTM, Ecuación 8.5).

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} e^{-U_{\text{eff}}/k_B T} + AT + CT^n + \tau_{\text{QTM}}^{-1} \quad \text{Ecuación 8.5}$$

Para os tres complexos, o mellor axuste con todos estes procesos, individualmente ou agrupados, conséguese tendo en conta relaxación Orbach e Raman simultaneamente (Figura 8.30), que rende os parámetros que se amosan na Táboa 8.8. Cabe sinalar que os intentos de axustes incluíndo a relaxación por túnel cuántico non tiveron éxito, a pesar das colas que se poden observar para χ''_M na representación de χ''_M vs T a baixas temperaturas (Figura A.8.14). Isto

Táboa 8.8. Barreira enerxética (U_{eff}) e demais parámetros derivados dos axustes das gráficas de Arrhenius para os complexos derivados de ligandos aminofenol substituídos **40**-0.25CH₃OH, **41** e **42** en campo externo de 1000 Oe.

Complexo	Orbach		QTM	directo	Raman
	$U_{\text{eff}} / \text{K}$	$\tau_0 / 10^{-9} \text{ s}$	$\tau_{\text{QTM}} / 10^{-4} \text{ s}$	$A / \text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$	$C / \text{s}^{-1}\text{K}^{-n}, \{n\}$
40 -0.25CH ₃ OH	176.5	2.4			0.6, {3.6}
41	53.3	2000			11.9, {2.6}
42	358.1	0.079			0.18, {4.0}

pode deberse a que os picos de χ''_{M} só aparecen por enriba de 8 K para **40**-0.25CH₃OH, 4 K para **41** e 12 K para **42**, polo que probablemente este efecto túnel non é importante nestes complexos a temperaturas tan altas.

Por ese motivo, intentouse estudar a influencia das interaccións intermoleculares sobre as propiedades magnéticas, preparando os complexos diluídos con itrio, **40@Y**, **41@Y** e **42@Y**, como se especifica no apartado experimental, co fin de eliminar o QTM. Así, rexistráronse novas medidas σc en campo externo nulo (Figura 8.31), observándose picos para χ''_{M} vs ν en tódolos casos.

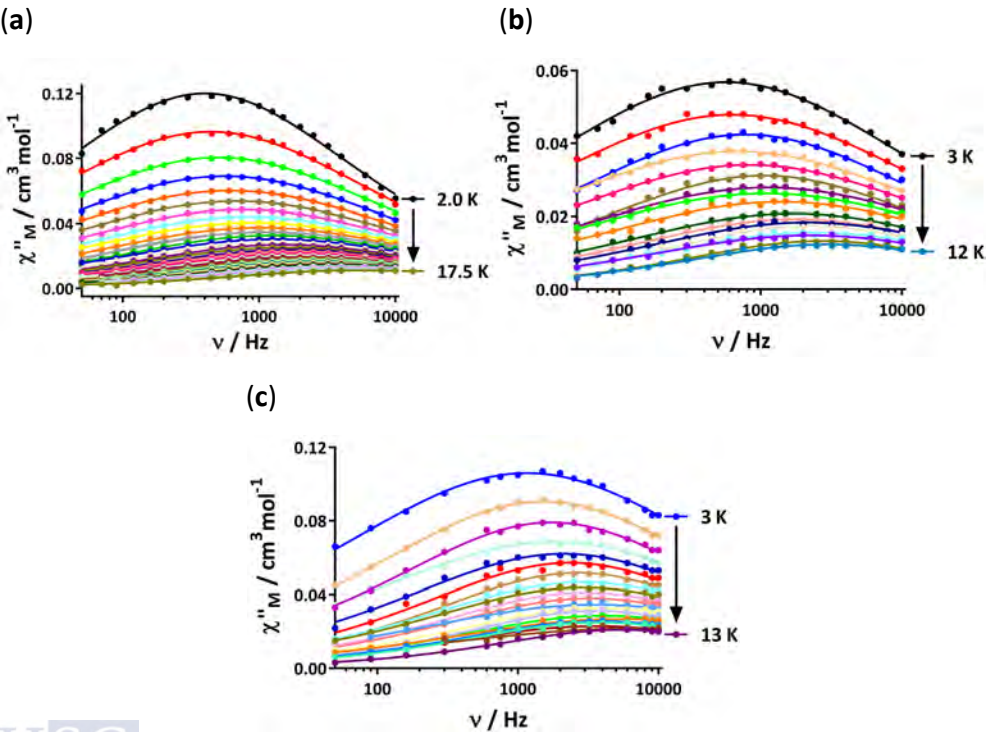


Figura 8.31. Dependencia de χ''_{M} coa frecuencia a diferentes temperaturas en $H_{\text{dc}} = 0$ para **40@Y** (a), **41@Y** (b) e **42@Y** (c).

Unha vez máis, o axuste das rexións lineais de alta temperatura dos gráficos de Arrhenius (Figura 8.32) para os tres complexos segundo a Ecuación 8.1 renden valores de U_{eff} por baixo de 32 K para tódolos complexos ($U_{\text{eff}} = 31.8$ K, con $\tau_0 = 5.0 \times 10^{-6}$ s para **40@Y**, $U_{\text{eff}} = 11.8$ K, con $\tau_0 = 2.0 \times 10^{-5}$ s para **41@Y** e $U_{\text{eff}} = 7.4$ K, con $\tau_0 = 1.8 \times 10^{-5}$ s para **42@Y**), en claro desacordo cos valores *ab initio* calculados.

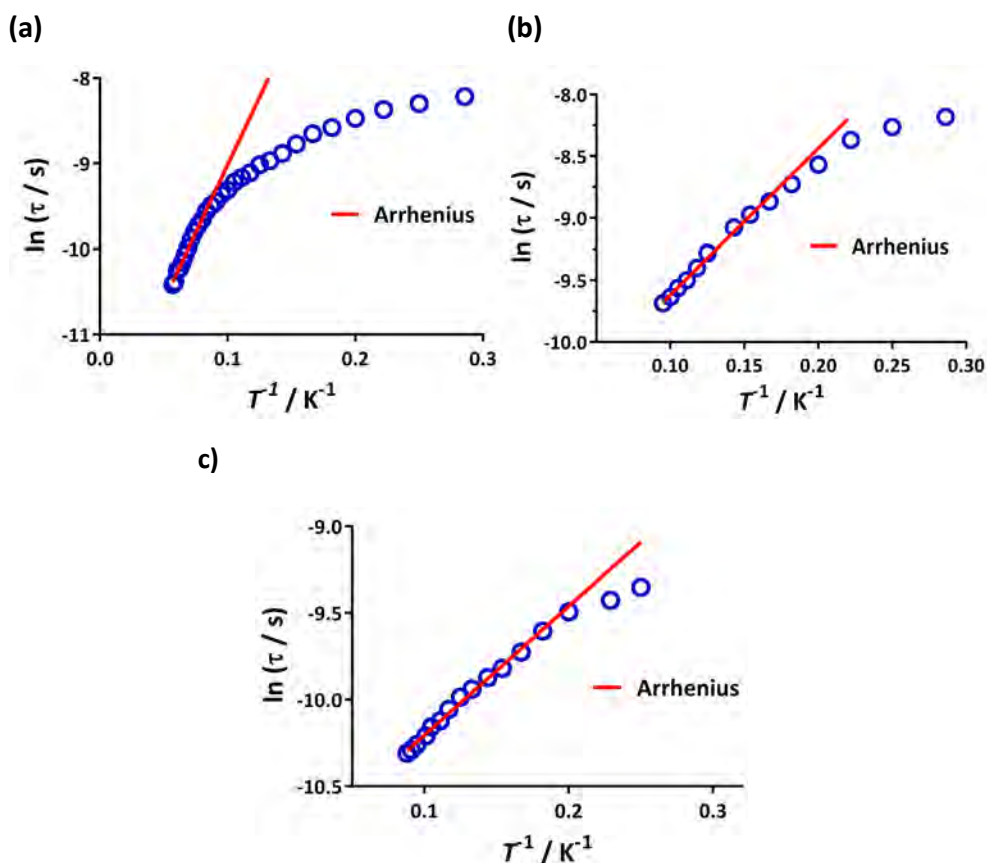


Figura 8.32. Gráficos de Arrhenius en $H_{dc} = 0$ para: (a) **40@Y**; (b) **41**; (c) **42**. As liñas vermellas corresponden ao mellor axuste considerando só relaxación Orbach.

Así, isto descarta novamente unha relaxación por un proceso Orbach termicamente activado. Ademais, a forma das gráficas de χ''_M vs T (Figura A.8.15) amosa claramente que o QTM aínda está presente. Polo tanto, estes resultados parecen indicar que a eliminación das interaccións intermoleculares dipolares non favorecen a relaxación Orbach, e que tampouco suprimen o efecto túnel, o que pon de manifesto a relevancia das interaccións hiperfinas.

Cabe mencionar que, como é habitual, o efecto do campo magnético na extinción do QTM é máis importante que o provocado pola dilución magnética.

Como resumo dos estudos *ac*, sinalar que as barreiras de enerxía efectiva, calculadas en presenza dun campo magnético externo, seguen a secuencia **42** > **40**·0.25CH₃OH > **41**. Dado que a principal diferenza entre **40**·0.25CH₃OH e **42** é o ligando auxiliar (H₂O en **40** e Py en **42**), este estudo demostra que a introdución dun ligando *N*-dador en lugar dun *O*-dador favorece a anisotropía nos complexos de Dy^{III} con xeometría de antiprisma cadrado distorsionado. Isto parece estar relacionado coas distancias Dy-O_{fenóxido}, tal como se comentou anteriormente. Así, no caso de **42**, as distancias Dy-O máis curtas son Dy1-O12 e Dy1-O13, cun ángulo O12-Dy1-O13 de 148.65(11)°. Estas distancias son significativamente máis curtas que as restantes distancias Dy-O ou Dy-N. Esta distribución dos enlaces Dy-O_{fenóxido} máis curtos na esfera de coordinación do Dy^{III} favorece un estado fundamental axial, co seu eixe de anisotropía situado preto da dirección O12-Dy-O13.

Para **40**·0.25CH₃OH, as distancias Dy-O_{fenóxido} (Táboa 8.4) son máis longas que en **42**, e non hai dous enlaces Dy-O máis curtos tan claros. O mesmo ocorre con **41**, e neste caso, o peor comportamento magnético de **41** con respecto a **40**·0.25CH₃OH podería atribuírse ao maior carácter electrófilo dos substituíntes nitro e bromo nos aneis aromáticos en comparación cos substituíntes cloro e bromo. Na bibliografía xa existen precedentes que apuntan a que os substituíntes aceptores de electróns conducen a unha redución prominente de U_{eff} en complexos bipiramidais pseudopentagonais,²¹³ pero a influencia destes substituíntes de aneis aromáticos nas propiedades magnéticas está aínda pouco estudada, e parece causar efectos opostos cando os fenóxidos actúan como dadores terminais²¹³ ou como ponte.^{214,215}

²¹³ Z.-H. Li, Y.-Q. Zhai, W.-P. Chen, Q.-C. Luo, T. Han, Y.-Z. Zheng; Breaking the axiality of pentagonal-bipyramidal dysprosium(III) single-molecule magnets with pyrazolate ligands. *Inorg. Chem. Front.*, **2020**, 7, 4367-4376, 10.1039/D0QI00906G.

²¹⁴ X.-W. Liu, Z. Wu, J.-T. Chen, L. Li, P. Chen, W.-B. Sun; Regulating the single-molecule magnetic properties of phenol oxygen-bridged binuclear lanthanide complexes through the electronic and spatial effect of the substituents. *Inorg. Chem. Front.*, **2020**, 7, 1229-1238, 10.1039/C9QI01380F.

²¹⁵ L. Zhang, H. Ma, Z.-Q. Wang, Y.-M. Tian, Y.-Q. Zhang, W.-B. Sun; Double and triple pyridine-N-oxide bridged dinuclear dysprosium(III) dimers and single-molecule magnetic properties. *J. Mol. Struct.*, **2019**, 1175, 686-697, 10.1016/j.molstruc.2018.08.010.

8.2.4 Cálculos teóricos da estrutura electrónica²¹⁶

Nun intento de explicar as propiedades magnéticas dalgúns dos compostos descritos, realizáronse cálculos *ab initio* empregando o método CASSCF para **36**·2CH₃OH, **37**·2Py, **38**·2Py, **40**·0.25CH₃OH, **41**·2CH₃C₆H₅, e **42** sobre a base das coordenadas atómicas dos cristais, determinada por difracción de raios X de monocristal, usando o *software* OpenMolcas.¹⁹⁸

As estruturas electrónicas calculadas para os dous enantiomorfos (**36.1** e **36.2**) presentes en **36**·2CH₃OH son similares, con diferenzas enerxéticas non superiores a 20 cm⁻¹, e concordan razoablemente coas enerxías deducidas a partir dos estudos de luminescencia (ver Táboa 8.9).

Táboa 8.9. Comparación das enerxías para os catro primeiros estados obtidas por cálculos *ab initio*, cos correspondentes estados calculados, e estudos de luminescencia (en cm⁻¹).

Estado	Emisión 36.1	Emisión 36.2	Calculado 36.1	Calculado 36.1
1	0	0	0 ($ \pm 7/2\rangle$, 94.3 %)	0 ($ \pm 7/2\rangle$, 95 %)
2	243	314	396 ($ \pm 5/2\rangle$, 68.5 %)	395 ($ \pm 5/2\rangle$, 69.8 %)
3	500	606	603 ($ \pm 1/2\rangle$, 46.3 %)	620 ($ \pm 1/2\rangle$, 47.5 %)
4	801	916	776 ($ \pm 1/2\rangle$, 42.5 %)	(794 $ \pm 1/2\rangle$, 42.3 %)

Ademais, o estado fundamental é basicamente o $\pm |7/2\rangle$ (Táboa 8.9), o que concorda coa anisotropía de eixe fácil obtida do tensor *g*, tal como é de esperar para un ión prolato como Yb^{III}.³⁵ Para **36.1**, $g_x = 0.375$, $g_y = 0.752$ e $g_z = 7.582$, mentres que para o **36.2**, $g_x = 0.310$, $g_y = 0.644$ e $g_z = 7.605$. En ambas unidades, a orientación dos eixes magnéticos para o estado fundamental do dobrete de Kramers é case co-lineal cun dos enlaces Yb-N sito no plano ecuatorial da bipirámide pentagonal, e perpendicular ao plano formado polos tres átomos de osíxeno (Figura 8.33). Esta dirección do eixe magnético permite a estabilización da distribución da densidade electrónica de forma prolata do estado basal $\pm |7/2\rangle$, cos átomos cargados negativamente en posición perpendicular.

²¹⁶ Mostrar o meu agradecemento: ao Dr. Martín Amoza pola colaboración co noso grupo para a realización e interpretación dos cálculos teóricos do composto **36**·2CH₃OH, ao Profesor Eliseo Ruiz e á Dra. Silvia Gómez-Coca, do Departament de Química Inorgànica i Orgànica, e Institut de Química Teòrica i Computacional da Universitat de Barcelona polas facilidades e axuda prestada na realización e interpretación dos cálculos teóricos para os compostos **37**·2Py e **38**·2Py, e ao Dr. Daniel Reta do Departament de Química Inorgànica i Orgànica, da Universitat de Barcelona polas facilidades e a súa colaboración na realización e interpretación dos cálculos teórico dos compostos **40**·0.25CH₃OH, **41**·2CH₃C₆H₅ e **42**.

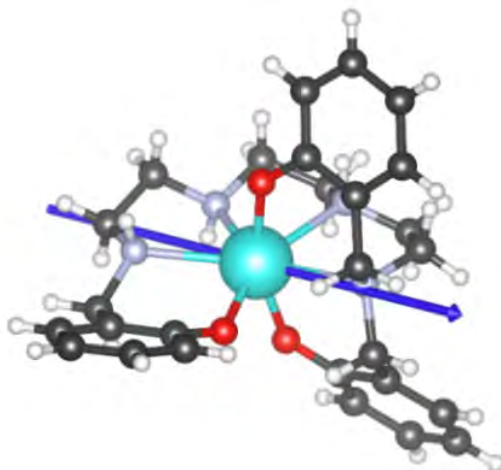


Figura 8.33. Orientación do eixe magnético principal (Z) calculada para o estado fundamental do dobrete de Kramers en Yb^{III} , exemplificado para **36.1**.

Tamén se fixeron cálculos para intentar ver a probabilidade dos distintos mecanismos de relaxación para **36**, e na Figura 8.34 amósanse os resultados obtidos. Estes estudos mostran que o QTM a través dos estados fundamentais é un mecanismo eficiente. Isto concorda coa ausencia de relaxación lenta da magnetización a campo cero. Experimentalmente, este QTM tende a desaparecer cando se aplica un campo magnético externo, dando lugar á relaxación lenta da magnetización observada.

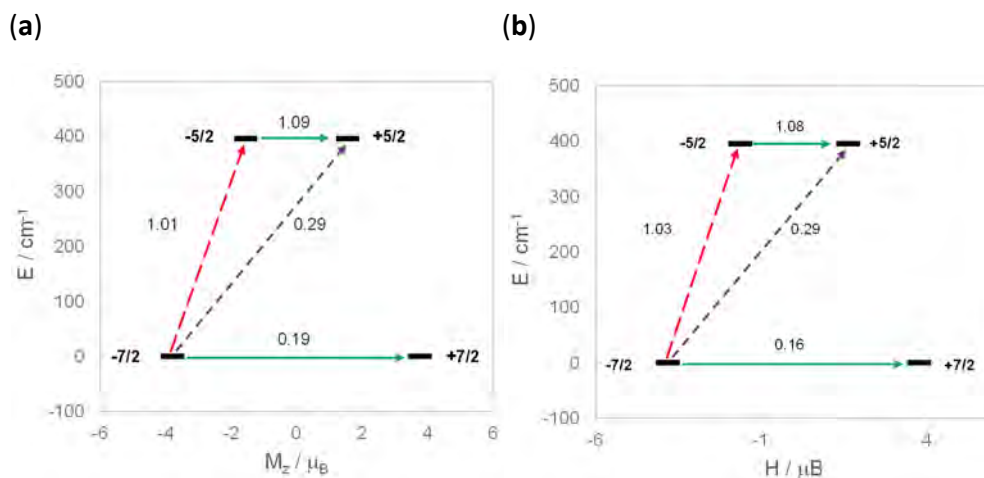


Figura 8.34. Estimación da probabilidade para os diferentes mecanismos de relaxación do spin entre os dous KD de menor enerxía (liñas negras) en **36.1** (a) e **36.2** (b) : QTM e QTM-TA (frechas verdes); vías de relaxación spin-fonón (frechas vermellas e moradas). Os valores próximos ás frechas indican os elementos matriciais dos momentos magnéticos de transición.¹⁹² Cando este valor é superior a 0.1 espérase un mecanismo de relaxación de spin eficiente.

A barreira de enerxía calculada para o proceso Orbach é duns 395 cm^{-1} , o que concorda bastante ben cos resultados espectroscópicos, e está moi lonxe do valor de 14.5 cm^{-1} calculado a partir das medidas *ac*. Á vista destes datos, os estudos *ab initio* apoian os estudos espectroscópicos, e tamén explican os resultados magnéticos: o QTM impide a observación do comportamento de SIM do composto a campo cero, e os cálculos ademais suxiren que o proceso Orbach pode descartarse en favor dunha combinación de procesos Raman e directo.

Para os compostos dinucleares, **37**·Py e **38**·Py, cada metal foi estudado de xeito independente, substituíndo o seu veciño por un ión La^{III} de capa pechada. Os factores g calculados para ambos compostos dinucleares **37** e **38** recompílanse na Táboa 8.10, e amosan un gran carácter axial dos para os dous complexos.

Táboa 8.10. *Compoñentes g calculados para os estados fundamentais e os primeiros estados excitados no nivel CASSCF-RASSI, e ángulos θ e γ para os sistemas estudados. O primeiro, θ , é o ángulo entre o vector g_z e o vector que conecta ambos metais na molécula dinuclear; mentres que γ é o ángulo entre os vectores g_z dos estados fundamentais e do primeiro estado excitado.*

Composto	37 (Dy_2)		38 (Ho_2)	
	EF	1° EE	EF	1° EE
g_x	0.001	0.059	0.000	0.000
g_y	0.002	0.095	0.000	0.000
g_z	19.765	16.582	18.379	15.333
$\theta / ^\circ$	72.0		83.5	
$\gamma / ^\circ$		5.6		34.3

A dirección de eixe fácil virá determinada polos ligandos que rodean ao ión metálico, e neste caso a densidade electrónica oblata dos ións Dy^{III} e Ho^{III} tratará de evitar a repulsión cos enlaces Ln-X máis curtos, que son os enlaces Ln-O_{fenóxido} terminais. Así, as direccións da compoñente g_z estarán estreitamente aliñadas con eses enlaces Ln-O, tal como se puido calcular e se pode ver na Figura 8.35.

Posteriormente, calculáronse as enerxías para o derivado de disprosio **37**, tendo en conta o solvato piridina e excluindo dito solvato, e os resultados indican que este non afecta significativamente á estrutura electrónica. A análise das enerxías dos compostos sen solvato e das probabilidades de transición entre os estados tendo en conta o efecto spin-órbita (Táboa 8.11, Figura 8.36), mostra que a probabilidade de túnel cuántico a través do estado fundamental ou do primeiro estado excitado é moi pequena, o que concorda co baixo valor das compoñentes transversais do tensor g (g_x e g_y) na Táboa 8.10.

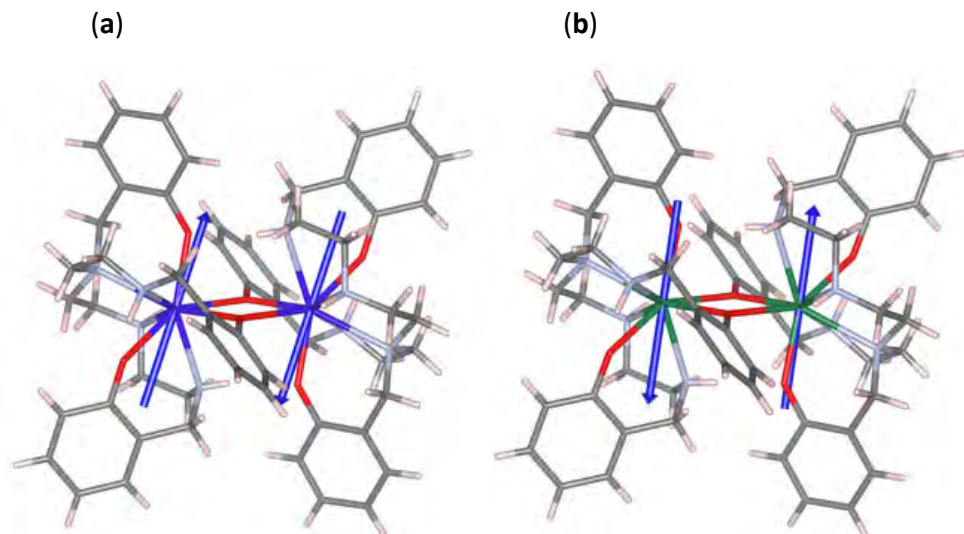


Figura 8.35. Representación das estruturas moleculares para **37** (a) e **38** (b) mostrando as direccións calculadas dos compoñentes g_z dos centros Ln^{III} no estado fundamental.

Táboa 8.11. Enerxías calculadas (en cm^{-1}) dos 8 primeiros estados tendo en conta o acoplamento spin-órbita.

Estado	37 (Dy_2)	38 (Ho_2)
1	0	0
2	231.6	1.71
3	341.9	61.7
4	405.7	68.4
5	470.1	122.8
6	517.2	151.1
7	578.4	186.3
8	750.6	194.3

Observando as probabilidades de transición (Figura 8.36), espérase que a relaxación neste caso ocorra a través do segundo estado excitado, mediante un proceso de QTM termicamente activado, cunha enerxía de 342 cm^{-1} , ou a través do terceiro estado excitado, a 406 cm^{-1} , a través dun mecanismo de Orbach.

A hipotética relaxación a través do primeiro estado excitado tamén queda descartada polo ángulo tan pequeno entre os vectores g_z do estado fundamental e do primeiro estado excitado (5.6°). Con todo, a barreira enerxética obtida experimentalmente é de 255.5 cm^{-1} , que está moi preto da enerxía do primeiro estado excitado, 231.6 cm^{-1} , pero máis lonxe do salto enerxético a través do segundo estado excitado (342 cm^{-1}). Isto pode atribuírse a un QTM máis rápido no composto dinuclear con respecto ao modelo mononuclear, que parece favorecido pola interacción intramolecular.²¹⁰

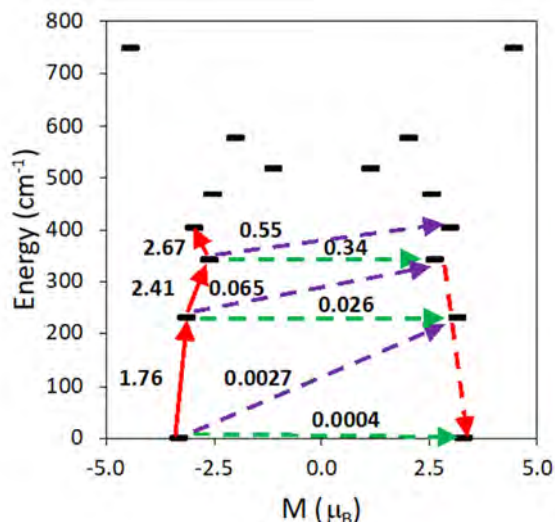


Figura 8.36. Enerxías dos estados en función do seu momento magnético medio, M , ao longo do eixe principal de anisotropía para **37**. As frechas verdes descontinuas corresponden ao mecanismo de túnel cuántico dos estados fundamental ou excitados. frecha morada descontinua amosa o hipotético proceso de relaxación vía Orbach. A frecha vermella sólida indica a transición entre os dobretes de Kramers nos estados fundamentais e excitados e a frecha vermella descontinua a vía de excitación ao estado fundamental co spin invertido. Os valores próximos ás frechas indican os elementos matriciais dos momentos magnéticos de transición (por encima de 0.1 espérase un mecanismo eficiente de relaxación do spin).

A interacción entre ambos centros de Dy^{III} tamén se estudou mediante o software POLY_ANISO e o modelo Lines aí implementado.²¹⁷ O axuste simultáneo das curvas de susceptibilidade e magnetización (Figura 8.37) realizouse incluíndo e sen incluír o acoplamento magnético dipolar. Cando este non se inclúe, a constante de acoplamento global obtida (J) é de -0.12 cm^{-1} , mentres que se se considera o acoplamento dipolar (J_{dipolar}), o valor da constante de acoplamento intramolecular ($J_{\text{intercambio}}$) pasa a ser de -0.04 cm^{-1} , co que realmente o valor da constante de acoplamento dipolar é de -0.08 cm^{-1} ($J = J_{\text{intercambio}} + J_{\text{dipolar}}$).

²¹⁷ (a) L. Ungur, W. Van den Heuvel, L. F. Chibotaru; Ab initio investigation of the non-collinear magnetic structure and the lowest magnetic excitations in dysprosium triangles. *New. J. Chem.*, **2009**, 33, 1224-1230, 10.1039/B903126J; (b) L. F. Chibotaru, L. Ungur, A. Soncini; The origin of nonmagnetic Kramers doublets in the ground State of dysprosium triangles: evidence for a toroidal magnetic moment. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 4126-4129, 10.1002/anie.200800283; (c) L. F. Chibotaru, L. Ungur, C. Aronica, H. Elmolli, G. Pilet, D. Luneau; Structure, magnetism, and theoretical study of a mixed-valence Co^{II}₃Co^{III}₄ heptanuclear wheel: lack of SMM behavior despite negative magnetic anisotropy. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12445–12455, 10.1021/ja8029416.

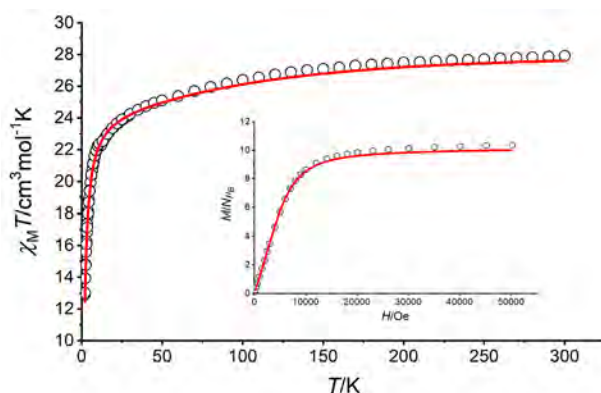


Figura 8.37. $\chi_M T$ vs T para **37**. Inserción: $M/N\mu_B$ vs H . As liñas sólidas representan os datos teóricos obtidos a partir de cálculos *ab initio* incluíndo as interacción dipolares.

A interacción de intercambio conduce a unha diferenza de enerxía de 1.4 cm^{-1} entre os estados antiferromagnético e ferromagnético. Estes resultados amosan a natureza antiferromagnética do acoplamento global, e que está máis relacionado coa interacción dipolar intermolecular ($J_{\text{dipolar}} = -0.08 \text{ cm}^{-1}$) que co acoplamento de intercambio intramolecular ($J_{\text{intercambio}} = -0.04 \text{ cm}^{-1}$). A interacción do acoplamento dipolar depende principalmente do momento magnético, a distancia entre os centros magnéticos e a orientación relativa dos momentos magnéticos entre eles. No caso simplificado de dous momentos paralelos que presentan interacción, como o que se mostra aquí, as interaccións dipolares (Ecuación 8.6) dependen do ángulo entre o momento magnético e o vector que conecta ambos centros magnéticos. Se o ángulo é menor que 54.75° , a interacción será ferromagnética mentres que para ángulos maiores que 54.75° esperarase un acoplamento antiferromagnético. Neste caso, o ángulo é de 72° , o que está de acordo coa interacción antiferromagnética obtida.

$$E_{\text{dip}} = - \left[\frac{\mu_0}{4\pi} \right] \frac{\mu_i \mu_j}{r^3} [3\cos^2(\theta) - 1] \quad \text{Ecuación 8.6}$$

Para o complexo **38**, os estados de menor enerxía calculados poden describirse como os multipletos fundamentais $^5I_8$ do centro de Ho^{III} , que se dividen por efecto do campo cristalino (Táboa 8.11). Neste caso, a diferenza enerxética entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado é moi pequena, o que podería en si mesmo xustificar a non observación de comportamento como imán. Pero a transición do spin podería producirse a través dun estado superior, aínda que tamén hai que ter en conta o probable gran QTM neste sistema de non-Kramers, no que a forte axialidade podería xustificar a relaxación lenta da magnetización.

Estudouse tamén a interacción entre os centros de Ho^{III} en **38**, empregando o mesmo procedemento descrito para **37**. Cando non se considera o acoplamento dipolar magnético, a constante de acoplamento obtida é de -0.19 cm^{-1} , mentres que a inclusión do acoplamento dipolar dá lugar a un valor de $J_{\text{intercambio}}$ case insignificante de 0.012 cm^{-1} , o que deixa á vista que neste caso só é importante o acoplamento dipolar mentres que a interacción de intercambio magnético intramolecular semella desprezable. O acoplamento dipolar é así maior en **38** con respecto a **37**, o que está en concordancia cun maior valor do ángulo (83.5°) entre o momento magnético e o vector que conecta ambos centros magnéticos para **38**.

Como resultado destes cálculos, parece que o acoplamento magnético entre os ións lantanoides é moito menos importante que as interaccións dipolares, e non destrúe o túnel cuántico en ningún dos casos pero, a pesar disto, o carácter de ponte do ligando parece ser crítico para o comportamento magnético observado. Así, o modo de coordinación ponte do ligando dá lugar a dúas distancias Ln-O longas (*ca.* 2.34 e 2.5 Å) e dúas curtas (*ca.* 2.26 Å), ao contrario do que ocorre cando o ligando actúa como heptadentado terminal, o que xera compostos con tres distancias Ln-O_{fenol} moi similares.⁶⁴ Deste xeito, o carácter ponte do dador aminofenol favorece a axialidade dos estados fundamental e excitado en ambos complexos, o que parece ser responsable do seu comportamento magnético. Esta suposición vese apoiada pola comparativa dos parámetros estruturais de **37**·2THF e **37**·2Py cos máis de trinta complexos dinucleares de Dy^{III} con dobre ponte fenóxido exclusivamente.^{200,210,211} Se comparamos as distancias Dy-O_{ponte} nos nosos complexos (*ca.* 2.34 e 2.5 Å) coas dos previamente publicados, podemos ver que son semellantes, ao igual que ocorre cos ángulos de enlace Dy-O-Dy e as distancias intramoleculares Dy...Dy. De acordo con isto, parece que o aumento da U_{eff} encontrado para este complexo é debido ao alongamento da ponte Dy-O_{fenólico} nun complexo cun ligando con tres átomos de osíxeno, o que dirixe o eixe da anisotropía cara os outros dous enlaces Dy-O curtos, como ben demostran os cálculos *ab initio*. En definitiva, esta parece ser a razón dos resultados magnéticos observados para **37** e **38**, máis que o valor dun parámetro xeométrico específico ou o efecto do acoplamento magnético entre os centros metálicos.

Tamén se fixeron cálculos *ab initio* para os complexos **40**·0.25CH₃OH, **41**·2CH₃C₆H₅ e **42** consideráronse seis estruturas moleculares: **40.1** (sen solvato), **40.2** (sen solvato), **41.1** (sen solvato), **41.1** CH₃C₆H₅ (con solvato), **41.2** (sen solvato) e **42** (resultados nas Táboas A.8.3, A.8.4 e A.8.5). Para as moléculas **40.2** e **41.2**, que mostran desorde na molécula de auga e nun dos grupos nitro,

respectivamente, só se tivo en conta o compoñente desordenado de maior ocupación. A metodoloxía empregada proporciona unha concordancia razoable entre as curvas experimentais e teóricas de susceptibilidade e magnetización (véxanse Figura 8.38 e Figura A.8.16).

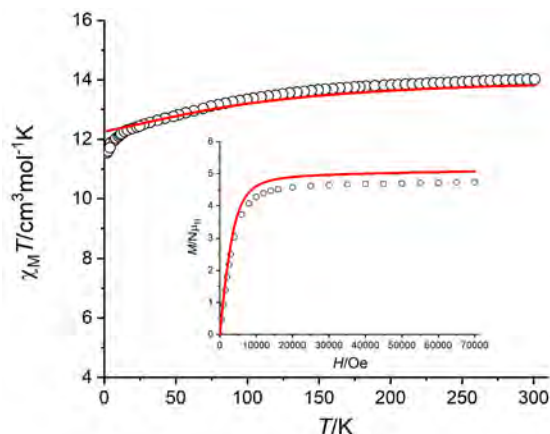


Figura 8.38. $\chi_M T$ vs T para **42**. Inserción: $M/N\mu_B$ vs H a 2 K. As liñas sólidas representan os datos teóricos obtidos mediante cálculos *ab initio*.

Con todo, a mellor reprodución da curva obsérvase para o complexo **42**. A incerteza xerada polas posicións dos H da molécula de auga directamente coordinada ao ión Dy en **40** e **41** podería ser a responsable das maiores diferenzas observadas para estes últimos compostos en comparación con **42**.¹⁹⁰ Isto non mellora nas estruturas optimizadas en fase gasosa, que presentan unha estrutura electrónica notablemente diferente (Táboas A.8.6, A.8.7, A.8.8). Tamén se observa que os resultados non dependen da xeometría inicial de partida (**40.1** ou **40.2**, **41.1** ou **41.2**), xa que as estruturas converxentes son idénticas.

Os valores de enerxía CASSCF-SO para os dous dobretes de Kramers de menor enerxía, así como os respectivos valores do tensor g para os seis sistemas analizados, resúmense na Táboa 8.12. Os valores dos factores g amosan un gran carácter axial para tódolos complexos, posto que g_x e g_y son próximos a cero. Ademais, tal como se comentou na sección cristalográfica, **40** e **41** presentan dúas moléculas cristalograficamente distintas dentro da cela unidade. No caso de **40**, a estrutura electrónica de ambos complexos é bastante similar, cunha diferenza entre as barreiras de enerxía de **40.1** e **40.2** (diferenza de enerxía entre os KDs no estado fundamental e no primeiro estado excitado) duns 15 cm^{-1} . (Táboa 8.12). A diferenza de enerxía entre **41.1** e **41.2** é moito maior

Táboa 8.12. Enerxías (cm^{-1}) e compoñentes g calculados para os estados fundamentais e os primeiros estados excitados no nivel CASSCF-SO, e ángulos γ para os sistemas estudados.

Compound	E / cm^{-1}	g_x	g_y	g_z	γ ($^\circ$)
40.1	0.0	0	0	19.80	--
	202.42	0.71	1.62	16.83	47.1
40.2	0.0	0.01	0.02	19.81	--
	186.84	0.89	1.84	17.54	59.3
41.1	0.0	0.02	0.03	19.68	--
	82.42	0.20	0.24	19.52	79.6
41.2	0.0	0.00	0.00	19.74	--
	168.74	0.77	1.51	18.30	73.8
41.1 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	0.0	0.02	0.03	19.68	--
	72.43	0.17	0.21	19.55	79.8
1Py	0.0	0.01	0.01	19.80	--
	226.04	0.29	0.41	16.98	15.7

(Táboa 8.12), o que podería atribuírse ao grupo nitro desordenado en **41.2**, e ao ángulo relativo da auga con respecto ao ión metálico central.¹⁹⁰ Ademais, os cálculos para **41.1** con e sen o disolvente tolueno renden parámetros bastante similares, o que indica unha vez máis que os solvatos atrapados non parecen desempeñar un papel importante na estrutura electrónica e as propiedades magnéticas destes compostos.

O elevado valor do ángulo γ parece estar de acordo coa inversión do spin a través do primeiro estado excitado. Así, a comparación das barreiras calculadas a partir das medidas de susceptibilidade *ac* e as obtidas mediante estudos *ab initio* mostra que as barreiras enerxéticas seguen a mesma secuencia **42** > **40** > **41**, e que a barreira calculada teoricamente (226 cm^{-1}) e a obtida experimentalmente (248.9 cm^{-1}) para **42** son moi similares. Non obstante, os datos experimentais e teóricos para **40** e **41** difiren moito máis que para **42**. Nestes dous casos, hai unha molécula de auga coordinada ao ión metálico, e a incerteza das posicións dos átomos de hidróxeno pode contribuír a este feito,¹⁹⁰ así como a incerteza na posición dos grupos nitro (**41.2**). Ademais, hai que ter en conta que os datos cristalográficos indican que as moléculas de auga establecen interaccións intermoleculares, que non se consideran nos cálculos, o que xustifica unha maior diferenza nos cálculos *ab initio*. A pesar diso, os estudos *ab initio* apoian claramente os resultados experimentais, dado que a tendencia na enerxía das barreiras é a mesma, como se dixo anteriormente.

8.2.5 Caracterización fotofísica²¹⁸

Estudáronse as propiedades luminescentes para **36**·2CH₃OH, así como a dependencia coa temperatura de ditas propiedades luminescentes, nun intento de ver a súa potencialidade como sensor de temperatura fluorescente.

8.2.5.1 Propiedades luminescentes

O espectro de emisión a baixa temperatura de **36**·2CH₃OH (Figura 8.39) amosa a transición $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$, atribuída á presenza dos ións Yb^{III}. O valor do tempo de vida é inferior a 0.02 ms, tal e como determina a espectroscopia resolta no tempo (Figura A.8.17). Dada a relevancia do espectro de emisión para dilucidar a anisotropía magnética dos ións Yb^{III}, a transición $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ axustouse mediante unha suma de compoñentes gaussianas, empregando o seguinte razoamento. Posto que na unidade asimétrica de **36**·2CH₃OH coexisten os dous enantiomorfos, (R,S,R) e (S,R,S), nos cales os ións Yb^{III} ocupan dúas

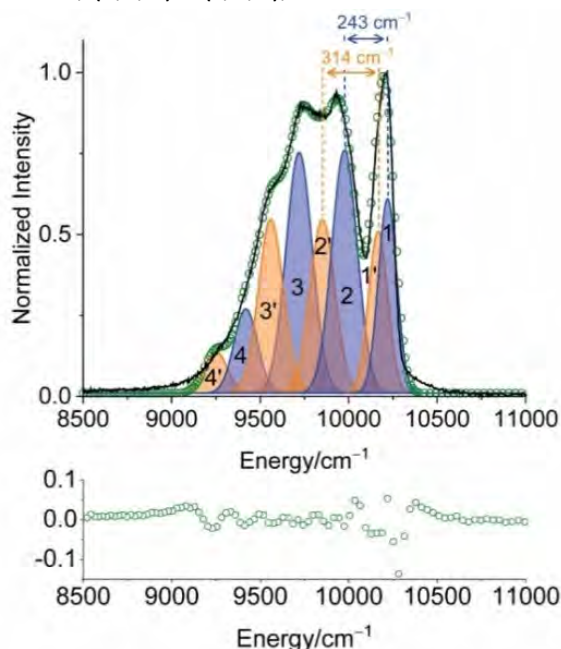


Figura 8.39. Espectro de emisión (rexistrado a 11 K, excitación a 360 nm) na rexión da transición $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$. Axuste de funcións multigaussianas (círculos abertos) e os compoñentes (gaussianos de sombra laranxa/azul) que xorden do primeiro subnivel $^2F_{5/2}$ ao multiplete $^2F_{7/2}$. Na parte inferior amósase o gráfico de residuos do axuste ($r^2 > 0.99$).

²¹⁸ Mostrar o meu agradecemento ao Profesor Luís D. Carlos, do Instituto de materiais de Aveiro (CICECO), Universidade de Aveiro, e aos membros do seu grupo, a Profesora Rute A. S. Ferreira e o Dr. Alexandre M. P. Botas, pola realización e interpretación dos datos fotofísicos.

posicións de coordinación locais independentes (Figura 8.6) con baixa simetría, espérase a división dos niveis electrónicos no número máximo de compoñentes permitidos, $(2J+1)/2$ dobretes de Kramers para cada enantiomorfo, polo que resultan 6 e 8 compoñentes para $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$, respectivamente.

O espectro de luminescencia sitúa o primeiro dobrete excitado a 243 cm^{-1} (342.9 K) para **36.1** e a 314 cm^{-1} (451.8 K) para **36.2** sobre o estado fundamental (Figura 8.39 e Táboa 8.9), unha barreira enerxética que é da orde das calculadas para os escasos composto de Yb con relaxación lenta descritos e analizados espectroscopicamente previamente á realización deste traballo (Táboa 8.13). Ademais, estes estudos validan os cálculos *ab initio*, posto que as barreiras enerxéticas calculadas por ambos métodos son semellantes (Táboa 8.9), e novamente suxiren que o proceso de relaxación Orbach debe ser descartado en favor dunha combinación doutros procesos, tales como o directo e Raman propostos para **36**·2CH₃OH a partir do estudo magnético *ac*.

Táboa 8.13. Complexos de Yb^{III} luminescentes con comportamento de SIM inducido por un campo externo.

Yb-SMM ^a	$U_{\text{eff}} / \text{K}^b$	$H_{\text{dc}} / \text{Oe}$	$U_{\text{eff}} / \text{K}^c$	Ambiente / Xeometría ^d	Ref.
[Yb(murex) ₃]	15.6	2000	73	N ₃ O ₆ / CSAPR	219
[Yb(tta) ₃ (L ³)]	21	1000	336.7	O ₈ / SAPR	220
[Yb(trensai)]	54.67	2000	667.6	N ₄ O ₃ / CTPR	208
[Yb(L ⁵) ₃]	11.7	1000	nd	N ₉ / CSAPR	221
[Yb(depma) ₂ (H ₂ O) ₆]Cl ₃	28.9	750	nd	N ₂ O ₆ / TDD	222

^a Fórmulas empíricas sen solvatos. ^b Obtido a partir de medidas magnéticas *ac*. ^c Obtido a partir de medidas de luminescencia. Murex = murexida; tta = 2-tioniltrifluoroacetato; L³ = 4,5-etilendioxi-4',5'-bis(2-piridil-*N*-oxidometiltio)tetratrafalvaleno; H₃trensai = 2,2',2''-tris(salicilideneimino)trietilamina; L⁵ = anión de 2-(tetrazol-5-il)-1,10-fenantrolina; depma = 9-dietilfosfonometilantraceno. ^d Xeometría: CSAPR: antiprisma cadrado apicado esférico; SAPR: antiprisma cadrado; CTPR: prisma trigonal apicado; TDD: dodecaedro triangular. nd = non descrito.

²¹⁹ X. Yi, K. Bernot, V. Le Corre, G. Calvez, F. Pointillart, O. Cador, B. Le Guennic, J. Jung, O. Maury, V. Placide, Y. Guyot, T. Roisnel, C. Daiguebonne, O. Guillou; Unraveling the crystal structure of lanthanide–murexide complexes: use of an ancient complexometry indicator as a near-infrared-emitting single-ion magnet. *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 1569-1576, 10.1002/chem.201303833.

²²⁰ K. Soussi, J. Jung, F. Pointillart, B. Le Guennic, B. Lefevre, S. Golhen, O. Cador, Y. Guyot, O. Maury, L. Ouahab; Magnetic and photo-physical investigations into Dy^{III} and Yb^{III} complexes involving tetrathiafulvalene ligand. *Inorg. Chem. Front.*, **2015**, *2*, 1105-1117, 10.1039/C5QI00087D.

²²¹ J-R. Jiménez, I. F. Díaz-Ortega, E. Ruiz, D. Aravena, S. J. A. Pope, E. Colacio, J. M. Herrera; Lanthanide tetrazolate complexes combining single-molecule magnet and luminescence properties: the effect of the replacement of tetrazolate N₃ by β-diketonate ligands on the anisotropy energy barrier. *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 14548–14559. 10.1002/chem.201601457.

²²² Q. Zou, X-D. Huang, J-C. Liu, S-S. Bao, L-M. Zheng, Lanthanide anthracene complexes: slow magnetic relaxation and luminescence in Dy^{III}, Er^{III} and Yb^{III} based materials. *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 2735-2740, 10.1039/C9DT00073A.

8.2.5.2 Caracterización termométrica

O comportamento termométrico de **36**-2CH₃OH estudouse rexistrando os espectros de emisión dende 11 a 300 K, como se pode ver na Figura 8.40.

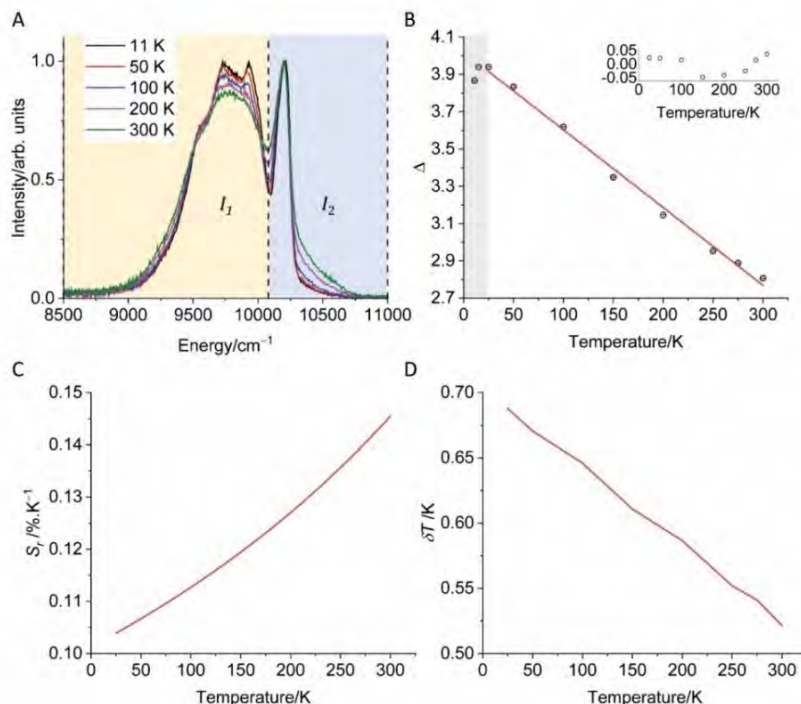


Figura 8.40. (a) Espectros de emisión para as temperaturas seleccionadas. (b) Valor do parámetro termométrico en función da temperatura. A liña representa o mellor axuste ($r^2 > 0.99$) a unha función lineal. No recadro preséntase o gráfico de residuos regulares do axuste. A zona sombreada marca a rexión na que o parámetro termométrico cambia dentro do erro, o que significa que para estas temperaturas o termómetro está fóra do chamado rango de funcionamento. (c) Sensibilidade térmica relativa. (d) Incerteza da temperatura.

A intensidade relativa entre os dobretes de Kramers dos espectros de emisión depende da temperatura, e defínese un parámetro termométrico (Δ):

$$\Delta = \frac{I_1}{I_2} \quad \text{Ecuación 8.7}$$

onde I_1 e I_2 corresponden á intensidade integrada dos espectros entre 8500-10080 cm⁻¹ e 10080-11000 cm⁻¹ (marcados con liñas descontinuas na Figura 8.40a), respectivamente. Os valores de Δ diminúen linealmente a medida que o fai a temperatura entre 300 e 25 K. A dependencia de Δ coa temperatura pode describirse mediante a seguinte ecuación empírica (Ecuación 8.8), tal e como se pode ver na Figura 8.40b.

$$\Delta = (-41 \pm 1) \times 10^{-4} + (402 \pm 3) \times 10^{-2} \quad \text{Ecuación 8.8}$$

O rendemento como termómetro avalíase calculando a sensibilidade relativa (Figura 8.40c):

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right| \quad \text{Ecuación 8.9}$$

Así, alcázase un valor máximo de S_r de $\approx 0.15 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$ a 300 K. A incerteza da temperatura mínima defínese como:

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \left| \frac{\delta \Delta}{\Delta} \right| \quad \text{Ecuación 8.10}$$

onde $\frac{\delta \Delta}{\Delta}$ é a incerteza relativa en Δ , considerando a Ecuación 8.11:

$$(\delta \Delta)^2 = \left(\frac{\partial \Delta}{\partial I_1} \delta I_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta}{\partial I_2} \delta I_2 \right)^2 = \left(\frac{-I_1}{I_2^2} \delta I_2 \right)^2 + \left(\frac{1}{I_2} \delta I_1 \right)^2 \quad \text{Ecuación 8.11}$$

A incerteza da temperatura ($\delta \Delta$) asociada ás lecturas térmicas obtívose considerando a incerteza experimental asociada ao parámetro termométrico, onde δI_1 e δI_2 son as incertezas asociadas a I_1 e I_2 , respectivamente. δI_1 e δI_2 determináronse considerando o erro estándar ($SE = 5 \times 10^{-4}$) do valor medio do sinal de ruído do espectro (no rango espectral $10520\text{--}11111 \text{ cm}^{-1}$):

$$SE = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad \text{Ecuación 8.12}$$

δT (Figura 8.40d) é sempre inferior a 0.7 K entre 25–300 K. Os valores atopados para S_r e δT son da mesma orde de magnitude que os encontrados previamente para o único exemplo de complexo de Yb con comportamento de SMM-inducido por un campo externo que pode operar como termómetro descrito previamente á realización deste traballo.²²³ Deste xeito, ao igual que nese complexo, **36**·2CH₃OH pode funcionar como termómetro luminescente máis ou menos pobre ou como imán inducido por campo a diferentes temperaturas pero, a pesar diso, **36**·CH₃OH suma un novo exemplo ao pouco explorado campo dos complexos con relaxación lenta termométricos luminescentes, sendo o primeiro composto mononuclear de Yb que amosa ámbalas dúas propiedades.

8.3. Experimental

Tanto os materiais de partida, como sales metálicos e disolventes empregados, son produtos comerciais de alta pureza, que se utilizaron sen ningún tratamento previo.

8.3.1. Síntese dos ligandos

A síntese dos ligandos aminofenol H_6L^{6r} , H_6L^{7r} e H_3L^{8r} require da obtención previa das correspondentes bases de Schiff H_3L^6 , H_3L^7 e H_3L^8 . Mentres que a síntese de H_3L^6 xa foi publicada,^{64,199} as bases de Schiff H_3L^7 e H_3L^8 son orixinais deste traballo, aínda que semellantes a outras descritas con anterioridade,^{64,224} e obtéñense por un método similar a un proceso xa publicado.^{64,199}

Os ligandos H_3L^7 e H_3L^8 obtivéronse de xeito análogo, polo que só se describe a modo de exemplo a obtención de H_3L^7 .

H_3L^7 : unha disolución de 3-bromo-5-clorosalicilaldehído (98 %, 2.028 g, 8.44 mmol) en metanol (20 mL) engádese sobre unha disolución de trietilentetramina (98 %, 0.420 g, 2.81 mmol) en metanol (20 mL). A mestura axítase a temperatura ambiente durante 4 h, e precipita un sólido amarelo, que se filtra, se lava con dietiléter e se seca na estufa. Rendemento: 1.578 g (70 %). Mm: 798.58 $g\ mol^{-1}$. Análise elemental: experimental: C 40.23, N 7.12, H 2.90 %; teórica para $C_{27}H_{24}N_4O_3Br_3Cl_3$: C 40.61, N 7.02, H 3.03 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$): 1633 ($C=N_{imina}$), 3066 (OH). RMN- ^1H (250 MHz, DMSO- d_6 , δ en ppm): 2.66-2.77 (m, 4H, 2H1 + 2H2); 2.81-2.93 (m, 2H, H2); 3.40-3.46 (m, 2H, H1); 3.59-3.72 (m, 4H, H3); 4.09 (s, 1H, H17); 7.21 (s, 1H, H11); 7.39 (s, 2H, H8); 7.44 (s, 1H, H13); 7.67 (s, 2H, H6); 8.38 (s, 2H, H4); 11.85 (s, 1H, OH); 14.38 (s, 2H, 2OH).

H_3L^8 : 5-bromo-2-hidroxi-3-nitrobenzaldehído (97 %, 1.000 g, 3.943 mmol); trietilentetramina (98 %, 0.100 g, 0.66 mmol). Rendemento: 0.43 g (78 %). Mm: 830.24 $g\ mol^{-1}$. Análise elemental (%): experimental: C 38.98, N 12.05, H 2.82; teórica para $C_{27}H_{24}N_7O_9Br_3$: C 39.06, N 11.81, H 2.91 %. IR (ATR, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$): 1646 ($C=N_{imina}$), 3075 (OH). RMN- ^1H (400 MHz, DMSO- d_6 , δ en ppm): 2.72-2.95 (m, 6H, 2H1 + 4H2); 3.40-3.53 (m, 2H, H1); 3.60-4.00 (m, 4H, H3); 4.39 (s, 1H, H17); 7.58 (s, 1H, H11); 7.68 (s, 2H, H6); 7.82 (s, 1H, H13); 8.08 (s, 2H, H8); 8.41 (s, 2H, H4); 13.99 (s, 2H, 2OH).



²²⁴M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. Corbella, M. R. Bermejo, J. Sanmartín; Ferromagnetism in dinuclear copper(II)-phenolate complexes with exogenous O-donor bridges: a comparative study. *Dalton Trans.*, **2005**, 3785-3794, 10.1039/B507068F.

Os ligandos aminofenol H_6L^{nr} obtéñense por redución da base de Schiff, a partir de variantes dun método previamente descrito.⁶⁴

H_6L^{6r} : o produto bruto está composto por unha mestura de 1,2,4- $H_6L_c^{6r}$ e 1,1,4- $H_6L_c^{6r}$, segundo a súa caracterización por espectroscopia de RMN de ^1H , que provén da mestura de isómeros 1,2,4- H_6L^{6r} e 1,1,4- H_6L^{6r} , por tratamento con acetona. Esta mestura obtívose como se detalla a continuación: a unha suspensión de H_3L^6 (5.92 g, 12,92 mmol) en metanol (25 mL), engádeselle $NaBH_4$ (2.05 g, 45.22 mmol) en porcións durante 30 min. A disolución resultante axítase a temperatura ambiente durante 30 min e fíltrase. A nova disolución concéntrase a sequidade no rotavapor, e o residuo obtido disólvese en 50 mL de disolución acuosa saturada de acetato de amonio. Esta mestura extráese con cloroformo (3 x 100 mL). As fraccións orgánicas combínanse, sécanse sobre sulfato de magnesio anhidro, e finalmente fíltrase esta suspensión. A concentración da disolución resultante dá lugar a un produto aceitoso, que se converte nun sólido amarelo pálido por trituración con acetona, o que xera a mestura de 1,2,4- $H_6L_c^{6r}$ e 1,1,4- $H_6L_c^{6r}$. Rendemento: 3.15 g (48 %). RMN de ^1H (400 MHz, $CDCl_3$, δ en ppm): 7.22-6.70 (m, fenilo); 4.1-3.1 (varios singuletos, - CH_2 bencílicos), 2.98-2.60 (m, - NCH_2CH_2N -); 1.25-1.18 (tres singuletotris, - CH_3).

H_6L^{7r} : obtívose como mestura de 1,1,4- H_6L^{7r} :1,2,4- H_6L^{7r} aproximadamente 90:10, segundo o RMN- ^1H . A unha suspensión de H_3L^7 (1.578 g, 1.976 mmol) en metanol (25 mL), engádeselle $NaBH_4$ (0.336 g, 8.892 mmol) en pequenas porcións durante 15 min. A mestura axítase durante 12 h, e a disolución obtida concéntrase ata sequidade no rotavapor. Obtense un sólido branco, que se redissolve en 15 mL dunha disolución acuosa saturada de NH_4OAc . A mestura extráese con $CHCl_3$ (3 x 15 mL). As fases orgánicas sécanse con $MgSO_4$ e este elimínase por filtración. A disolución resultante concéntrase a sequidade, e precipita un sólido amarelo que se seca na estufa. Rendemento: 0.620 g (39 %). Mm: 804,62 $gmol^{-1}$. RMN de ^1H (400 MHz, $CDCl_3$, δ en ppm): 2.27-3.26 (m, $H_{metileno}$); 3.54-4.11 (m, $H_{metileno}$); 6.73-6.83 (m, $H_{aromático}$); 7.25-7.40 (m, $H_{aromático}$).

1,1,4- H_6L^{8r} : a unha suspensión de H_3L^8 (0.420 g, 0.506 mmol) en metanol (25 mL), incorpórase $NaBH_4$ (0.115 g, 3.036 mmol) en porcións durante 15 min. A mestura axítase 2 h, e a disolución obtida concéntrase ata a metade do seu volume, aparecendo un precipitado laranxa. O precipitado fíltrase e sécase ao aire, sendo unicamente o isómero 1,1,4- H_6L^{8r} . Rendemento: 0.175 g (41 %). Mm: 833.24 $gmol^{-1}$. RMN de ^1H (400 MHz, $DMSO-d_6$, δ en ppm): 2.32-2.41 (m, 2H, $H3'$); 2.80-2.91 (m, 4H); 3.34-3.50 (m, 4H) ($2H1 + 2H1' + 2H2 + 2H2'$); 3.95 (s, 2H, $H4$); 4.18 (4H, s, $H4'$); 7.17 (s, 1H, $H6$); 7.49 (s, 2H, $H11$); 7.72 (s, 1H, $H8$); 7.90 (s, 2H, $H13$).

8.3.2. Síntese dos complexos metálicos

[Yb(1,1,4-H₃L^{6r})]·2CH₃OH (**36**·2CH₃OH): a unha disolución da mestura de isómeros de H₆L^{6r} (0.287 g, 0.571 mmol) en cloroformo (15 mL), engádeselle unha disolución de NaOH (0.069 g, 1.713 mmol) en metanol (15 mL). A disolución resultante mestúrase con outra previamente preparada de Yb(OAc)₃ (0.200 g, 0.571 mmol) en metanol (20 mL). Esta disolución final axítase a temperatura ambiente 4 h e concéntrase ata 1/3 do seu volume inicial. O concentrado mantense na neveira durante 4 días, ata que aparecen monocristais de [Yb(1,1,4-H₃L^{6r})]·2CH₃OH, axeitados para o seu estudo por difracción RX. Os cristais fíltanse, lávanse con dietiléter e sécanse na estufa. Rendemento: 0.195 (49 %). Mm: 698.70. Análise elemental: experimental: C 49.47, N 7.91, H 5.82 %; teórica para C₂₉H₄₁YbN₄O₆: C 49.80, N 8.01, H 5.87 %.

[Dy₂(1,2,4-H₃L^{6r})₂] (**37**): a unha disolución da mestura de isómeros de H₆L^{6r} (0.25 g, 0.496 mmol) en THF (25 mL), engádeselle NaOH (0.06 g, 1.488 mmol) previamente solubilizado en metanol (15 mL). A disolución de cor amarelo pálido que se forma mestúrase con outra previamente preparada de Dy(NO₃)₃·6H₂O (0.226 g, 0.496 mmol) en metanol (10 mL). A mestura axítase a temperatura ambiente durante 14 h aproximadamente, tras as cales se forma un sólido branco que se separa por centrifugación. A recristalización de toda a mostra en THF/CH₃OH, logo de arrefriar a disolución resultante na neveira, produce pequenos monocristais de [Dy(1,2,4-H₃L^{6r})]₂·2THF (**37**·2THF), adecuados para a súa caracterización por difracción de raios X de monocristal. Os cristais recóllense por filtración e sécanse na estufa, perdendo as moléculas de THF, para dar lugar a **37**. Rendemento: 0.185 g (55 %). Mm: 1248.1 g·mol⁻¹. Análise elemental: experimental: C 51.59, N 8.83, H 5.25 %; teórica para C₅₄H₆₆Dy₂N₈O₆: C 51.96, N 8.98, H 5.33 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 1564, 1592 (NH); 3146, 3271 (NH).

A recristalización dunha pequena porción do sólido microcristalino en piridina/metanol produce monocristais de [Dy(1,2,4-H₃L^{6r})]₂·2Py (**37**·2Py), tamén aptos para o seu estudo por difracción de RX de monocristal.

[Ho₂(1,2,4-H₃L^{6r})₂] (**38**): o procedemento sintético para illar este complexo é o mesmo que o de **37**. Cantidades de mestura de isómeros de H₆L^{6r} (0.25 g, 0.496 mmol), NaOH (0.06 g, 1.488 mmol) e Ho(NO₃)₃·5H₂O (0.219 g, 0.496 mmol). O complexo obtense en forma de precipitado pulverulento branco. Rendemento: 0.1 g (30 %). Mm: 1252.98 g·mol⁻¹. Análise elemental: experimental: C 51.65, N 8.93, H 5.20 %; teórica para C₅₄H₆₆Ho₂N₈O₆: C 51.76, N 8.94, H 5.31 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 1564, 1593 (NH); 3142, 3272 (NH).

A recristalización do sólido branco en piridina/metanol produce monocristais de $[\text{Ho}(1,2,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})]_2 \cdot 2\text{Py}$ (**38**·2Py), adecuados para o seu estudo por difracción de raios X de monocristal.

$[\text{Dy}_4(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})_2(\text{OAc})_6] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**39**·CH₃OH): unha disolución de Dy(OAc)₃ (0.135 g, 0.397 mmol) en metanol (25 mL) engádese sobre unha disolución da mestura de isómeros do ligando H₆L^{6r} (0.100 g, 0.198 mmol) en cloroformo (20 mL). A mestura axítase durante 12 h, tras as cales se concentra a disolución ata 1/3 do seu volume e se deixa evaporar lentamente. Pasados uns días aparecen monocristais, adecuados para o seu estudo por difracción de RX, que se filtran e se secan na estufa. Rendemento: 0.055 (15 %). Mm: 1947.36 g·mol⁻¹. Análise elemental: experimental: C 40.36, N 5.61, H 4.55 %; teórica para C₆₇H₈₈Dy₄N₈O₁₉: C 41.07, N 5.72, H 4.53 %.

Tódolos complexos derivados dos ligandos substituídos H₆L^{7r} e H₆L^{8r} obtéñense de forma similar, motivo polo cal só se describe a modo de exemplo a síntese de $[\text{Dy}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{7r})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.25\text{CH}_3\text{OH}$ (**40**·0.25CH₃OH).

$[\text{Dy}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{7r})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.25\text{CH}_3\text{OH}$ (**40**·0.25CH₃OH): a unha disolución de H₆L^{7r} (0.200 g, 0.248 mmol) en cloroformo (20 mL), engádeselle unha disolución de NaOH (0.030 g, 0.750 mmol) en metanol (10 mL). A continuación, incorpórase sobre esta unha disolución de Dy(NO₃)₃·6H₂O (0.113 g, 0.248 mmol) solubilizado en metanol (10 mL), e a disolución final axítase durante 6 h a temperatura ambiente. A disolución obtida déixase evaporar lentamente, ata que aparecen monocristais de **40**·0.25CH₃OH, axeitados para a súa caracterización por estudos de difracción de raios X. Os cristais fíltanse e sécanse na estufa. Rendemento: 0.102 g (41 %). Mm: 990.13 g·mol⁻¹. Análise elemental: experimental: C 32.44, N 5.81, H 2.82 %; teórica para C_{27.25}H₃₀Br₃Cl₃DyN₄O_{4.25}: C 33.0, N 5.66, H 3.05 %.

A recristalización de **40**·0.25CH₃OH en piridina dá lugar á formación de monocristais de $[\text{Dy}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{7r})(\text{Py})]$ (**42**), axeitados para o seu estudo por difracción de raios X de monocristal.

$[\text{Dy}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{8r})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ (**41**·2CH₃C₆H₅): cantidades de ligando H₆L^{8r} (0.300 g, 0.359 mmol); NaOH (0.043 g, 1.076 mmol) e Dy(NO₃)₃·6H₂O (0.164 g, 0.359). A disolución concéntrase ata a metade do seu volume inicial, e precipita un sólido amarelo. O sólido recristalízase en tolueno/CH₃CN, dando lugar á formación de monocristais de **41**·2CH₃C₆H₅, válidos para o seu estudo por difracción de raios X de monocristal. Estes cristais recóllense por filtración e sécanse ao aire, o que fai que perdan o tolueno de solvatación para dar **41**. Rendemento: 0.276 g (76 %). Mm: 1013.78 g·mol⁻¹. Análise elemental: experimental: C 31.81, N 9.51, H 2.78 %; teórica para C₂₇H₂₉Br₃DyN₇O₁₀: C 31.99, N 9.67, H 2.88 %.

$[Y(1,1,4-H_3L^{7r})(CH_3OH)] \cdot (43)$: cantidades de ligando H_6L^{7r} (0.200 g, 0.248 mmol); NaOH (0.030 g, 0,750 mmol) e $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.095 g, 0.248 mmol). O sólido precipitado recristalizouse en cloroformo/metanol/tolueno para producir monocristais de $43 \cdot CH_3C_6H_5$, axeitados para o seu estudo por difracción de raios X de monocristal. Estes perden o disolvente ao secarse, para dar **43**. Rendemento: 0.095 g (42 %). Mm: 922.52 $gmol^{-1}$. Análise elemental: experimental: C 35.19, N 6.17, H 3.21 %; teórica para $C_{28}H_{31}Br_3Cl_3N_4O_4Y$: C 36.45, N 6.07, H 3.39 %.

$[Y(1,1,4-H_3L^{8r})(H_2O)] \cdot H_2O$ (**44**· H_2O): cantidades de ligando 1,1,4- H_6L^{8r} (0.100 g, 0.120 mmol); NaOH (0.014, 0.36 mmol); $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.046 g, 0.120 mmol). A disolución obtida concéntrase ata 1/3 do seu volume inicial, e precipita un sólido amarelo, que se recristaliza en tolueno, dando lugar a un produto microcristalino **44**· H_2O . Rendemento: 0.037 g (32 %). Mm: 958.18 $gmol^{-1}$. Análise elemental: experimental: C 33.25, N 10.26, H 2.92 %; teórica para $C_{27}H_{31}Br_3N_7O_{11}Y$: C 33.81, N 10.23, H 3.23 %.

As mostras magnéticas diluídas $[Dy_{0.1}Y_{0.9}(1,1,4-H_3L^{7r})(CH_3OH)_{0.9}(H_2O)_{0.1}]$ (**40@Y**), $[Dy_{0.1}Y_{0.9}(1,1,4-H_3L^{8r})(H_2O)]$ (**41@Y**) e $[Dy_{0.1}Y_{0.9}(1,1,4-H_3L^{7r})(Py)]$ (**42@Y**) obtivéronse disolvendo os seguintes compostos en relación molar 1:10 no disolvente indicado: **40**·0.25 CH_3OH e **43** en metanol, **41** e **44**· H_2O en metanol, e **42** e **43** en piridina. As disolucións déixanse axitando durante toda a noite a temperatura ambiente, e ao día seguinte concéntranse e os precipitados formados filtranse ao baleiro.

$[Dy_{0.1}Y_{0.9}(1,1,4-H_3L^{7r})(CH_3OH)_{0.9}(H_2O)_{0.1}]$ (**40@Y**): Mm: 927.95 $gmol^{-1}$. Análise elemental: experimental: C 35.95, N 5.99, H 3.03 %; teórica para $C_{27.9}H_{30.8}Br_3Cl_3Dy_{0.1}N_4O_4Y_{0.9}$: C 36.08, N 6.03, H 3.32 %.

$[Dy_{0.1}Y_{0.9}(1,1,4-H_3L^{8r})(H_2O)]$ (**41@Y**): Mm: 947.51 $gmol^{-1}$. Análise elemental: experimental: C 34.28, N 10.51, H 3.18 %; teórica para $C_{27}H_{29}Br_3Dy_{0.1}N_7O_{10}Y_{0.9}$: C 34.19, N 10.34, H 3.06 %.

$[Dy_{0.1}Y_{0.9}(1,1,4-H_3L^{7r})(Py)]$ (**42@Y**): Mm: 976.93 $gmol^{-1}$. Análise elemental: experimental: C 39.38, N 7.17, H 3.23 %; teórica para $C_{32}H_{32}Br_3Cl_3Dy_{0.1}N_5O_3Y_{0.9}$: C 39.31, N 7.16, H 3.27.

8.3.3. Métodos experimentais de estudo

As análises elementais de C, N e H leváronse a cabo nun Analizador ThermoScientific Flash Smart. Os espectros de infravermello rexistráronse sobre mostras sólidas nun espectrómetro Varian FT-IR 670 con sistema de reflectancia total atenuada (ATR), entre 500 e 4000 cm^{-1} . Os espectros de RMN de ^1H dos

ligandos rexistráronse nun espectrómetro Bruker DPX-250 e/ou espectrómetro Varian Inova 400.

Difracción de RX de monocristal. Os datos cristalográficos e os detalles de refinamento recompílanse na Táboa 8.14. Obtivéronse monocristais de **36**·2CH₃OH-**43**·CH₃C₆H₅ tal e como se detalla anteriormente nesta sección.

A toma de datos das estruturas levouse a cabo a 100 K nun difractómetro Bruker D8 VENTURE PHOTON III-14, empregando radiación monocromática Mo- α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Aplicáronse correccións de absorción empírica usando SADABS⁸⁴ ou TWINABS,²²⁵ esta última no caso de **40**·0.25CH₃OH. As estruturas resolvéronse mediante métodos directos estándar, empregando SHELXT,¹⁶³ e logo refináronse mediante técnicas de Fourier baseadas en F^2 , utilizando SHELXL¹⁶⁴ do paquete de programas SHELX-2018.⁸⁵ Tódolos átomos, excepto os de hidróxeno, refináronse anisotropicamente, con algunhas excepcións, relacionadas con solvatos desordenados con sitios de baixa ocupación, que nalgúns casos tamén necesitaron certas restricións. Os átomos de hidróxeno incluíronse normalmente nos cálculos do factor da estrutura en posicións xeometricamente idealizadas. Os átomos de hidróxeno unidos a átomos de nitróxeno e osíxeno, en xeral, localizáronse na súa maioría no correspondente mapa de Fourier, coa intención de revelar o esquema de enlace de hidróxeno. Neste caso tamén se refinaron con parámetros térmicos derivados dos átomos orixinais.

Hai que mencionar que os cristales de **37**·2THF illados foron de suficiente calidade para ser resoltos, pero o seu refinamento non foi de todo satisfactorio, e a estrutura cristalina resultante presenta densidades residuais calculadas demasiado altas que non poden ser asignadas aos átomos, sendo a máis alta $5.92 \text{ e\AA}^{-3}$, situada a $0.87 \text{ \AA}$ de Dy1, mentres que a máis baixa ($-2.91 \text{ e\AA}^{-3}$) está a $1.06 \text{ \AA}$ de C108. Debido a este e outros problemas, o composto recrystalizouse en piridina para evitar estes inconvenientes e poder utilizar resultados cristalográficos máis precisos para os cálculos *ab initio*.

Difracción de RX en po. Os difractogramas de po cristalino para **36**·2CH₃OH e **42** rexistráronse nun difractómetro Philips cunha unidade de control PW1710, un goniómetro vertical PW1820/00 e un xerador Enraf Nonius FR590, operando a 40 kV e 30 mA, usando radiación monocromada Cu-K α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Realizouse unha exploración no rango $2^\circ < 2\theta < 30^\circ$ cun tempo por paso $t = 3 \text{ s}$, e $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$. O refinamento de LeBail obtívose coa axuda de HighScore Plus Versión 3.0d.

²²⁵Sheldrick, G. M. TWINABS 2012/1. Bruker, Madison, Wisconsin, USA, **2012**.

Medidas magnéticas. As medidas de susceptibilidade magnética *dc* e *ac* para **37** e as medidas *ac* para **38** recolléronse nun SQUID Quantum Design MPMS-XL-5, mentres que tódalas medidas para as mostras **36**·2CH₃OH, **39**·CH₃OH, **40**·0.25CH₃OH, **41**, **42**, **40@Y**, **41@Y** e **42@Y**, e as medidas de histérese magnética para **37** e *dc* para **38** foron rexistradas nun susceptómetro PPMS Quantum Design.

Para tódolos compostos os datos de susceptibilidade magnética *dc* rexistráronse entre 2 e 300 K baixo campos magnéticos de 1000 Oe (**36**·2CH₃OH), 3000 Oe (**37** e **38**) ou 5000 Oe (**40**·0.25CH₃OH, **41** e **42**). As medidas de magnetización a 2.0 K recolléronse baixo campos magnéticos comprendidos entre 0 e 70000 Oe, agás para **37**, onde o campo oscilou entre 0 e 50000 Oe. As correccións diamagnéticas estimáronse a partir das táboas de Pascal.

Rexistráronse inicialmente medidas de susceptibilidade *ac* en ausencia de campo magnético externo para tódolos complexos entre 2 e 20 K, excepto para **37** (2-30 K) e **38** (2-12 K). As medidas recolléronse a distintas frecuencias, entre 50-10000 Hz para tódolos compostos excepto para **37** e **38**, para os cales se recolleron entre 10 e 1500 Hz, en campos oscilantes tipicamente de 3-3.5 Oe ou de 10 Oe (**38**, **40**·0.25CH₃OH, **41** e **42**). Para tódolos complexos excepto para **37** e **39**·CH₃OH tamén se rexistraron medidas en presenza dun campo externo óptimo: de 1600 Oe para **36**·2CH₃OH, 2000 Oe para **38**, e 1000 Oe para **40**·0.25CH₃OH, **41** e **42**, nos mesmos rangos de frecuencia que en ausencia de campo, e con campos *ac* oscilantes das mesmas frecuencias.

Tamén se rexistraron medidas *ac* para **40@Y**, **41@Y** e **42@Y** a $H_{dc} = 0$ Oe entre 2 e 20 K a campo oscilante de 3 Oe, e a frecuencias entre 50 e 10000 Hz.

Medidas de luminescencia. Rexistráronse espectros de fotoluminescencia no rango espectral NIR para **36**·2CH₃OH cun espectrofluorímetro modular de dobre reixa de excitación cun monocromador de emisión TRIAX 320 (Fluorolog-3, Horiba Scientific) acoplado a un fotomultiplicador Hamamatsu H9170, utilizando un modo de adquisición frontal. A fonte de excitación foi unha lámpada de arco de Xe de 450 W. As medidas resoltas no tempo realizáronse utilizando una lámpada pulsada de Xe-Hg (pulso de 6 μ s a media anchura e cola de 20-30 μ s). A temperatura variouse utilizando un criostato de ciclo cerrado con helio, un sistema de baleiro ($4 \cdot 10^{-4}$ Pa) e un controlador de temperatura de axuste automático (Lakeshore 330, Lakeshore) cun quentador de resistencia. Tódalas medicións comezaron polo menos 300 s despois de que a temperatura indicada no controlador de temperatura se mantivera constante, asegurando así a termostatización das

mostras e a temperatura constante durante as medicións. Realizouse a conversión de unidades de lonxitude de onda a unidades de enerxía e a transformación xacobina dos valores de intensidade.²²⁶

Detalles computacionais. Realizáronse cálculos *ab initio* para os compostos **36**·2CH₃OH, **37**·2Py, **38**·2Py, **40**·0.25CH₃OH, **41**·2CH₃C₆H₅ e **42**. Os cálculos da estrutura electrónica realizáronse sobre a estrutura de raios X utilizando o método de campo autoconsistente de espazo activo restrinxido (RASSCF)²²⁷ co código OpenMolcas.¹⁹⁸ Para **37**·2Py e **38**·2Py, cada metal estudouse de forma independente utilizando o enfoque de fragmentos, e un dos metais foi substituído por un ión La^{III}. Debido á simetría das moléculas, os resultados para cada metal foron idénticos e só se amosan os datos dun deles. Engadíronse os efectos do acoplamento spin-órbita para tódolos complexos mediante a interacción de estados en espazo activo (RASSI).¹⁹⁴

Utilizouse en tódolos casos o conxunto de bases ANO-RCC¹⁹⁵⁻¹⁹⁷ para cada átomo, coas seguintes contraccións: para **36**·2CH₃OH, Yb {8s7p4d3f2g}, C, N e O {4s3p2d1f}, H {2s1p} e un espazo activo (13,7) para ambos centros de Yb^{III}; para **37**·2Py e **38**·2Py: Ho {9s8p6d4f3g2h}, Dy {9s8p6d4f3g2h}, La {9s8p6d4f3g2h}, O {4s3p2d1f}, N {4s3p2d1f}, C {3s2p} e H {2s}, empregándose os espazos activos (9.7) e (10.7) para Dy e Ho, respectivamente. Para **40**·0.25CH₃OH, **41**·2CH₃C₆H₅ e **42** empregáronse o conxunto de bases ANO-RCC con calidade VTZP para os átomos de Dy, VDZP para os átomos da esfera de coordinación (nitróxenos e osíxenos), e VDZ para os restantes átomos, empregando a transformación DKH de segunda orde. En tódolos casos o código SINGLE_ANISO incluído en OpenMolcas permitiu calcular a magnetización e susceptibilidade, así como o campo cristal dos complexos. Para **37**·2Py e **38**·2Py este código tamén se empregou para avaliar as propiedades magnéticas dos fragmentos individuais, e a simulación das interaccións de intercambio anisotrópicas realizouse co programa Poly_Aniso.²¹⁷ Para ter una estimación da probabilidade de transición entre os diferentes estados das moléculas calculáronse os elementos matriciais dos momentos magnéticos de transición tal e como propón a regra de ouro de Fermi, como a integral entre os dous estados implicados utilizando un operador de momento magnético.¹⁹²

²²⁶ J. Mooney, P. Kambhampati; Get the basics right: Jacobian conversion of wavelength and energy scales for quantitative analysis of emission spectra. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, 4, 3316-3318, 10.1021/jz401508t.

²²⁷ B. O. Roos, Accurate Calculations and Calibration. In *Lecture notes in quantum chemistry*; B. O. Roos, Ed.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1992; p 177.

Táboa 8.14. Datos cristalográficos e condicións experimentais aplicadas na determinación das estruturas de **36·2CH₃OH-43·CH₃C₆H₅**.

	36·2CH₃OH	37·2C₄H₈O	37·2Py	38·2Py	39·CH₃OH
Fórmula empírica	C ₂₉ H ₄₁ N ₄ O ₅ Yb	C ₆₄ H ₈₂ Dy ₂ N ₈ O ₈	C ₆₄ H ₇₆ Dy ₂ N ₁₀ O ₆	C ₆₄ H ₇₆ Ho ₂ N ₁₀ O ₆	C ₆₇ H ₈₈ Dy ₄ N ₈ O ₁₉
Masa molecular	698.70	1392.35	1406.34	1411.20	1959.45
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>Pca</i> ₂₁	<i>P2₁/n</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/c</i>
Lonxitude de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Tamaño do cristal (mm ³)	0.130 x 0.080 x 0.060	0.070 x 0.060 x 0.020	0.740 x 0.260 x 0.080	0.070 x 0.050 x 0.020	0.090 x 0.070 x 0.050
Cor, forma	Amarelo, lámina	Incoloro, prisma	Incoloro, agulla	Incoloro, prisma	Incoloro, prisma
<i>T</i> (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<i>a</i> (Å)	20.7775(19)	13.480(4)	9.902(18)	9.8904(11)	16.2186(15)
<i>b</i> (Å)	14.5382(13)	14.259(4)	12.75(3)	12.7769(15)	13.5792(10)
<i>c</i> (Å)	19.7229(16)	15.403(4)	13.67(3)	13.6362(17)	17.0915(15)
α (°)	90	90	64.03(5)	64.096(3)	90
β (°)	90	106.770(9)	76.98(4)	76.914(4)	105.691(3)
γ (°)	90	90	67.75(4)	67.662(3)	90
Volume (Å ³)	5957.6(9)	2834.7(13)	1432(5)	1430.0(3)	3623.9(5)
<i>Z</i>	8	2	2	1	2
Coef. absorc. (mm ⁻¹)	3.182	2.680	2.651	2.809	4.150
Reflexións recollidas	187658	51827	18178	31962	74882
Reflexións independentes	14817 [<i>R</i> _{int} = 0.0672]	5801 [<i>R</i> _{int} = 0.1259]	5235 [<i>R</i> _{int} = 0.1695]	5220 [<i>R</i> _{int} = 0.1253]	7400 [<i>R</i> _{int} = 0.1037]
Datos / restricións / param.	14817 / 1 / 714	5801 / 6 / 361	5235 / 0 / 370	5220 / 12 / 370	7400 / 0 / 445
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0279 <i>wR</i> ₂ = 0.0611	<i>R</i> ₁ = 0.0885 <i>wR</i> ₂ = 0.2050	<i>R</i> ₁ = 0.0711 <i>wR</i> ₂ = 0.1486	<i>R</i> ₁ = 0.0719 <i>wR</i> ₂ = 0.1488	<i>R</i> ₁ = 0.0410 <i>wR</i> ₂ = 0.0729
Índices <i>R</i> (tódolos datos)	<i>R</i> ₁ = 0.0354 <i>wR</i> ₂ = 0.0649	<i>R</i> ₁ = 0.1077 <i>wR</i> ₂ = 0.2150	<i>R</i> ₁ = 0.1307 <i>wR</i> ₂ = 0.1749	<i>R</i> ₁ = 0.1017 <i>wR</i> ₂ = 0.1638	<i>R</i> ₁ = 0.0646 <i>wR</i> ₂ = 0.0823

Continuación **Táboa 8.14.** Datos cristalográficos e condicións experimentais aplicadas na determinación das estruturas de **36**·2CH₃OH·**43**·CH₃C₆H₅.

	40 ·0.25CH ₃ OH	41 ·2CH ₃ C ₆ H ₅	42	43 ·CH ₃ C ₆ H ₅
Fórmula empírica	C _{27.5} H ₃₀ Br ₃ Cl ₃ DyN ₄ O _{4.25}	C ₄₁ H ₄₅ Br ₃ DyN ₇ O ₁₀	C ₃₂ H ₃₂ Br ₃ Cl ₃ DyN ₅ O ₃	C ₃₅ H ₃₉ Br ₃ Cl ₃ N ₄ O ₄ Y
Masa molecular	990.13	1198.07	1043.20	1014.69
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	Pbca	Pna2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Lonxitude de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Tamaño do cristal (mm ³)	0.178 x 0.087 x 0.022	0.080x 0.040 x 0.020	0.190 x 0.150 x 0.090	0.100x 0.050 x 0.030
Cor, forma	Incoloro, agulla	Amarelo, prisma	Incoloro, prisma	Amarelo, agulla
T (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
a (Å)	21.7630(9)	27.713(4)	11.824(2)	12.5375(4)
b (Å)	13.3167(5)	19.006(3)	21.450(4)	23.5583(8)
c (Å)	23.8177(10)	33.722(4)	13.054(3)	26.0114(9)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	93.015(2)	90	90	90
γ (°)	90	90	90	90
Volume (Å ³)	6893.1(5)	17762(4)	3310.6(12)	7682.8(4)
Z	4	16	4	8
Coef. absorc. (mm ⁻¹)	5.918	4.447	6.164	4.891
Reflexións recollidas	30844	278418	65964	108840
Reflexións independentes	30844	18171 [R _{int} = 0.1632]	10782 [R _{int} = 0.0380]	19076 [R _{int} = 0.1003]
Datos / restricións / param.	30844 / 0 / 786	18171 / 701 / 1203	10782 / 1 / 424	19076 / 0 / 909
Índices R finais [>2σ(I)]	R ₁ = 0.0855 wR ₂ = 0.1775	R ₁ = 0.0454 wR ₂ = 0.0759	R ₁ = 0.0246 wR ₂ = 0.0482	R ₁ = 0.0455 wR ₂ = 0.0835
Índices R (tódolos datos)	R ₁ = 0.1550 wR ₂ = 0.2129	R ₁ = 0.0966 wR ₂ = 0.0931	R ₁ = 0.0307 wR ₂ = 0.0504	R ₁ = 0.0743 wR ₂ = 0.0934

8.4. Contribucións do capítulo a publicacións

Gran parte dos resultados descritos ao longo deste capítulo xa foron publicados nos seguintes artigos científicos:

1. M. Fondo^{*a}, J. **Corredoira-Vázquez**^a, A. M. García-Deibe^a, J. Sanmartín-Matalobos^a, M. Amoza^a, A. M. P. Botas^b, R. A. S. Ferreira^b, L. D. Carlos^{*b}, E. Colacio^c; Field-induced slow magnetic relaxation and luminescence thermometry in a mononuclear ytterbium complex. *Inorg. Chem. Front.*, **2020**, 7, 3019-3029, 10.1039/D0QI00637H, ISSN: 2052-1553.

^aDepartamento de Química Inorgánica, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, España.

^b Phantom-g, CICECO – Aveiro Institute of Materials, Department of Physics, University of Aveiro, 3810-193 – Aveiro, Portugal

^cDepartamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain.

2. M. Fondo^{*a}, J. **Corredoira-Vázquez**^a, A. M. García-Deibe^a, J. Sanmartín-Matalobos^a, S. Gómez-Coca^b, E. Ruiz^b, E. Colacio^c; Slow magnetic relaxation in dinuclear dysprosium and holmium phenoxide bridged complexes: a Dy₂ single molecule magnet with a high energy barrier. *Inorg. Chem. Front.*, **2021**, 8, 2532-2541, 10.1039/D1QI00152C, ISSN: 2052-1553 .

^aDepartamento de Química Inorgánica, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, España.

^b Departament de Química Inorgànica i Orgànica e Institut de Química Teòrica i Computacional, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona, España.

^cDepartamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain.

3. M. Fondo^{*a}, J. **Corredoira-Vázquez**^a, A. M. García-Deibe^a, J. Sanmartín-Matalobos^a, Daniel Reta^b, E. Colacio^c; Eight coordinated mononuclear dysprosium complexes of heptadentate aminophenol ligands: the influence of the phenol substituents and the ancillary donors on the magnetic relaxation. *Dalton Trans.*, **2021**, 15878-15887, 10.1039/D1DT02756E, ISSN 1477-9234 .

^aDepartamento de Química Inorgánica, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, España.

^b Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona, España.

^cDepartamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain.



Compostos de disprosio con ligandos ciclopentadienilo substituídos²²⁹

Nos últimos anos, como xa se mencionou no capítulo 1, os complexos catiónicos bis-ciclopentadienilo de lantanoides con estrutura tipo sándwich, atópanse na vangarda do campo dos SMMs de alto rendemento.^{48-51,185} Co obxecto de seguir avanzando no campo, neste capítulo descríbese a síntese e caracterización de novos complexos de disprosio con ligandos ciclopentadienilo substituídos, a fin de estudar como cambios sutís nos substituíntes dos ligandos Cp (Figura 9.1) modifican a esfera de coordinación do ión metálico. En definitiva, estas manipulacións do campo cristalino ao redor do centro metálico poden dar lugar a diferenzas substanciais nas propiedades magnéticas,¹⁸⁵ o que debería permitir o deseño de SMMs con propiedades melloradas.

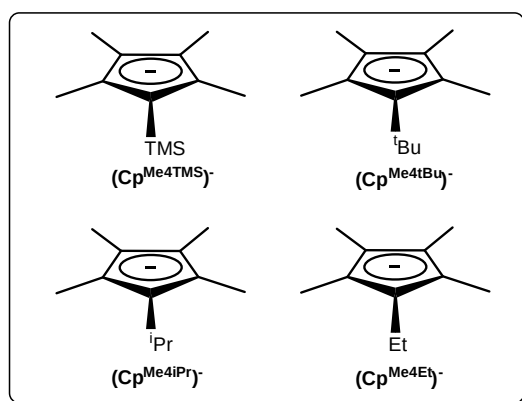


Figura 9.1. Ligandos Cp^- substituídos empregados.

²²⁹ O traballo que se describe neste capítulo realizouse na Universidade de Sussex (UK), baixo a supervisión do Profesor Richard Layfield, durante a miña estadía predoutoral da Xunta de Galicia.

9.1 Síntese dos complexos metálicos

Intentouse a síntese de diversos metalocenos heterolépticos de Dy^{3+} , de fórmula xeral $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Me4R}})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (con $\text{R} = \text{Et}$, ^iPr , ^tBu ou TMS), empregando como reactivo de partida o tamén metalaceno $[\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})(\kappa^3\text{H-BH}_4)_2(\text{THF})]$ (**45**).

A síntese do precursor **45** levouse a cabo por reacción de metátese salina entre KCp^{ttt} e $[\text{Dy}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3]$, previamente sintetizado seguindo un método descrito na bibliografía.^{48,230} A reacción realizouse en tolueno (60°C) durante un día (Figura 9.2), e logo do tratamento posterior, o almacenamento dunha disolución saturada do composto en hexano a -40°C permitiu a obtención de cristais de **45**, válidos para o seu estudo por difracción de raios X de monocristal.

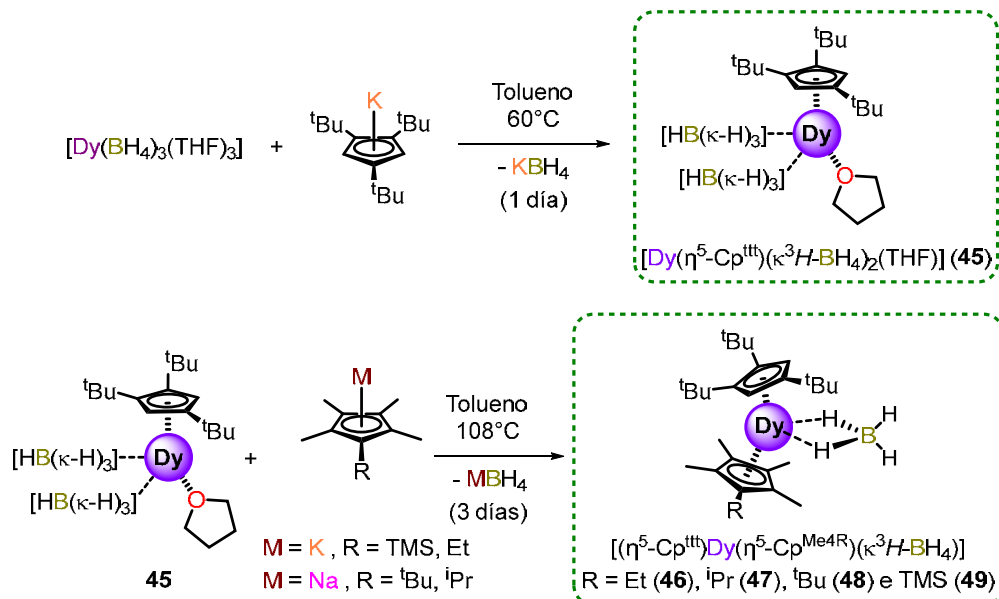


Figura 9.2. Esquema de obtención de complexos heterolépticos derivados de ciclopentadienilos substituídos.

O precursor **45** fíxose reaccionar con diferentes sales de ciclopentadienilo substituídos en tolueno, como se resume na Figura 9.2, desprazándose así tódolos ligandos de **45**, excepto o anel Cp^{ttt} , e introducíndose o novo anel Cp^{Me4R} . Deste xeito, esta nova reacción de metátese salina leva á obtención dos complexos heterolépticos $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Me4R}})(\kappa^2\text{H-BH}_4)]$ ($\text{R} = \text{Et}$ (**46**), ^iPr (**47**), ^tBu (**48**) e TMS (**49**)), con dous aneis derivados de ciclopentadienilo distintos.

²³⁰ S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine; Lanthanide borohydrides as precursors to organometallic compounds. Mono(cyclooctatetraenyl) Neodymium complexes. *Organometallics*, **2000**, 19, 5654-5660, 10.1021/om000558f.

O almacenamento de disolucións saturadas de cada un destes compostos en hexano a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ deposita monocristais adecuados para o seu estudo por difracción de RX.

Finalmente, nun intento de sintetizar os metallocenos iónicos $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Me4R}})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, derivados de **46**, **47**, **48** e **49** por abstracción do ligando borohidruro cun forte axente electrófilo, **46-49** fixéronse reaccionar en relación molar 1:1 con $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ en hexano frío ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$), tal como se resume na Figura 9.3. Desafortunadamente, baixo estas condicións de traballo só foi posible obter algún composto partindo do complexo **48**, pero aínda así a química identificada desvíase do esperado, e non se puido obter nin tan sequera identificar ningún dos metallocenos iónicos desexados.

Deste xeito, a reacción utilizando o composto **48** como precursor rende un sólido amarelo, cuxa recristalización en tolueno a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ leva ao illamento de dous produtos distintos (Figura 9.3), en función do tempo de repouso. Ambos produtos obtivéronse baixo a forma de monocristais no seguinte orde: primeiro $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Me4tBu}})\{\kappa^1\text{F-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}]\cdot\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ (**50**· $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$) e logo $[\text{Dy}_2(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})_2(\mu_2\text{-F})_2\{\kappa^4\text{F-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ (**51**· $2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$).

Cabe sinalar que a inestabilidade da mostra ao manipulala fóra do conxelador imposibilitou a caracterización completa destes dous produtos, e só

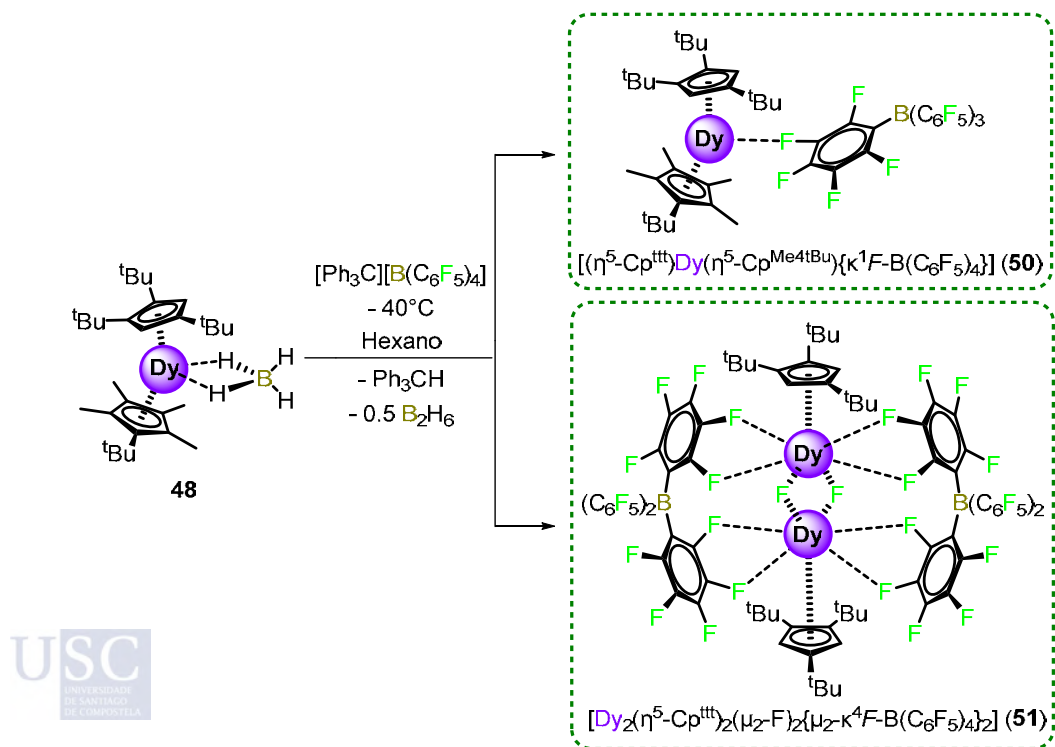


Figura 9.3. Reactividade de **48** fronte ao axente superelectrófilo $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

foi posible o seu estudo por difracción de raios X de monocristal, como se detallará posteriormente.

Posiblemente **50** non é o produto orixinal obtido na reacción, senón que probablemente este se obtén como consecuencia da inestabilidade da mostra fronte á temperatura ao manipulala fóra do conxelador. Esta sensibilidade á temperatura non é nova para este tipo de compostos, dado que xa se ten observado anteriormente en metalocenos de lantanoides de fórmula $[\text{Ln}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, onde Ln = Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Tm ou Lu.^{231, 232} Curiosamente, o derivado análogo de disprosio non parecía ser inestable fronte á temperatura.^{48,49}

Ademais, observouse unha sensibilidade similar para os complexos de lantanoides máis lixeiros do tipo $[\text{Ln}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})_2]\{\kappa^1\text{F-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}$ (Ln = La, Ce, Pr ou Nd), nos cales existe unha interacción do centro metálico cun flúor do anión $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ situado na posición *meta* dun dos seus aneis aromáticos,²³³ ao igual que en **50**, tal como veremos a continuación.

O composto **51**, que se obtén da mesma reacción partindo de **48** logo do paso do tempo, contén pontes $\mu_2\text{-F}$, e ditas pontes fluoruro deben derivar necesariamente dos ciclos C_6F_5 , posto que é a única fonte de flúor presente no medio da reacción.

9.2 Caracterización estrutural dos complexos metálicos

Os compostos **45-49** caracterizáronse en estado sólido mediante análise elemental, espectroscopia IV e por difracción de raios X de monocristal. A caracterización por análise elemental de C e H está de acordo coa obtención dos compostos coas fórmulas estequiométricas propostas cun elevado grao de pureza.

Os complexos **50**· $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ e **51**· $2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ caracterizáronse unicamente por DRX de monocristal.

²³¹ C. A. P. Goodwin, D. Reta, F. Ortu, N. F. Chilton, D. P. Mills; Synthesis and electronic structures of heavy lanthanide metallocenium cations. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 18714-18724, 10.1021/jacs.7b11535.

²³² C. A. P. Goodwin, D. Reta, F. Ortu, J. Liu, N. F. Chilton, D. P. Mills; Terbocenium: completing a heavy lanthanide metallocenium cation family with an alternative anion abstraction strategy. *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 9182-9185, 10.1039/C8CC05261A.

²³³ J. Liu, D. Reta, J. A. Cleghorn, Y. X. Yeoh, F. Ortu, C. A. P. Goodwin, N. F. Chilton, D. P. Mills; Light lanthanide metallocenium cations exhibiting weak equatorial anion interactions. *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 7749-7758, 10.1002/chem.201901167.

Espectroscopia IV

Os espectros IV rexistráronse entre os 400 e os 4000 cm^{-1} . A modo de exemplo, a comparativa dos espectros na rexión dos 400-3500 cm^{-1} para o complexo precursor **45** e os complexos **46-48** amósase na Figura 9.4.

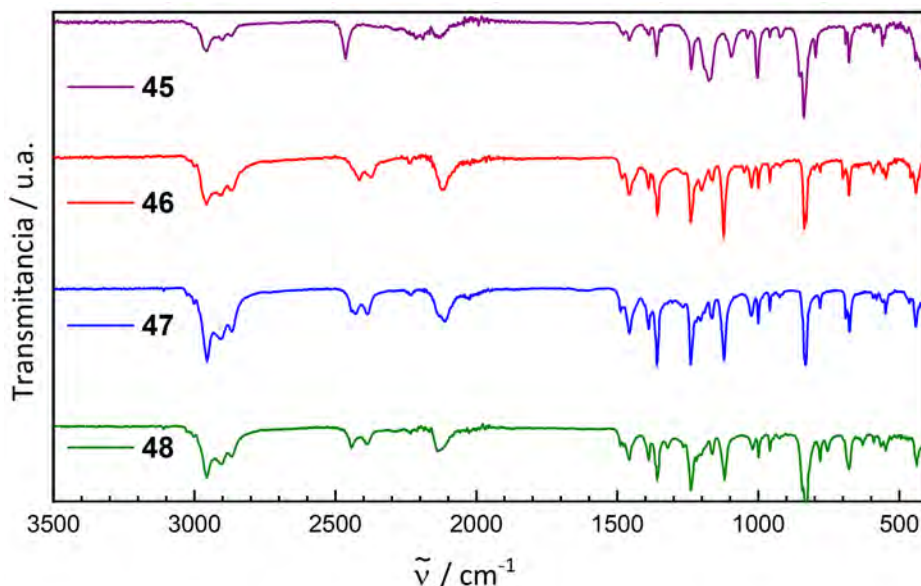


Figura 9.4. Comparativa dos espectros de IV para **45-48** entre 400 e 3500 cm^{-1} .

Esta comparativa deixa entrever que estes compostos tipo sándwich son isoestruturais. Á vista dos espectros pódese destacar:

(a) A presenza de diversas bandas no rango dos 3000-2850 cm^{-1} , que se asignan á vibración de tensión $\nu(\text{C-H})$ dos aneis Cp^{ttt} .

(b) A presenza de dous conxuntos de bandas debidos ás tensións B-H arredor dos 2450 e 2300-2100 cm^{-1} , que indican que non tódolos enlaces B-H son equivalentes, e que reflexan a súa natureza terminal e de ponte B-H,²³⁴ respectivamente.

Difracción de RX de monocristal

Tal como xa se comentou, obtivéronse monocristais adecuados para o seu estudo por difracción de RX de monocristal de **45-51**·2CH₃C₆H₅.

O diagrama de elipsoides para **45** móstrase na Figura 9.4, e as principais distancias e ángulos de enlace na Táboa 9.1. A cela unidade de **45** contén unicamente moléculas neutras do complexo $[\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})(\kappa^3\text{H-BH}_4)_2(\text{THF})]$.

²³⁴ T. J. Marks, J. R. Kolb; Covalent transition metal, lanthanide, and actinide tetrahydroborate complexes. *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 263-293, 10.1021/cr60306a004.

Os ligandos na esfera de coordinación do metal deste complexo son un $\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}}$, un THF e dous borohidruros actuando como dadores $\kappa^3\text{H-BH}_4$ (Figura 9.4), observándose que o anel Cp^{ttt} se atopa desordenado en dúas posicións, con ocupacións parciais de aproximadamente o 50%, que chamaremos parte 1 e parte 2.

Para a parte desordenada 1, as distancias de enlace Dy-C oscilan entre 2.598(10) e 2.668(12) Å, cunha distancia Dy1- Cp_c^{ttt} de 2.37232(6) Å, ($\text{Cp}_c = \text{Cp}_{\text{centroide}}$), mentres que para a parte desordenada 2, as distancias de enlace Dy-C oscilan entre 2.562(10) e 2.706(12) Å, cunha distancia Dy1- Cp_c^{ttt} de 2.35030(6) Å. Polo tanto, a distancia media Dy- Cp_c neste composto é 0.0157 Å menor que a distancia análoga no complexo relacionado $[\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{iPr5}})(\kappa^3\text{H-BH}_4)_2(\text{THF})]$ (2.377(1) Å), precursor do metalloceno de $T_H = 80\text{ K}$.⁵¹

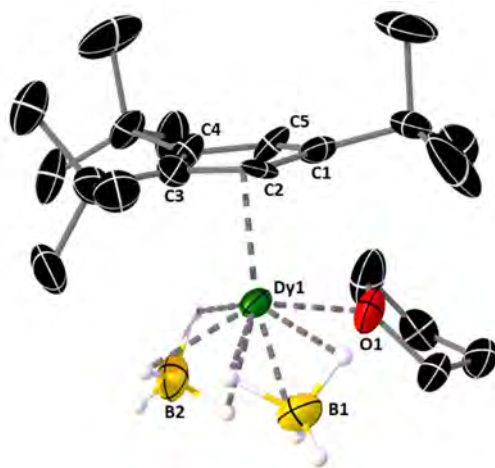


Figura 9.4 . Diagrama de elipsoides (50 % probabilidade) para **45**. Para maior claridade só se amosan os átomos de hidróxeno unidos ao boro, as etiquetas para o átomo metálico e os átomos que presentan interacción con el. Código de cores: Dy: verde, B: amarelo, C: negro, H: branco, O: vermello.

Táboa 9.1. Principais distancias (Å) e ángulos (°) de enlace para **45**.

	Parte 1 (50 %)	Parte 2 (50 %)
Dy1-C1	2.660(9)	2.663(11)
Dy1-C2	2.668(12)	2.562(10)
Dy1-C3	2.668(12)	2.631(11)
Dy1-C4	2.662(11)	2.706(12)
Dy1-C5	2.598(10)	2.674(11)
Dy1- Cp_c^{ttt}	2.37232(6)	2.35030(6)
Dy1-O1		2.335(4)
Dy1...B1		2.508(8)
Dy1...B2		2.505(7)

Os compostos **46-49**, aínda que cristalizan en grupos espaciais distintos (*P*-1 para **49**, e *P*₂₁/*c* para o resto), pódense considerar isoestruturais, polo que se analizarán en conxunto. A cela unidade dos complexos contén unicamente moléculas de $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Me4R}})(\kappa^2\text{H-BH}_4)]$. Na Figura 9.5 amósase o diagrama de elipsoides para **49**, a modo de exemplo. Os diagramas para o resto de compostos recóllense na Figura A.9.1 do anexo, mentres que as principais distancias e ángulos de enlace para todos eles se resumen na Táboa 9.2.

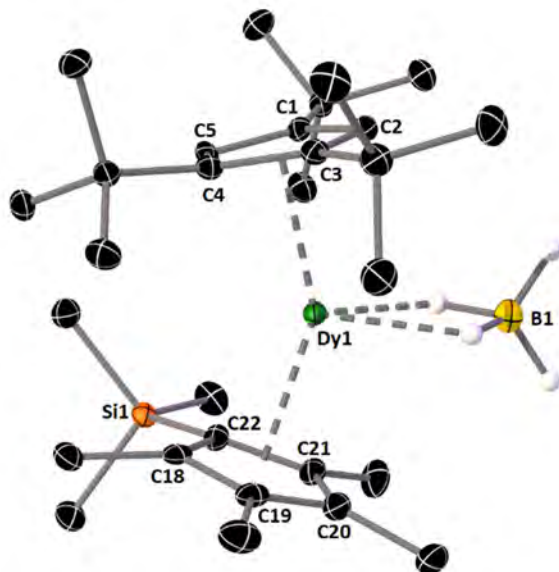


Figura 9.5. Diagrama de elipsoides (50 % probabilidade) para **49**. Para maior claridade non se inclúen tódalas etiquetas dos átomos e só se amosan os átomos de hidróxeno unidos ao boro. Código de cores: Dy: verde escuro, B: amarelo, C: negro, H: branco, Si: laranxa.

Táboa 9.2. Principais distancias (Å) e ángulos (°) de enlace para **46-49**.

	46	47	48	49
Dy1-C1	2.624(6)	2.623(4)	2.704(2)	2.636(3)
Dy1-C2	2.622(6)	2.650(4)	2.709(3)	2.634(3)
Dy1-C3	2.641(6)	2.634(4)	2.626(3)	2.688(3)
Dy1-C4	2.683(6)	2.623(4)	2.629(2)	2.660(3)
Dy1-C5	2.631(6)	2.622(4)	2.638(3)	2.615(3)
Dy1-C18	2.619(6)	2.714(4)	2.655(3)	2.687(3)
Dy1-C19	2.652(6)	2.646(4)	2.646(3)	2.681(3)
Dy1-C20	2.677(7)	2.602(4)	2.651(3)	2.650(3)
Dy1-C21	2.632(6)	2.647(4)	2.650(3)	2.620(3)
Dy1-C22	2.612(6)	2.657(4)	2.653(3)	2.634(3)
Dy1-Cp ^{ttt}	2.346	2.336	2.369	2.353
Dy1-Cp ^{Me4R}	2.350	2.362	2.358	2.361
Cp ^{ttt} -Dy1-Cp ^{Me4R}	144.88	144.97	143.44	149.17
Dy1...B1	2.717(8)	2.708(6)	2.712(4)	2.701(3)

R = Et (**46**), ⁱPr (**47**), ^tBu (**48**) e TMS (**49**)

En tódolos casos, o ión Dy^{III} nos compostos está rodeado de dous ligandos derivados de Cp, Cp^{ttt} e Cp^{Me4R} ($\text{R} = \text{Et}$ (**46**), iPr (**47**), tBu (**48**) e TMS (**49**)), que actúan como dadores η^5 , e un ligando borohidruro comportándose como dador κ^2 , que interacciona adicionalmente co centro metálico (Figura 9.5 e Figura A.9.1). En tódolos complexos as distancias de enlace Dy-C oscilan entre 2.602(4) e 2.714(4) Å (Táboa 9.2), pero aínda así hai diferenzas estruturais significativas segundo os substituíntes do anel Cp. Así, o ángulo $\text{Cp}^{\text{ttt}}\text{-Dy-Cp}^{\text{Me4R}}$ varía considerablemente dependendo do substituínte R do anel Cp^{Me4R} , sendo este ángulo maior para o composto **49** (149.17°), que contén o substituínte trimetilsilano sobre o anel Cp^{Me4} . Se comparamos novamente os compostos aquí estudados co análogo $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{iPr5}})\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^*)](\kappa^2\text{H-BH}_4)$,⁵¹ as distancias Dy-Cp_c de **46-49** (Táboa 9.2) son, en xeral, lixeiramente máis curtas que as do composto previamente descrito (distancias Dy-Cp_c^{iPr5} e Dy-Cp_c^{*}, 2.3823(14) e 2.3636(16) Å, respectivamente).⁵¹ Aínda así, todos estes compostos son menos axiais que o metaloceno de disprosio descrito contendo Cp^{iPr5} , dado que este presenta un ángulo de flexión $\text{Cp}^{\text{iPr5}}\text{-Dy-Cp}^*$ máis aberto ($150.28(5)^\circ$)⁵¹.

O diagrama de elipsoides para **50** represéntase na Figura 9.6 e as principais distancias e ángulos de enlace resúmense na Táboa 9.3. Neste caso, a cela unidade contén moléculas de $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Me4tBu}})]\{\kappa^1\text{F-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}$, xunto con tolueno de solvatación. O ión disprosio no complexo rodéase dos ligandos Cp^{ttt} e $\text{Cp}^{\text{Me4tBu}}$, que actúan como dadores η^5 . A maiores, existe unha interacción ecuatorial adicional do anión $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ co metal, a través dun dos átomos de

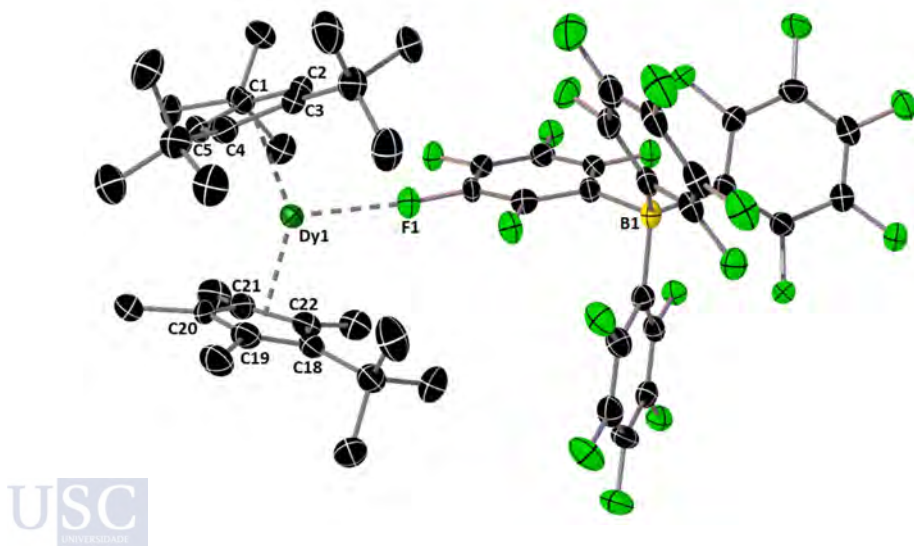


Figura 9.6. Diagrama de elipsoides (50 % probabilidade) para **50**. Para maior claridade non se inclúen tódalas etiquetas dos átomos e omítese os átomos de hidróxeno. Código de cores: Dy: verde escuro, B: amarelo, C: negro, F: verde claro.

Táboa 9.3. Principais distancias (Å) e ángulos (°) de enlace para **50** e **51**.

	50 ·CH ₃ C ₆ H ₅		51 ·2CH ₃ C ₆ H ₅
Dy1-C1	2.573(5)	Dy1-C1	2.591(8)
Dy1-C2	2.583(5)	Dy1-C2	2.568(9)
Dy1-C3	2.713(6)	Dy1-C3	2.655(9)
Dy1-C4	2.691(6)	Dy1-C4	2.689(8)
Dy1-C5	2.575(6)	Dy1-C5	2.599(8)
Dy1-C18	2.618(6)	Dy1-F1	2.205(4)
Dy1-C19	2.609(6)	Dy1-F1 ^{#1}	2.258(4)
Dy1-C20	2.632(6)	Dy1...F2	2.537(4)
Dy1-C21	2.644(6)	Dy1...F3	2.526(5)
Dy1-C22	2.585(6)	Dy1...F17 ^{#1}	2.522(5)
Dy1...F1	2.468(3)	Dy1...F18 ^{#1}	2.542(5)
Dy1-Cp _c ^{ttt}	2.331	Dy1-Cp _c ^{ttt}	2.334
Dy1-Cp _c ^{Me4tBu}	2.323	Dy1...Dy1 ^{#1}	3.7221(8)
Cp ^{ttt} -Dy1-Cp ^{Me4tBu}	145.04		

^{#1} -x, y, -z+1/2

flúor en posición *meta* (F1) dun dos aneis aromáticos do anión, como se pode ver na Figura 9.6.

As distancias de enlace Dy-C en **50** oscilan entre 2.573(5)-2.713(6) e 2.585(6)-2.644(6) Å para os aneis Cp^{ttt} e Cp^{Me4tBu}, respectivamente. A distancia entre o Dy³⁺ e os centroides de Cp^{ttt} e Cp^{Me4tBu} é próxima aos 2.33 Å, e semella ser lixeiramente máis pequena que a distancia homóloga no precursor **48**.

Por último, sinalar que na interacción do flúor do contraíón co ión Dy³⁺, a distancia Dy...F é de 2.468(3) Å. Esta parece demasiado longa para ser un auténtico enlace de coordinación, e máis ben se debería considerar como unha interacción de segunda orde, posto que a distancia Dy-F máis longa descrita no escaso número de complexos de disprosio onde o flúor actúa como ligando é de 2.326(6) Å,²³⁵ e esta correspóndese cunha distancia Dy-F ponte. No caso de que o enlace Dy-F sexa terminal, como neste complexo, a distancia máis longa descrita, ata onde nós sabemos, é de 2.123(2) Å.²³⁶ Aínda así, esta interacción máis débil semella ter relevancia dende o punto de vista estrutural, posto que o ángulo Cp_c^{ttt}-Dy-Cp_c^{Me4tBu} resultante en **50** é de 145.04°, que é lixeiramente superior en comparación co ángulo de flexión análogo en **48** (143.44°).

A cela unidade de **51**·2CH₃C₆H₅ contén moléculas neutras [Dy₂(η⁵-Cp^{ttt})₂(μ₂-F)₂{κ⁴F-B(C₆F₅)₄}₂] e tolueno desordenado como solvato, sendo

²³⁵ Y. Huo, Y.-C. Chen, S.-G. Wu, J.-L. Liu, J.-H. Jia, W.-B. Chen, B.-L. Wang, Y.-Q. Zhang, M.-L. Tong; Effect of bridging ligands on magnetic behavior in dinuclear dysprosium cores supported by polyoxometalates. *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 1301-1308, 10.1021/acs.inorgchem.5b00343.

²³⁶ A. B. Canaj, M. K. Singh, E. Regincós Marti, M. Damjanovic, C. Wilson, O. Céspedes, W. Wernsdorfer, G. Rajaraman, M. Murrie; Boosting axiality in stable high-coordinate Dy(III) single-molecule magnets. *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 5950-5953, 10.1039/C9CC00965E.

o único complexo dinuclear dos aquí descritos. Un diagrama de elipsoides para **51** amósase na Figura 9.7 e as principais distancias e ángulos de enlace recóllense na Táboa 9.3.

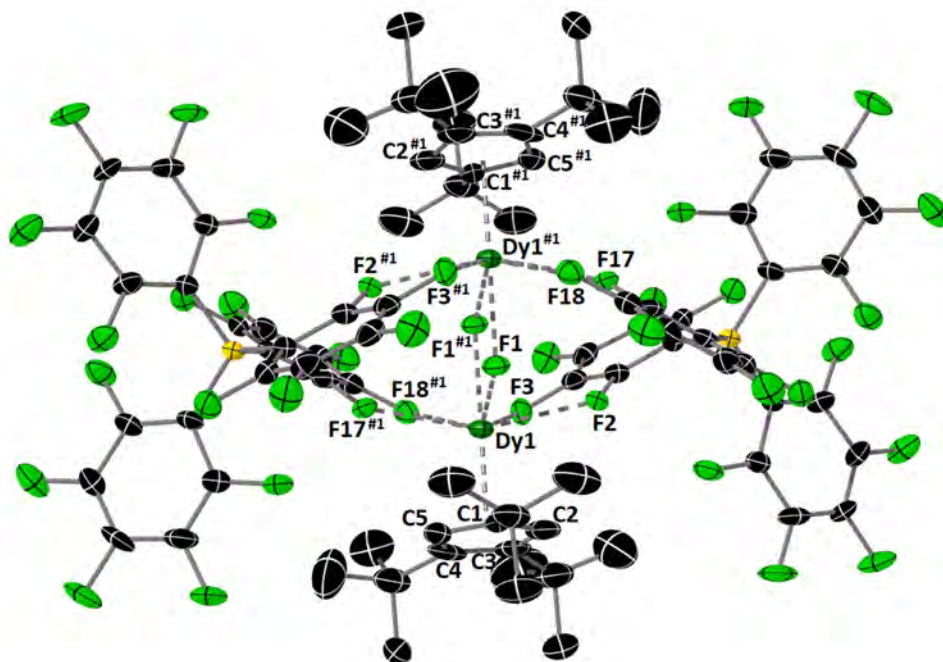


Figura 9.7. Diagrama de elipsoides (50 % probabilidade) para **51**. Para maior claridade non se inclúen tódalas etiquetas dos átomos e omítense os átomos de hidróxeno. Código de cores: Dy: verde escuro, B: amarelo, C: negro, F: verde claro.

A unidade $[\text{Dy}_2(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})_2(\mu_2\text{-F})_2\{\kappa^4\text{F-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}_2]$ ten un centro de inversión, o que fai que os dous fragmentos mononucleares $[\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})(\mu_2\text{-F})\{\kappa^4\text{F-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}]$ sexan equivalentes. Polo tanto, **51** pode considerarse como formado por dous bloques mononucleares cristalograficamente equivalentes, unidos a través de pontes flúor, tal como veremos a continuación. Na molécula dinuclear $[\text{Dy}_2(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})_2(\mu_2\text{-F})_2\{\kappa^4\text{F-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}_2]$, cada un dos ións Dy^{3+} está rodeado dun ligando Cp^{ttt} , que actúa como dador η^5 , e dous ligandos flúor, que actúan de ponte μ_2 entre ambos centros Dy^{III} . Adicionalmente, obsérvase unha interacción ecuatorial de dous anións $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ cos centros metálicos. Deste modo, cada anión emprega dous dos seus catro brazos para interaccionar cun centro metálico, quedando os restantes libres de interaccións curtas co metal. A interacción co disprosio prodúcese a través de dous átomos de flúor en posición *orto* e *meta* do correspondente anel aromático, como se observa na Figura 9.7.

Estas interaccións Dy...F (distancias de *ca.* 2.53 Å, Táboa 9.3) son máis débiles que a interacción semellante en **50** (distancia 2.468(3) Å), pero as distancias Dy-F das pontes μ_2 -F (distancias Dy1-F1 e Dy1-F1^{#1} próximas aos 2.2 Å, Táboa 9.3) atópanse dentro do que cabería esperar para compostos de Dy^{III} con pontes Dy-F-Dy angulares.^{235,237}

9.3 Experimental

9.3.1 Condicións xerais

Tódalas reaccións se levaron a cabo en rigorosas condicións anaeróbicas e anhidras, baixo unha atmosfera de argon ou nitróxeno utilizando técnicas Schlenk estándar, ou ben nunha caixa seca MBraun cunha atmosfera de O₂ < 5 ppm. Tódolos disolventes se secaron a refluxo sobre un axente desecante apropiado durante un mínimo de tres días (potasio fundido para tolueno e THF, e unha aliaxe de Na/K para o hexano), e logo destiláronse e desgasificáronse mediante un mínimo de tres ciclos de conxelación-bomba-desconxelación, almacenándose finalmente sobre espellos de potasio (tolueno e hexano) ou tamices moleculares activados de 4 Å (THF) dentro da caixa seca.

Os metais sodio e potasio compráronse a Sigma-Aldrich e elimináronse as superficies oxidadas antes de lavalas con pentano, e almacenáronse para o seu uso na caixa seca. DyCl₃ anhidro é un produto comercial de alta pureza, que se empregou sen ningún tratamento previo. Os sales de Cp utilizados (KCp^{ttt}, KCp^{Me4TMS}, KCp^{Me4Et}, NaCp^{Me4tBu} e NaCp^{Me4iPr}) xa foran sintetizados previamente no laboratorio do profesor Layfield.

9.3.2 Síntese dos complexos metálicos

[Dy(BH₄)₃(THF)₃] preparouse seguindo o procedemento descrito na literatura.^{48,230} Nunha caixa seca engádese THF (~75 mL) nun tubo Schlenk que contén unha mestura de DyCl₃ anhidro (5.00 g, 18.59 mmol) e NaBH₄ (3.59 g, 92.9 mmol). A mestura resultante quéntase a 80 °C durante 1 semana con axitación, e despois dese tempo déixase repousando a suspensión formada ata o día seguinte. A disolución sobrenadante fíltrase e, tras eliminar o disolvente a baleiro, íllase un po branco. Rendemento: 6.34 g (80.5 %). Mm: 423.35 g mol⁻¹.



²³⁷ Q. Zhou, F. Yang, D. Liu, Y. Peng, G. Li, Z. Shi, S. Feng; Synthesis, structures, and magnetic properties of three fluoride-bridged lanthanide compounds: effect of bridging fluoride ions on magnetic behaviors. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 7529-7536, 10.1021/ic300125y.

$[\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})(\kappa^3\text{H-BH}_4)_2(\text{THF})]$ (**45**): na caixa seca engádesse tolueno (~50 mL) nun tubo Schlenk que contén unha mestura de KCp^{ttt} (1.50 g, 5.50 mmol) e $[\text{Dy}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3]$ (2.33 g, 1.50 mmol) xunto cunha barra axitadora recuberta de vidro. A suspensión resultante axítase a 60 °C durante 1 día. O tolueno elimínase a baleiro e o produto extráese con hexano a 50 °C. Esta disolución de hexano concéntrase a baleiro ata obter unha disolución saturada, que logo de almacenarse no conxelador a -40 °C durante 3 días, produce cristais amarelo pálido de **45**, adecuados para o seu estudo por difracción de raios X de monocristal. Os cristais illanse por filtración e sécanse a baleiro. Rendemento: 1.96 g (72 %). Mm: 497.70 g mol^{-1} . Análise elemental: experimental: C 50.54, H 9.06 %; teórica para $\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{DyB}_2\text{O}$: C 50.68, H 9.11 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3000-2850 (C-H), 2450 ($\text{B-H}_{\text{terminal}}$), 2300-2100 ($\text{B-H}_{\text{ponte}}$).

O procedemento de síntese dos complexos **46**, **47**, **48** e **49** é o mesmo en tódolos casos, empregando en todos eles a mesma cantidade de precursor metálico **45**. A cantidade de sal do correspondente ciclopentadienilo especificase en cada caso. A modo de exemplo, a continuación detállase a síntese para **46**.

$[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Me4Et}})(\kappa^2\text{H-BH}_4)]$ (**46**): na caixa seca, engádesse tolueno (~15 mL) nun tubo Schlenk que contén unha mestura de $\text{KCp}^{\text{Me4Et}}$ (0.076 g, 0.402 mmol) e $[\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})(\kappa^3\text{H-BH}_4)_2(\text{THF})]$ (**45**) (0.200 g, 0.402 mmol) xunto cunha barra axitadora recuberta de vidro. A suspensión resultante axítase a 108 °C durante 3 días. Pasado o tempo, o tolueno elimínase a baleiro e o produto extráese con hexano (2 x ~15 mL) e fíltrase. Tras eliminar o hexano a baleiro, illase un aceite amarelo que se recristaliza en hexano a -40 °C e se garda no conxelador. Na disolución fría aparece un produto cristalino amarelo pálido, valido para os estudos de difracción de raios X de monocristal. Estes cristais illanse por filtración e sécanse a baleiro. Rendemento : 0.103 g (46 %). Mm: 560.01 g mol^{-1} . Análise elemental: experimental: C 60.02, H 9.03 %; teórica para $\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{DyB}_2\text{O}$: C 60.05, H 9.00 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3000-2850 (C-H), 2450 ($\text{B-H}_{\text{terminal}}$), 2300-2100 ($\text{B-H}_{\text{ponte}}$).

$[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Me4iPr}})(\kappa^2\text{H-BH}_4)]$ (**47**): cantidade de $\text{NaCp}^{\text{Me4iPr}}$ (0.075 g, 0.402 mmol). Neste caso os cristais obtidos da disolución saturada de hexano a baixa temperatura non foron axeitados para os estudos de difracción de RX de monocristal. Estes cristais illanse e recristalízanse en tolueno a -40 °C, obténdose monocristais amarelo pálido de mellor calidade. Rendemento: 0.076 g (32.9 %). Mm: 574.03 g mol^{-1} . Análise elemental: experimental: C 60.50, H 9.09 %; teórica para $\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{BDy}$: C 60.68, H 9.13 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3000-2850 (C-H), 2450 ($\text{B-H}_{\text{terminal}}$), 2300-2100 ($\text{B-H}_{\text{ponte}}$).

$[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Me4tBu}})(\kappa^2\text{H-BH}_4)]$ (**48**): cantidade de $\text{NaCp}^{\text{Me4tBu}}$ (0.080 g, 0.402 mmol). Rendemento: 0.140 g (59 %). Mm: 588.06 g mol^{-1} . Análise elemental: experimental: C 61.38, H 9.17 %; teórica para $\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{BDy}$: C 61.27, H 9.26 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}): 3000-2850 (C-H), 2450 (B-H_{terminal}), 2300-2100 (B-H_{ponte}).

$[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Me4TMS}})(\kappa^2\text{H-BH}_4)]$ (**49**): cantidade de $\text{KCp}^{\text{Me4TMS}}$ (0.093 g, 0.402 mmol). Rendemento : 0.049 g (20 %). Mm: 604.14 g mol^{-1} . Análise elemental: experimental: C 57.53, H 9.04 %; teórica para $\text{C}_{29}\text{H}_{54}\text{BSiDy}$: C 57.65, H 9.01 %. IV (ATR, $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}): 3000-2850 (C-H), 2450 (B-H_{terminal}), 2300-2100 (B-H_{ponte}).

$[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Me4tBu}})\{\kappa^1\text{F-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}]$ (**50**) e $[\text{Dy}_2(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})_2(\mu_2\text{-F})_2\{\kappa^4\text{F-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}_2]$ (**51**): Na caixa seca engádese hexano (~8 mL) nun tubo Schlenk que contén $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (0.204 g, 0.221 mmol) e unha barra axitadora recuberta de vidro. A continuación, incorpórase gota a gota unha disolución de **48** (0.130 g, 0.221 mmol) en hexano (~4 mL). A suspensión resultante axítase durante a noite para dar un produto pegañento de cor marrón. Tras deixar que o sólido se asente, decántase a maior cantidade posible da disolución e engádese hexano tres veces máis para lavar o produto (3 x ~6 mL). Despois disto, o produto sécase a baleiro, e o po amarelo pálido obtido recristalízase en tolueno a -40 °C cunha capa de hexano na parte superior. Pasados uns días aparecen cristais aptos para o seu estudo por difracción de raios X que se identifican como **50**· $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$. Ao volver a meter a disolución no conxelador, uns días despois obsérvase a aparición de novos monocristais de cor amarela máis intensa, que se analizan por difracción de raios X, correspondéndose con **51**·2 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$. Desafortunadamente, como xa se comentou antes, esta mostra é sensible á temperatura, o que imposibilitou a súa caracterización por medio doutras técnicas de análise.

9.3.3 Métodos experimentais de estudo

As análises elementais realizáronse nun analizador Microanalytisches Labor Pascher. Os espectros de infravermello rexistráronse sobre mostras sólidas nun espectrómetro Bruker Alpha con módulo ATR de platino-diamante, entre 400 e 4000 cm^{-1} .

Os datos cristalinos e os detalles de refinamento resúmense na Táboa 9.4. As medidas de difracción de raios X de monocristal leváronse a cabo nun difractómetro Agilent Gemini Ultra con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184$ Å). As

estruturas resolvéronse en Olex2²³⁸ con SHELXT¹⁶³ utilizando a fase intrínseca, e logo refináronse mediante técnicas de mínimos cadrados de matriz completa en F^2 , facendo uso do paquete de programas SHELXL.¹⁶⁴ Tódolos átomos, menos os de hidróxeno, refináronse anisotropicamente, a excepción dalgúns átomos con baixa ocupación. Os átomos de hidroxeno incluíronse tipicamente nos cálculos dos factores de estrutura en posicións xeometricamente idealizadas.



²³⁸ O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann; OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, *42*, 339-341, 10.1107/S0021889808042726.

Táboa 9.4. Datos cristalográficos e condicións experimentais aplicadas na determinación das estruturas de 45-51.

	45	46	47	48	49
Fórmula empírica	C ₂₁ H ₄₅ B ₂ DyO	C ₂₈ H ₅₀ BDy	C ₂₉ H ₅₂ BDy	C ₃₀ H ₅₄ BDy	C ₂₉ H ₅₄ BDySi
Masa molecular	497.69	559.99	574.01	588.04	604.12
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P _{2₁/c}	P _{2₁/c}	P _{2₁/c}	P _{2₁/c}	P-1
Lonxitude de onda (Å)	1.5406	1.5406	1.5406	1.5406	1.5406
Tamaño do cristal (mm ³)	0.15 x 0.1 x 0.05	0.2 x 0.1 x 0.01	0.2 x 0.1 x 0.01	0.2 x 0.08 x 0.08	0.2 x 0.1 x 0.01
Cor, forma	Incoloro, cubo	Incoloro, lámina	Incoloro, lámina	Incoloro, lámina	Incoloro, lámina
T (K)	100.00(10)	100.00(10)	100.00(10)	100.00(10)	100.00(10)
a (Å)	18.1666(5)	17.8454(6)	9.3049(5)	8.70020(10)	10.0546(4)
b (Å)	8.9870(2)	8.7469(3)	11.7197(4)	17.3510(3)	10.5049(4)
c (Å)	16.4031(3)	18.4145(6)	25.7651(13)	19.3871(3)	15.0416(5)
α (°)	90	90	90	90	85.257(3)
β (°)	113.855(3)	108.247(4)	92.964(4)	98.056(2)	79.014(3)
γ (°)	90	90	90	90	70.689(3)
Volume (Å ³)	2449.24(11)	2729.82(17)	2805.9(2)	2897.74(8)	1471.54(10)
Z	4	4	4	4	2
Coef. absorc. (mm ⁻¹)	16.332	14.696	14.310	13.869	14.047
Reflexións recollidas	4727	4838	4969	5500	5536
Reflexións independentes	3956 [R _{int} = 0.0555]	4081 [R _{int} = 0.0447]	4254 [R _{int} = 0.0381]	4949 [R _{int} = 0.0236]	5529 [R _{int} = 0.0318]
Datos / restricións / param.	3956 / 330 / 430	4081 / 0 / 285	4254 / 0 / 285	4949 / 0 / 321	5529 / 0 / 321
Índices R finais [$>2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0379 wR ₂ = 0.0932	R ₁ = 0.0474 wR ₂ = 0.1261	R ₁ = 0.0380 wR ₂ = 0.0856	R ₁ = 0.0268 wR ₂ = 0.0650	R ₁ = 0.0258 wR ₂ = 0.0270
Índices R (tódolos datos)	R ₁ = 0.0466 wR ₂ = 0.0999	R ₁ = 0.0594 wR ₂ = 0.1322	R ₁ = 0.0475 wR ₂ = 0.0917	R ₁ = 0.0318 wR ₂ = 0.0681	R ₁ = 0.0671 wR ₂ = 0.0679

Continuação da Tábua 9.4. Dados cristalográficos e condições experimentais aplicadas na determinação das estruturas de 45-51.

	50·CH ₃ C ₆ H ₅	50·2CH ₃ C ₆ H ₅
Fórmula empírica	C ₆₁ H ₅₈ BDyF ₂₀	C ₉₆ H ₇₄ B ₂ Dy ₂ F ₄₂
Masa molecular	1344.38	2372.17
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Lonxitude de onda (Å)	1.5406	1.5406
Tamaño do cristal (mm ³)	0.25 x 0.1 x 0.075	0.1 x 0.1 x 0.02
Cor, forma	Incoloro, cubo	Amarelo, lámina
<i>T</i> (K)	100.00(10)	100.00(10)
<i>a</i> (Å)	16.3647(5)	30.2818(8)
<i>b</i> (Å)	14.8855(4)	11.4951(3)
<i>c</i> (Å)	23.5956(6)	29.4726(9)
α (°)	90	90
β (°)	104.393(3)	118.309(4)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	5567.4(3)	9032.2(5)
<i>Z</i>	4	4
Coef. absorc. (mm ⁻¹)	8.135	9.968
Reflexións recollidas	10488	7993
Reflexións independentes	7289 [<i>R</i> _{int} = 0.0576]	5911 [<i>R</i> _{int} = 0.0602]
Datos / restricións / param.	7289 / 0 / 765	5911 / 128 / 690
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0577 <i>wR</i> ₂ = 0.1284	<i>R</i> ₁ = 0.0706 <i>wR</i> ₂ = 0.1858
Índices <i>R</i> (tódolos datos)	<i>R</i> ₁ = 0.0893 <i>wR</i> ₂ = 0.1464	<i>R</i> ₁ = 0.1031 <i>wR</i> ₂ = 0.2215



Conclusions

A total of 51 new lanthanoid coordination compounds derived from potential decadentate N_4O_6 compartmental, monodentate, flat pentadentate N_3O_2 or flexible heptadentate N_4O_3 ligands were synthesised.

From the studies carried out to obtain and analyse the structural and magnetic properties of these compounds, it can be concluded:

1. The previously reported compartmental H_3L^1 ligand, generated *in situ*, and chosen with the intention of preparing Ln , $ZnLn$ and Zn_2Ln compounds showing similar structure features, allows the isolation of mononuclear $\{[Ln(H_3L^1)(H_2O)(NO_3)](NO_3)_2\}$ complexes ($Ln = Gd$, **1**; Tb , **2**; Dy , **3**; or Er , **4**), and a heterotrinnuclear compound $[Zn_2Dy(L)(NO_3)_3(OH)]$ (**5**), but no any heterodinuclear $ZnLn$ complexes.

1.1. Obtaining mononuclear complexes of the type $\{[Ln(H_3L^1)(H_2O)(NO_3)](NO_3)_2\}$ supposes the discovery of a systematic approach for preparing a new kind of lanthanoid-api complexes (being $H_3api = 2-(2\text{-hydroxyphenyl})-1,3\text{-bis}[4-(2\text{-hydroxyphenyl})-3\text{-azabut-3-enyl}]-1,3\text{-imidazolidine}$), different from the $[Ln(R\text{-api})]_2$ sandwich species previously reported as the main products of synthetic processes using H_3api .

1.2. Single X-ray diffraction studies show that all the mononuclear complexes present LnO_9 cores, with geometries between muffin-like and spherical capped square antiprism.

1.3. The full magnetic characterisation reveals that none of the mononuclear complexes behave as SMMs, even when the samples are diluted and a *dc* magnetic field is applied. Nevertheless, the heterotrinnuclear Zn_2Dy complex **5** behaves as a field-induced SIM, with $U_{eff} = 59$ K, which means that the thermal energy barrier of this Zn_2Dy compound increases significantly with respect to the mononuclear Dy complex **3**.

1.4. The presence of zinc in **5** allows the appearance of fluorescence for this complex. Accordingly, this work seems to indicate that the presence of Zn^{II}

in lanthanoid compounds can simultaneously improve their magnetic and luminescent properties and, therefore, their multifunctionality.

2. The new compartmental ligand H_3L^2 , similarly designed as H_3L^1 , allows to isolate $ZnLn$ ($Ln = Tb$, **8**; Dy , **9**; Er , **10**) and Zn_2Ln ($Ln = Dy$, **11**; Er , **12**; Ho , **13**) compounds, but not mononuclear Ln derivatives.

2.1. The structures of the heterodinuclear $ZnLn$ complexes show that the Ln^{III} ions are in the same eight-coordinated (LnO_8) distorted bicapped trigonal prismatic environment, while the LnO_9 ($Ln = Dy, Er$) cores in the heterotrinnuclear Zn_2Ln complexes have geometries between muffin and capped-square antiprism.

2.2. *ac* magnetic measurements for heteronuclear compounds **8-12** reveal that only the heterodinuclear $ZnDy$ complex (**8**) as well as both heterotrinnuclear Zn_2Dy (**11**) and Zn_2Er (**12**) compounds show field-induced slow relaxation of the magnetisation. The absence of SMM-like behaviour for the $ZnEr$ complex (**9**), and the U_{eff} values of 41.0 K, 47.7 K and 20.8 K for $ZnDy$, Zn_2Dy and Zn_2Er , respectively, agree with an increase in the thermal energy barrier of the Zn_2Ln compounds with respect to the $ZnLn$ ones. Nevertheless, given that changes in the geometry of the lanthanoid ions are significant, no direct correlation can be established between the increase in the energy barriers, and Zn:Ln ratios. Accordingly, it can be concluded that the presence of zinc in these complexes increases U_{eff} , but this cannot be directly attributed to a direct effect, given that the introduction of zinc also affects the environment of the lanthanoid ions.

3. The ligand H_4L^3 , designed with the aim of isolating Zn_3Ln compounds, allows the isolation of $[Zn_3L^3(OAc)_2]$ (**14**) precursor, but fails to yield the desired Zn_3Ln products, since **14** suffers a reorganisation process in the presence of Dy^{III} to yield the Zn_2 piperazine complex **15**.

4. Attempts to prepare heteronuclear lanthanoid complexes containing both a 3d highly anisotropic metal ion (Co^{II}), and a 3d diamagnetic ion (Co^{III}) from the initial precursor $[Co_2(L^4)(H_2O)(O_2CCH_2CO_2)]$ (**16**) were unsuccessful.

4.1. From the magnetic point of view, **16** behaves as an isolated high-spin cobalt(II) ion, thus confirming its mixed valent $Co^{II}Co^{III}$ nature. This possesses two interesting features: (i) chirality and (ii) amphiphatic character. The combination of both characteristics leads to a noteworthy supramolecular behaviour, showing assemblies of these molecules into homochiral helixes via classic O–H $\cdots$ O bonds, which form 2-D layers of helixes with identical handedness.

5. The stoichiometry of the Dy^{III} and Tb^{III} complexes derived from R_3XO ($R_3 = Ph$ or $MePh_2$, $X = P$ or As) does not seem to rely on the nature of the X

atom, nor on the molar ratio of the lanthanoid salt:R₃XO employed. Nevertheless, this stoichiometry highly depends on the nature of the lanthanoid salt, as well as on the election of the solvent of the reaction.

5.1. Comparison of the results obtained herein with previously published data allows us to conclude that the cone angle of the phosphine or arsine, as well as the degree of steric hindrance of the auxiliary donors, play an important role in the stoichiometry of the isolated phosphine or arsine oxide lanthanoid compounds. Thus, in our case, it was not possible to obtain pentagonal bipyramidal complexes. In this way:

5.1.1 Nona-coordinated complexes of different stoichiometry ([Ln(NO₃)₃(Ph₃PO)₃] (Ln = Tb, **17**; Dy, **18**) or [Dy(CH₃CH₂OH)(NO₃)₃(Ph₃XO)₂] (X = P, **19**; As, **20**) are isolated by mixing the lanthanoid salt and Ph₃XO in a 1:2 molar ratio, as a function of the solvent of the media.

5.1.2. Hexa-coordinated complexes {[DyCl₂(Ph₃AsO)₄]Cl} (**21**) and {[Dy(OTf)₂(MePh₂PO)₄]OTf} (**22**) are also obtained from a 1:2 molar ratio of salt and phosphine oxide.

5.1.3. Octa-coordinated [Ln(hfa)₃(Ph₃PO)₂] (Ln = Tb, **23**; Dy, **24**) compounds are formed when the lanthanoid precursor and the phosphine oxide are mixed in a 1:1 molar ratio.

5.2. The magnetic characterisation of **17-24** shows that only the dysprosium complexes **18**, **20**, and **24** present slow relaxation of the magnetisation under an external *dc* field of 1000 Oe. This characterisation shows that the arsine oxide favours the SMM behaviour, compared with the phosphine oxide, since **20** shows slow relaxation of the magnetization at low temperature (< 2.5 K), while **19** lacks this relaxation.

6. The reaction of the well-know potentially pentadentate rigid H₄daps donor with Tb^{III}, Dy^{III} or Er^{III} chlorides yields mononuclear [(CH₃)₄N][Ln(H₂daps)(Cl)₂] (Ln = Dy, **27**; or Er, **28**) or dinuclear {[Tb₂(H₂daps)₂(CH₃OH)_{5.5}(H₂O)_{0.5}](Cl)₂} (**25**) and {[Dy₂(H₂daps)₂(CH₃OH)₃(Cl)(H₂O)](Cl)} (**26**), as a function of the solvent used, in such a way that mononuclear complexes are only obtained in low coordinating solvents as THF/CH₃CN.

6.1. The nature of the lanthanoid salt also influences the nuclearity of Ln/H₄daps complexes, given that the dinuclear compound {[Dy₂(H₂daps)₂(H₂O)₆](OTf)₂} (**29**) is isolated in a THF/CH₃CN mixture.

6.2. In mononuclear **27** and **28**, the bideprotonated ligand is acting as a pentadentate N₃O₂ donor, as expected, and the pbp environment of the Ln^{III} ion is completed by two apical chloride anions. Meanwhile, in the three dinuclear

compounds, the doubly deprotonated ligand displays a novel hexadentate $\mu_2\text{-}\kappa^5\text{:}\kappa^1$ coordination mode.

6.3. Heterohexanuclear $[\text{Zn}_2\text{Dy}_4(\text{daps})_2(\text{Hdaps})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2]$ (**30**) shows one trideprotonated and two tetradeprotonated ligands with three unprecedented bridging coordination modes: hexadentate $\mu_4\text{-}\kappa^5\text{:}\kappa^2\text{:}\kappa^1\text{:}\kappa^1$, heptadentate $\mu_3\text{-}\kappa^5\text{:}\kappa^4\text{:}\kappa^1$ and heptadentate $\mu_4\text{-}\kappa^5\text{:}\kappa^4\text{:}\kappa^1\text{:}\kappa^1$. Hence, H_4daps shows unprecedented versatility for lanthanoid complexes, compare with its coordination chemistry with transition metals or main group ions.

6.4. The magnetic study of **27** and **28** corroborates that they suffer structural changes with temperature, with irreproducible measurements, that prevent their study as SIMs.

6.5. None of the non-diluted dinuclear or tetranuclear complexes derived from H_4daps show SMM behavior, neither in the absence nor in the presence of an external magnetic field, and the quantum tunnel cannot be removed even by dilution in except for **26@Y**, which shows slow magnetic relaxation under $H_{dc} = 1000$ Oe.

7. The coordination chemistry of the previously described planar pentadentate N_2O_3 donor H_2L^5 with lanthanoids leads to form mononuclear complexes. Thus, **31-34** constitute the first lanthanoid coordination compounds derived from H_2L^5 , or related ligands, to be crystallographically characterised.

7.1. The chemistry of H_2L^5 with Dy^{III} is greatly influenced by the operational pH of the medium, the solvent, and/or by the anion present in the metal salt.

7.2. The operational pH of the medium influences the degree of deprotonation of the ligand, in such a way that two different neutral nitrate complexes (**31** and **32**) could be obtained by mixing dysprosium(III) nitrate with H_2L^5 in ethanol 96%.

7.3. The reaction of dysprosium(III) chloride with H_2L^5 is highly influenced by the solvent. Accordingly, this reaction in methanol yields the ionic complex $[[\text{Dy}(\text{HL}^5)_2][\text{Dy}(\text{L}^5)(\text{Cl})_2]$ (**33**), where the cation shows that the ligand has undergone a partial hydrolysis to form a hemiacetal function, while the neutral compound $[\text{Dy}(\text{L}^5)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**34**), can be obtained if absolute ethanol is used instead of methanol.

7.4. The hydrolysis of an imine function to form a hemiacetal group has been scarcely reported in literature, and to the best of our knowledge **33** is the first lanthanoid hemiacetal complex ever obtained.

7.5. The crystallographic studies show that H_2L^5 base acts as a dianionic nearly flat pentadentate chelating donor in **31-34**, as well as in the diluted complex $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Dy}_{0.09}\text{Y}_{0.91}(\text{L})(\text{NO}_3)_2]$ (**35**).

7.6. Full magnetic characterisation of **31-35** reveals that only **35** is a SIM at zero *dc* field, with U_{eff} of 50 K. **32-34** show field-induced slow relaxation of the magnetisation, being **34** the complex achieving the highest U_{eff} of about 113 K.

7.7. **31** shows frequency dependence of χ''_{M} in an external field of 2000 Oe, but not field-induced SIM-like behaviour. This difference in the slow relaxation of the magnetisation is explained in light of *ab initio* calculations, which demonstrate more axially, but more efficient relaxation pathways through a tunnelling mechanism for **31** compared with **32**. Accordingly, this study clearly demonstrates that axially is not the only factor that should be considered to obtain high performance SIMs so that alternative approaches to remove the quantum tunnelling should be considered.

8. The previously reported (H_6L^{6r}) and the two new (H_6L^{7r} and H_6L^{7r}) heptadentate N_4O_3 aminophenol ligands show that they can exist as two isomers, 1,1,4- H_6L^{nr} and 1,2,4- H_6L^{nr} ($n = 6, 7$ or 8).

8.1. The products from the reaction of H_6L^{6r} (a mixture of 1,1,4- H_6L^{6r} and 1,2,4- H_6L^{6r}) with lanthanoids depends on the metal ion, the pH of the medium, and the salt employed. Thus:

8.1.1. The reaction of a basic methanol solution of ytterbium(III) acetate with H_6L^{6r} produces $[\text{Yb}(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})]$ (**36**), reported $[\text{Yb}(1,2,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})]$ was isolated in a very similar reaction by using the less basic ytterbium(III) nitrate salt the one, therefore showing that an increase in the pH of the media displaces the equilibrium towards the 1,1,4- H_6L^{6r} isomer.

8.1.2. The reaction of dysprosium(III) or holmium(III) nitrate with H_6L^{6r} in a basic solution produces the dinuclear complexes $[\text{Ln}_2(1,2,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$, **37**; $\text{Ln} = \text{Ho}$, **38**), while the same reaction with dysprosium(III) acetate yields the tetranuclear compound $[\text{Dy}_4(1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{6r})_2(\text{OAc})_6]$ (**39**), confirming that a higher pH of the medium leads to obtain the $[1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{6r}]^{3-}$ isomer. Thus, the nature of the metal ion, as well as the coordinating ability of the anion in the metal salt, play a key role in the nuclearity of the isolated compounds.

8.1.3 The presence of the electron-withdrawing and/or steric hindrance substituents on the phenol rings of this kind aminophenol donor (like in 1,2,4- H_3L^{7r} or 1,2,4- H_3L^{8r}) seems to favour the isolation the mononuclear compounds containing the $[1,1,4\text{-H}_3\text{L}^{nr}]^{3-}$ isomer (**40-0.25MeOH-42**), regardless of the pH of the medium.

8.2. In spite of the flexible trianionic heptadentate character of these ligands, it has only been possible to achieve coordination number 7 and pbp geometry for the small Yb^{3+} ion in **36**.

8.3. The pentagonal bipyramidal complex **36** shows field-induced slow relaxation of the magnetization, and Yb^{3+} -centred NIR fluorescence dependent on temperature. Accordingly, and as far as we know, **36** is the first mononuclear Yb luminescent thermometer showing field-induced slow relaxation of the magnetisation.

8.4. The magnetic relaxation in **36** takes place through a predominant Raman relaxation pathway, as computational and spectroscopic studies completely support, and it shows QTM in the absence of a magnetic field.

8.5. Complexes **37** and **38**, where the Ln^{III} ions are in N_4O_4 triangular dodecahedron environments, are the first dinuclear compounds obtained from this kind of aminophenol donor.

8.6. The magnetic properties of **37** and **38** show that the bridging character of this ligand seems to promote the axuality of the ground state and, hence, the magnetic relaxation. Thus, **37** is an air stable SMM with the highest energy barrier (367.7 K) among dinuclear unsupported doubly phenoxide bridged dysprosium complexes, while **38** constitutes a scarcely reported example of a dinuclear holmium complex with slow relaxation of the magnetisation.

8.7. Dinuclear complex **39** is also an SMM, but with a lower energy barrier about 40 K.

8.8. The comparison of the magnetic properties of the mononuclear complexes **40** and **42**, with central DyN_4O_4 cores in highly distorted square antiprism environments, and where the main difference between them is the ring substituents of the aminophenol ligand, shows that the increasing electron-withdrawing character of the substituents decreases the anisotropic energy barrier. Thus, **40** is a zero-field SIM while **42** only shows SIM-like behaviour in the presence of an external field.

8.9. Comparison of the magnetic properties of **40** and **41**, where the main difference is the replacement of a water ancillary ligand by a pyridine one in the distorted square antiprism environment of the dysprosium atom, shows that the introduction of a nitrogen donor instead of an oxygen donor favours the anisotropy in these distorted square antiprism Dy^{III} complexes, given that it decreases some of the Dy-O bonds, thus enhancing the axial character.

8.10. Both **40** and **41** are SIMs, but the QTM prevent the observation of any energy barrier for the spin reversal at zero field, as *ab initio* calculations support.

8.11. The presence of an external field removes, at least partially, the QTM for **40**, **41** and, **42**, allowing to observe energy barriers as high as 358 K for **41**, with the following sequence for the U_{eff} values: **41** > **40** > **42**.

8.12. The magnetic analysis of diluted **40@Y**, **41@Y**, and **42@Y** indicates that the elimination of dipolar interactions does not favour Orbach relaxation, thus suggesting the importance of hyperfine interactions in the magnetic behaviour.

9. The metallocenes $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Me4R}})(\kappa^2\text{H-BH}_4)]$ (R = Et (**46**), ⁱPr (**47**), ^tBu (**48**) and TMS (**49**)) can be satisfactorily isolated by metathesis reactions from $[\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})(\kappa^3\text{H-BH}_4)_2(\text{THF})]$ (**45**) and the corresponding KCp^{Me4R} salt, and their X-ray characterisation shows that **49** presents the widest $\text{Cp}_c^{\text{ttt}}\text{-Dy-Cp}_c^{\text{Me4R}}$ angle.

10. Attempts to obtain $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Me4R}})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ complexes from **46-49** precursors were unsuccessful, and only the two subproducts $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Me4tBu}})\{\kappa^1\text{F-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}]$ (**50**) and $[\text{Dy}_2(\eta^5\text{-Cp}^{\text{ttt}})_2(\mu_2\text{-F})_2\{\kappa^4\text{F-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}_2]$ (**51**), derived from **48**, could be identified.

Anexos

A.1 Capítulo 1

Co fin de relacionar a susceptibilidade magnética medida cos procesos de relaxación observados para un sistema magnético, Casimir e Du Pré postularon en 1938 un modelo termodinámico para a relaxación spin-rede.²³⁹ Deste xeito, se o sistema magnético experimenta un proceso de relaxación simple caracterizado por un tempo de relaxación, $\tau = \omega^{-1} = 1/(2\pi\nu)$, o diagrama de Argand (χ'' vs. χ') mostrará un semicírculo con un centro no eixe x (figura A.1.1a) e a expresión para a susceptibilidade *ac* do complexo pode derivarse nunha relación matemática análoga á dos dieléctricos mediante o modelo de Debye:

$$\chi_{ac}(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + i\omega\tau} \quad \text{Ecuación A.1.1}$$

onde χ_T e χ_S son a susceptibilidade isotérmica e adiabática, respectivamente. Se a frecuencia ω do campo *ac* é baixa, $\omega\tau \ll 1$, a susceptibilidade medida corresponde á susceptibilidade isotérmica, χ_T no límite dado polas frecuencias máis baixas do campo aplicado. Polo outro lado, se as oscilacións do campo *ac* son moi rápidas comparadas coa constante do tempo τ , $\omega\tau \gg 1$, o sistema magnético permanece illado do seu entorno e entón a susceptibilidade adiabática χ_S , menor que χ_T , é observada.²⁴⁰ As compoñentes reais (χ') e imaxinaria (χ'') poden dividirse en:

$$\chi'(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \text{Ecuación A.1.2}$$

$$\chi''(\omega) = (\chi_T - \chi_S) \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \text{Ecuación A.1.3}$$



²³⁹ H. B. G. Casimir, F. K. du Pré; Note on the thermodynamic interpretation of paramagnetic relaxation phenomena. *Physica*, **1938**, 5, 507-511, 10.1016/S0031-8914(38)80164-6.

²⁴⁰ Y.-N. Guo, G.-F. Xu, Y. Guo, J. Tang; Relaxation dynamics of dysprosium(III) single molecule magnets. *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 9953-9963, 10.1039/C1DT10474H.

O pico da frecuencia ω , para o cal a absorción alcanza o seu máximo, $\chi_{\max} = 1/2(\chi_T - \chi_S)$, determina o valor do tempo de relaxación, $\tau = \omega^{-1} = 1/(2\pi\nu)$. Non obstante, para a maioría de mostras magnéticas, o proceso de relaxación non se caracteriza por un simple valor de τ , se non que ven dado por una distribución de tempos de relaxación. Neste caso a representación de Argand achatase (Figura A.1.1b), e o valor de $\chi_{ac}(\omega)$ pode ser modificado polo da expresión de Cole–Cole:²⁴¹

$$\chi_{ac}(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}$$

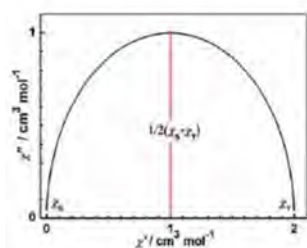
onde α é introducida para describir a distribución dos tempos de relaxación nun sistema magnético, oscilando os seus valores no rango que vai dende 0 a 1. Canto máis ancha é a distribución de tempos de relaxación maior é o valor de α . Aquí, a compoñente real (χ') e imaxinaria (χ'') poden dividirse en:

$$\chi'(\omega) = \chi_S + (\chi_T - \chi_S) + \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{\pi}{2}\alpha)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{\pi}{2}\alpha) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}} \quad \text{Ecuación A.1.4}$$

$$\chi''(\omega) = (\chi_T - \chi_S) \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\frac{\pi}{2}\alpha)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{\pi}{2}\alpha) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}} \quad \text{Ecuación A.1.5}$$

Desta forma, as compoñentes real (χ') e imaxinaria (χ'') dadas por unha serie de datos magnéticos *ac* poden axustarse facilmente coas Ecuacións A.1.4 e A.1.5, respectivamente.

(a)



(b)

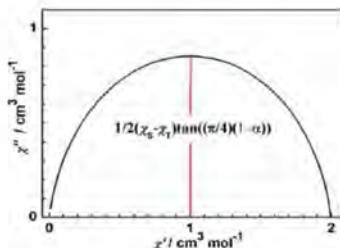
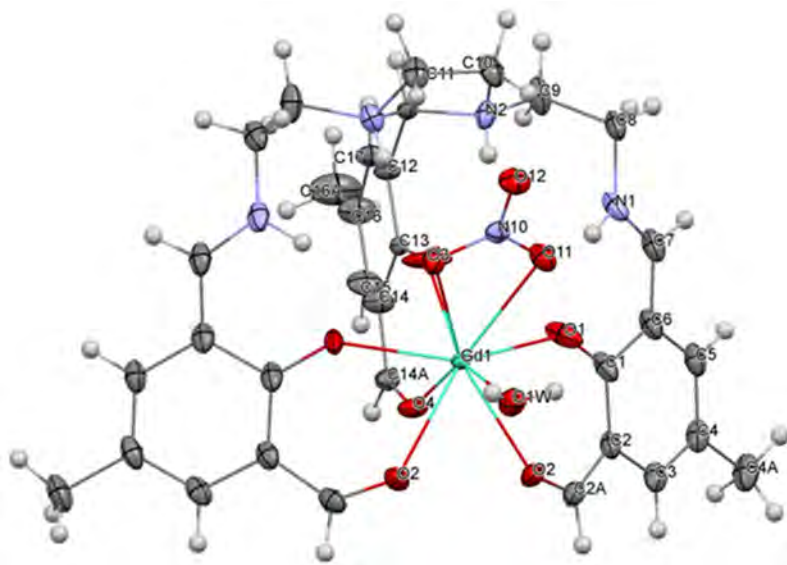


Figura A.1.1. Diagrama de Argand con: (a) un proceso de relaxación único caracterizado por un tempo de relaxación único; e (b) cunha distribución de tempos de relaxación caracterizada polo parámetro α .

²⁴¹ K. S. Cole, R. H. Cole; Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *J. Chem. Phys.*, **1941**, 9, 341-351, 10.1063/1.1750906.

A.3 Capítulo 3

(a)



(b)

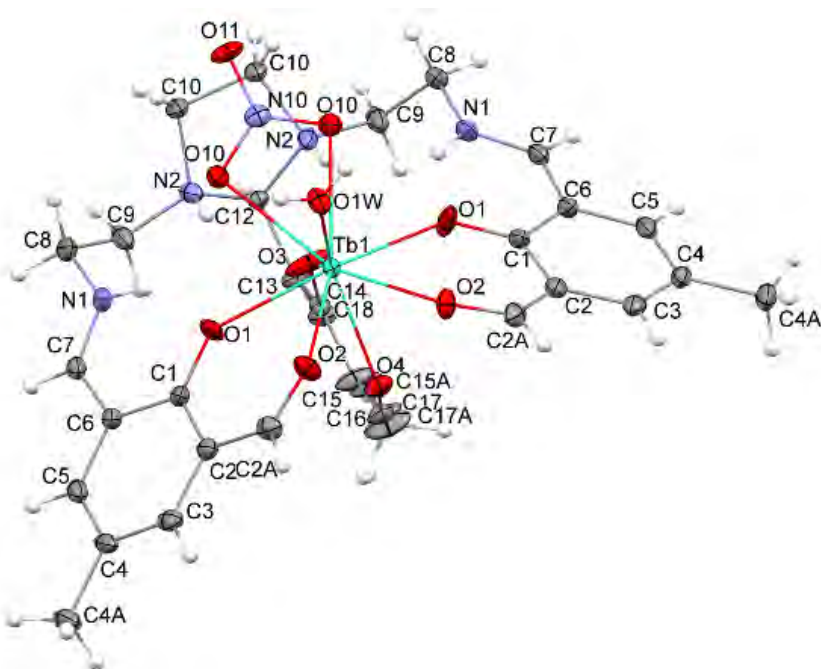


Figura A.3.1. Diagramas de elipsoides (50% de probabilidade) para os catións $[Gd(H_3L^1)(H_2O)(NO_3)]^{2+}$ en **1** (a) e $[Tb(H_3L^1)(H_2O)(NO_3)]^{2+}$ en **2** (b). As etiquetas dos átomos que non están coordinados xerados por operacións de simetría omítese para maior claridade.

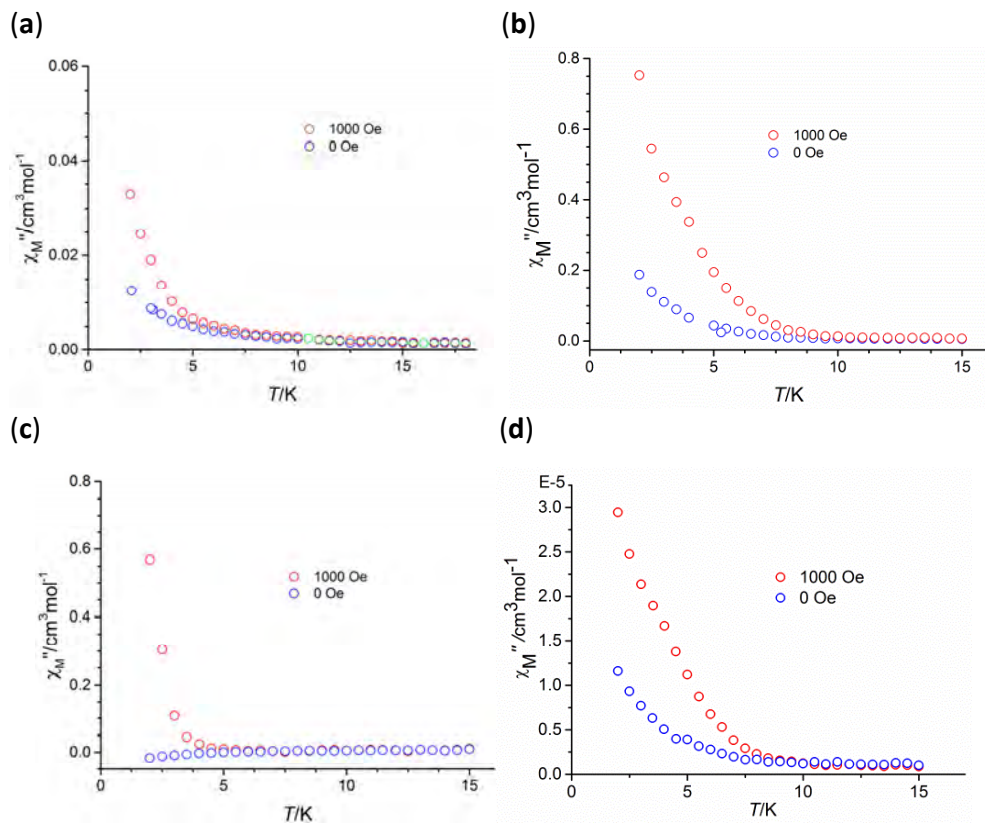


Figura A.3.2. Dependencia da susceptibilidade magnética fóra de fase (χ''_M) coa temperatura para: (a) **2** ($\nu = 1200$ Hz), (b) **3** ($\nu = 1200$ Hz), (c) **4** ($\nu = 1200$ Hz) e (d) **3@Y** ($\nu = 1400$ Hz). Azul: en ausencia de campo magnético externo dc; vermello: en presenza dun campo magnético externo dc de 1000 Oe.

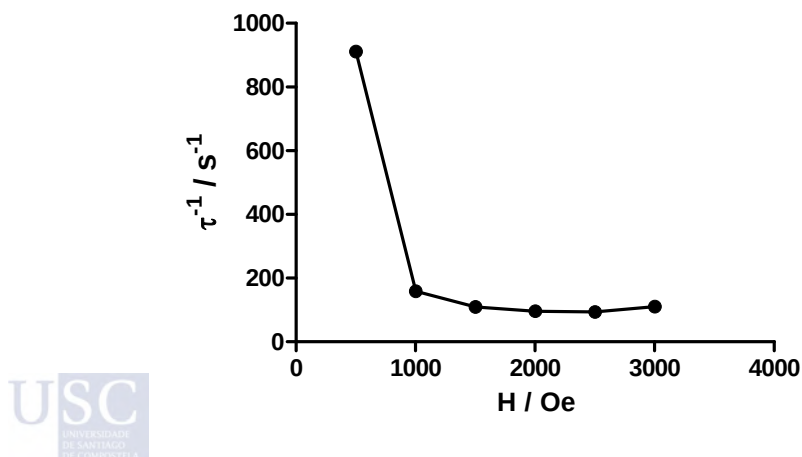


Figura A.3.3. Tempos de relaxación para **5** a diferentes campos magnéticos externos aplicados (H_{dc}), medidos a $T = 5$ K.

Táboa A.3.1. SHAPE v2.1. Continuous Shape Measures Calculation (c) 2013 Electronic Structure Group, Universitat de Barcelona.

Xeometrías índice de coordinación 9					
MFF-9		13 Cs Muffin			
HH-9		12 C2v Hula-hoop			
JTDIC-9		11 C3v Tridiminished icosahedron J63			
TCTPR-9		10 D3h Spherical tricapped trigonal prism			
JTCTPR-9		9 D3h Tricapped trigonal prism J51			
CSAPR-9		8 C4v Spherical capped square antiprism			
JCSAPR-9		7 C4v Capped square antiprism J10			
CCU-9		6 C4v Spherical-relaxed capped cube			
JCCU-9		5 C4v Capped cube J8			
JTC-9		4 C3v Johnson triangular cupola J3			
HBPY-9		3 D7h Heptagonal bipyramid			
OPY-9		2 C8v Octagonal pyramid			
EP-9		1 D9h Enneagon			
Cálculos					
Composto	1·4H ₂ O	2·CH ₃ CN	3·0.5CH ₃ CN	4	5·(CH ₃) ₂ CO
MFF-9	2.284	2.210	1.834	2.135	1.215
HH-9	6.730	6.829	6.799	7.079	11.589
JTDIC-9	13.437	13.499	13.143	13.684	12.842
TCTPR-9	3.582	3.440	3.584	3.268	2.064
JTCTPR-9	5.478	5.381	4.263	5.278	3.281
CSAPR-9	3.251	3.136	2.669	3.013	0.719
JCSAPR-9	4.507	4.379	3.932	4.291	1.508
CCU-9	7.751	7.851	7.162	8.038	9.620
JCCU-9	9.109	9.180	8.396	9.306	10.439
JTC-9	14.575	14.574	14.338	14.588	15.475
HBPY-9	14.718	14.863	15.038	15.166	19.999
OPY-9	22.452	22.356	22.137	22.128	23.126
EP-9	32.929	32.963	32.355	32.999	35.667

A.4 Capítulo 4

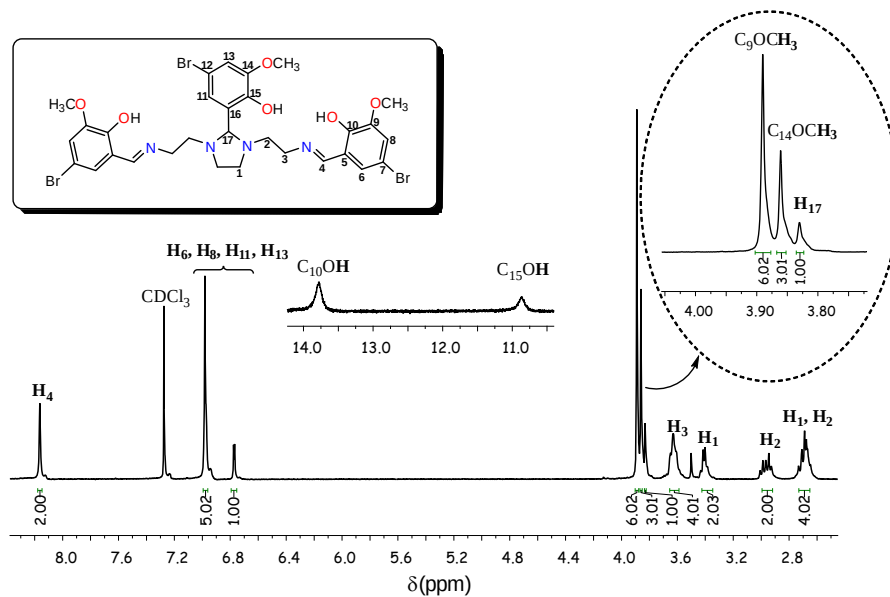


Figura A.4.1. Espectro de RMN- ^1H de H_3L^2 en CDCl_3 .

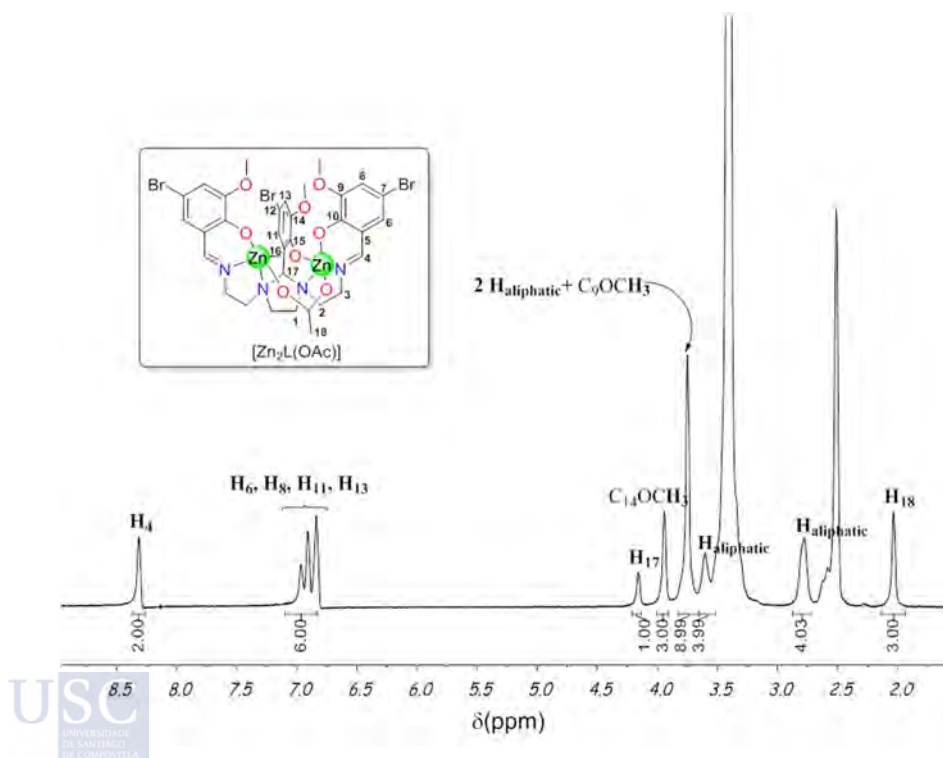
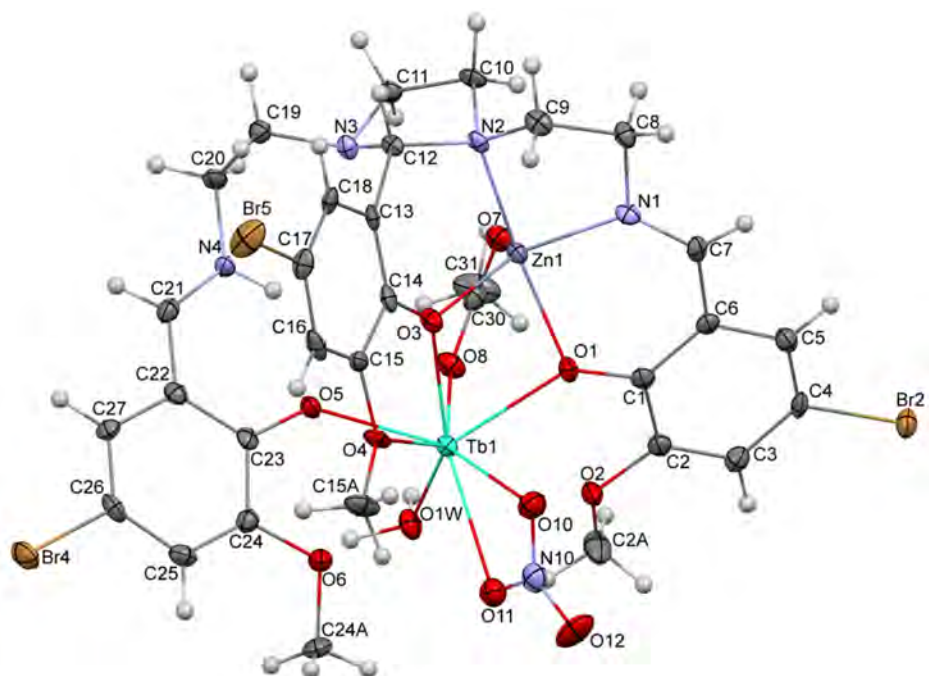


Figura A.4.2. Espectro de RMN- ^1H para **10** en $\text{DMSO}-d_6$.

(a)



(b)

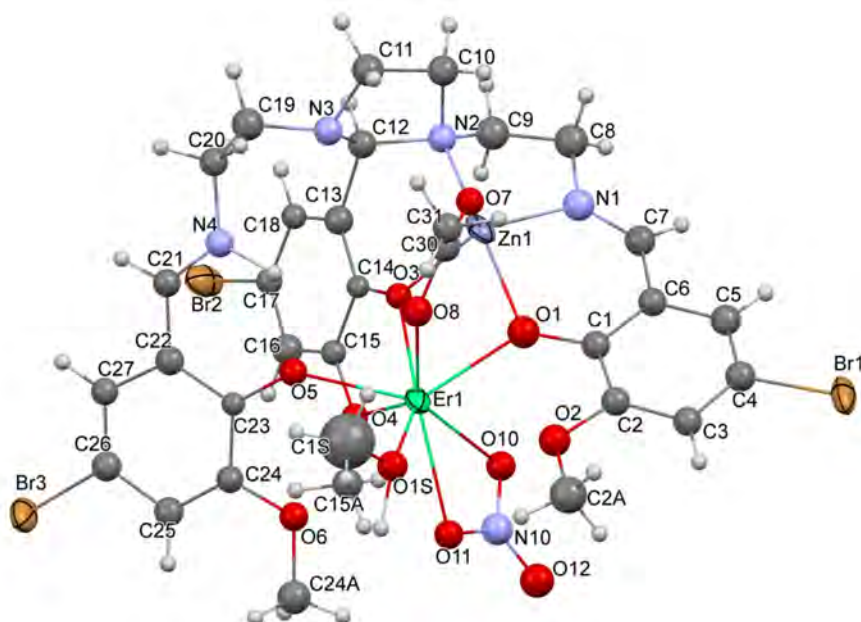


Figura A.4.3. Diagramas elipsoides (50% de probabilidade) para 7 (a) e 8 (b). O contração nitrato omítese para maior clareza.

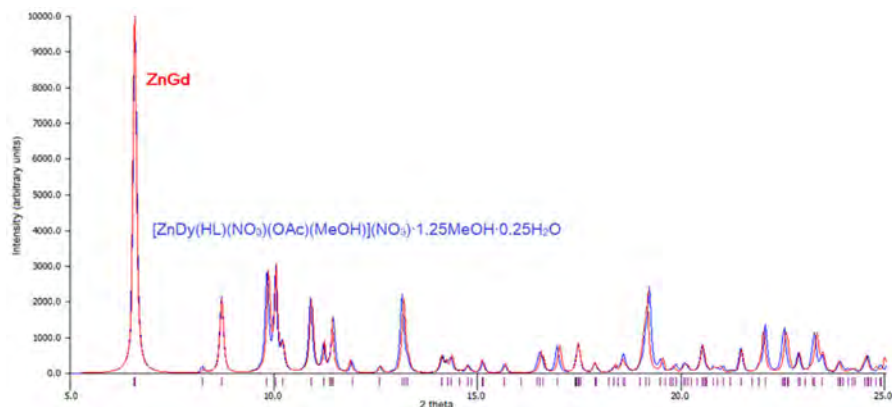


Figura A.4.4. Patróns de DRX en po para **6**·6H₂O (vermello) e **8**·1.25CH₃OH·0.25H₂O (azul).

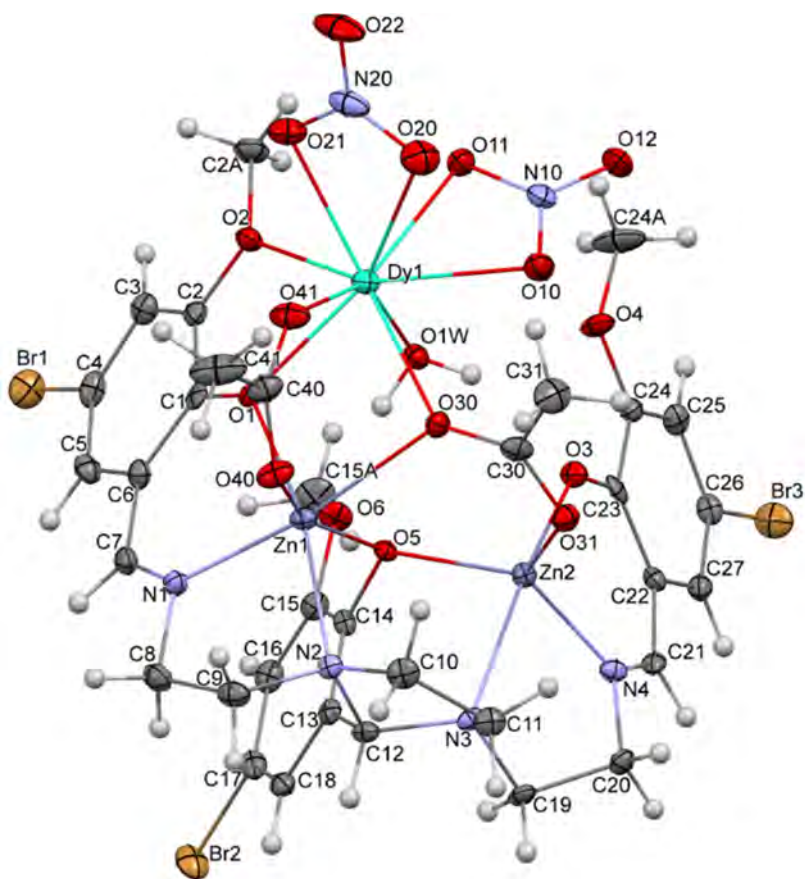


Figura A.4.5. Diagramas elipsoides (50% de probabilidade) para **11**.

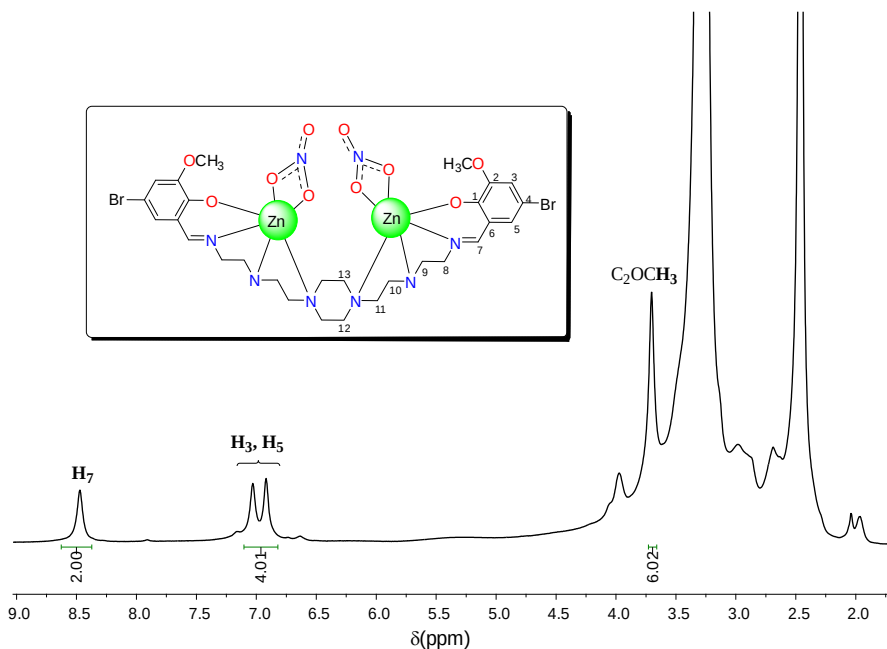


Figura A.4.6. Espectro de RMN-¹H do complexo **15** en DMSO-d₆.

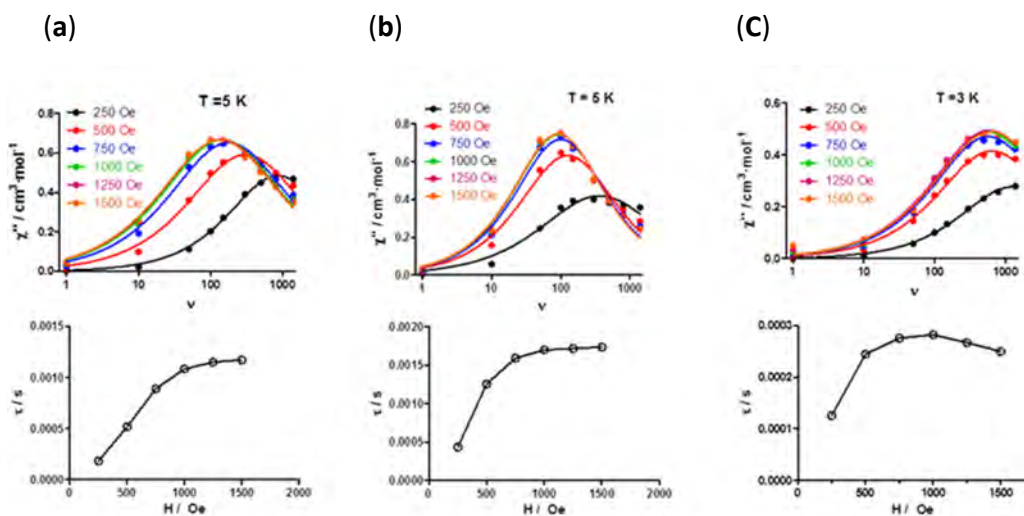


Figura A.4.7. Dependencia de χ''_M coa frecuencia (arriba) e variación dos tempos de relaxación en función dos distintos campos magnéticos externos aplicados (abaixo) para: **8**·1.25·CH₃OH·0.25H₂O (a), **9**·CH₃OH·0.75H₂O (b) e **12**·1.5H₂O (c). As medidas realizáronse a T = 5 K para **8**·1.25·CH₃OH·0.25H₂O e **9**·CH₃OH·0.75H₂O, e T = 3 K para **12**·1.5H₂O.

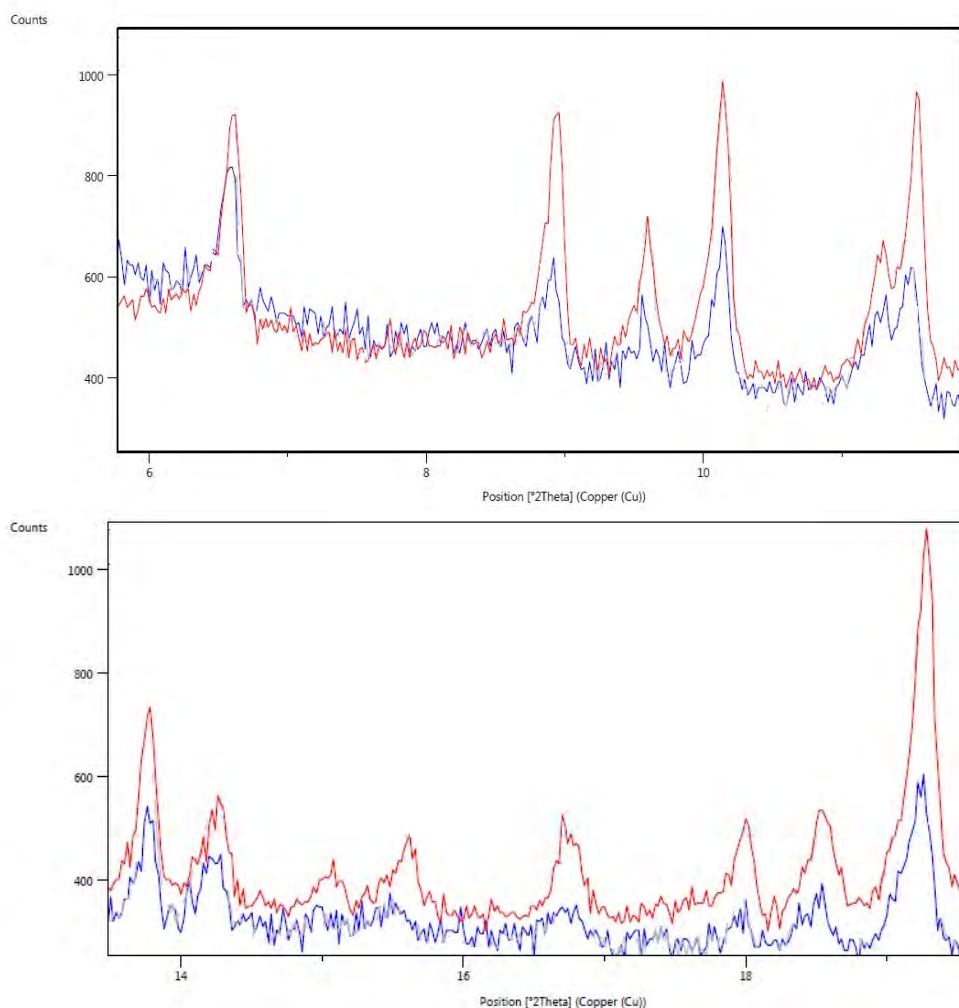


Figura A.4.8. Patróns de DRX en po para $8 \cdot 1.25\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ (vermello) e $8@Y \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (azul) entre 5 e 20°. Arriba: baixo ángulo; abaixo: alto ángulo.

Táboa A.4.1. SHAPE v2.1. Continuous Shape Measures Calculation (c) 2013 Electronic Structure Group, Universitat de Barcelona.

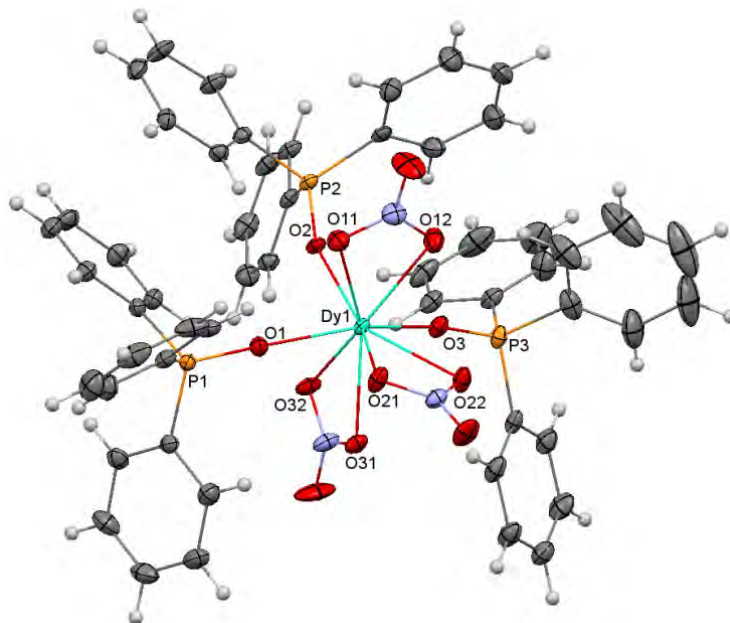
Xeometrías índice de coordinación 8			
ETBPY-8		13 D3h Elongated trigonal bipyramid	
TT-8		12 Td Triakis tetrahedron	
JSD-8		11 D2d Snub diphenoid J84	
BTPR-8		10 C2v Biaugmented trigonal prism	
JBTPR-8		9 C2v Biaugmented trigonal prism J50	
JETBPY-8		8 D3h Johnson elongated triangular bipyramid J14	
JGBF-8		7 D2d Johnson gyrobifastigium J26	
TDD-8		6 D2d Triangular dodecahedron	
SAPR-8		5 D4d Square antiprism	
CU-8		4 Oh Cube	
HBPY-8		3 D6h Hexagonal bipyramid	
HPY-8		2 C7v Heptagonal pyramid	
OP-8		1 D8h Octagon	
Cálculos			
Composto	7	8·1.25CH ₃ OH·0.25H ₂ O	9·CH ₃ OH·0.75H ₂ O
ETBPY-8	17.339	18.173	18.312
TT-8	18.280	17.740	17.368
JSD-8	9.828	9.882	9.322
BTPR-8	7.057	7.714	7.286
JBTPR-8	8.296	8.700	8.148
JETBPY-8	23.775	23.705	23.558
JGBF-8	8.957	9.390	9.536
TDD-8	9.706	9.418	8.893
SAPR-8	12.010	11.135	10.539
CU-8	18.288	17.542	17.177
HBPY-8	14.082	14.008	14.276
HPY-8	15.532	16.668	16.784
OP-8	36.644	32.507	33.166

Táboa A.4.2. SHAPE v2.1. Continuous Shape Measures Calculation (c) 2013 Electronic Structure Group, Universitat de Barcelona.

Xeometrías índice de coordinación 9			
MFF-9		13 Cs Muffin	
HH-9		12 C2v Hula-hoop	
JTDIC-9		11 C3v Tridiminished icosahedron J63	
TCTPR-9		10 D3h Spherical tricapped trigonal prism	
JTCTPR-9		9 D3h Tricapped trigonal prism J51	
CSAPR-9		8 C4v Spherical capped square antiprism	
JCSAPR-9		7 C4v Capped square antiprism J10	
CCU-9		6 C4v Spherical-relaxed capped cube	
JCCU-9		5 C4v Capped cube J8	
JTC-9		4 C3v Johnson triangular cupola J3	
HBPY-9		3 D7h Heptagonal bipyramid	
OPY-9		2 C8v Octagonal pyramid	
EP-9		1 D9h Enneagon	
Cálculos			
Composto	11·CH ₃ CN	12·1.5H ₂ O	13·CH ₃ CH ₂ OH
MFF-9	2.005	1.840	1.194
HH-9	9.444	9.807	9.144
JTDIC-9	10.768	11.058	12.291
TCTPR-9	2.280	2.079	1.837
JTCTPR-9	4.524	4.185	4.613
CSAPR-9	1.998	1.892	1.320
JCSAPR-9	2.886	2.795	2.873
CCU-9	8.548	8.655	9.628
JCCU-9	10.120	9.985	11.165
JTC-9	15.788	15.985	15.190
HBPY-9	16.829	16.630	19.080
OPY-9	20.477	20.602	20.565
EP-9	34.332	34.518	34.791

A.5 Capítulo 5

(a)



(b)

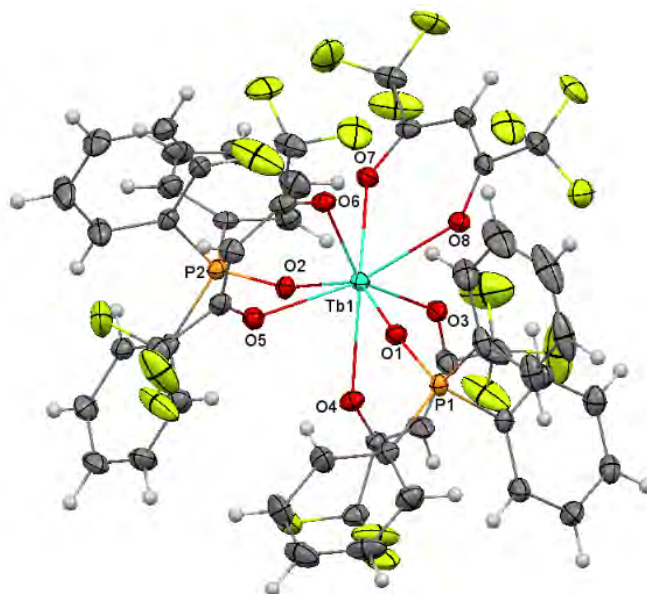


Figura A.5.1. Diagramas de elipsoides (50% de probabilidade) para **18** (a) e **23** (b). Só se etiquetaron os átomos de Ln, e P e O cordinados, para maior claridade. Código de cores: Dy e Tb (azul claro), C (gris), N (azul escuro), H (gris claro), O (vermello), P (laranxa) e F (amarelo fluorescente).

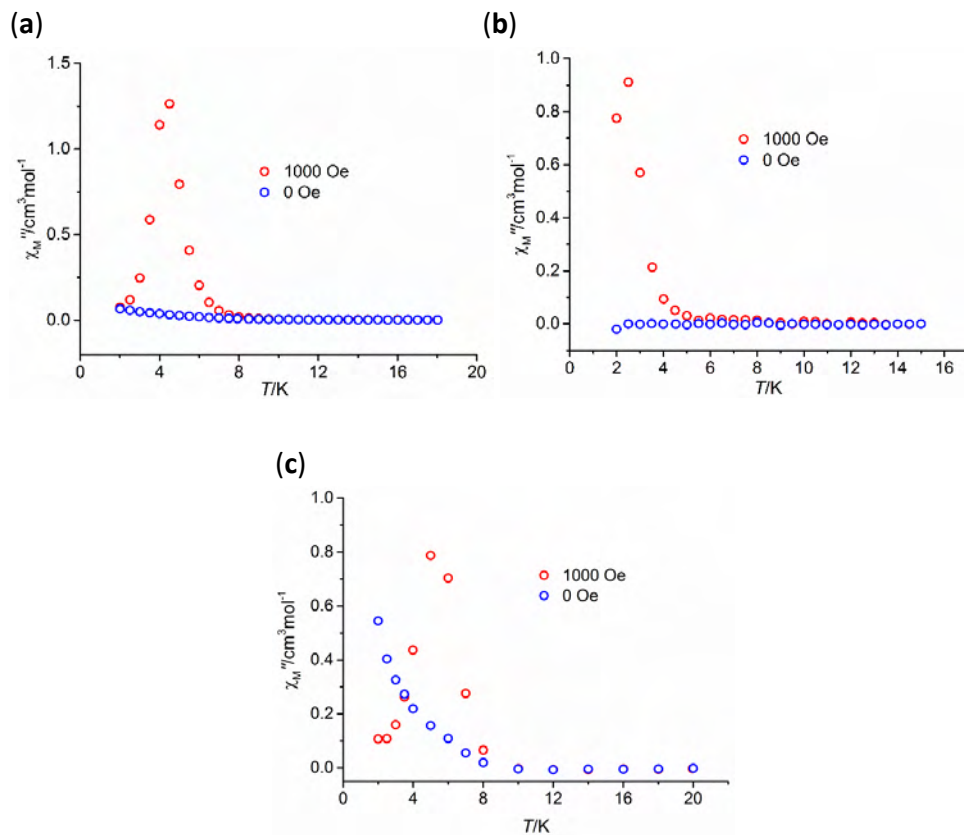


Figura A.5.2. Dependencia da susceptibilidade magnética fóra de fase (χ''_M) coa temperatura, en ausencia ($H_{dc} = 0$ Oe, datos en cor azul) e en presenza de campo ($H_{dc} = 1000$ Oe, datos en cor vermello) a unha frecuencia de 1400 Hz para **18** (a), **20** (b) e **24** (b).

Táboa A.5.1. SHAPE v2.1. Continuous Shape Measures Calculation (c) 2013 Electronic Structure Group, Universitat de Barcelona.

Xeometrías índice de coordinación 9			
MFF-9		13 Cs Muffin	
HH-9		12 C2v Hula-hoop	
JTDIC-9		11 C3v Tridiminished icosahedron J63	
TCTPR-9		10 D3h Spherical tricapped trigonal prism	
JTCTPR-9		9 D3h Tricapped trigonal prism J51	
CSAPR-9		8 C4v Spherical capped square antiprism	
JCSAPR-9		7 C4v Capped square antiprism J10	
CCU-9		6 C4v Spherical-relaxed capped cube	
JCCU-9		5 C4v Capped cube J8	
JTC-9		4 C3v Johnson triangular cupola J3	
HBPY-9		3 D7h Heptagonal bipyramid	
OPY-9		2 C8v Octagonal pyramid	
EP-9		1 D9h Enneagon	
Cálculos			
Composto	17·CH ₃ CN	18·CH ₃ CN	20
MFF-9	2.179	2.144	1.987
HH-9	9.741	9.783	10.817
JTDIC-9	11.916	11.950	11.769
TCTPR-9	2.693	2.636	2.526
JTCTPR-9	3.249	3.178	3.288
CSAPR-9	2.130	2.090	2.008
JCSAPR-9	2.891	2.851	2.783
CCU-9	8.872	8.912	9.391
JCCU-9	10.294	10.320	10.490
JTC-9	14.262	14.243	14.624
HBPY-9	17.394	17.433	17.795
OPY-9	22.609	22.605	22.105
EP-9	33.748	33.698	34.388

Táboa A.5.2. SHAPE v2.1. Continuous Shape Measures Calculation (c) 2013 Electronic Structure Group, Universitat de Barcelona.

Xeometrías índice de coordinación 8		
ETBPY-8		13 D3h Elongated trigonal bipyramid
TT-8		12 Td Triakis tetrahedron
JSD-8		11 D2d Snub diphenoid J84
BTPR-8		10 C2v Biaugmented trigonal prism
JBTPR-8		9 C2v Biaugmented trigonal prism J50
JETBPY-8		8 D3h Johnson elongated triangular bipyramid J14
JGBF-8		7 D2d Johnson gyrobifastigium J26
TDD-8		6 D2d Triangular dodecahedron
SAPR-8		5 D4d Square antiprism
CU-8		4 Oh Cube
HBPY-8		3 D6h Hexagonal bipyramid
HPY-8		2 C7v Heptagonal pyramid
OP-8		1 D8h Octagon
Cálculos		
Composto	23	24
ETBPY-8	23.144	24.815
TT-8	11.366	11.217
JSD-8	3.594	2.862
BTPR-8	1.389	1.555
JBTPR-8	1.900	1.947
JETBPY-8	27.755	28.410
JGBF-8	13.290	14.039
TDD-8	1.703	1.067
SAPR-8	0.580	0.822
CU-8	10.531	10.674
HBPY-8	15.686	16.339
HPY-8	24.068	23.293
OP-8	28.126	30.043

A.6 Capítulo 6

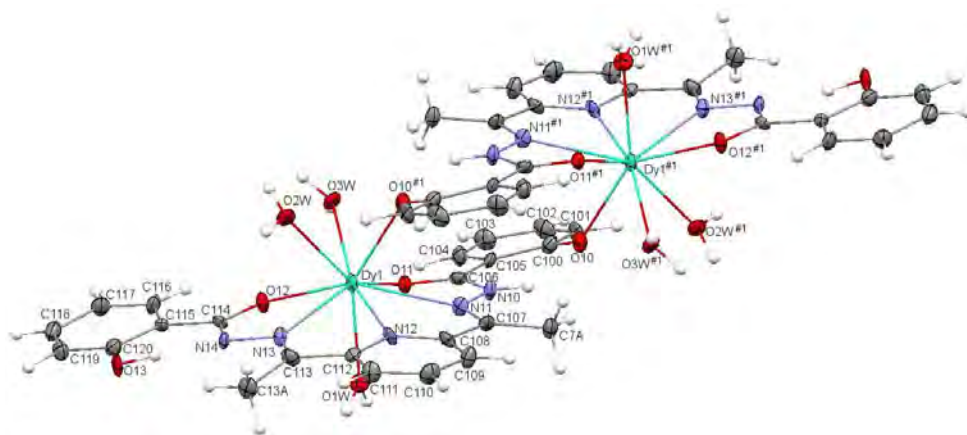


Figura A.6.1. Diagrama de elipsoides (50% de probabilidade) para o catión $[Dy_2(H_2daps)_2(H_2O)_6]^{2+}$ en $29 \cdot 2THF \cdot 0.3H_2O$. Omitíronse os contraíóns triflato e demais moléculas de disolvente presentes na rede para maior claridade. Tamén se omiten as etiquetas correspondentes aos átomos xerados por simetría ($\#1$ -x, -y, -z) que non se atopan coordinados ao centro metálico.

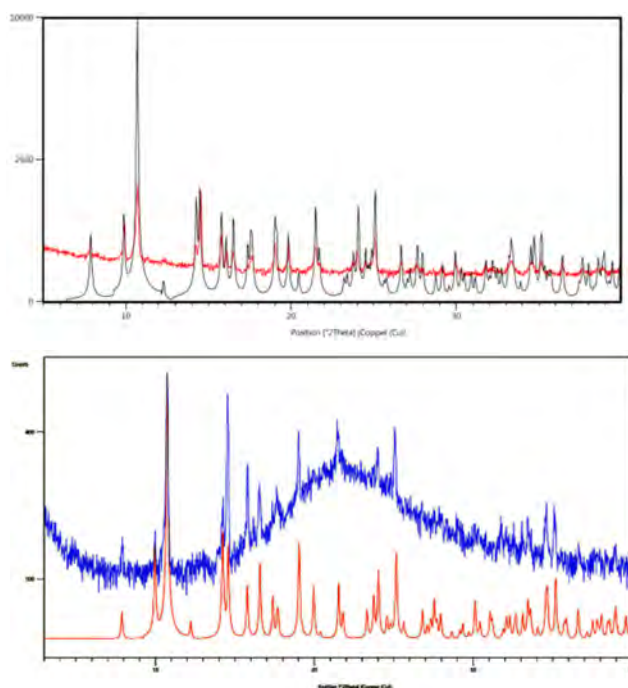


Figura A.6.2. Difracción de po cristalino de raios X para: (arriba) **27** (vermello) e simulación a partir dos datos de raios X de monocristal a 225 K (negro); (abaixo) **28** (azul) e simulación a partir dos datos de raios X de monocristal a 250 K (vermello).

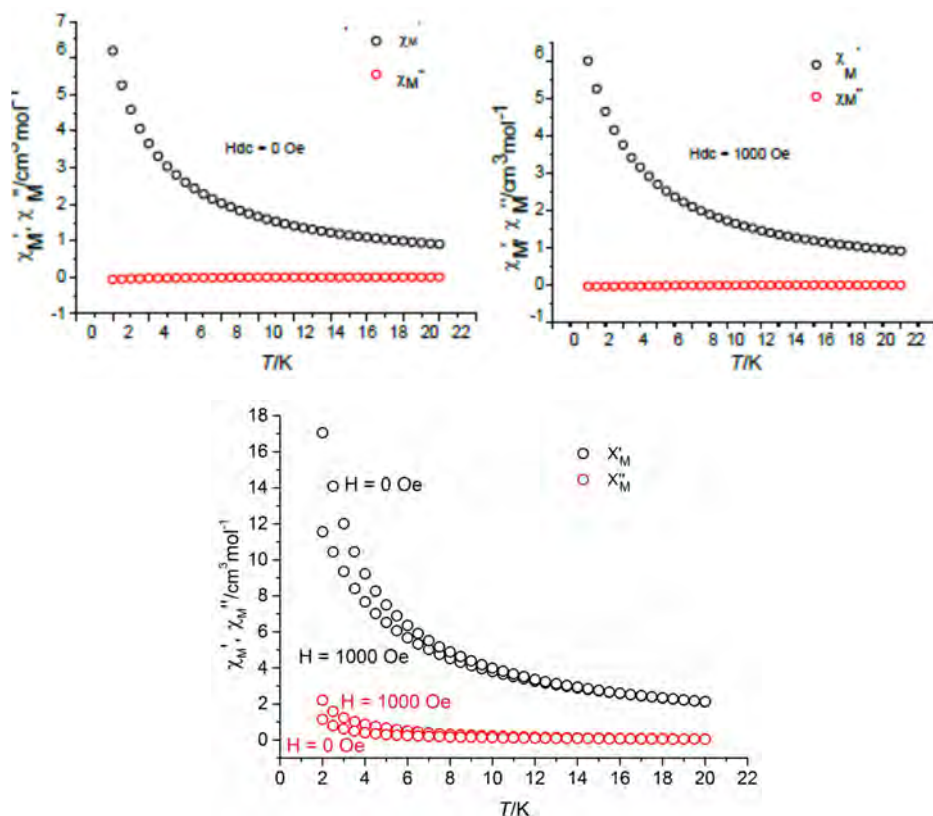


Figura A.6.3. Dependência coa temperatura das compoñentes da susceptibilidade ac χ_M' (negro) e χ_M'' (vermello) a unha frecuencia de 1400 Hz para: **26** baixo a $H_{dc} = 0$ (arriba, esquerda) e $H_{dc} = 1000$ Oe (arriba, dereita); e para **30·5H₂O** a $H_{dc} = 0$ ou 1000 Oe (abaixo).

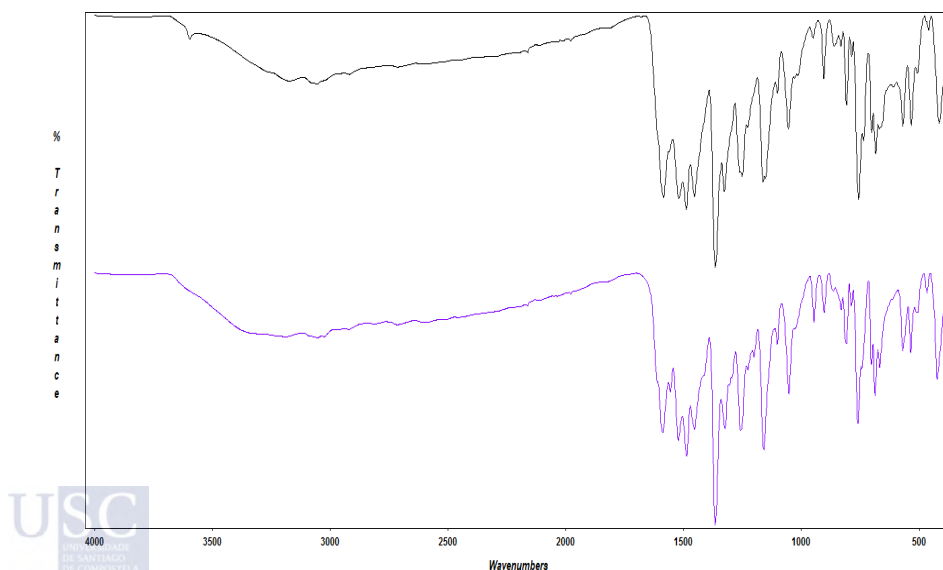


Figura A.6.4. Comparativa dos espectros de IV para **26** (arriba) e **26@Y** (abaixo).

Táboa A.6.1. SHAPE v2.1. Continuous Shape Measures Calculation (c) 2013 Electronic Structure Group, Universitat de Barcelona.

Xeometrías índice de coordinación 9			
MFF-9		13 Cs Muffin	
HH-9		12 C2v Hula-hoop	
JTDIC-9		11 C3v Tridiminished icosahedron J63	
TCTPR-9		10 D3h Spherical tricapped trigonal prism	
JTCTPR-9		9 D3h Tricapped trigonal prism J51	
CSAPR-9		8 C4v Spherical capped square antiprism	
JCSAPR-9		7 C4v Capped square antiprism J10	
CCU-9		6 C4v Spherical-relaxed capped cube	
JCCU-9		5 C4v Capped cube J8	
JTC-9		4 C3v Johnson triangular cupola J3	
HBPY-9		3 D7h Heptagonal bipyramid	
OPY-9		2 C8v Octagonal pyramid	
EP-9		1 D9h Enneagon	
Cálculos			
Composto	25·3.5CH ₃ OH·0.5H ₂ O	29·0.3H ₂ O·2THF	30·0.5CH ₃ OH·5H ₂ O
			Dy3
MFF-9	2.088	2.035	3.796
HH-9	7.916	7.477	5.060
JTDIC-9	11.915	11.468	11.861
TCTPR-9	2.432	3.133	4.686
JTCTPR-9	2.730	3.229	4.123
CSAPR-9	1.986	2.029	4.385
JCSAPR-9	2.992	2.867	4.890
CCU-9	6.579	6.631	5.156
JCCU-9	7.926	7.768	6.678
JTC-9	15.323	15.108	15.347
HBPY-9	16.554	16.217	15.834
OPY-9	23.746	22.742	23.557
EP-9	31.290	30.841	29.083
Xeometrías índice de coordinación 8			
ETBPY-8		13 D3h Elongated trigonal bipyramid	
TT-8		12 Td Triakis tetrahedron	
JSD-8		11 D2d Snub diphenoid J84	
BTPR-8		10 C2v Biaugmented trigonal prism	
JBTPR-8		9 C2v Biaugmented trigonal prism J50	
JETBPY-8		8 D3h Johnson elongated triangular bipyramid J14	
JGBF-8		7 D2d Johnson gyrobifastigium J26	
TDD-8		6 D2d Triangular dodecahedron	

SAPR-8		5 D4d Square antiprism			
CU-8		4 Oh Cube			
HBPY-8		3 D6h Hexagonal bipyramid			
HPY-8		2 C7v Heptagonal pyramid			
OP-8		1 D8h Octagon			
Cálculos					
Composto	26·1.75CH ₃ OH		30·0.5CH ₃ OH·5H ₂ O		
	Dy1	Dy2	Dy1	Dy2	Dy4
ETBPY-8	21.385	22.443	22.663	24.571	24.754
TT-8	7.785	9.063	13.501	12.631	12.550
JSD-8	7.916	6.658	3.885	2.791	3.158
BTPR-8	4.786	3.921	1.219	2.123	1.818
JBTPR-8	5.630	4.811	2.035	2.524	1.956
JETBPY-8	24.560	26.224	27.039	28.643	26.780
JGBF-8	8.918	7.644	13.486	12.252	13.877
TDD-8	4.204	3.792	2.271	1.140	1.268
SAPR-8	6.442	5.338	3.371	2.686	2.496
CU-8	7.117	8.356	12.952	12.083	11.835
HBPY-8	6.709	8.556	16.374	16.141	17.263
HPY-8	21.707	22.191	22.951	23.789	24.747
OP-8	33.654	35.123	32.449	29.715	28.163

A.7 Capítulo 7

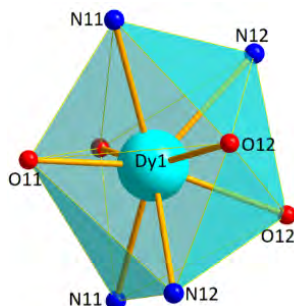


Figura A.7.1. Ambiente de coordinación de dodecaedro triangular distorsionado para Dy^{III} en **33a**.

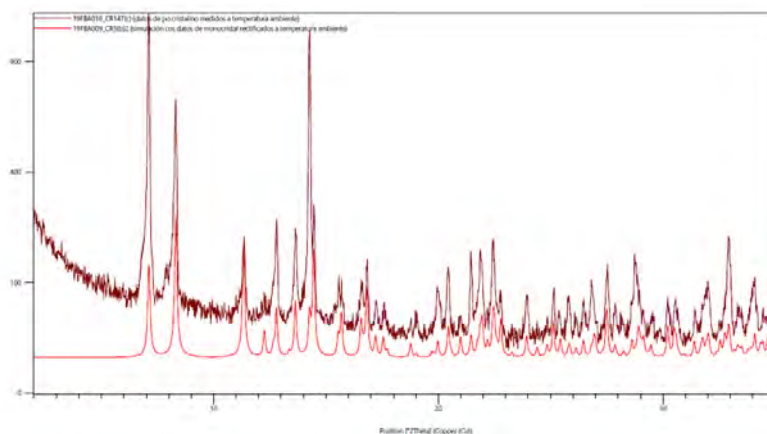


Figura A.7.2. Comparativa difractogramas de rayos X en po para **32**·H₂O. Granate: difractograma experimental para a mostra microcristalina; vermelho: difractograma calculado utilizando os dados obtidos dos estudos de difracção de rayos X de monocristal.

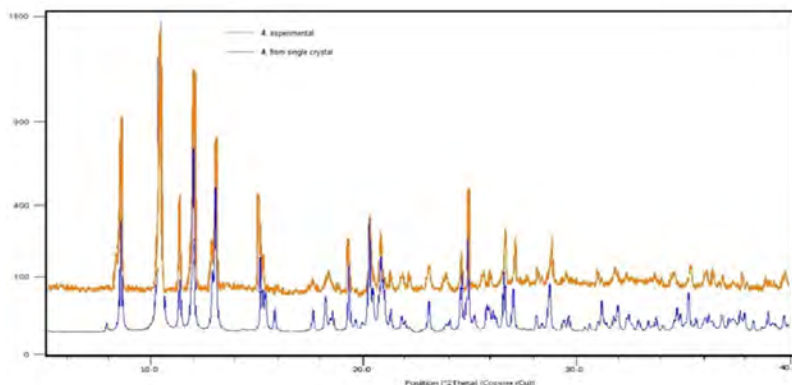


Figura A.7.3. Comparativa difractogramas de rayos X en po para **34**. Laranja: difractograma experimental para a mostra microcristalina; azul: difractograma calculado utilizando os dados obtidos dos estudos de difracção de rayos X de monocristal.

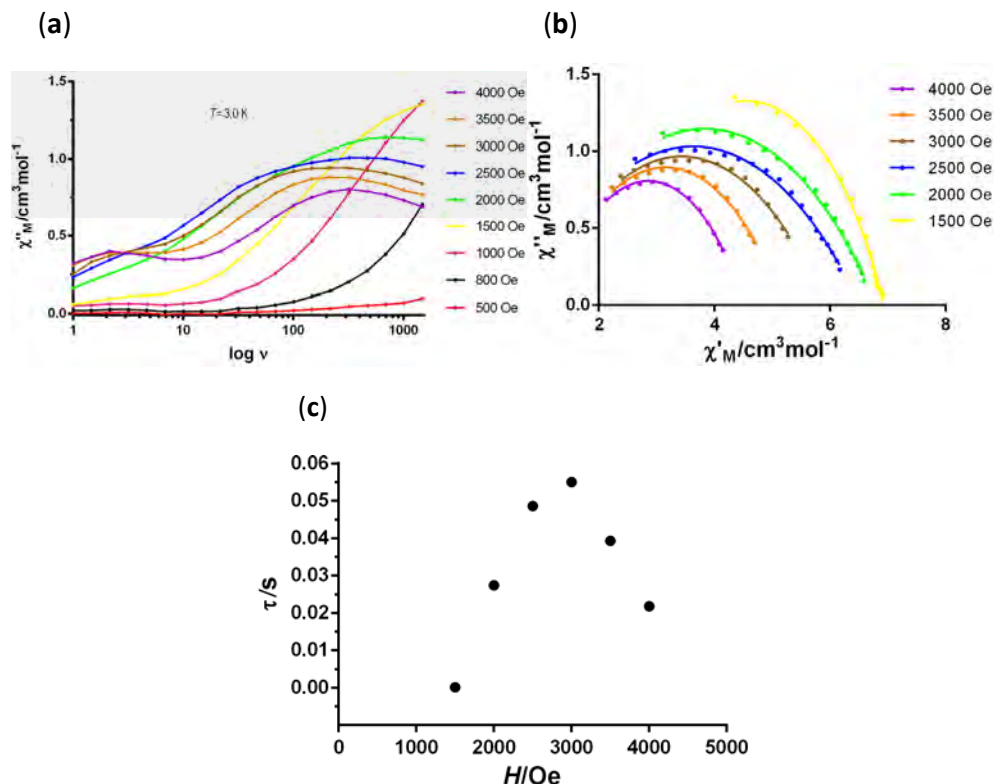


Figura A.7.4. (a) Dependencia de χ''_M coa frecuencia para **33** a diferentes campos magnéticos externos a 3 K; (b) Gráfico Cole-Cole para **33** a diferentes H_{dc} aplicados a 3 K (as liñas representan o mellor axuste dos datos experimentais facendo uso do modelo de Debye xeneralizado); (c) Dependencia do tempo de relaxación (τ) co campo magnético externo dc a 3 K para **33**.

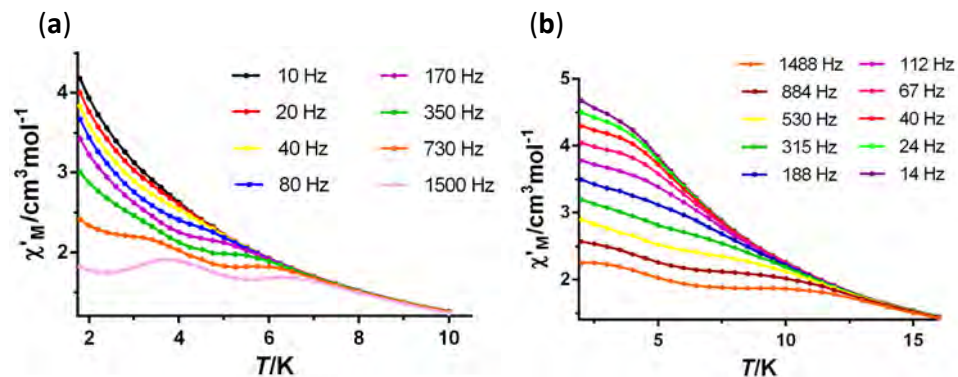


Figura A.7.5. Dependencia de χ'_M coa temperatura para: (a) **32**·2H₂O a $H_{dc} = 1500 \text{ Oe}$ a distintas frecuencias; (b) **33** a $H_{dc} = 3000 \text{ Oe}$ a distintas frecuencias.

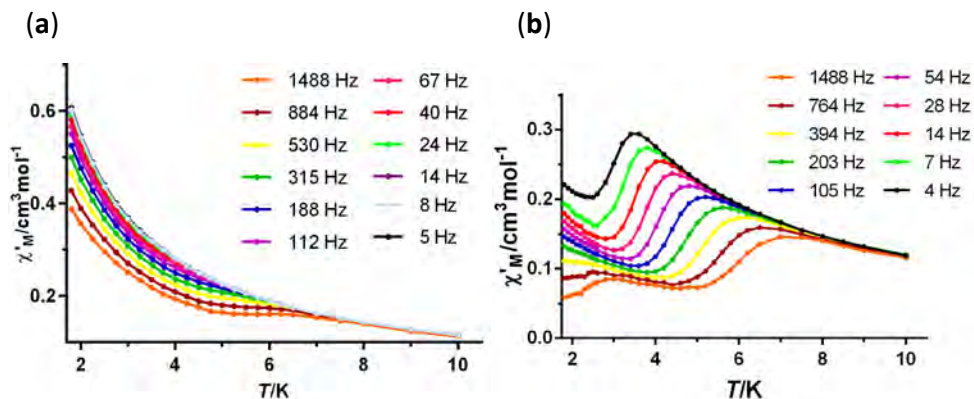


Figura A.7.6. Dependencia de χ'_M coa temperatura a frecuencia variable para **35**: (a) en ausencia de campo magnético externo ($H_{dc} = 0$); (b) a $H_{dc} = 1500$ Oe.

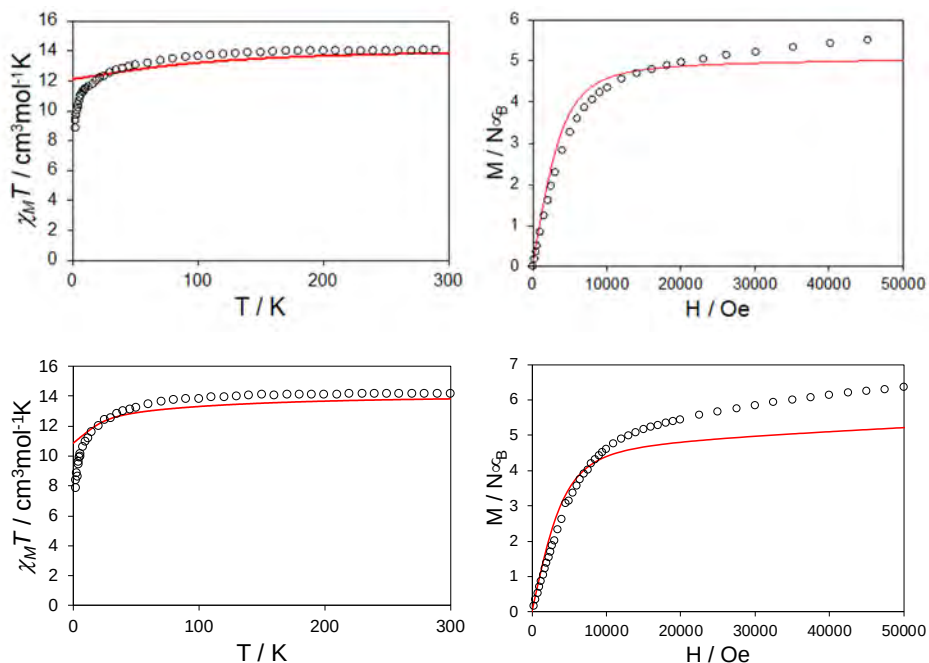


Figura A.7.7. Comparativa entre os datos experimentais (círculos abertos) e o calculado a nivel CASSCF (liña vermella) para as curvas de susceptibilidade magnética dc a temperatura variable (esquerda), e as curvas de magnetización (dereita), a modo de exemplo, para: **31** (arriba), utilizando a estrutura do modelo para o cálculo sen incluír a molécula de piridina de solvatación (**31wo**); **32** (abaixo).

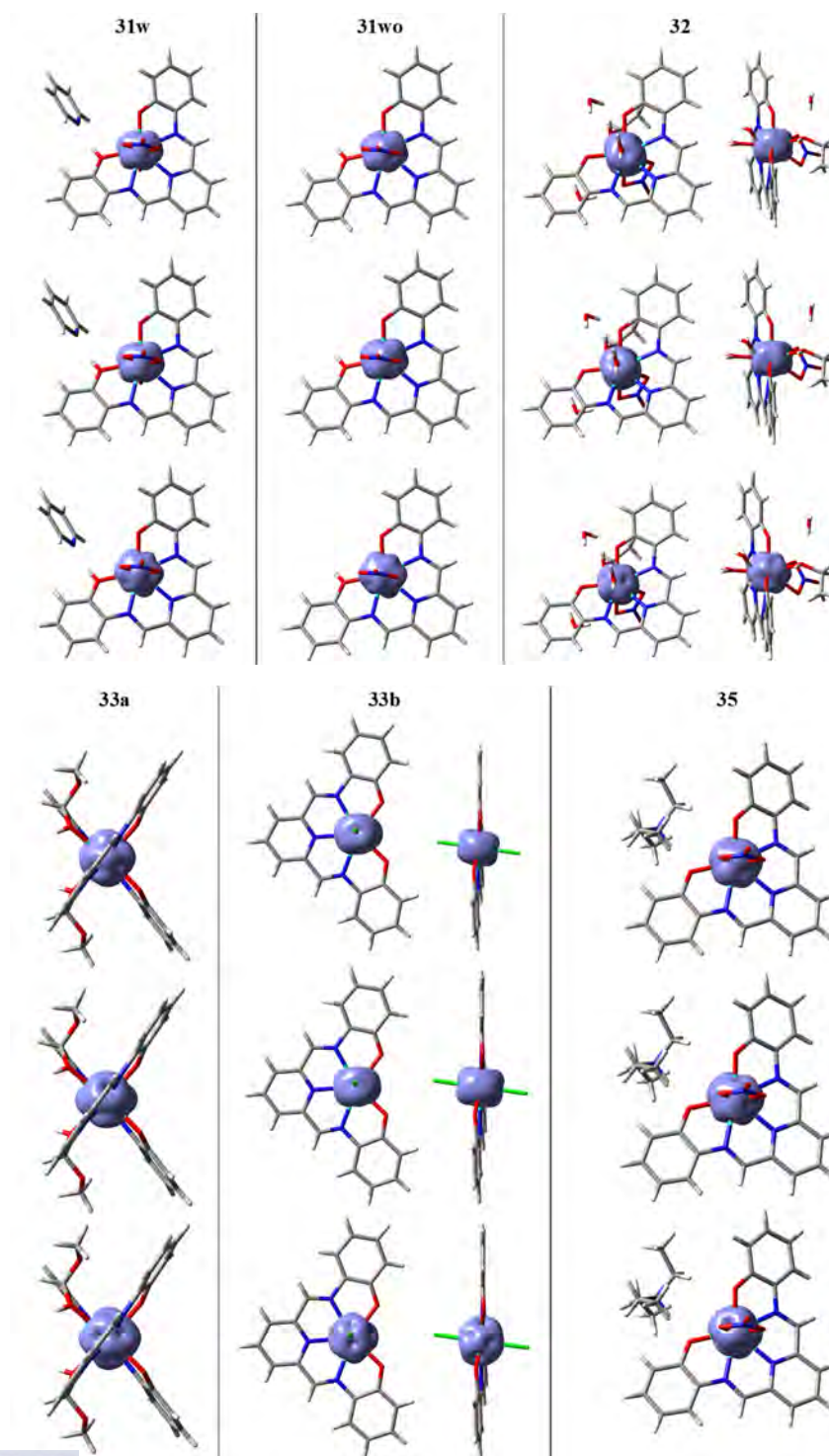


Figura A.7.8. Isosuperfície da densidade de electróns beta de CASSCF para os sistemas estudados. Calculase como a diferença entre a densidade total e a soma da densidade de espín dos sete electróns alfa activos para: os estados fundamentais (arriba), primeiro estado excitado (centro) e segundo estado excitado (abaixo).

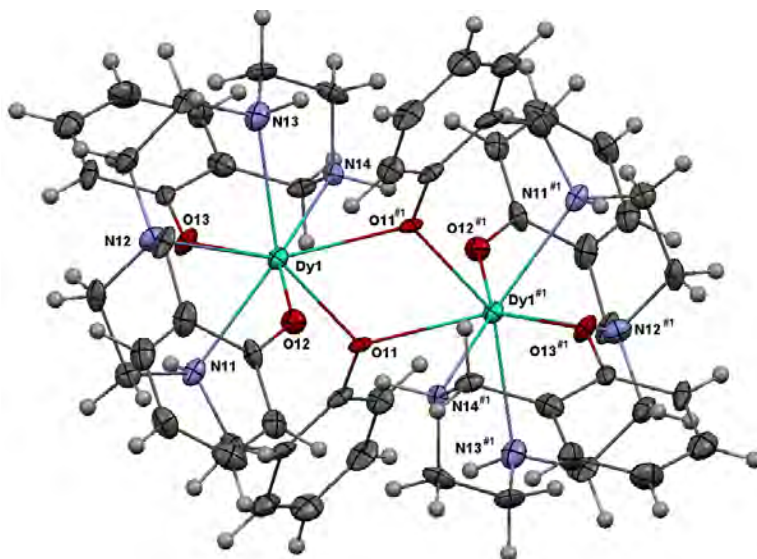
Táboa A.7.1. SHAPE v2.1. Continuous Shape Measures Calculation (c) 2013 Electronic Structure Group, Universitat de Barcelona.

Xeometrías índice de coordinación 9				
MFF-9		13 Cs Muffin		
HH-9		12 C2v Hula-hoop		
JTDIC-9		11 C3v Tridiminished icosahedron J63		
TCTPR-9		10 D3h Spherical tricapped trigonal prism		
JTCTPR-9		9 D3h Tricapped trigonal prism J51		
CSAPR-9		8 C4v Spherical capped square antiprism		
JCSAPR-9		7 C4v Capped square antiprism J10		
CCU-9		6 C4v Spherical-relaxed capped cube		
JCCU-9		5 C4v Capped cube J8		
JTC-9		4 C3v Johnson triangular cupola J3		
HBPY-9		3 D7h Heptagonal bipyramid		
OPY-9		2 C8v Octagonal pyramid		
EP-9		1 D9h Enneagon		
Cálculos				
Composto	31·1.5Py·0.3CH ₃ C ₆ H ₅	32·2H ₂ O	35	
			Y	Dy
MFF-9	3.139	2.012	2.734	2.715
HH-9	8.701	8.895	9.476	9.535
JTDIC-9	10.396	10.756	10.259	10.269
TCTPR-9	2.699	2.863	2.290	2.308
JTCTPR-9	4.195	4.393	3.873	3.891
CSAPR-9	3.334	1.909	2.954	2.973
JCSAPR-9	4.331	2.680	3.832	3.981
CCU-9	4.782	5.410	5.518	5.535
JCCU-9	6.504	6.596	7.256	7.276
JTC-9	16.000	15.941	15.793	15.836
HBPY-9	16.280	15.998	16.574	16.589
OPY-9	21.730	24.017	20.951	20.967
EP-9	36.402	36.365	36.788	36.799
Xeometrías índice de coordinación 8				
ETBPY-8		13 D3h Elongated trigonal bipyramid		
TT-8		12 Td Triakis tetrahedron		
JSD-8		11 D2d Snub diphenoid J84		
BTPR-8		10 C2v Biaugmented trigonal prism		
JBTPR-8		9 C2v Biaugmented trigonal prism J50		
JETBPY-8		8 D3h Johnson elongated triangular bipyramid J14		
JGBF-8		7 D2d Johnson gyrobifastigium J26		
TDD-8		6 D2d Triangular dodecahedron		

SAPR-8	5 D4d Square antiprism		
CU-8	4 Oh Cube		
HBPY-8	3 D6h Hexagonal bipyramid		
HPY-8	2 C7v Heptagonal pyramid		
OP-8	1 D8h Octagon		
Xeometrías índice de coordinación 7			
ETPY-7	7 C3v Johnson elongated triangular pyramid J7		
JPBPY-7	6 D5h Johnson pentagonal bipyramid J13		
CTPR-7	5 C2v Capped trigonal prism		
COC-7	4 C3v Capped octahedron		
PBPY-7	3 D5h Pentagonal bipyramid		
HPY-7	2 C6v Hexagonal pyramid		
HP-7	1 D7h Heptagon		
Cálculos			
Composto	33a	Composto	33b
ETBPY-8	20.878	ETPY-7	19.934
TT-8	10.340	JPBPY-7	6.452
JSD-8	2.888	CTPR-7	5.941
BTPR-8	3.649	COC-7	8.093
JBTPR-8	3.760	PBPY-7	1.345
JETBPY-8	23.682	HPY-7	23.284
JGBF-8	9.730	HP-7	33.054
TDD-8	2.836		
SAPR-8	4.306		
CU-8	9.495		
HBPY-8	12.407		
HPY-8	24.894		
OP-8	32.855		

A.8 Capítulo 8

(a)



(b)

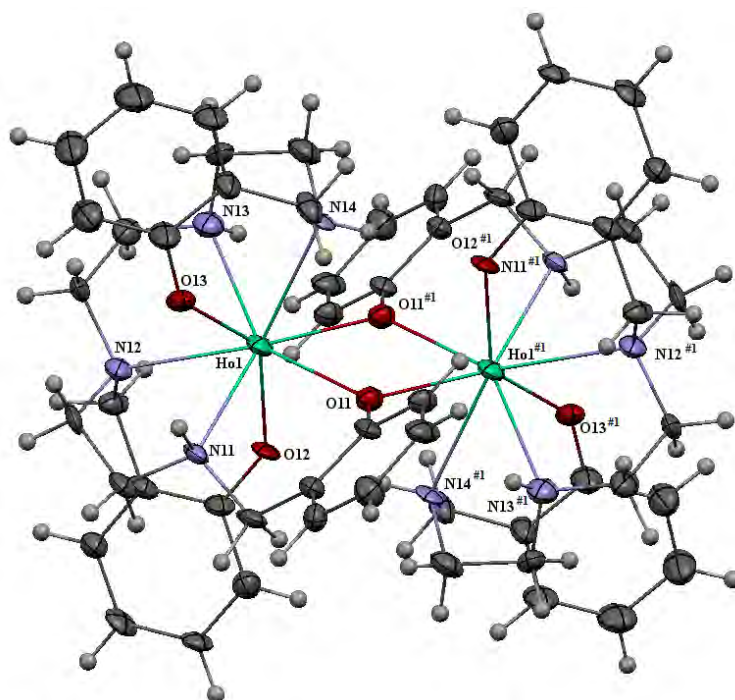


Figura A.8.1. Diagrama de elipsoides (50% de probabilidade) de **37** (**37**·2THF) (a) e **38** (b). Só se etiquetan os átomos distintos de C e H para maior clareza.

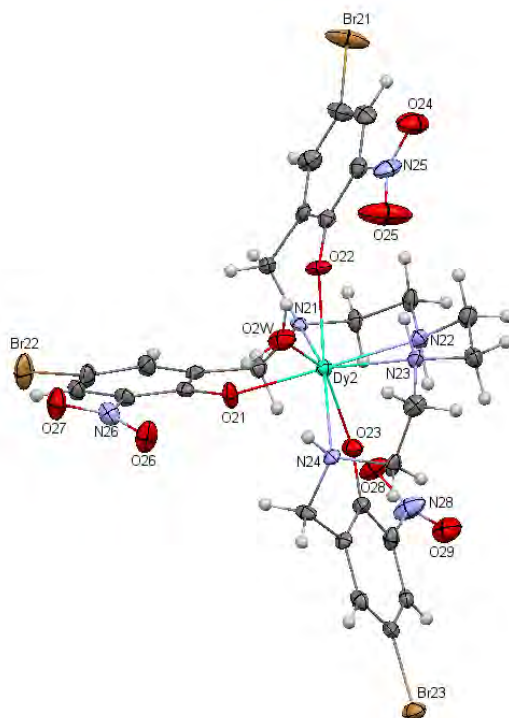


Figura A.8.2. Diagramas de elipsoides (50% de probabilidade) de **41.2**. Só se etiquetan os átomos distintos de C e H para maior clariade.

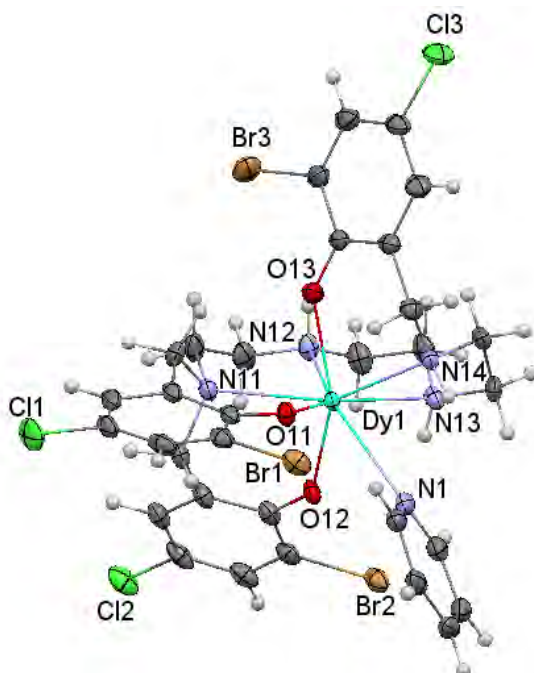


Figura A.8.3. Diagramas de elipsoides (50% de probabilidade) de **42**. Só se etiquetan os átomos distintos de C e H para maior clariade.

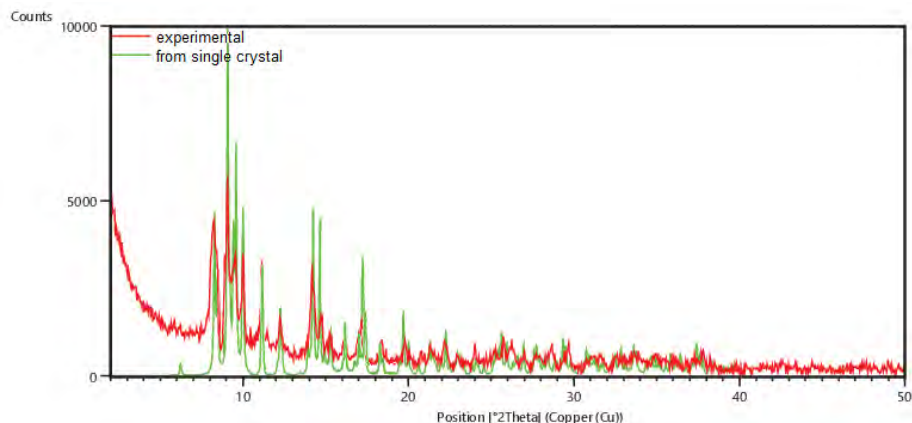


Figura A.8.4. Comparativa dos difractogramas de raios X en po para $36 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. Vermello: difractograma experimental para a mostra microcristalina; verde: difractograma calculado utilizando os datos obtidos dos estudos de difracción de raios X de monocristal.

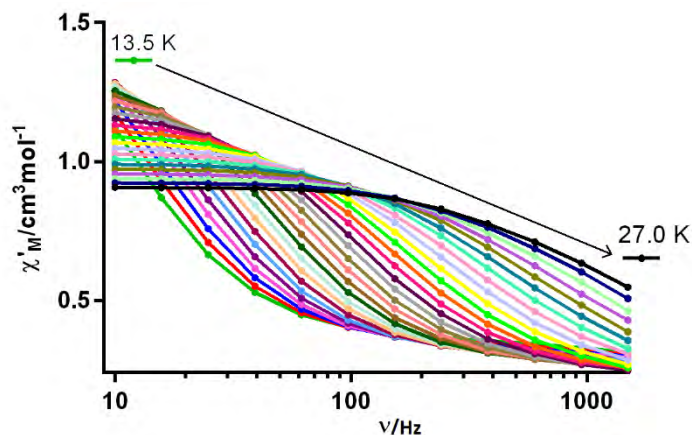


Figura A.8.5. Dependencia de χ'_M coa frecuencia a temperatura variable para **37** en ausencia de campo magnético externo ($H_{dc} = 0$).

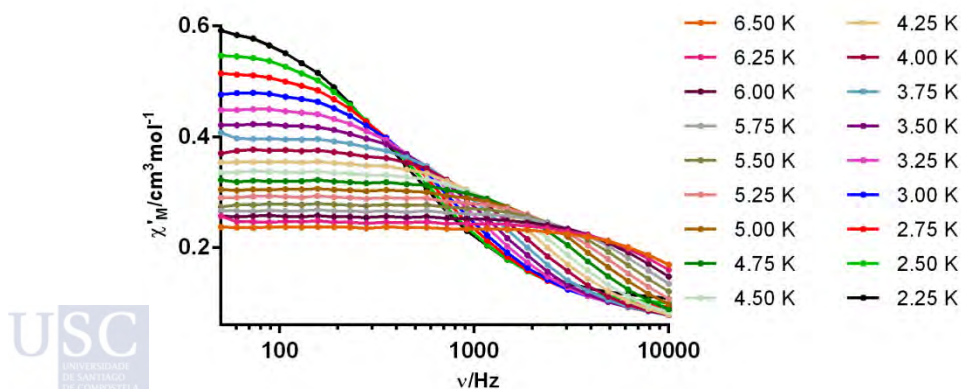


Figura A.8.6. Dependencia de χ'_M coa frecuencia a temperatura variable para $36 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ en presenza dun campo magnético externo $H_{dc} = 1600$ Oe.

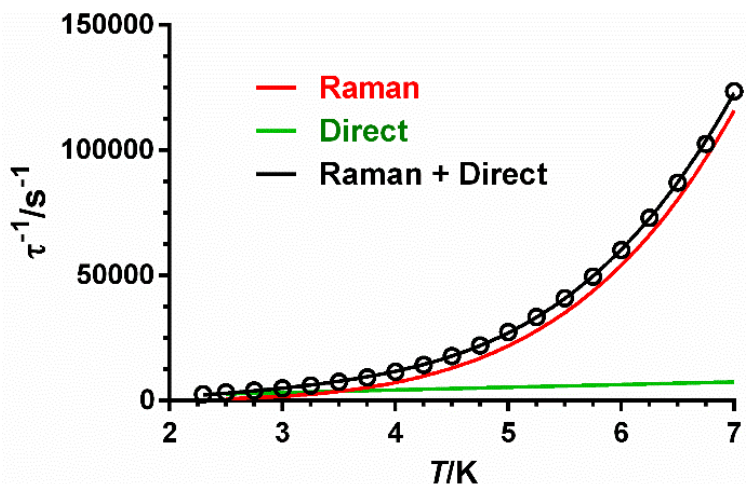


Figura A.8.7. Gráfico de Arrhenius para $36 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ en presenza dun campo magnético externo ($H_{dc} = 1600$ Oe) no cal se amosan os axustes tendo en conta os procesos de relaxación Raman, directo e a combinación de ambos.

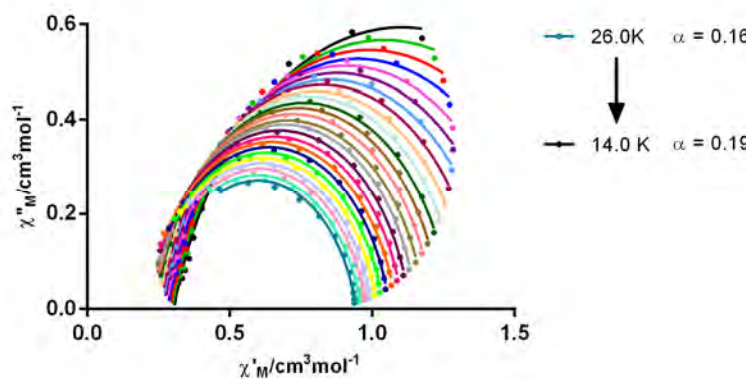


Figura A.8.8. Gráfico Cole–Cole para **37** a $H_{dc} = 0$.

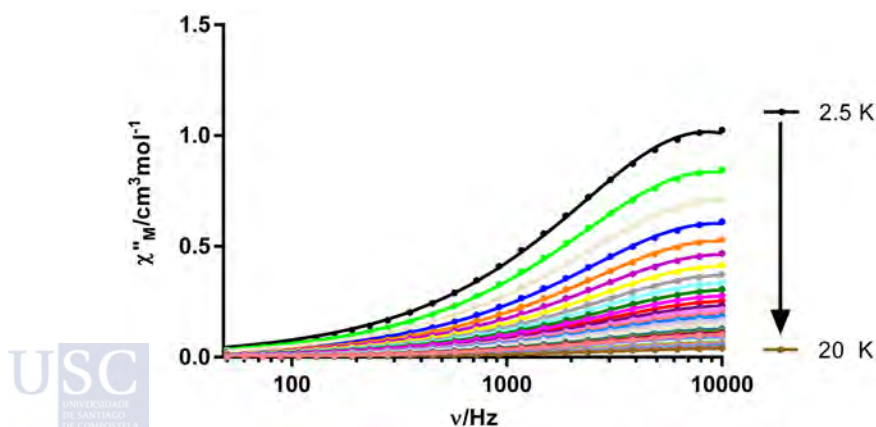


Figura A.8.9. Dependencia de χ''_M coa frecuencia a temperatura variable para **41** en ausencia de campo magnético externo.

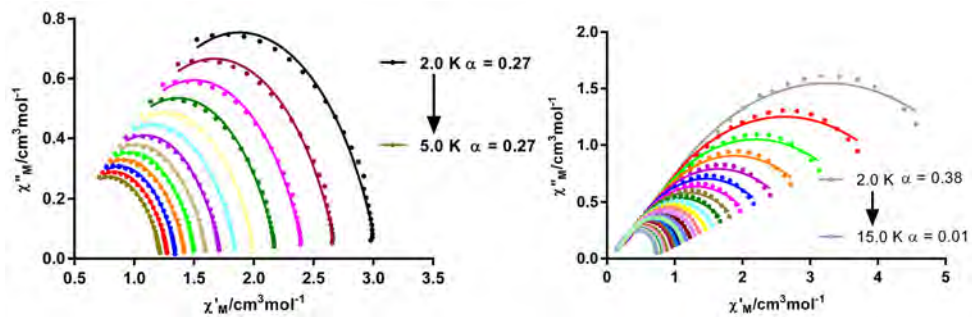


Figura A.8.10. Gráficos Cole–Cole para **40**·0.25CH₃OH (esquerda) e **42** (dereita) a $H_{dc} = 0$.

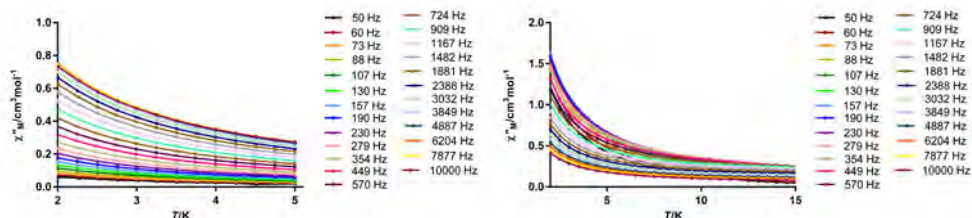


Figura A.8.11. Dependência de χ''_M coa temperatura a frecuencia variable en ausencia de campo magnético externo para **40**·0.25CH₃OH (esquerda) e **42** (dereita).

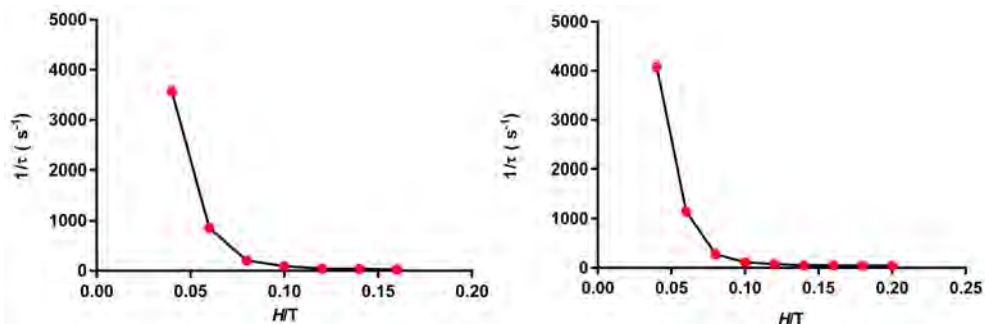


Figura A.8.12. Dependência do tempo de relaxación (τ) co campo magnético externo dc aplicado a 2.5 K para **40**·0.25CH₃OH (esquerda) e **41** (dereita).

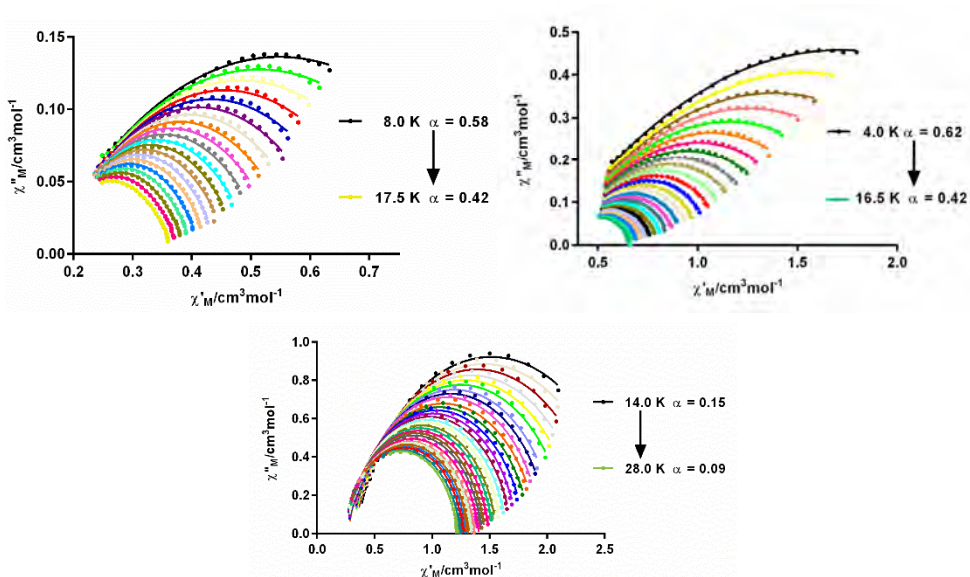


Figura A.8.13. Gráficos Cole–Cole en presencia dun campo magnético externo $H_{dc} = 1000$ Oe para **40**-0.25CH₃OH (arriba esquerda), **41** (arriba dereita) e **42** (abaixo).

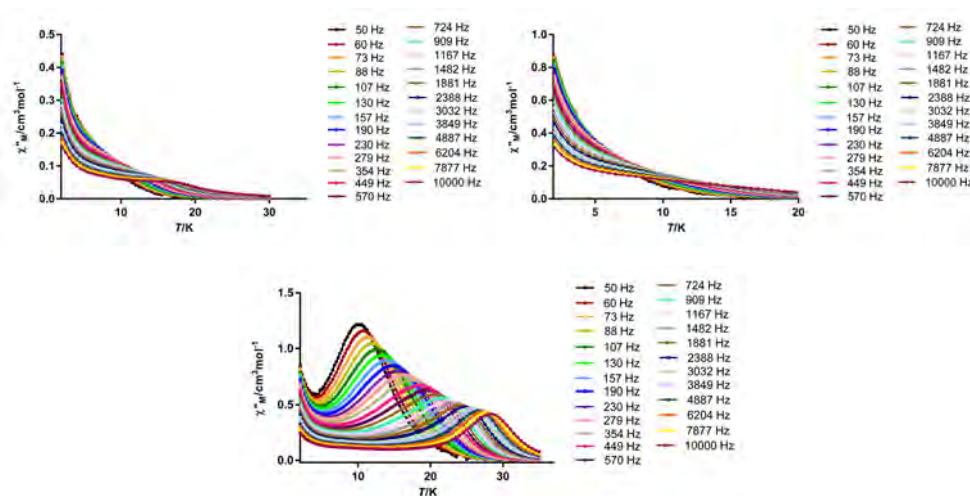


Figura A.8.14. Dependencia de χ''_M coa temperatura a frecuencia variable en presenza de campo magnético externo ($H_{dc} = 1000$ Oe) para **40**-0.25CH₃OH (arriba esquerda), **41** (arriba dereita) e **42** (abaixo).

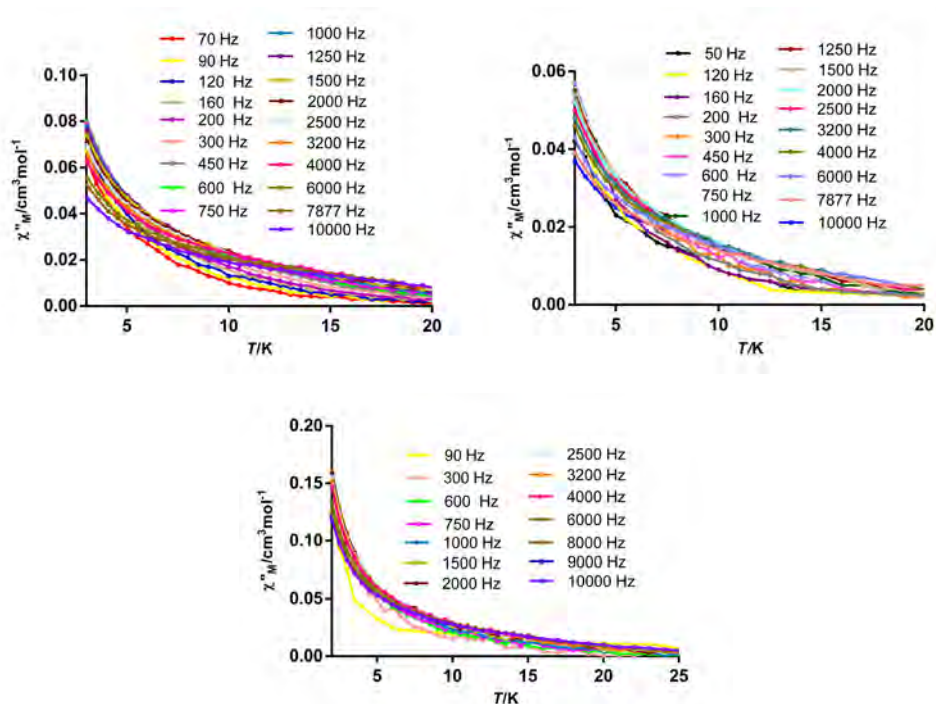


Figura A.8.15. Dependencia de χ''_M coa temperatura a frecuencia variable en ausencia de campo magnético externo para **40@Y** (arriba esquerda), **41@Y** (arriba dereita) e **42@Y** (abaixo).

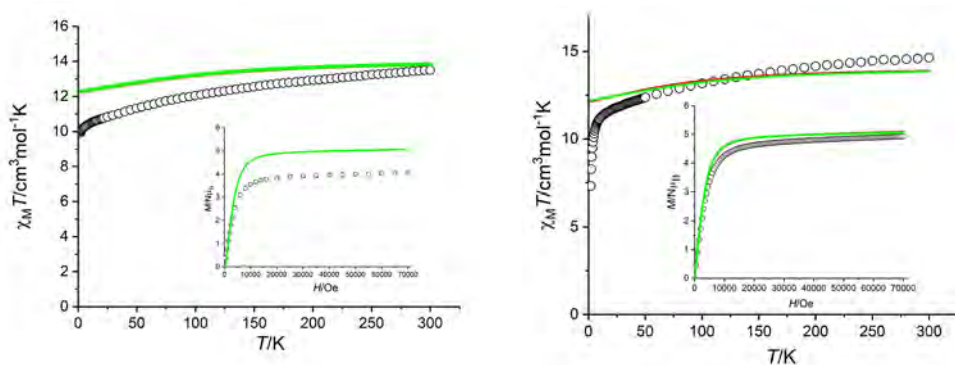


Figura A.8.16. $\chi_M T$ vs T para **40**-0.25MeOH (esquerda) e **41** (dereita). Inserción: $M/N\mu_B$ vs H a 2 K. As liñas sólidas representan os datos teóricos obtidos mediante cálculos *ab initio* para **40.1** e **40.2** ou **41.1** e **41.2**, respectivamente.

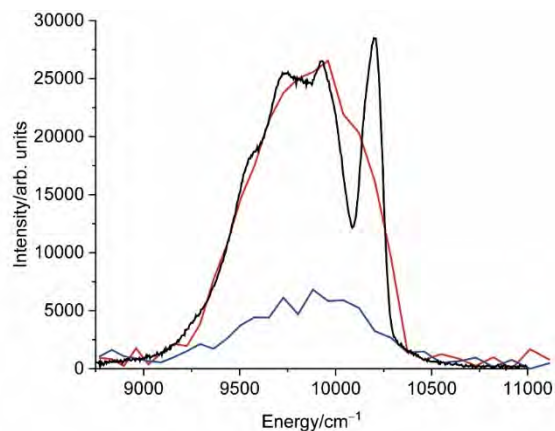


Figure A.8.17. Espectros de emisión resoltos no tempo (adquiridos a 15 K, excitados a 360 nm) para retrasos de inicio de 0.01 (liña vermella) e 0.02 ms (liña azul). O espectro de emisión medido en modo de estado estacionario escalouse e tamén se inclúe para a comparación.

Táboa A.8.1. SHAPE v2.1. Continuous Shape Measures Calculation (c) 2013 Electronic Structure Group, Universitat de Barcelona.

Xeometrías índice de coordinación 7			
ETPY-7		7 C3v Johnson elongated triangular pyramid J7	
JPBPY-7		6 D5h Johnson pentagonal bipyramid J13	
CTPR-7		5 C2v Capped trigonal prism	
COC-7		4 C3v Capped octahedron	
PBPY-7		3 D5h Pentagonal bipyramid	
HPY-7		2 C6v Hexagonal pyramid	
HP-7		1 D7h Heptagon	
Xeometrías índice de coordinación 8			
ETBPY-8		13 D3h Elongated trigonal bipyramid	
TT-8		12 Td Triakis tetrahedron	
JSD-8		11 D2d Snub diphendoid J84	
BTPR-8		10 C2v Biaugmented trigonal prism	
JBTPR-8		9 C2v Biaugmented trigonal prism J50	
JETBPY-8		8 D3h Johnson elongated triangular bipyramid J14	
JGBF-8		7 D2d Johnson gyrobifastigium J26	
TDD-8		6 D2d Triangular dodecahedron	
SAPR-8		5 D4d Square antiprism	
CU-8		4 Oh Cube	
HBPY-8		3 D6h Hexagonal bipyramid	
HPY-8		2 C7v Heptagonal pyramid	
OP-8		1 D8h Octagon	
Cálculos			
Composto	36·CH ₃ OH		
	36·1	36·2	
ETPY-7	18.667	17.683	
JPBPY-7	3.394	3.715	
CTPR-7	2.974	2.726	
COC-7	4.554	4.161	
PBPY-7	2.000	2.371	
HPY-7	21.373	21.202	
HP-7	31.806	31.646	
Cálculos			
Composto	37·2THF	37·2Py	38·2Py
ETBPY-8	22.932	23.149	22.979
TT-8	10.574	10.665	10.694
JSD-8	2.469	2.554	2.655
BTPR-8	1.849	1.844	1.813
JBTPR-8	2.092	2.126	2.072

JETBPY-8	27.040	26.641	26.651		
JGBF-8	11.890	12.006	12.113		
TDD-8	1.073	1.178	1.230		
SAPR-8	1.711	1.520	1.478		
CU-8	10.216	10.328	10.316		
HBPY-8	16.903	16.912	16.970		
HPY-8	23.858	23.734	23.459		
OP-8	27.986	27.954	27.656		
Cálculos					
Composto	39·CH ₃ OH		40·0.25CH ₃ OH		
	Dy1	Dy2	40.1	40.2	
ETBPY-8	21.354	22.859	24.915	23.956	
TT-8	12.504	10.419	10.098	11.400	
JSD-8	2.910	4.944	2.568	2.715	
BTPR-8	3.635	2.545	2.094	2.112	
JBTPR-8	3.346	2.936	1.731	1.855	
JETBPY-8	26.824	27.699	26.883	26.310	
JGBF-8	8.949	15.018	11.869	11.691	
TDD-8	1.802	2.045	1.906	1.961	
SAPR-8	4.433	1.479	1.677	1.914	
CU-8	12.272	9.712	9.645	10.729	
HBPY-8	14.405	15.000	13.967	14.726	
HPY-8	22.175	21.727	22.765	22.521	
OP-8	30.011	30.185	32.306	31.063	
Cálculos					
Composto	41	42·2CH ₃ C ₆ H ₅		43·CH ₃ C ₆ H ₅	
		42.1	42.2	43.1	43.2
ETBPY-8	23.785	24.200	24.214	23.971	24.984
TT-8	10.518	10.972	10.561	12.104	9.980
JSD-8	2.459	2.495	2.677	2.182	2.914
BTPR-8	2.290	2.158	2.053	2.241	1.836
JBTPR-8	1.723	1.941	1.870	2.223	1.564
JETBPY-8	26.850	26.212	26.117	26.466	27.483
JGBF-8	12.033	11.959	12.234	11.320	12.522
TDD-8	2.156	1.661	1.826	1.495	2.216
SAPR-8	1.652	1.738	1.620	2.035	1.600
CU-8	9.954	10.292	9.901	11.378	9.418
HBPY-8	14.853	14.661	15.590	14.871	14.089
HPY-8	23.528	23.358	23.301	23.005	22.591
OP-8	29.721	31.544	31.318	31.795	31.749

Táboa A.8.2. Algunha información magnética e estrutural para os compostos de Yb con comportamento de SIM inducido por un campo magnético.

Yb-SMM ^a	U_{eff}/K^c	τ_0/s	H/Oe	i.c. / Xeometría ^d	Mellor axuste	Ref
[Yb(H ₃ L ¹) ₂]Cl ₃ ^b	5.76	2.0 X 10 ⁻⁵	400	6 / OC	Raman-Direct	11d
Na[Yb(L ²)(H ₂ O)] ^a	29	4.0 X 10 ⁻⁷	1000	8 / SAPR	Orbach + Raman + directo	242
[Yb(murex) ₃] ^a	15.6	2.7 X 10 ⁻⁶	2000	9 / CSAPR	Nd	220
[Yb(tta) ₃ (L ³)] ^a	6	1.9 X 10 ⁻⁵	1000	8 / SAPR	Orbach	221
[Yb(L ⁴) ₂](NO ₃) ^a	5.37	1.0 X 10 ⁻⁵	1000	8 / nd	Orbach	243
[Yb(L ⁴)(tta) ₂] ^a	16.1	1.8 X 10 ⁻⁷	1000	8 / TDD	Orbach	243
[Yb(trensall)]	54.67	1.5 X 10 ⁻⁸	2000	7 / CTPR	Raman-directo	208
[Yb(Tpz) ₂ (Bpz)] ^a	1-2	nd	1000	9 / JTCTPR	Orbach-Raman	209
[Cp*Yb(DAD)(THF)]	13.85	1.74 x 10 ⁻⁶	1500	4 / pseudo Td	Orbach-Raman- directo	244
[Yb(L ⁵) ₃] ^a	11.7	4.6 x 10 ⁻⁶	1000	9 / CSAPR	Raman	222
[Yb(L ⁵) ₂ (tmh)(CH ₃ OH)] ^a	29.7	3.5 x 10 ⁻⁷	1000	9 / CSAPR	Raman	222
[Yb(L ⁵) ₂ (tta)(CH ₃ OH)] ^a	30.3	2.0 x 10 ⁻⁷	1000	9 / CSAPR	Raman	222
[Yb(PyrCOO)(acac) ₂ (H ₂ O) ₂] ^a	55	2.1 x 10 ⁻⁸	2000	8 / BTPR	Orbach-directo	207
[Yb(H ₃ Bmshp)(DMF) ₂ Cl ₂].DMF	14.5	2.38 x 10 ⁻⁵	1500	7 / PBPY	Raman-directo	60
[Yb(H ₃ Bmshp)(DMF) ₂ Cl ₂].H ₄ Bmshp	43.8	3.83 x 10 ⁻⁷	600	7 / PBPY	Orbach-Raman- directo	60
[Yb(NAS) ₂ (H ₂ O) ₆](NAS)]	45	5.1 x 10 ⁻⁸	1000	8 / SAPR	Raman-QTM	245
[Yb(depma) ₂ (H ₂ O) ₆]Cl ₃	28.9	4.6 x 10 ⁻⁸	750	8 / TDD	Orbach-Raman	223
Yb(NO ₃) ₃ (^t Bu ₃ PO) ₂	23	6.8 x 10 ⁻⁷	1000	8 / HPY	Raman-directo	246

²⁴² M.-E. Boulon, G. Cucinotta, J. Luzon, C. Degl'Innocenti, M. Perfetti, K. Bernot, G. Calvez, A. Caneschi, R. Sessoli; Magnetic anisotropy and spin-parity effect along the series of lanthanide complexes with DOTA. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 350-354, 10.1002/anie.201205938.

²⁴³ W. Huang, J. Xu, D. Wu, X. Huang, J. Jiang; Rhodamine-based field-induced single molecule magnets in Yb(III) and Dy(III) series. *New J. Chem.*, **2015**, 39, 8650-8657, 10.1039/C5NJ01724F.

²⁴⁴ A. A. Trifonov, B. Shestakov, J. Long, K. Lyssenko, Y. Guari, J. Larionova; An Organoytterbium(III) Complex Exhibiting Field-Induced Single-Ion-Magnet Behavior. *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 7667-7669, 10.1021/acs.inorgchem.5b01318.

²⁴⁵ G. Peng, Y.-Y. Zhang, B. Li, X.-F. Sun, H.-L. Cai, D.-J. Li, Z.-G. Gu, G. E. Kostakis; Single molecule magnetic behaviour in lanthanide naphthalenesulfonate complexes. *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 17349-17356, 10.1039/C8DT03613F.

²⁴⁶ W. Zhao, H. Cui, X.-Y. Chen, G. Yi, L. Chen, A. Yuan, C.-L. Luo; An eight-coordinate ytterbium complex with a hexagonal bipyramid geometry exhibiting field-induced single-ion magnet behaviour. *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 5621-5626, 10.1039/C9DT00663J.

Continuación Táboa A.8.2. Algunha información magnética e estrutural para os compostos de Yb con comportamento de SIM inducido por un campo magnético.

Yb-SMM ^a	$U_{\text{eff}}/\text{K}^{\text{c}}$	τ_0/s	H/Oe	<i>i.c.</i> / <i>Xeometría</i> ^d	Mellor axuste	Ref
[Yb(L ⁶)(OTf) ₂](OTf)	11.7	4.6×10^{-6}	1000	8 / TDD	Orbach-Raman	247
[Yb(L ⁶)(NO ₃) ₃ (MeOH)]	17.8	8.7×10^{-7}	1000	9 / JCSAPR	Orbach-Raman	247
[Yb(18-crown-6)(H ₂ O) ₃](ClO ₄) ₃	5.9	2.6×10^{-5}	500	9 / MMF	Orbach-Raman-	248
					QTM	
[Yb(H ₂ O) ₅ (NCS) ₃]	50	2.3×10^{-8}	2500	8 / BTPR	Raman	249
[Yb(H ₂ O)(phen) ₂ (NCS) ₃]	22	4.5×10^{-7}	1000	8 / BTPR	Raman	249
[Yb(H ₂ O)(bpy) ₂ (NCS) ₃]	47	1.7×10^{-8}	1000	8 / SAPR	Raman	249
[Hbpy][Yb(bpy) ₂ (NCS) ₄]	44	2.9×10^{-8}	1000	8 / SAPR	Raman	249
[Hbpy][Yb(phen) ₂ (NCS) ₄]	37	8.4×10^{-8}	1000	8 /SAPR	Orbach-Raman	249

^a Omítese as moléculas de solvatos. ^b H₃L¹= tris(((2-hidroxi-3-metoxibenzil)amino)etil)-amina; (L²)⁴⁻ = anión do ácido 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7,10-tetraacético; (murex)⁻ = murexide; L³ = 4,5-ethylenedioxi-4',5'-bis(2-piridil-N-oxidemetitio)tetrathiafulvaleno; tta⁻ = anión 2-tenoiltrifluoroacetato; (L⁴)⁻ = anión de rhodamine-6G-2-(hidrazinometil)quinolin-8-ol; H₃trensall = 2,2',2''-tris(salicilidenimino)triethylamina; Tpz = hidrottris(pirazolil)-borato; Bpz = dihidrobis(pirazolil)borato; DAD: (2,6-Me₂C₆H₃NCHCHNC₆H₃Me₂-2,6]²⁻; Cp* = pentametilcyclopentadieno; THF: tetrahidrofurano; (L⁵)⁻ anión de 2-(tetrazol-5-il)-1,10-fenantrolina; tmh = 2,2,6,6-tetrametiheptanoato; PyrCOO⁻ = pirazina-2-carboxilato; H₄Bmshp = (2,6-bis[(3-metoxisaliciliden)hidrazinacarbonil]-piridina); NAS = 2-naftalenosulfonato; depma = 9-dietilfosfometilantraceno; ^tBu₃PO = óxido de tritertbutilfosfina; L⁶ = 1-(1-metil-2-((1-metil-1H-imidazol-2-il)metileno)hidrazinil)-1-piridina; OTf = triflato; 18-crown-6 = 1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecano; bipy = 2,2'-bipiridine; phen = 1,10-fenantrolina. ^c U_{eff} do mellor axuste. Se este axuste non inclúe un proceso Orbach, entón os valores de U_{eff} calcúlanse coa ecuación de Arrhenius. ^d CTPR: prisma trigonal apicado trigonal prism; SAPR: antiprisma cadrado, CSAPR: antiprisma cadrado esférico apicado JCSAPR: antiprisma cadrado apicado; JTCTPR : prisma trigonal triapicado; MFF = *muffin*; BTPR: prisma trigonal biapicado; TDD: dodecaedro triangular; HPY: bipirámide hexagonal; PBPY: bipirámide pentagonal; OC = octaedro; T : tetraedro. nd = non descrito.

²⁴⁷ A. Gorczyński, D. Marcinkowski, M. Kubicki, M. Löffler, M. Korabik, M. Karbowiak, P. Wiśniewski, C. Rudowicz, V. Patroniak; New field-induced single ion magnets based on prolate Er(III) and Yb(III) ions: tuning the energy barrier U_{eff} by the choice of counterions within an N₃-tridentate Schiff-base scaffold. *Inorg. Chem. Front.*, **2018**, 5, 605-618, 10.1039/C7QI00727B.

²⁴⁸ L. Maxwell, M. Amoza, E. Ruiz; Mononuclear lanthanide complexes with 18-crown-6 ether: synthesis, characterization, magnetic properties, and theoretical studies. *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 13225-13234, 10.1021/acs.inorgchem.8b01688.

²⁴⁹ S. P. Petrosyants, K. A. Babeshkin, A. V. Gavrikov, A. B. Ilyukhin, E. V. Belova, N. N. Efimov; Towards comparative investigation of Er- and Yb-based SMMs: the effect of the coordination environment configuration on the magnetic relaxation in the series of heteroleptic thiocyanate complexes. *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 12644-12655, 10.1039/C9DT02260K.

Táboa A.8.3. Estrutura electrónica de **40** calculada cos parámetros de campo cristalino obtidos a partir de CASSCF-SO na estrutura cristalina. Cada fila corresponde a un dobrete de Kramers. A última columna contén as enerxías de CASSCF-SO.

Energy (cm ⁻¹)	Energy (K)	g1	g2	g3	Angle	Wavefunction	<Jz>	Energy ^{CAS} (cm ⁻¹)
40.1								
0.00	0.00	0.00	0.00	19.80	--	99% ± 15/2>	± 7.5	0.00
202.30	291.06	0.71	1.62	16.83	47.1	46% ± 13/2> + 12% ± 11/2> + 9% ± 7/2> + 9% ± 3/2> + 5% ± 9/2> + 5% ± 5/2> + 5% ± 1/2> + 5% ∓ 1/2>	± 4.4	202.42
264.15	380.05	0.18	1.81	13.21	40.7	47% ± 13/2> + 10% ± 5/2> + 8% ∓ 1/2> + 9% ± 1/2> + 8% ± 3/2> + 7% ± 9/2>	± 3.7	261.71
399.85	575.29	2.65	4.95	11.16	45.8	48% ± 11/2> + 13% ± 9/2> + 10% ∓ 3/2> + 7% ∓ 1/2> + 6% ± 3/2> + 5% ± 1/2>	± 3.2	396.76
492.64	708.79	0.28	6.65	8.44	79.1	22% ± 11/2> + 19% ± 7/2> + 17% ∓ 5/2> + 11% ∓ 1/2> + 8% ∓ 3/2> + 6% ∓ 9/2>	± 1.2	489.54
558.17	803.07	2.39	3.57	10.60	68.5	38% ± 9/2> + 11% ∓ 7/2> + 15% ∓ 5/2> + 11% ± 11/2>	± 1.8	558.62
620.26	892.41	0.96	2.26	15.53	81.5	22% ± 7/2> + 18% ± 9/2> + 14% ∓ 1/2> + 14% ∓ 3/2> + 13% ∓ 5/2> + 8% ± 1/2>	± 1.1	619.68

748.16	1076.43	0.05	0.12	19.46	74.8	24% $\pm 3/2$ $\rangle$ + 26% $\pm 5/2$ $\rangle$ + 18% $\pm 7/2$ $\rangle$ + 16% $\pm 1/2$ $\rangle$ + 7% $\mp 1/2$ $\rangle$	± 1.9	748.14
40.2								
0.00	0.00	0.01	0.02	19.81	--	99% $\pm 15/2$ $\rangle$	± 7.5	0.00
187.72	270.09	0.89	1.84	17.54	59.3	29% $\pm 13/2$ $\rangle$ + 12% $\pm 7/2$ $\rangle$ + 13% $\pm 3/2$ $\rangle$ + 9% $\pm 5/2$ $\rangle$ + 10% $\pm 11/2$ $\rangle$	± 3.5	186.84
251.38	361.68	0.21	2.51	13.19	26.7	63% $\pm 13/2$ $\rangle$ + 8% $\pm 5/2$ $\rangle$ + 6% $\pm 3/2$ $\rangle$ + 6% $\pm 1/2$ $\rangle$ + 6% $\mp 1/2$ $\rangle$	± 4.4	249.83
376.64	541.90	3.11	5.93	10.62	45.5	45% $\pm 11/2$ $\rangle$ + 14% $\pm 9/2$ $\rangle$ + 9% $\mp 3/2$ $\rangle$ + 7% $\pm 1/2$ $\rangle$ + 5% $\pm 3/2$ $\rangle$ + 1% $\mp 1/2$ $\rangle$	± 3.1	373.85
475.09	683.54	0.50	6.31	9.92	79.5	25% $\pm 11/2$ $\rangle$ + 18% $\pm 7/2$ $\rangle$ + 12% $\mp 1/2$ $\rangle$ + 11% $\mp 3/2$ $\rangle$ + 11% $\pm 5/2$ $\rangle$	± 1.7	471.67
552.06	794.28	2.54	4.18	9.60	69.0	30% $\pm 9/2$ $\rangle$ + 13% $\pm 11/2$ $\rangle$ + 12% $\pm 3/2$ $\rangle$ + 11% $\pm 1/2$ $\rangle$ + 12% $\mp 5/2$ $\rangle$ + 7% $\mp 3/2$ $\rangle$	± 1.9	550.96
587.37	845.09	1.90	6.92	12.66	75.6	31% $\pm 7/2$ $\rangle$ + 19% $\pm 9/2$ $\rangle$ + 10% $\mp 5/2$ $\rangle$ + 8% $\pm 5/2$ $\rangle$ + 10% $\pm 1/2$ $\rangle$	± 1.8	588.40
716.55	1030.95	0.05	0.12	19.62	75.4	24% $\pm 3/2$ $\rangle$ + 20% $\pm 5/2$ $\rangle$ + 19% $\pm 1/2$ $\rangle$ + 12% $\mp 1/2$ $\rangle$ + 6% $\mp 3/2$ $\rangle$ + 10% $\pm 7/2$ $\rangle$	± 1.9	716.03

Táboa A.8.4. Estrutura electrónica de **41** calculada cos parámetros de campo cristalino obtidos a partir de CASSCF-SO da estrutura cristalina. Cada fila corresponde a un dobrete de Kramers. A última columna contén as enerxías de CASSCF-SO.

Energy (cm ⁻¹)	Energy (K)	g1	g2	g3	Angle	Wavefunction	<Jz>	Energy ^{CAS} (cm ⁻¹)
41.1								
0.00	0.00	0.02	0.03	19.68	--	97% ± 15/2> + 3% ± 11/2>	± 7.4	0.00
82.42	118.59	0.20	0.24	19.52	79.6	18% ± 3/2> + 16% ± 1/2> + 17% ± 1/2> + 13% ± 5/2> + 8% ± 3/2> + 10% ± 7/2> + 6% ± 9/2> +	± 1.3	82.12
180.99	260.40	1.27	2.00	15.40	9.1	83% ± 13/2> + 5% ± 11/2> + 2% ± 9/2> + 2% ± 5/2>	± 5.8	180.46
256.19	368.59	3.28	6.03	11.33	73.1	26% ± 11/2> + 19% ± 9/2> + 16% ± 3/2> + 10% ± 5/2>	± 1.9	255.60
330.45	475.44	0.55	4.99	11.87	77.2	28% ± 11/2> + 17% ± 7/2> + 11% ± 7/2> + 9% ± 9/2> + 8% ± 5/2> + 5% ± 9/2> + 5% ± 1/2>	± 1.7	329.38
383.06	551.13	0.64	2.16	14.99	84.2	18% ± 1/2> + 16% ± 7/2> + 15% ± 3/2> + 14% ± 5/2> + 9% ± 5/2> + 9% ± 9/2>	± 0.8	381.91
434.97	625.82	0.22	1.16	16.62	52.8	37% ± 9/2> + 21% ± 11/2> + 13% ± 7/2> + 7% ± 1/2> + 6% ± 13/2>	± 3.8	434.91
492.62	708.77	0.25	0.63	18.92	74.1	25% ± 5/2> + 23% ± 3/2> +	± 1.9	493.13

						21% ± 7/2> + 13% ± 1/2> + 7% ± 9/2>		
41.2								
0.00	0.00	0.00	0.00	19.74	--	98% ± 15/2> + 2% ± 11/2>	7.2	0.00
168.74	242.77	0.77	1.51	18.30	73.8	17% ± 3/2> + 16% ∓ 1/2> + 11% ± 1/2> + 9% ± 5/2> + 5% ∓ 3/2> + 11% ± 7/2> + 13% ± 13/2> +	1.9	168.41
217.38	312.76	0.16	2.13	14.14	12.8	77% ± 13/2> + 5% ∓ 1/2> + 4% ± 9/2> + 4% ± 5/2>	2.7	217.32
321.68	462.82	4.11	5.97	10.96	71.2	35% ± 11/2> + 14% ± 9/2> + 14% ∓ 3/2> + 8% ± 5/2> + 6% ∓ 7/2>	2.0	321.61
401.16	577.17	0.32	3.61	10.22	87.4	32% ± 11/2> + 6% ± 7/2> + 17% ∓ 7/2> + 9% ∓ 5/2> + 11% ∓ 9/2> + 8% ± 1/2>	0.6	399.90
479.94	690.52	1.50	2.19	12.40	68.2	34% ± 9/2> + 17% ± 11/2> + 16% ∓ 7/2> + 11% ∓ 5/2>	1.8	478.54
546.41	786.15	0.60	1.13	15.82	81.9	19% ± 9/2> + 17% ± 7/2> + 15% ∓ 3/2> + 12% ∓ 5/2> + 12% ∓ 1/2> + 7% ∓ 7/2>	0.9	546.72
623.75	897.43	0.08	0.18	19.16	77.8	25% ± 3/2> + 24% ± 5/2> + 14% ± 7/2> + 18% ± 1/2> + 10% ∓ 1/2>	0.4	624.29

41.1 con disolvente								
0.00	0.00	0.02	0.03	19.68	--	97% $\pm 15/2$) + 2% $\pm 11/2$)	7.4	0.00
72.43	104.21	0.17	0.21	19.55	79.8	18% $\pm 3/2$) + 16% $\mp 1/2$) + 17% $\pm 1/2$) + 13% $\pm 5/2$) + 9% $\mp 3/2$) + 10% $\pm 7/2$) + 6% $\pm 9/2$) +	1.3	72.10
178.26	256.48	1.42	2.15	15.34	9.5	83% $\pm 13/2$) + 5% $\pm 11/2$) + 2% $\pm 9/2$) + 2% $\pm 5/2$)	5.8	177.74
249.31	358.70	3.05	6.03	11.29	74.1	24% $\pm 11/2$) + 19% $\pm 9/2$) + 16% $\mp 3/2$) + 10% $\pm 5/2$) + 7% $\mp 7/2$)	1.8	248.74
324.81	467.33	0.67	5.11	11.83	76.8	28% $\pm 11/2$) + 16% $\pm 7/2$) + 10% $\mp 7/2$) + 9% $\pm 9/2$) + 8% $\mp 5/2$) + 5% $\mp 9/2$) + 5% $\pm 1/2$)	1.7	323.70
377.18	542.67	0.64	2.13	15.06	83.9	18% $\pm 1/2$) + 16% $\pm 7/2$) + 15% $\pm 3/2$) + 14% $\mp 5/2$) + 9% $\pm 5/2$) + 9% $\pm 9/2$)	0.8	376.02
429.93	618.56	0.22	1.15	16.65	52.5	37% $\pm 9/2$) + 21% $\pm 11/2$) + 13% $\pm 7/2$) + 7% $\mp 1/2$) + 6% $\pm 13/2$)	3.8	429.88
487.61	701.56	0.25	0.63	18.93	74.1	25% $\pm 5/2$) + 23% $\pm 3/2$) + 21% $\pm 7/2$) + 13% $\pm 1/2$) + 7% $\pm 9/2$)	1.9	488.10

Táboa A.8.5. Estrutura electrónica de **42** calculada cos parámetros de campo cristalino obtidos a partir de CASSCF-SO da estrutura cristalina. Cada fila corresponde a un dobrete de Kramers. A última columna contén as enerxías de CASSCF-SO.

Energy (cm ⁻¹)	Energy (K)	g1	g2	g3	Angle	Wavefunction	<Jz>	Energy ^{CAS} (cm ⁻¹)
0.00	0.00	0.01	0.01	19.80	--	99% ± 15/2>	±7.5	0.00
224.80	323.43	0.29	0.41	16.98	15.7	87% ± 13/2> + 8% ± 11/2>	±6.2	226.04
342.89	493.34	1.05	1.39	15.39	53.6	24% ± 9/2> + 21% ± 11/2> + 11% ± 5/2> + 9% ± 1/2> + 9% ± 7/2>	±3.4	339.23
437.51	629.48	1.46	4.16	11.22	39.3	46% ± 11/2> + 13% ± 7/2> + 10% ± 5/2> + 9% ± 3/2> + 5% ± 1/2>	±3.4	435.75
508.90	732.19	2.83	6.01	12.87	76.5	22% ± 3/2> + 16% ± 7/2> + 15% ± 9/2> + 13% ± 5/2> + 7% ± 1/2> + 9% ± 1/2> + 6% ± 11/2>	±1.9	507.41
576.68	829.71	0.94	2.05	13.58	80.1	30% ± 1/2> + 16% ± 1/2> + 11% ± 9/2> + 11% ± 5/2> + 9% ± 3/2> + 6% ± 7/2>	±1.0	574.12
647.30	931.32	0.02	0.48	15.69	69.8	32% ± 3/2> + 20% ± 5/2> + 17% ± 9/2> + 10% ± 1/2> + 9% ± 7/2>	±2.1	646.89
724.61	1042.54	0.15	0.59	18.33	59.5	38% ± 7/2> + 23% ± 9/2> + 21% ± 5/2> + 9% ± 11/2>	±3.5	726.59

Táboa A.8.6. Estrutura electrónica de **40** calculada cos parámetros do campo cristalino obtidos de CASSCF-SO a partir da estrutura optimizada por DFT. Cada fila corresponde a un dobrete de Kramers. A última columna recolle as enerxías de CASSCF-SO.

Energy (cm ⁻¹)	Energy (K)	g1	g2	g3	Angle	Wavefunction	<Jz>	Energy ^{CAS} (cm ⁻¹)
0.00	0.00	0.03	0.05	19.72	--	99% ± 15/2>	7.4	0.00
106.54	153.28	0.45	0.57	19.23	81.5	8% ± 3/2> + 4% ± 11/2> + 9% ± 7/2> + 18% ± 3/2> + 5% ± 9/2> + 10% ± 5/2> + 14% ± 1/2> + 19% ± 1/2>	1.1	106.46
213.06	306.54	1.64	2.26	14.83	8.2	86% ± 13/2> + 4% ± 1/2>	5.6	212.69
318.82	458.70	1.99	5.40	11.06	71.4	27% ± 11/2> + 14% ± 9/2> + 16% ± 3/2> + 8% ± 5/2> + 7% ± 3/2> + 8% ± 5/2>	1.7	315.62
397.25	571.55	0.54	7.06	8.53	51.3	49% ± 11/2> + 14% ± 5/2> + 9% ± 7/2> + 7% ± 3/2> + 7% ± 3/2>	2.8	397.08
442.20	636.22	2.72	6.00	10.63	66.2	38% ± 9/2> + 17% ± 7/2> + 12% ± 7/2> + 8% ± 1/2>	1.9	441.42
478.70	688.74	1.40	2.25	16.85	84.2	22% ± 3/2> + 14% ± 9/2> + 25% ± 1/2> + 14% ± 3/2> + 9% ± 7/2> + 12% ± 5/2>	0.8	478.12
625.07	899.33	0.05	0.07	19.52	69.6	20% ± 3/2> + 27% ± 5/2> + 24% ± 7/2> + 13% ± 9/2> + 9% ± 1/2>	2.5	625.82

Táboa A.8.7. Estrutura electrónica de **41** calculada cos parámetros do campo cristalino obtidos de CASSCF-SO a partir da estrutura optimizada por DFT. Cada fila corresponde a un dobrete de Kramers. A última columna recolle as enerxías de CASSCF-SO.

Energy (cm ⁻¹)	Energy (K)	g1	g2	g3	Angle	Wavefunction	<Jz>	Energy ^{CAS} (cm ⁻¹)
0.00	0.00	0.04	0.07	19.63	--	96% ± 15/2> + 3% ± 11/2>	7.4	0.00
66.30	95.39	0.31	0.35	19.38	80.7	18% ± 3/2> + 18% ∓ 1/2> + 17% ± 1/2> + 11% ± 5/2> + 8% ∓ 3/2> + 9% ± 7/2> + 5% ± 9/2> +	1.2	65.85
173.50	249.63	2.28	2.67	14.54	10.3	80% ± 13/2> + 5% ± 11/2> + 4% ∓ 1/2> + 3% ± 7/2>	5.5	171.94
249.07	358.36	2.38	6.91	10.13	74.1	20% ± 11/2> + 18% ± 9/2> + 21% ∓ 3/2> + 13% ± 5/2>	1.6	245.84
317.86	457.32	0.56	4.03	14.25	73.1	22% ± 11/2> + 12% ± 7/2> + 6% ∓ 7/2> + 10% ± 9/2> + 6% ± 1/2> + 11% ± 5/2> + 11% ± 3/2> + 8% ∓ 1/2> + 7% ∓ 3/2>	2.0	316.38
338.89	487.59	1.46	2.80	15.78	81.2	28% ± 1/2> + 15% ± 7/2> + 9% ± 3/2> + 6% ∓ 3/2> + 17% ± 5/2> + 8% ± 11/2>	1.0	337.73
419.55	603.63	0.16	0.91	17.60	48.8	34% ± 9/2> + 29% ± 11/2> + 16% ± 7/2> + 8% ± 13/2>	4.4	419.74
472.79	680.23	0.27	0.96	18.82	69.4	23% ± 7/2> + 23% ± 5/2> + 19% ± 9/2> + 16% ± 3/2> + 7% ± 1/2>	2.5	472.73

Táboa A.8.8. Estrutura electrónica de **42** calculada cos parámetros do campo cristalino obtidos de CASSCF-SO a partir da estrutura optimizada por DFT. Cada fila corresponde a un dobrete de Kramers. A última columna recolle as enerxías de CASSCF-SO.

Energy (cm ⁻¹)	Energy (K)	g1	g2	g3	Angle	Wavefunction	<Jz>	Energy ^{CAS} (cm ⁻¹)
0.00	0.00	0.02	0.03	19.79	--	99% ± 15/2>	± 7.5	0.00
145.75	209.70	0.61	1.02	17.82	54.1	32% ± 13/2> + 13% ± 11/2> + 10% ± 9/2> + 13% ± 7/2> + 9% ± 5/2> + 10% ± 3/2>	± 4.0	145.73
225.92	325.05	1.04	2.18	13.26	27.6	60% ± 13/2> 9% ± 5/2> + 6% ± 1/2> + 6% ± 3/2>	± 4.4	225.51
342.00	492.06	2.96	5.61	10.18	42.5	48% ± 11/2> + 8% ± 9/2> + 6% ± 3/2> 8% ± 3/2> + 8% ± 1/2>	± 3.0	340.20
438.66	631.13	0.89	6.30	9.35	79.0	22% ± 11/2> + 15% ± 7/2> + 13% ± 9/2> + 11% ± 3/2> + 11% ± 1/2> + 10% ± 5/2>	± 1.9	437.37
504.83	726.33	0.20	3.96	11.02	77.9	26% ± 9/2> + 16% ± 3/2> + 15% ± 1/2> + 9% ± 1/2> + 8% ± 3/2> + 8% ± 5/2>	± 1.3	504.72
539.11	775.66	1.26	3.83	15.32	61.6	35% ± 7/2> + 20% ± 5/2> + 19% ± 9/2> + 5% ± 1/2> + 5% ± 3/2>	± 2.7	540.11
612.67	881.48	0.08	0.16	19.56	74.7	24% ± 5/2> + 22% ± 3/2> + 19% ± 7/2> + 8% ± 9/2>	± 1.9	612.70

Dada a dependencia observada da estrutura electrónica dos compostos **40** e **41**, realizáronse optimizacións da xeometría molecular en fase gasosa de tódolos compostos coa suite de programas Gaussian09d,²⁵⁰ utilizando o funcional de intercambio-correlación PBE^{251,252} co conxunto de bases cc-pVTZ para tódolos átomos de coordinación, cc-pVDZ6²⁵³ para o resto de átomos non metálicos, o potencial efectivo do núcleo (ECP) de RSC de Stuttgart 1997²⁵⁴ para os 28 electróns do núcleo de itrio e o correspondente conxunto de bases de valencia para o resto de electróns de valencia, e as correccións de dispersión de Grimme.²⁵⁵⁻²⁵⁷ Para facilitar a converxencia, o disprosio substitúese polo itrio (onde a masa isotópica se fixa en 162.5, a do disprosio naturalmente abundante), o que se xustifica polos seus radios iónicos similares e polo feito de que estes derivados se encontran amplamente como análogos estruturais. O cálculo dos modos normais realizouse mediante o cálculo explícito do hessiano na xeometría optimizada, asegurándose de que as forzas e os desprazamentos son nulos e que todas as frecuencias son positivas.

²⁵⁰ J. Frisch, et al. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.

²⁵¹ J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof; Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865-3868, 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

²⁵² J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof; Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 78, 1396-1396, 10.1103/PhysRevLett.78.1396.

²⁵³ T. H. D. Jr.; Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 1007-1023, 10.1063/1.456153.

²⁵⁴ J. M. L. Martin, A. Sundermann; Correlation consistent valence basis sets for use with the Stuttgart–Dresden–Bonn relativistic effective core potentials: The atoms Ga–Kr and In–Xe. *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, 3408-3420, 10.1063/1.1337864.

²⁵⁵ S. Grimme; Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *J. Comput. Chem.*, **2004**, 25, 1463-1473, 10.1002/jcc.20078.

²⁵⁶ S. Grimme; Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.*, **2006**, 27, 1787-1799, 10.1002/jcc.20495.

²⁵⁷ S. Grimme; Density functional theory with London dispersion corrections. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, **2011**, 1, 211-228, 10.1002/wcms.30.

A.1 Capítulo 9

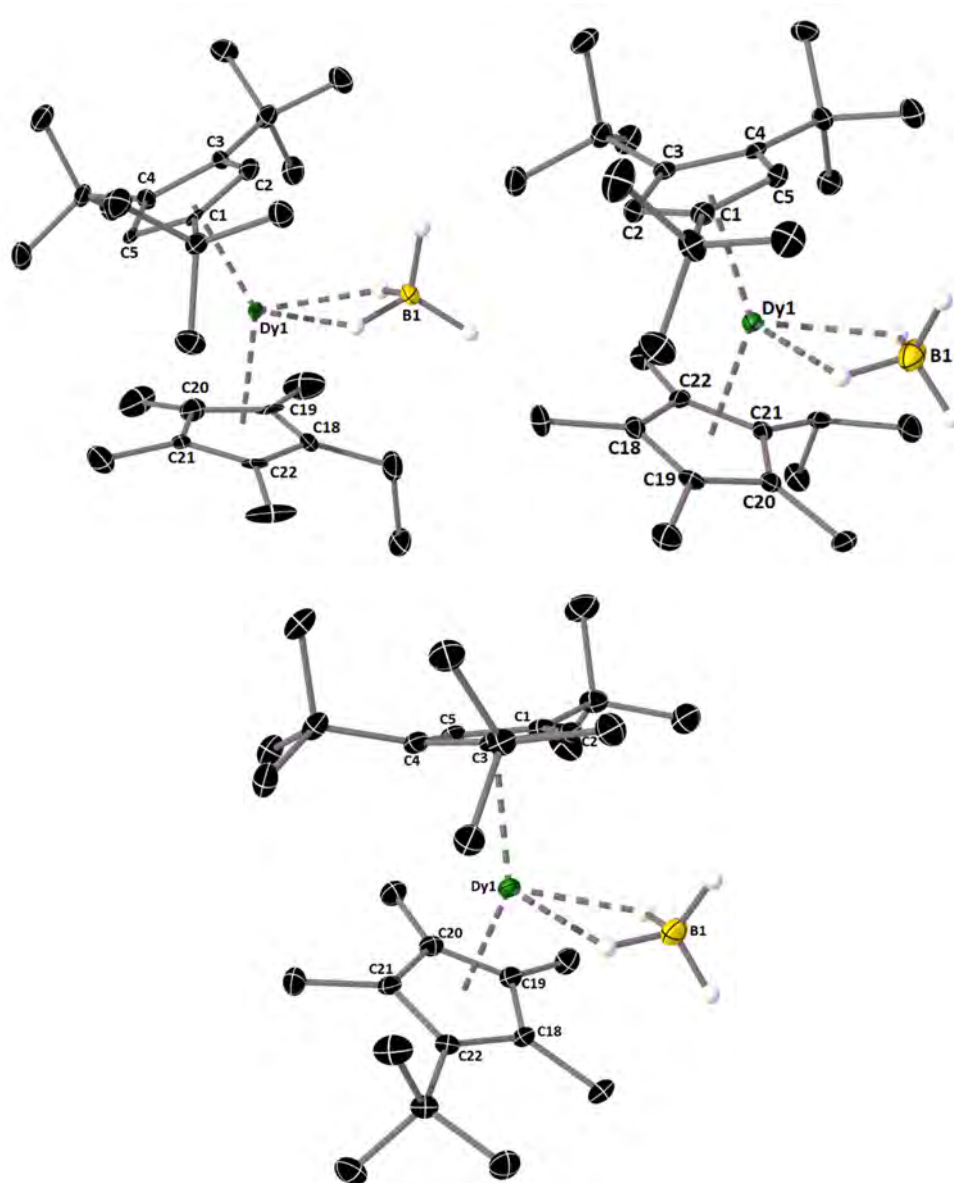


Figura A.9.1. Diagrama de elipsoides (50% probabilidade) para **46** (arriba esquerda), **47** (arriba dereita) e **48** (abaixo). Para maior claridade non se inclúen todas as etiquetas dos átomos e só se amosan os átomos de hidróxeno unidos ao boro. Código de cores: Dy: verde escuro, B: amarelo, C: negro, H: branco.

Transferencia de resultados

A maior parte dos resultados que se inclúen nesta Tese Doutoral xa foron difundidos a través de publicacións científicas en revistas de ámbito internacional con revisión por pares.

Listado de publicacións

1. M. Fondo^{*a}, J. Corredoira-Vázquez^a, A. Herrera-Lanzós^a, A. M. García-Deibe^a, J. Sanmartín-Matalobos^a, J. M. Herrera^b, E. Colacio^b, C. Nuñez^c; Improving the SMM and luminescence properties of lanthanide complexes with LnO_9 cores in the presence of Zn^{II} : an emissive Zn_2Dy single ion magnet. *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 17000-17009, 10.1039/C7DT03438E.

2. M. Fondo^{*a}, J. Corredoira-Vázquez^a, A. M. García-Deibe^a, J. Sanmartín-Matalobos^a, J. M. Herrera^b, E. Colacio^b; Designing ligands to isolate $ZnLn$ and Zn_2Ln complexes: field-induced single-ion magnet behavior of the $ZnDy$, Zn_2Dy , and Zn_2Er analogues. *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 5646-5656, 10.1021/acs.inorgchem.7b00165.

3. A. M. García-Deibe^{*a}, M. Fondo^a, J. Corredoira-Vázquez^a, M. S. El Fallah^b, J. Sanmartín-Matalobos^a; Hierarchical assembly of antiparallel homochiral sheets formed by hydrogen-bonded helixes of a trapped-valence Co^{II}/Co^{III} complex. *Cryst. Growth Des.*, **2017**, 17, 467-473, 10.1021/acs.cgd.6b01269.

4. J. Corredoira-Vázquez^a, M. Fondo^a, J. Sanmartín-Matalobos^a, P. Taboada^b, A. M. García-Deibe^{*a}; Filling tricompartmental ligands with Gd^{III} and Zn^{II} ions: some structural and MRI studies. *Crystals*, **2018**, 8, 431, 10.3390/cryst8110431.

5. M. Fondo^{*a}, J. Corredoira-Vázquez^a, A. M. García-Deibe^a, J. Sanmartín-Matalobos^a, J. M. Herrera^b, E. Colacio^b; Field-induced single molecule magnets of phosphine- and arsine-oxides. *Front. Chem.*, **2018**, 6, 420, 10.3389/fchem.2018.00420.
6. M. Fondo^{*a}, J. Corredoira-Vázquez^a, A. M. García-Deibe^a, J. Sanmartín-Matalobos^a, J. M. Herrera^b, E. Colacio^b; Tb_2 , Dy_2 , and Zn_2Dy_4 complexes showing the unusual versatility of a hydrazone ligand toward lanthanoid ions: a structural and magnetic study. *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 10100-10110, 10.1021/acs.inorgchem.8b01251.
7. M. Fondo^{*a}, J. Corredoira-Vázquez^a, A. M. García-Deibe^a, S. Gómez-Coca^b, E. Ruiz^b, J. Sanmartín-Matalobos^a; Dysprosium-based complexes with a flat pentadentate donor: a magnetic and ab initio study. *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 8389-8401, 10.1039/D0DT01293A.
8. M. Fondo^{*a}, J. Corredoira-Vázquez^a, A. M. García-Deibe^a, J. Sanmartín-Matalobos^a, M. Amoa^a, A. M. P. Botas^b, R. A. S. Ferreira^b, L. D. Carlos^{*b}, E. Colacio^c; Field-induced slow magnetic relaxation and luminescence thermometry in a mononuclear ytterbium complex. *Inorg. Chem. Front.*, **2020**, 7, 3019-3029, 10.1039/D0QI00637H.
9. M. Fondo^{*a}, J. Corredoira-Vázquez^a, A. M. García-Deibe^a, J. Sanmartín-Matalobos^a, S. Gómez-Coca^b, E. Ruiz^b, E. Colacio^c; Slow magnetic relaxation in dinuclear dysprosium and holmium phenoxide bridged complexes: a Dy_2 single molecule magnet with a high energy barrier. *Inorg. Chem. Front.*, **2021**, 8, 2532-2541, 10.1039/D1QI00152C.
10. M. Fondo^{*a}, J. Corredoira-Vázquez^a, A. M. García-Deibe^a, J. Sanmartín-Matalobos^a, Daniel Reta^b, E. Colacio^c; Eight coordinated mononuclear dysprosium complexes of heptadentate aminophenol ligands: the influence of the phenol substituents and the ancillary donors on the magnetic relaxation. *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 15878–15887, 10.1039/D1DT02756E.

Índices de calidade, contribucións, permisos editoriais do contido publicado e manuscritos

Improving the SMM and luminescence properties of lanthanide complexes with LnO₉ cores in the presence of Zn^{II}: an emissive Zn₂Dy single ion magnet.

Dalton Trans., volume 46, páxinas 17000-17009, 2017.
DOI: 10.1039/C7DT03438E.

Contribución específica na publicación: Conceptualización, metodoloxía e investigación: desenvolvemento dos experimentos de síntese. Caracterización dos compostos: contribución á interpretación de resultados espectroscópicos e magnéticos, contribución á análise de datos de RX. Contribución á redacción do manuscrito orixinal.

Índices de calidade: *Dalton Trans* presentaba no ano da publicación deste artigo un índice de impacto de 4.099 (2017 Journal Citation Reports), pertencendo ao primeiro cuartil (Q1) na categoría de Química Inorgánica calculado por Journal Citation Reports (6/45 no ano 2017), e por Scimago (SJR 1.306 no ano 2017), cun índice CiteScore de 7.3 (calculado por Scopus para o ano 2017), alcanzando a día 24/11/2021 un total de 20 citas segundo Web of Science.

Autorización da revista: A revista *Dalton Trans*, pertencente á editorial Royal Society of Chemistry, onde se publicou parte do Capítulo 3, permite a reutilización do artigo por parte do autor na súa tese: <https://www.rsc.org/journals-books-databases/author-and-reviewer-hub/authors-information/licences-copyright-permissions/#reuserscmaterial>

Improving the SMM and luminescence properties of lanthanide complexes with LnO_6 cores in the presence of Zn^{II} : an emissive Zn_2Dy single ion magnet

M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. Herrera-Lanzós, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, J. M. Herrera, E. Colacio and C. Nuñez, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 17000

DOI: 10.1039/C7DT03438E

If you are not the author of this article and you wish to reproduce material from it in a third party non-RSC publication you must [formally request permission](#) using Copyright Clearance Center. Go to our [Instructions for using Copyright Clearance Center page](#) for details.

Authors contributing to RSC publications (journal articles, books or book chapters) do not need to formally request permission to reproduce material contained in this article provided that the correct acknowledgement is given with the reproduced material.

Reproduced material should be attributed as follows:

- For reproduction of material from NJC:
Reproduced from Ref. XX with permission from the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and The Royal Society of Chemistry.
- For reproduction of material from PCCP:
Reproduced from Ref. XX with permission from the PCCP Owner Societies.
- For reproduction of material from PPS:
Reproduced from Ref. XX with permission from the European Society for Photobiology, the European Photochemistry Association, and The Royal Society of Chemistry.
- For reproduction of material from all other RSC journals and books:
Reproduced from Ref. XX with permission from The Royal Society of Chemistry.

If the material has been adapted instead of reproduced from the original RSC publication "Reproduced from" can be substituted with "Adapted from".

In all cases the Ref. XX is the XXth reference in the list of references.

If you are the author of this article you do not need to formally request permission to reproduce figures, diagrams etc. contained in this article in third party publications or in a thesis or dissertation provided that the correct acknowledgement is given with the reproduced material.

Reproduced material should be attributed as follows:

- For reproduction of material from NJC:
[Original citation] - Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the RSC
- For reproduction of material from PCCP:
[Original citation] - Reproduced by permission of the PCCP Owner Societies
- For reproduction of material from PPS:
[Original citation] - Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the European Society for Photobiology, the European Photochemistry Association, and RSC
- For reproduction of material from all other RSC journals:
[Original citation] - Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry



If you are the author of this article you still need to obtain permission to reproduce the whole article in a third party publication with the exception of reproduction of the whole article in a thesis or dissertation.

Information about reproducing material from RSC articles with different licences is available on our [Permission Requests page](#).



Cite this: *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 17000

Improving the SMM and luminescence properties of lanthanide complexes with LnO_9 cores in the presence of Zn^{II} : an emissive Zn_2Dy single ion magnet†

Matilde Fondo, ^{a*} Julio Corredoira-Vázquez, ^a Antía Herrera-Lanzós,^a Ana M. García-Deibe, ^a Jesús Sanmartín-Matalobos, ^a Juan Manuel Herrera, ^b Enrique Colacio ^b and Cristina Nuñez ^{a,c}

Mononuclear complexes of stoichiometry $[\text{Ln}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$, **1**; Dy , **2**; Er , **3**), which crystallise with different solvates, and the heterotrinnuclear compound $[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{L})(\text{NO}_3)_3(\text{OH})]$ (**4**) can be obtained with the same H_3L compartmental ligand. The single X-ray crystal structure of the mononuclear complexes shows a LnO_9 core with a muffin-like disposition while the geometry of the DyO_9 core in **4** seems to be closer to spherical capped square antiprism. The analysis of the magnetic properties of all the complexes demonstrates that the mononuclear lanthanide compounds do not show slow relaxation of the magnetization, even when the samples are diluted with a diamagnetic matrix and subjected to a dc applied field of 1000 Oe. Nevertheless, the heterotrinnuclear dysprosium complex **4**·3 H_2O is a field-induced single ion magnet, with an estimated U_{eff} barrier of 59 K. The luminescence characterisation of all the metal complexes in methanol solution at 298 K also shows a notable increase in the fluorescence emission of the heterotrinnuclear complex with respect to the mononuclear ones, in such a way that **4** can be defined as a fluorescent single ion magnet.

Received 14th September 2017,

Accepted 17th November 2017

DOI: 10.1039/c7dt03438e

rsc.li/dalton

Introduction

Multifunctional materials combining different physical properties is a hot research topic in the chemistry of materials.¹ In this way, the concurrence of magnetic and emission effects is particularly promising as it not only can lead to bifunctional materials but also opens the possibility of tuning light emission by a magnetic field.^{2,3} The studies on this particular field were initially focused on emissive ferromagnets, due to their applications in optoelectronics and multimodal sensing. These substances are based on nanocomposites of fluorescent quantum dots, organic dyes, or f-metal complexes, bound with magnetic nanoparticles.⁴ Nevertheless,

the area of the emissive magnetic materials is not restricted to this kind of product and, more recently, luminescent molecular magnets have appeared as a novel and exciting idea.⁵ However, a rational synthetic design is mandatory to achieve relevant magnetic and luminescence properties in metal complexes. In this sense, the use of lanthanides seems to have some advantages, both inducing SMM and emissive behaviour.

The luminescence emission in lanthanide complexes is usually enhanced by the use of appropriate light-harvesting units such as organic ligands⁶ or metal complexes based on d-metal ions (*e.g.*, $\text{Zn}(\text{II})$ and $\text{Ir}(\text{III})$)^{7,8} or, less frequently, alkaline earth metals (such as $\text{Mg}(\text{II})$).⁸ The use of $\text{Zn}(\text{II})$ is particularly interesting because of some peculiar characteristics of this metal ion. First, $\text{Zn}(\text{II})$ is diamagnetic and thus any intramolecular magnetic interaction with the lanthanide centres is avoided. This is generally appreciated because although the merging of 3d–4f spin carriers can be an effective way of suppressing the zero-field quantum tunnelling mechanism,^{9–11} weak magnetic interactions can also promote fast relaxation of the magnetization and damp down the SMM behaviour.^{12,13} Second, it has been demonstrated both theoretically and experimentally that the introduction of $\text{Zn}(\text{II})$ usually increases the energy anisotropic barrier.^{8,14–17}

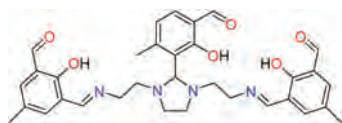
^aDepartamento de Química Inorgánica, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain.

E-mail: matilde.fondo@usc.es

^bDepartamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avda. Fuente Nueva s/n, 18071 Granada, Spain

^cOncology Division, Research Unit, Hospital Universitario Lucus Augusti (HULA), Servizo Galego de Saúde (SERGAS), 27002 Lugo, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available: Tables S1–S3 and Fig. S1–S6. CCDC 1574339 (1- CH_3CN), 1574341 (2-0.5 CH_3CN), 1574342 (3) and 1574343 (4- $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$). For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c7dt03438e

Scheme 1 H₃L.

Besides, Zn²⁺ can be encapsulated in small ligands and has a preference for low coordination numbers (4–6) while lanthanide ions are more bulky and tend to achieve higher coordination numbers (usually higher than 8). These differences in size and coordination preferences allow one to predesign ligands that can allocate both kinds of metal ions in pre-determined pockets.

With these considerations in mind, the old ligand H₃L (Scheme 1) previously reported by us¹⁸ was revised under the light of its compartmental character, with pockets of different sizes. The reactivity of this ligand towards Ln(III) ions (Ln = Tb, Dy, Er) and towards Ln(III) and Zn(II) ions was studied. The results achieved, which include the study and comparison of the magnetic and luminescence properties of the isolated complexes, are described herein.

Experimental

Materials and general methods

All chemical reagents and solvents were purchased from commercial sources and used as received without further purification. Elemental analyses of C, H and N were performed on a Carlo Erba EA 1108 analyser. Infrared spectra were recorded in the ATR mode on a Varian 670 FT/IR spectrophotometer in the range 4000–500 cm^{−1}.

Syntheses of the complexes

All the mononuclear complexes were obtained by template synthesis, in a similar way that will be exemplified by the synthesis of [Tb(H₃L)(H₂O)(NO₃)](NO₃)₂ (**1**): to a solution of triethylenetetramine (0.038 g, 0.26 mmol) in methanol (20 mL), 2-hydroxy-5-methyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde (0.13 g, 0.79 mmol) and acetonitrile (10 mL) were added. The mixture was stirred for 30 min and Tb(NO₃)₃·5H₂O (0.114 g, 0.26 mmol) was added to the obtained yellow solution. The new mixture was stirred for 16 h at room temperature and the resulting yellow solution was concentrated in a rotary evaporator, reducing its volume up to 15 mL. The solution was left to refrigerate in the fridge and after 24 h, single crystals of 1·CH₃CN, suitable for X-ray diffraction studies, precipitated. The crystals were filtered and dried in air, losing the acetonitrile solvate to give rise to **1**. Yield: 0.15 (61%). M.W.: 947.67. Anal. calcd for C₃₃H₃₈TbN₇O₁₆: C 41.79, H 4.00, N 10.34%. Found: C 41.57, H 4.32, N 10.49%. IR (ATR, $\tilde{\nu}$ /cm^{−1}): 3260 (H₂O), 1647 (C=O), 1631 (C=N), 1276, 1300 (NO₃[−]).

[Dy(H₃L)(H₂O)(NO₃)](NO₃)₂ (**2**): quantity of Dy(NO₃)₃·xH₂O: 0.091 g (0.26 mmol). Single crystals of 2·0.5CH₃CN are isolated in the same way as those of 1·CH₃CN, which lose the acetonitrile solvate on drying to yield **2**. Yield: 0.11 g (44%). M.W.: 951.10. Anal. calcd for C₃₃H₃₈DyN₇O₁₆: C 41.67, H 4.03, N 10.31%. Found: C 41.57, H 4.32, N 10.49%. IR (ATR, $\tilde{\nu}$ /cm^{−1}): 3266 (H₂O), 1646 (C=O), 1635 (C=N), 1283, 1303 (NO₃[−]).

[Er(H₃L)(H₂O)(NO₃)](NO₃)₂ (**3**): quantity of Er(NO₃)₃·5H₂O: 0.115 g (0.26 mmol). Single crystals of **3** are isolated in the same way as those of 1·CH₃CN. Yield: 0.12 (48%). M.W.: 955.96. Anal. calcd for C₃₃H₃₈ErN₇O₁₆: C 41.42, H 3.97, N 10.25%. Found: C 41.44, H 4.04, N 9.85%. IR (ATR, $\tilde{\nu}$ /cm^{−1}): 3330 (H₂O), 1644 (C=O), 1634 (C=N), 1285, 1302 (NO₃[−]).

[Dy_{0.09}Y_{0.91}(H₃L)(H₂O)(NO₃)](NO₃)₂ (**2@Y**): a sample of **2** diluted with yttrium was prepared by mixing **2** and [Y(H₃L)(H₂O)(NO₃)](NO₃)₂ in a 1 : 10 molar ratio. [Y(H₃L)(H₂O)(NO₃)](NO₃)₂ was obtained in exactly the same way as **2**: quantity of Y(NO₃)₃·6H₂O: 0.099 (0.26 mmol). Yield: 0.15 g (66%). M.W.: 877.56. Anal. calcd for C₃₃H₃₈YN₇O₁₆: C 45.13, H 4.33, N 11.07%. Found: C 45.14, H 4.51, N 10.94%. IR (ATR, $\tilde{\nu}$ /cm^{−1}): 3262 (H₂O), 1645 (C=O), 1633 (C=N), 1284, 1305 (NO₃[−]).

[Zn₂Dy(L)(NO₃)₅(OH)] (**4**): to a solution of triethylenetetramine (0.038 g, 0.26 mmol) in methanol (20 mL), 2-hydroxy-5-methyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde (0.13 g, 0.79 mmol) and acetonitrile (10 mL) were added. The mixture was stirred for 30 min and Zn(OAc)₂·2H₂O (0.128 g, 0.52 mmol) was added to the obtained yellow solution. The new mixture was stirred for 10 min and then Dy(NO₃)₃·xH₂O (0.091 g, 0.26 mmol) was added to the new yellow solution. The new mixture was stirred at room temperature for 4 h and the resulting solution was concentrated in a rotary evaporator, reducing its volume up to 15 mL. The solution was left to refrigerate in the fridge and after 4 days a powder solid precipitates. The solid was filtered and dried in an oven for 4 h at 80 °C. Yield: 0.10 g (36%). M.W.: 1077.91. Anal. calcd for C₃₃H₃₄DyN₇O₁₆Zn₂: C 36.74, H 3.15, N 9.09. Found: C 36.65, H 3.35, N 9.15%. IR (ATR, $\tilde{\nu}$ /cm^{−1}): 3391 (OH), 1647 (C=O), 1631 (C=N), 1306 (NO₃[−]).

Recrystallization of the powder solid, by diffusion of diethyl ether into a methanol/acetone solution of **4** with a few drops of cyclohexane, yields single crystals of 4·(CH₃)₂CO, suitable for X-ray diffraction studies.

Crystallographic refinement and structure solution

Crystal data and details of refinement are given in Table S1.† Single crystals of 1·CH₃CN, 2·0.5CH₃CN, **3** and 4·(CH₃)₂CO were obtained as detailed above. Data were collected at 100 K on a Bruker Kappa APEXII CCD diffractometer, employing graphite monochromated Mo-K α (λ = 0.71073 Å) radiation. Multi-scan absorption corrections were applied using SADABS.¹⁹ The structures were solved by standard direct methods, and then refined by full-matrix least-squares techniques on F^2 , using the program package SHELX.²⁰ All non-hydrogen atoms were refined anisotropically, with some exceptions, corresponding to disordered solvates with low occupation sites. The hydrogen atoms were mostly included in the

structure factor calculations in geometrically idealized positions. However, some of the H atoms attached to oxygen and/or nitrogen atoms were located in the Fourier map, with the intention of detecting H bonding schemes.

Magnetic measurements

Magnetic susceptibility measurements for powder crystalline samples of **1**, **2**, **3** and **4** were carried out with a Quantum Design SQUID MPMS-XL-5 susceptometer. The magnetic susceptibility data were recorded under magnetic fields of 1000 Oe in the range 2–300 K. Magnetization measurements at 2.0 K were recorded under magnetic fields ranging from 0 to 50 000 Oe. Diamagnetic corrections were estimated from Pascal's tables. ac susceptibility measurements in different applied static fields (H_{dc} = 0, 1000 or 2500 Oe) were performed with an oscillating ac field of 3.5 Oe and an ac frequency of 1200 Hz for all the complexes with a Quantum Design SQUID MPMS XL-5 device. For **2@Y** the measurements were recorded at 1400 Hz. In the case of **4**, ac susceptibility measurements were also recorded in a dc field of 2500 Oe at ac frequencies ranging from 50 to 1400 Hz.

Spectrophotometric and spectrofluorimetric measurements

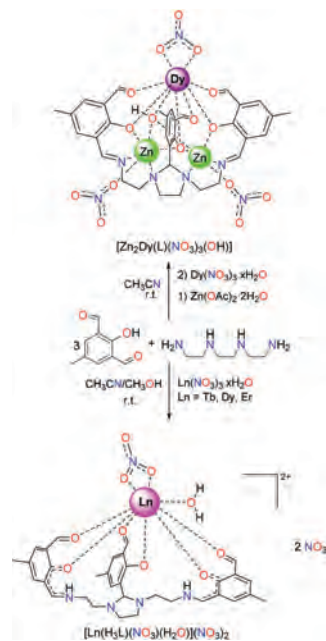
Absorption spectra were recorded on a JASCO V-630 spectrophotometer and fluorescence emission spectra on a JASCO FP-8300 spectrofluorimeter. The linearity of the fluorescence emission *versus* concentration was checked in the concentration range used (10^{-4} – 10^{-6} M). The correction of the absorbed light was performed when considered necessary.

The spectrophotometric characterisation was made by preparing stock solutions of **1**, **2**, **3** and **4** in methanol (*ca.* 10^{-3} M). The studied solutions were prepared by appropriate dilution of the stock solutions up to 10^{-5} – 10^{-6} M. Fluorescence quantum yields were determined using a 0.1 M solution of quinine sulphate in 0.5 M H_2SO_4 as a standard (ϕ = 0.546) and all values were corrected taking into account the solvent refraction index.²¹ All the measurements were performed at 298 K.

Results and discussion

Mononuclear Tb^{III} , Dy^{III} and Er^{III} complexes were obtained by template synthesis, as summarised in Scheme 2. The mixing of all components in appropriate molar ratios give solutions that, on cooling in the fridge, yield single crystals of $[Tb(H_3L)(NO_3)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot CH_3CN$ (**1**· CH_3CN), $[Dy(H_3L)(NO_3)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot 0.5CH_3CN$ (**2**· $0.5CH_3CN$) and $[Er(H_3L)(NO_3)(H_2O)](NO_3)_2$ (**3**). Drying of the single crystals leads to the loss of all solvates for the Tb and Dy compounds. Accordingly, the final products are **1**, **2** and **3**.

The isolation of these mononuclear complexes is rather unexpected, as it is well known that this kind of acyclic compartmental Schiff base derived from triethylenetetramine and aromatic aldehydes usually yields dinuclear lanthanide complexes of formula $[Ln(L)]_2$, with a sandwich structure.^{22–26} The



Scheme 2 Reaction scheme for the isolation of the metal complexes.

crystallographically characterised reported exceptions to this rule are one praseodymium and one neodymium complex,²⁷ both obtained as by-products from the hydrolysis of related compounds. Therefore, complexes **1**, **2** and **3** are, as far as we know, the first mononuclear lanthanide complexes containing an api-type ligand (H_3api = 2-(2-hydroxyphenyl)-1,3-bis[4-(2-hydroxyphenyl)-3-azabut-3-enyl]-1,3-imidazolidine) obtained as main products of a systematic reaction approach, and fully characterised.

The heterotrinnuclear complex $[Zn_2DyL(NO_3)_3(OH)]$ (**4**) could also be obtained by template synthesis, by mixing the dialdehyde, the tetramine, $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ and $Dy(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ in 3 : 1 : 2 : 1 molar ratios (Scheme 2). Single crystals of **4**·(CH_3)₂CO could be isolated by diffusion of diethyl ether into a methanol/acetone solution of the powder sample, containing a few drops of cyclohexane. Nevertheless, in spite of the multiple attempts, no similar Zn_2Tb or Zn_2Er complexes could be obtained and unequivocally characterised.

All these compounds are yellow solids, apparently stable in the solid state and in solution, and their formulations were confirmed by microanalysis, IR spectroscopy and by single X-ray diffraction studies. Their magnetic behaviour and luminescence properties were also analysed.

The infrared spectra of all the compounds contain a sharp band at *ca.* 1645 cm^{-1} , assigned to $\nu(C=O)_{\text{aldehyde}}$. When the aldehyde group of this ligand remains uncoordinated, as in

the previously reported $[\text{Zn}_2\text{L}(\text{OAc})]$ complex,¹⁸ it gives rise to an IR band at 1673 cm^{-1} . The displacement of this band by about 30 cm^{-1} in **1**, **2**, **3** and **4** with respect to $[\text{Zn}_2\text{L}(\text{OAc})]$ suggests the involvement of the $\text{O}_{\text{aldehyde}}$ atom in the coordination to the metal ions. In addition, a second sharp band, which partially overlaps with that of the carbonyl group, can be observed at $ca. 1635\text{ cm}^{-1}$, in agreement with the presence of the imine moiety in the molecules.^{18,28} Besides, all the mononuclear complexes show two sharp bands at $ca. 1300$ and 1280 cm^{-1} , assigned to N–O vibrations of nitrate.²⁸ The presence of two strong bands in this region of the spectra agrees with two different modes of actuation of the nitrate group.²⁸ In the case of **4**, these two bands appear as a quite broad intense band at 1306 cm^{-1} , also corroborating the presence of the nitrate groups in the complex. Finally, all the spectra also show a band centred at $ca. 3300\text{ cm}^{-1}$, indicating the presence of coordinated water or hydroxide.²⁸

X-ray diffraction studies

Mononuclear complexes. The crystal structures of $[\text{Tb}(\text{H}_3\text{L})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**1-CH}_3\text{CN}), $[\text{Dy}(\text{H}_3\text{L})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ (**2-0.5CH}_3\text{CN}) and $[\text{Er}(\text{H}_3\text{L})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ (**3**) are very similar. The main difference among them is that **1** and **3** have a symmetry plane (space group $P2_1/m$), which contains the metal ion and the central phenol ring, thus making both halves of the molecules crystallographically equivalent. This plane does not exist in **2** (space group $P2_1$). Despite this, given the high structural similarity, the structures of all the complexes will be discussed together.****

Fig. S1,† Fig. 1 and 2 show ellipsoid diagrams for **1**, **2** and **3**, respectively, and the selected bond distances and angles for the three compounds are recorded in Table 1.

In all the complexes, the unit cell contains $[\text{M}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]^{2+}$ cations, two nitrate anions per cation and acetonitrile as the solvate in the case of the Tb and Dy compounds. In the cation, the Schiff base is not deprotonated and the hydrogen

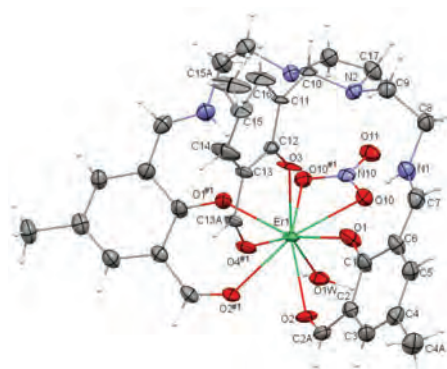


Fig. 2 Ellipsoid (50% probability) diagram for the cation $[\text{Er}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]^{2+}$ in **3**.

Table 1 Main bond distances (Å) and angles (°) for **1-CH}_3\text{CN}**, **2-0.5CH}_3\text{CN}** and **3**

	1-CH}_3\text{CN}	3	2-0.5CH}_3\text{CN}	
M1–O1	2.357(2)	2.314(7)	Dy1–O1	2.350(6)
M1–O2	2.479(2)	2.460(7)	Dy1–O3	2.346(6)
M1–O3	2.306(3)	2.266(10)	Dy1–O2	2.452(7)
M1–O4	2.380(3)	2.334(10)	Dy1–O4	2.485(7)
M1–O10	2.527(2)	2.496(7)	Dy1–O5	2.299(4)
M1–O1W	2.391(3)	2.351(9)	Dy1–O6	2.363(3)
O1–M–O1 ^a	147.07(15)	146.7(5)	Dy1–O10	2.520(8)
O10–M–O10 ^a	50.55(10)	50.8(3)	Dy1–O11	2.503(8)
			Dy1–O1W	2.378(3)
			O1–Dy–O3	147.5(2)
			O10–Dy–O11	50.77(13)

^a $x, -y + 1/2, z$.

atoms linked to heteroatoms were found in the Fourier map nearer to the N_{imine} atoms than to the O_{phenol} ones, which seems to indicate that the keto-amine form of the ligand is more stable than the phenol-imine one.

In all cases H_3L acts as hexadentate, using all its oxygen atoms (three O_{phenol} and three $\text{O}_{\text{aldehyde}}$) to bind the Ln^{3+} ion, with all the nitrogen atoms remaining uncoordinated. The coordination spheres of the lanthanide ions are completed by a nitrate ligand, acting as a bidentate chelate, and a water molecule. Accordingly, the Ln^{3+} ions reach a coordination number of 9. The distortions from the ideal nine-coordinate geometries for the LnO_9 cores were computed using SHAPE software²⁹ and less deviation has been found for a muffin-like structure (Table S2†), as shown in Fig. 3.

In all these structures the M–O distances range from 2.26 to 2.53 Å, and they are comparable to those previously reported for lanthanide complexes with O-donor ligands.^{30,31} The shortest M–O distance corresponds to the bond between the metal ion and the oxygen atom of the central phenolic ring (O3 for **1** and **3**, and O5 for **2**) and the longest M–O distances corres-

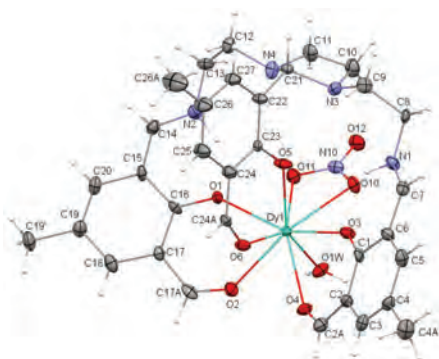


Fig. 1 Ellipsoid (50% probability) diagram for the cation $[\text{Dy}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]^{2+}$ in **2**.

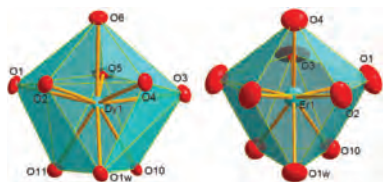


Fig. 3 Coordination environments for the Ln ion in 2 and 3, showing the mufin-like structure. The environment for Tb in 1 is very similar.

pond to the bonds between the metal centre and the nitrate ligand. The angles about the lanthanide ion vary from 50 to 148° and they are also in their usual range.^{30,31}

Finally, note that the structures of all the complexes are further stabilised by hydrogen bonds. Thus, the $[M(H_3L)(H_2O)(NO_3)]^{2+}$ cations show intramolecular interactions between the phenolic oxygen atoms and the nitrogen atoms of the chain. In addition, hydrogen bonds are also observed between the coordinated water molecule and the nitrate counterions, as it is exemplified for 2 in Fig. 4.

$[Zn_2DyL(NO_3)_3(OH)] \cdot (CH_3)_2CO$ ($4 \cdot (CH_3)_2CO$). The crystal structure shows that $4 \cdot (CH_3)_2CO$ consists of trinuclear $[Zn_2DyL(NO_3)_3(OH)]$ (4) units (Fig. 5) with acetone as the solvate. The structure of 4 has a symmetry plane that contains the dysprosium ion and the central phenol ring, and that bisects the nitrate ligand, thus making both halves of the molecule crystallographically equivalent.

4 can be understood as a $[Zn_2L(NO_3)_2(OH)]^{2-}$ fragment that acts as a metalloligand towards a Dy^{3+} ion. Thus, in this fragment, the Schiff base, which is fully deprotonated, allocates a zinc(II) ion in each one of its internal N_2O compartments ($O1N1N2$). In addition, both zinc centres are bridged by an endogenous phenolate oxygen atom ($O3$) of the central ligand arm, the carbonyl oxygen atoms remaining uncoordinated. The coordination spheres of the zinc centres are completed by two nitrate anions, coordinating each one to a Zn^{II} ion as a monodentate terminal donor, and by a hydroxide ligand

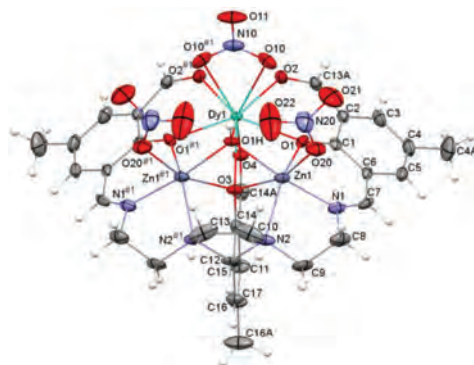


Fig. 5 Ellipsoid (50% probability) diagram for 4.

($O1H$), acting as a bridge between the zinc atoms. This gives rise to a coordination number of 6 for the zinc atoms, with distorted octahedral geometry (Table 2).

The above described $[Zn_2L(NO_3)_2(OH)]^{2-}$ anion joins a Dy^{3+} ion, using all of its carbonyl and phenolic oxygen atoms (a total of 6) to link to the lanthanide metal, as in the mononuclear complexes. In addition, the hydroxide ligand also binds the dysprosium atom, acting now as a μ_3 bridge.

The coordination sphere of the lanthanide centre is completed by a bidentate chelate nitrate, thus giving rise to a DyO_9 environment, as in 2, where the only difference in the donor atoms about the Dy ion is that the water molecule in the coordination sphere in 2 was replaced by a hydroxide ligand in 4. Computations with the SHAPE software²⁹ indicate that the geometry about the Dy^{3+} ion is now closest to spherical capped square antiprism (Table S2,† and Fig. 6), but with a significant distortion towards mufin-like. This implies a small change in the environment of the dysprosium ion in 4 with respect to 2 but, once again, all the bond distances and bond angles in 4 (Table 2) are in the usual range,^{30,31} and do not merit further consideration.

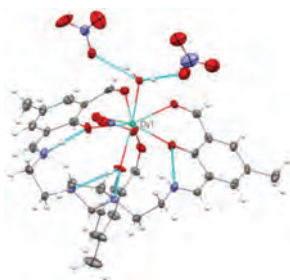


Fig. 4 Ellipsoid (50% probability) diagram for 2, showing the hydrogen bond scheme.

Table 2 Main bond distances (Å) and angles (°) for $4 \cdot (CH_3)_2CO$

Dy1–O1	2.312(3)	Zn1–N1	2.034(5)
Dy1–O2	2.360(3)	Zn1–O1H	2.048(3)
Dy1–O1H	2.362(5)	Zn1–O20	2.103(4)
Dy1–O4	2.411(5)	Zn1–O1	2.154(3)
Dy1–O3	2.439(5)	Zn1–O3	2.219(3)
Dy1–O10	2.485(4)	Zn1–N2	2.234(4)
Dy1...Zn1	3.2000(7)	Zn1...Zn1 ^a	3.288(1)
O10 ^a –Dy1–O10	51.1(2)	Zn1–O1H–Dy1	92.71(17)
O4–Dy1–N10	159.1(18)	Zn1–O1–Dy1	91.47(13)
N1–Zn1–O1H	172.98(18)	Zn1–O3–Dy1	86.66(14)
O20–Zn1–O3	161.05(16)	Zn1–O3–Zn1 ^a	95.59(18)
		Zn1–O1H–Zn1 ^a	106.8(2)

^a $x, -y + 1/2, z$.

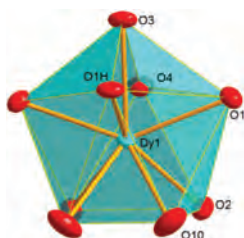


Fig. 6 Coordination environment for Dy in **4**, showing the spherical capped square antiprism structure.

It should be noted that this structure is remarkably different from the one described for $[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{L})(\text{OAc})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$,³⁰ where the main difference between **L** and **L'** is that the carbonyl group in **L** (3-position on the aromatic ring) has been replaced by a methoxy donor in **L'**. The comparison of both crystal structures clearly shows that the substitution of methoxy groups by carbonyl ones increases the ability of the group at the 3-position on the aromatic ring to act as a donor, and therefore, the denticity of the ligand. Thus, the denticity of **L'** in $[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{L})(\text{OAc})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ is 8, with the methoxy groups of two ligand arms remaining uncoordinated, while the denticity of **L** in **4** is 10, using all its potential donor atoms. Accordingly, this comparison demonstrates that small changes in the nature of the aromatic ring substituents can give rise to important differences in the coordination mode of this kind of ligand.

Finally, it is worth mentioning that the zinc atoms in **4** are double bridged, by the phenol and hydroxide oxygen atoms, giving rise to a Zn_2O_2 metallacycle with a $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ distance of 3.289(1) Å and $\text{Zn}-\text{O}-\text{Zn}$ angles of 95.46(19) and 106.9(2)°. The $\text{Zn}(\text{II})$ and $\text{Dy}(\text{III})$ ions are triple bridged (through two O_{phenol} and one $\mu\text{-OH}$), leading to a short $\text{Zn}\cdots\text{Dy}$ distance of 3.2009(7) Å and $\text{Zn}-\text{O}-\text{Dy}$ angles close to 90°. It is noteworthy that the $\text{Zn}\cdots\text{Dy}$ distance is even shorter than the $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ one and notably shorter than the shortest one found in $[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{L})(\text{OAc})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (3.4583(5) Å).

Magnetic properties

The direct-current (dc) magnetic susceptibility studies of all the complexes were performed under a field of 1000 Oe in the temperature range 2–300 K. The plots of $\chi_{\text{M}}T$ versus T for the mononuclear complexes are shown in Fig. 7 (2) and Fig. S2† (1 and 3). At room temperature (300 K), the $\chi_{\text{M}}T$ products for **1**, **2** and **3** are 10.35, 14.05 and 12.10 $\text{cm}^3 \text{ kmol}^{-1}$, which are all similar to the expected values for uncoupled Tb^{III} ($4f^8$, $^7F_6$), Dy^{III} ($4f^9$, $^6H_{15/2}$) and Er^{III} ($4f^{11}$, $^4I_{15/2}$) ions of 11.82, 14.17 and 11.48 $\text{cm}^3 \text{ kmol}^{-1}$, respectively.

In all cases, the experimental $\chi_{\text{M}}T$ values decrease gradually upon cooling, and more rapidly below 50 K down to minimum values of 5.57, 7.79 and 6.0 $\text{cm}^3 \text{ kmol}^{-1}$ at 2 K for **1**, **2** and **3**, respectively. This behaviour seems to be mainly due to the

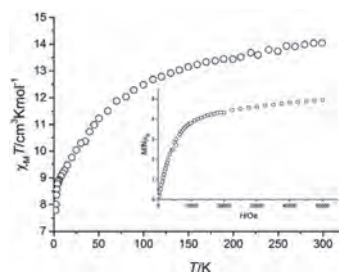


Fig. 7 $\chi_{\text{M}}T$ vs. T for **2**. Inset: $M/N\mu_{\text{B}}$ vs. H .

depopulation of the M_J sublevels of the lanthanide ion and maybe to the very weak intermolecular interactions, which can be responsible for the more pronounced decrease in $\chi_{\text{M}}T$ at low temperature.

The field dependence of the magnetization at 2 K for the mononuclear **1**, **2** and **3** complexes (Fig. 7 and Fig. S2†) is very similar in all cases and shows a relatively rapid increase of the reduced magnetization at low field without reaching saturation at 5 T. The magnetization value at the maximum applied field of 5 T (in the 4.95–5.32 $M_{\text{s}}/N\mu_{\text{B}}$ range) is significantly lower than the expected one for isolated Tb^{III} , Dy^{III} and Er^{III} ions ($M_{\text{s}}/N\mu_{\text{B}} = g_J$), which can be attributed to the crystal-field effects that lead to a substantial magnetic anisotropy.

Alternating current (ac) magnetic susceptibility measurements were recorded for all these complexes in order to know the low-temperature magnetic relaxation behaviour of the samples. At zero external field, none of the mononuclear compounds show out-of-phase ac susceptibility (χ'') peaks at a frequency of 1200 Hz, as can be seen in Fig. S3.† However, it must be noted that, in some cases, the application of a small static magnetic field,^{31a} to remove the mixing of the ground $\pm M_{\text{s}}$ levels, or the dilution of a complex within a diamagnetic matrix, to eliminate dipolar interactions,³² can partly or fully suppress the quantum tunnelling (QTM) relaxation processes, enabling the observation of the slow relaxation process through the real thermally activated energy barrier (U). Accordingly, both approximations were tried in order to check the quantum tunnelling effects.

Thus, in an initial approach, the variable temperature ac susceptibilities were measured at 1200 Hz with the application of a small dc field of 1000 Oe for all the compounds. As shown in Fig. S3,† even under these conditions χ_{M}'' does not reach a maximum above 2 K for any of the mononuclear complexes.

Therefore, in a second attempt to destroy the QTM, ac magnetic measurements at 1400 Hz were carried out on a diluted sample of **2@Y** ($[\text{Dy}_{0.09}\text{Y}_{0.91}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$), prepared using a Dy/Y 1:10 molar ratio (see Experimental). These measurements were recorded both in the absence and in the presence of a dc field of 1000 Oe (Fig. S4†). No major difference was found in the variation of χ_{M}'' vs. T for the diluted **2@Y** sample (Fig. S4†) compared to the undiluted **2** one

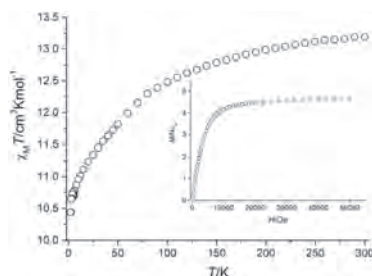


Fig. 8 $\chi_M T$ vs. T for 4. Inset: $M/N\mu_B$ vs. H .

(Fig. S3†) and a net peak is not observed even when the diluted sample is subjected to the presence of an external magnetic field.

Accordingly, from the previous experiments it can be concluded that the intermolecular forces and dipolar interactions are insignificant in this case. In view of this, the quantum tunnelling in this complex should be probably due to hyperfine interactions^{33,34} but, in any case, none of these mononuclear compounds seem to exhibit slow relaxation of the magnetization, and consequently SMM behaviour.

The $\chi_M T$ versus T and $M/N\mu_B$ vs. H graphs for 4 (Fig. 8) also agree with the presence of a non-coupled Dy^{III} ion and the existence of a significant anisotropy.

The potential behaviour of 4 as SMM was also analysed. In this way, ac susceptibility measurements were recorded and they demonstrated that 4·3H₂O does not present out of phase peaks in the absence of an external dc field in the 0–20 K range (1200 Hz). Nevertheless, when an optimal dc field of 2500 Oe is applied (Fig. S5†), χ_M'' shows frequency-dependence and net maxima below 13 K (Fig. 9), indicating that the complex behaves as a field-induced SIM. Besides, it should be noted that Fig. 9 reveals that χ_M'' does not become zero below the maxima at low temperature, which indicates that the fast relaxation of the magnetization by a QTM mechanism has not

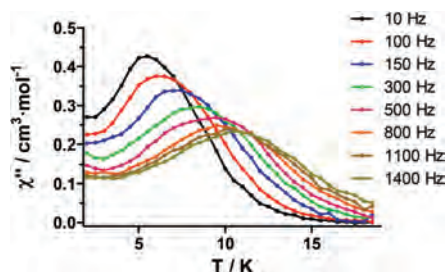


Fig. 9 Temperature dependence of χ_M'' for 4 in a dc applied field of 2500 Oe at different frequencies.

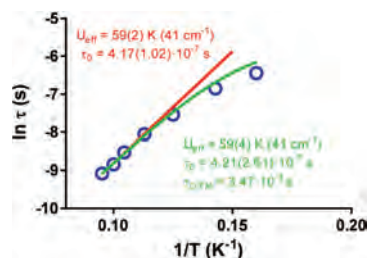


Fig. 10 Arrhenius plot for 4 in a dc applied field of 2500 Oe. The red line accounts for the best fit considering Arrhenius relaxation, and the green line corresponds to Orbach plus QTM relaxation (eqn (1)).

been fully suppressed by the application of an optimal external magnetic field.

The Cole–Cole plot for 4 (Fig. S6†) between 4 and 12 K affords parameters in the range 0.54–0.22, suggesting multiple relaxation processes. Accordingly, the experimental Arrhenius' plot (Fig. 10) could not be reproduced just considering Orbach's relaxation but could be satisfactorily fitted to eqn (1), which considers contributions from Orbach thermal processes and quantum tunnelling, in agreement with the conclusions extracted from Fig. 9.

$$\tau^{-1} = \tau_{QTM}^{-1} + \tau_0^{-1} e^{-U_{eff}/k_B T} \quad (1)$$

The best fit according to eqn (1) affords a barrier U_{eff} of 59 (4) K, although no hysteresis loop could be observed at 2 K. In spite of this, the U_{eff} value clearly demonstrates that the anisotropy energy barrier in the Zn_2Dy complex 4 increases notably with respect to the mononuclear Dy sample 2. One could think that this fact could be related to the small changes in geometry induced by the coordination of the zinc(II) ions. Nevertheless, recent DFT studies^{14b} highlight that the coordination number in $ZnDy$ complexes has little influence on the electronic properties. Therefore, other factors must be taken into account. Accordingly, the coordination of $Zn(II)$ to the ligand is accompanied by its full deprotonation, thus probably increasing the charge on the phenol oxygen atoms. In the same way, the water donor in the coordination sphere of the Dy^{3+} ion in 2 has been replaced by a hydroxide donor in 4. All this should lead to a large electrostatic interaction on the dysprosium ion, which, finally, should promote the destabilisation of excited states and therefore an increased ground-state to first excited state gap.¹⁴ However, it has also been demonstrated that the presence of Zn^{II} induces a large charge polarisation on the oxygen atoms that favours an increase in the U_{eff} barrier. In addition, it should also be considered that zinc appears to promote a "dilution effect" of the sample¹⁷ and, therefore, that the presence of Zn seems to favour the SMM behaviour by itself. Accordingly, the increase in the U_{eff} barrier of 4 with respect to 2 is maybe the result of a series of changes in charge distribution and dilution effects promoted by the presence of zinc.

In addition, when the magnetic properties of **4** are compared with the ones of the related $[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{L})(\text{OAc})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ complex,³⁰ both with DyO_9 cores, a net increase in U_{eff} for **4** is observed. Accordingly, in the present complex U_{eff} (59 K) is about 1.2 times the U_{eff} value of the described compound (48 K). Therefore, this comparison makes clear that small changes in the donor groups of the ligand can induce significant changes in the magnetic behaviour and, hence, this work points to the search for new compartmental ligands with different functional groups at the 3-position on the phenolic aromatic ring, which can markedly enhance the anisotropic energy barrier.

Photophysical properties

All spectrophotometric measurements for **1**, **2**, **3** and **4** were performed in methanol solution at 298 K. The photophysical characterisation and the main photophysical data are reported in Table S3.† Owing to their similarity, only the absorption and emission spectra of compounds **2** and **4** are depicted (Fig. 11).

The electronic absorption spectra for dilute solutions of all the metal complexes (10^{-5} M) in methanol show similar features, exemplified in Fig. 11. In this way, three absorption bands are observed at ca. 245, 260 and 405 nm, which are attributed to π - π^* electronic transitions of the phenol rings and the imine bonds present in all the molecules (see Table S3†).^{23,35} In all cases, the perfect match between the absorption and the excitation spectra rules out the presence of any emissive impurity, in agreement with the high purity of all the complexes.

As could be observed in Fig. 11 for **2** and **4**, the presence of Zn^{2+} induces a decrease in the absorption band centred at ca. 394 nm, which is accompanied by a hypsochromic shift of ca. 13 nm. This effect is due to the coordination of the imine group to the Zn^{2+} metal ion.

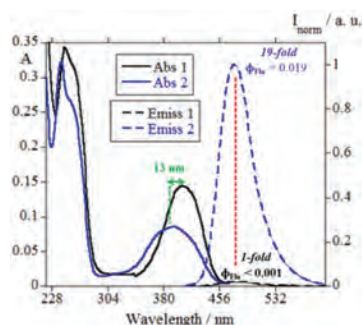


Fig. 11 Absorption and normalised emission spectra of complexes **2** (Abs1 and Emiss1, colour: black), and **4** (Abs2 and Emiss2, colour: blue) in methanol at 298 K (concentration of **2** = **4** = 10^{-5} M, λ_{exc1} = 407, λ_{exc2} = 394 nm, and λ_{em1} = 483, λ_{em2} = 476 nm).

The fluorescence spectra of all compounds display a broad band with a maximum at ca. 471–483 nm (Table S3†), which seems to be a ligand-based emission, given the broad nature of these signals. In addition, the low fluorescence observed for **1**, **2** and **3** can be ascribed to the absence of coordination between the lanthanide ions and the imine groups of the ligand skeleton. This effect promotes that the Photo-induced Electron Transfer (PET) process takes place from the N_{imine} lone pair to the excited state of the fluorophore (phenol rings).³⁶ The coordination of metal ions to these nitrogen atoms prevent PET quenching from the lone pair of electrons of each nitrogen atom to the fluorophore moieties. It was reported that d^{10} metal ions (like Zn^{2+}) enhance the fluorescence of this kind of ligand because, usually, these ions do not introduce low-energy metal centred or charge separated excited states into the molecules, in such a way that the electron-transfer or energy-transfer phenomena cannot commonly occur.³⁷

In **4**, the N_{imine} lone pairs are bound to the Zn^{2+} ions preventing the PET process from the imine groups to the adjacent phenol moieties, thus favouring the fluorescence emission.³⁸ For this reason, complexation with Zn^{2+} results in an enhancement of the fluorescence signal (Chelation Enhanced Fluorescence (CHEF) effect). Thus, a remarkable increase in fluorescence intensity was observed for **4** (19-fold, ϕ_{Flu} = 0.019) compared with **2** (1-fold, ϕ_{Flu} < 0.001), at peak wavelengths λ_{max} = 476 nm and λ_{max} = 483 nm, respectively. Accordingly, the presence of Zn in **4** converts it into a dual functional compound, and can be defined as a fluorescent SIM.

Conclusions

New Tb, Dy, Er and Zn_2Dy complexes have been obtained from a related api-type compartmental ligand (H_3api = 2-(2-hydroxyphenyl)-1,3-bis[4-(2-hydroxyphenyl)-3-azabut-3-enyl]-1,3-imidazolidine). The isolation and full characterisation of the mononuclear compounds suppose the discovering of a systematic approach for obtaining a new kind of lanthanide-api complex, different from the $[\text{Ln}(\text{R-api})_2]$ sandwich species reported until now as main products of synthetic processes. The characterisation by single X-ray diffraction shows that all the complexes present LnO_9 cores, with structures between muffin-like and spherical capped square antiprism. The full magnetic characterisation reveals that none of the mononuclear complexes behave as SMMs, even when the samples are diluted and a dc magnetic field is applied. Nevertheless, heterotrinnuclear **4** is a field-induced SIM, with U_{eff} = 59 K, which means that the thermal energy barrier of this Zn_2Dy compound increases significantly with respect to the mononuclear **2** one. In addition, the presence of zinc also produces an outstanding increase of the fluorescence in **4** with respect to the mononuclear compounds, in such a way that **4** is a fluorescent SIM. Accordingly, this work demonstrates that the presence of zinc(II) in lanthanide molecular compounds can simultaneously improve their

magnetic and luminescence properties and, therefore, their multifunctionality.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

Authors thank the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2014-56312-P), Junta de Andalucía (FQM-195 and Project of excellence P11-FQM-7756), Xunta de Galicia (GRC2015/009) and the University of Granada for financial support. C. Núñez is funded by the Miguel Servet Program (CP16/00139), Instituto de Salud Carlos III, Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (Spain).

References

- 1 See for example: (a) D. MasPOCH, D. Ruiz-Molina and J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 770–818; (b) C. Train, M. Gruselle and M. Verdaguer, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3297; (c) Y. Chen and S. Ma, *Rev. Inorg. Chem.*, 2012, **32**, 81–100; (d) M. Castellano, R. Ruiz-Garcia, J. Cano, J. Ferrando-Soria, E. Pardo, F. R. Fortea-Perez, S.-E. Stiriba, M. Julve and F. Lloret, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 510; (e) B. Li, H.-M. Wen, Y. Cui, W. Zhou, G. Qian and B. Chen, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 8819.
- 2 J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz and D. Ananias, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 926.
- 3 K. Mandel, T. Granath, T. Wehner, M. Rey, W. Stracke, N. Vogel, G. Sextl and K. Mueller-Buschbaum, *ACS Nano*, 2017, **11**, 779.
- 4 (a) H. Gu, R. Zheng, X. Zhang and B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 5664; (b) J.-H. Park, G. von Maltzahn, E. Ruoslahti, S. N. Bhatia and M. J. Sailor, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 7284; (c) K. M. Yeo, C. J. Gao, K.-H. Ahn and I. S. Lee, *Chem. Commun.*, 2008, 4622.
- 5 See for example: (a) C. C. Beedle, C. J. Stephenson, K. J. Heroux, W. Wernsdorfer and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 10798; (b) M. Menelaou, F. Ouahrou, L. Rodríguez, O. Roubeau, S. J. Teat and N. Aliaga-Alcalde, *Chem. – Eur. J.*, 2012, **18**, 11545; (c) S. Mohapatra, B. Raheswaran, A. Chakraborty, A. Sundaresan and T. K. Maji, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 1673; (d) M. Ren, S.-S. Bao, R. A. S. Ferreira, L.-M. Zheng and L. D. Carlos, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 7621; (e) Q.-W. Li, J.-L. Liu, J.-H. Jia, Y.-C. Chen, J. Liu, L.-F. Wang and M.-L. Tong, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 10291; (f) F. Pointillart, B. Le Guennic, O. Cadot, O. Maury and L. Ouahab, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 2834; (g) J.-R. Jiménez, I. F. Díaz-Ortega, E. Ruiz, D. Aravena, S. J. A. Pope, E. Colacio and J. M. Herrera, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 14548; (h) M. Perfetti, F. Pointillart, O. Cadot, L. Sorace and L. Ouahab, in *Molecular Magnetic Materials: Concepts and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1st edn, 2017, p. 345.
- 6 L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini and E. Tondello, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 487.
- 7 D. Zeng, M. Ren, S.-S. Bao, L. Li and L.-M. Zheng, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 8356.
- 8 S. Das, K. S. Bejomyohandas, A. Dey, S. Biswas, M. L. P. Reddy, R. Morales, E. Ruiz, S. Titos-Padilla, E. Colacio and V. Chandrasekhar, *Chem. – Eur. J.*, 2015, **21**, 6449.
- 9 C. D. Polyzou, C. G. Efthymiou, A. Escuer, L. Cunha-Silva, C. Papatriantafyllopoulou and S. P. Perlepes, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 315.
- 10 S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba and J. A. Mrozinski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 420.
- 11 L. Piquer and E. C. Sañudo, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 8771.
- 12 T. Kajiwar, M. Nakano, K. Takahashi and M. Yamashita, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 196.
- 13 E. Colacio, J. Ruiz, A. J. Mota, M. A. Palacios, E. Cremades, E. Ruiz, F. J. White and E. K. Brechin, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 5857.
- 14 (a) A. Upadhyay, S. K. Singh, C. Das, R. Mondol, S. K. Langley, K. S. K. Murray, G. Rajaraman and M. Shanmugam, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 8838; (b) A. Upadhyay, C. Das, S. Vaidya, S. K. Singh, T. Gupta, R. Mondol, S. K. Langley, K. S. Murray, G. Rajaraman and M. Shanmugam, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 4903.
- 15 A. Watanabe, A. Yamashita, M. Nakano, T. Yamamura and T. Kajiwar, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 7428.
- 16 (a) S. Titos-Padilla, J. Ruiz, J. M. Herrera, E. K. Brechin, W. Wernsdorfer, F. Lloret and E. Colacio, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 9620; (b) J. P. Costes, S. Titos-Padilla, I. Oyarzabal, T. Gupta, C. Duhayon, G. Rajaraman and E. Colacio, *Chem. – Eur. J.*, 2015, **21**, 15785; (c) J. P. Costes, S. Titos-Padilla, I. Oyarzabal, T. Gupta, C. Duhayon, G. Rajaraman and E. Colacio, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 4428.
- 17 A. Amjad, A. M. Madalan, M. Andruh, A. Caneschi and L. Sorace, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 12849.
- 18 M. Fondo, A. M. García-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartín and M. R. Bermejo, *Polyhedron*, 2008, **27**, 2585.
- 19 G. M. Sheldrick, *SADABS: area-detector absorption correction*, University of Göttingen, 1996.
- 20 G. M. Sheldrick, *SHELX Programs for Crystal Structure Analysis*. Institut für Anorganische Chemie der Universität, Göttingen, *Acta Crystallogr. A*, 2008, **64**, 112.
- 21 (a) S. R. Meech and D. Philips, *J. Photochem.*, 1983, **23**, 193; (b) M. Montalti, A. Credi, L. Prodi and M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry* CRC, Taylor & Francis Group, Boca Raton, New York, NY, 3rd edn, 2006.
- 22 L. W. Yang, S. Liu, E. Wong, S. J. Retting and C. Orvig, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 2164.
- 23 R. C. Howell, K. V. N. Spence, I. A. Kahwa and D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 2727.

- 24 J. Chakraborty, S. Thakurta, G. Pilet, R. F. Ziessel, L. J. Charbonnière and S. Mitra, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 3993.
- 25 M. Nematirad, W. J. Gee, S. K. Langley, N. F. Chilton, B. Moubaraki, K. S. Murray and S. R. Batten, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 13711.
- 26 L. Zhao, J. Wu, H. Ke and J. Tang, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 5301.
- 27 I. A. Kahwa, F. R. Fronczek and J. Selbin, *Inorg. Chim. Acta*, 1988, **148**, 273.
- 28 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- 29 (a) M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky and D. Avnir, *D. SHAPE v1.1b*, Barcelona, 2005; (b) A. Ruiz-Martínez, D. Casanova and S. Alvarez, *Chem. – Eur. J.*, 2008, **14**, 1291; (c) M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany and S. Alvarez, *SHAPE: Program for the stereochemical analysis of molecular fragments by means of continuous shape measures and associated tools*, University of Barcelona, Barcelona, Spain, 2010.
- 30 M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, J. M. Herrera and E. Colacio, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 5646.
- 31 (a) J. Ruiz, A. J. Mota, A. Rodríguez-Diéguez, S. Titos, J. M. Herrera, E. Ruiz, E. Cremades, J. P. Costes and E. Colacio, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 7916; (b) A. Zabala-Lekuona, J. Cepeda, I. Oyarzabal, A. Rodríguez-Diéguez, J. A. García, J. M. Seco and E. Colacio, *CrystEngComm*, 2017, **19**, 256.
- 32 K. R. Meihäus, J. D. Rinehart and J. R. Long, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 8484.
- 33 F. Luis, M. J. Martínez-Pérez, O. Montero, E. Coronado, S. Cardona-Serra, C. Martí-Gastaldo, J. M. Clemente-Juan, J. Sesé, D. Drung and T. Schurig, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010, **82**, 060403.
- 34 (a) F. Pointillart, K. Bernot, S. Golhen, B. Le Guennic, T. Guizouarn, L. Ouahab and O. Cador, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 1504; (b) Y. Kishi, F. Pointillart, B. Lefevre, F. Riobé, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cador, O. Maury, H. Fujiwara and L. Ouahab, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 3575.
- 35 (a) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl and W. Simon, *Tables of spectral data for structure determination of organic compounds*, Springer-Verlag, Berlin, 2nd edn, 1989; (b) M. Fondo, A. M. García-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartín, M. R. Bermejo, E. Oliveira and C. Lodeiro, *New J. Chem.*, 2008, **32**, 247.
- 36 (a) M. T. Albelda, P. Díaz, E. García-España, J. C. Lima, C. Lodeiro, J. Seixas de Melo, A. J. Parola, F. Pina and C. Soriano, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **353**, 63; (b) J. Seixas de Melo, J. Pina, F. Pina, C. Lodeiro, A. J. Parola, J. C. Lima, M. T. Albelda, M. P. Clares, E. García-España and C. J. Soriano, *Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 11307.
- 37 A. Tamayo, B. Pedras, C. Lodeiro, L. Escriche, J. Casabó, J. L. Capelo, B. Covelo, R. Kivekäs and R. Sillanpää, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 7818.
- 38 C. Núñez, E. Oliveira, L. Giestas, L. Valencia, A. Macías, J. C. Lima, R. Bastida and C. Lodeiro, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, **361**, 2183.

Designing ligands to isolate $ZnLn$ and Zn_2Ln complexes: field-induced single-ion magnet behavior of the $ZnDy$, Zn_2Dy , and Zn_2Er analogues.

Inorg. Chem., volume 56, páxinas 5646-5656, 2017.
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00165.

Contribución específica na publicación: Conceptualización, metodoloxía e investigación: participación na planificación e completo desenvolvemento dos experimentos de síntese. Caracterización dos compostos: interpretación de resultados espectroscópicos, contribución ao estudo dos datos magnéticos e contribución á análise de datos de difracción de RX. Contribución á redacción do manuscrito orixinal.

Índices de calidade: *Inorg. Chem.* presentaba no ano da publicación deste artigo un índice de impacto de 4.700 (2017 Journal Citation Reports), pertencendo ao primeiro cuartil (Q1) na categoría de Química Inorgánica (5/45) calculado por Journal Citation Reports e por Scimago (SJR 1.892), cun índice CiteScore de 8.1 (calculado por Scopus para o ano 2017), alcanzando a día 24/11/2021 un total de 25 citas segundo Web of Science.

Autorización da revista: A revista *Inorg. Chem.*, pertencente á editorial American Chemical Society, onde se publicou parte do Capítulo 4, permite a reutilización do artigo por parte do autor na súa tese: https://pubs.acs.org/page/copyright/permissions_journals.html

Designing Ligands to Isolate ZnLn and Zn₂Ln Complexes: Field-Induced Single-Ion Magnet Behavior of the ZnDy, Zn₂Dy, and Zn₂Er Analogues

Author: Matilde Fondo, Julio Corredoira-Vázquez, Ana M. García-Deibe, et al

Publication: Inorganic Chemistry

Publisher: American Chemical Society

Date: May 1, 2017

Copyright © 2017, American Chemical Society

Quick Price Estimate

This service provides permission for reuse only. If you do not have a copy of the portion you are using, you may copy and paste the content and reuse according to the terms of your agreement. Please be advised that obtaining the content you license is a separate transaction not involving RightsLink.

Permission for this particular request is granted for print and electronic formats, and translations, at no charge. Figures and tables may be modified. Appropriate credit should be given. Please print this page for your records and provide a copy to your publisher. Requests for up to 4 figures require only this record. Five or more figures will generate a printout of additional terms and conditions. Appropriate credit should read: "Reprinted with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.

I would like to...

Requestor Type

Portion

Format

Will you be translating?

Number of languages

Select your currency

Quick Price

To request permission for a type of use not listed, please contact the publisher directly.

© 2021 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | Privacy statement | Terms and Conditions

Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customerservice@copyright.com

Designing Ligands to Isolate ZnLn and Zn₂Ln Complexes: Field-Induced Single-Ion Magnet Behavior of the ZnDy, Zn₂Dy, and Zn₂Er Analogues

Author: Matilde Fondo, Julio Corredoira-Vázquez, Ana M. García-Deibe, et al

Publication: Inorganic Chemistry

Publisher: American Chemical Society

Date: May 1, 2017

Copyright © 2017, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

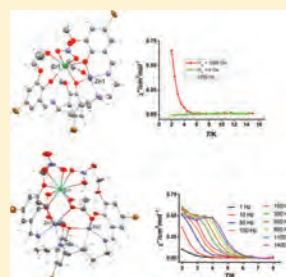
This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

Designing Ligands to Isolate ZnLn and Zn₂Ln Complexes: Field-Induced Single-Ion Magnet Behavior of the ZnDy, Zn₂Dy, and Zn₂Er AnaloguesMatilde Fondo,^{*,§} Julio Corredoira-Vázquez,[§] Ana M. García-Deibe,[§] Jesús Sanmartín-Matalobos, Juan Manuel Herrera,[‡] and Enrique Colacio[‡][§]Departamento de Química Inorgánica, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida, 15782 Santiago de Compostela, Spain[‡]Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avda Fuentenueva s/n, 18071 Granada, Spain

Supporting Information

ABSTRACT: A new H₃L Schiff base ligand with three defined compartments, namely, two internal NNO and one external O₆, was designed to allocate metal ions of different size. This ligand allows isolating heterodinuclear [ZnLn(HL)(NO₃)(OAc)(D)](NO₃) (Ln = Tb, D = H₂O, ZnTb; Ln = Dy, D = CH₃OH, ZnDy; and Ln = Er, D = CH₃OH, ZnEr) complexes, where one of the NNO pockets allocates a zinc(II) ion, while the other one is empty, or heterotrinnuclear [Zn₂Ln(L)(NO₃)₂(OAc)₂(H₂O)] (Ln = Dy, Zn₂Dy and Ln = Er, Zn₂Er) compounds, where each NNO compartment accommodates Zn^{II}. All these compounds crystallize with different solvates, and their structures were unequivocally determined by single-crystal X-ray diffraction studies. Complexes ZnDy, Zn₂Dy, and Zn₂Er behave as single-molecule magnets in the presence of an external dc field of 1000 Oe, with U_{eff} values of 41.05, 47.69, and 20.81 K, respectively, while ZnTb and ZnEr do not.



INTRODUCTION

The broad interest in the field of single-molecule magnets (SMMs) is mainly ignited by the potential applications of SMMs in storage and processing of digital information. In contrast to bulk magnets currently used for this target, the molecular nature of SMMs offers unique attributes that may allow information to be stored with much higher densities and to be processed at unprecedented speeds.¹ And the main requirement for storage information purposes is the ability to block magnetization at elevated temperature, an objective that until now has not been achieved.

It is commonly considered that molecular magnets require significant uniaxial anisotropy and well-defined large spin ground states, and the higher the values of both parameters in the SMM, the larger the effective barrier for reversal of the magnetization (U_{eff}). Most of the early efforts to generate SMMs with high effective relaxation energy barrier focused on synthesizing exchange-coupled 3d complexes with large spin ground state, whereas few SMMs have been designed from the outset to maximize anisotropy through structural control. However, the lack of geometric control has resulted in some complexes with extremely large spin values that do not behave as SMMs, due to the absence of Ising-type magnetic anisotropy.² Thus, the polynuclear complexes with high total spin might not necessarily be fruitful as a strategy for maximizing the magnetic relaxation barrier.³

The isolation of the first lanthanide single-ion magnets (4f-SMMs)⁴ has promoted a growing realization that single-ion

anisotropy is the crucial factor when designing SMMs.⁵ Because of the significant single-ion anisotropy of lanthanide ions originated from the strong spin–orbit coupling and crystal field effects, lanthanide complexes have already shown considerable potential for SMMs. However, one obstacle of using lanthanide ions is the naturally accompanied quantum tunneling, which can lower the effective relaxation energy barrier and induces the loss of remnant magnetization.

In this context, several approaches have been tried to avoid or suppress quantum tunneling of the magnetization (QTM). One recent approximation indicates that lowering the coordination number can efficiently suppress the zero-field QTM,^{6,7} the ideal coordination number being 2.⁶ Nevertheless, lanthanides tend to achieve high coordination numbers, and the control of the geometry with low coordination numbers does not seem the result of a systematic approach many times, but serendipity. Accordingly, other more methodical ways of effectively suppressing zero-field quantum tunneling mechanism exist, and one of these consists of merging 3d–4f spin carriers.^{8–10} However, some authors^{11,12} have experimentally shown that the very weak J_{M–Ln} observed for 3d/4f dinuclear complexes leads to small separations of the low-lying split sublevels and, consequently, to a lower energy barrier for magnetization reversal. In view of this, the replacement of the paramagnetic 3d M²⁺ ion by Zn^{II} would be a good strategy to enhance the SMM

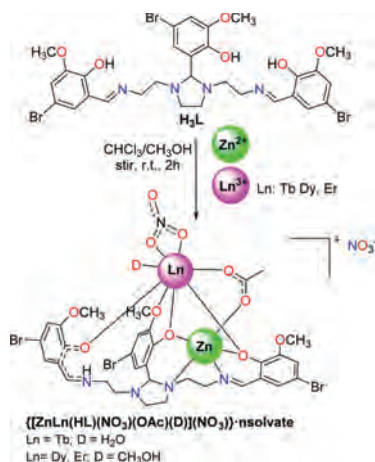
Received: January 18, 2017

Published: April 28, 2017

properties of the 3d/4f aggregates, and this tactic has been employed with relative success by many authors.^{13–17} In this approach, dicompartmental ligands, with an internal pocket planned to allocate a small M^{II} ion and external donors to bind the Ln^{III} ion, were designed. Heterodinuclear $ZnLnL$ and heterotrinnuclear $ZnLnLnL$ (where L is the same compartmental ligand) SMMs were obtained in this way. In a recent study of this type,^{14d} where the effect of the auxiliary exogenous ligands over the anisotropy barrier is studied, it seems that the increase in the quantity of Zn accompanies a decrease in U_{eff} . This result looks quite unexpected, as one should predict that the presence of a second Zn^{II} ion should increase U_{eff} ,^{14–17} given that zinc appears to promote a “dilution effect” of the sample.¹⁶ Nevertheless, it should be mentioned once again that in the related work,^{14d} the increase in the number of zinc ions is accompanied by changes in the auxiliary exogenous donors, which seems to greatly influence the anisotropy barrier.

With these considerations in mind, and to get further insight into the magnetism of $Zn-Ln$ systems, we designed the new polytopic ligand H_3L (Scheme 1). This ligand presents

Scheme 1. Reaction Scheme for Isolating the Heterodinuclear $ZnLn$ Complexes from H_3L



compartments that should be able to modulate the quantity of Zn^{II} in the complex and external oxygen donors that could bind a lanthanide ion. Accordingly, it is expected that H_3L will allow isolating heterodinuclear $ZnLn$ and heterotrinnuclear Zn_2Ln compounds as similar as possible, with the minimum changes in auxiliary ligands. The results achieved, which include the comparison of the magnetic properties of the obtained $ZnLn$ and Zn_2Ln complexes, are described herein.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials and General Methods. All chemical reagents were purchased from commercial sources and used as received without further purification. Elemental analyses of C, H, and N were performed on a Carlo Erba EA 1108 analyzer. Infrared spectra were recorded in the ATR mode on a PerkinElmer TwoTM FT/IR spectrophotometer in the range of 4000–500 cm^{-1} . ^1H NMR spectra of H_3L and Zn_2 were recorded on a Bruker AC-300 spectrometer.

Synthesis of H_3L . Triethylenetetramine (0.292 g, 2 mmol) was added to a methanol (40 mL) solution of 5-bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (1.386 g, 6 mmol), yielding a yellow solution, which was stirred at room temperature for 4 h. After this time, the precipitated yellow solid was filtered off, washed with diethyl ether, and dried in air. Yield: 1.2 g (76%). mp 200–202 °C. Anal. Calcd $C_{30}H_{33}N_4O_6Br_3$ (785.32): C, 45.88; N, 7.13; H, 4.23. Found C, 45.89; N, 6.96; H, 4.25%. IR (ATR, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1633 (C=N). ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ/ppm): 2.65–2.74 (m, 4H, 2H1 + 2H2); 2.93–3.01 (m, 2H, 2H2); 3.43–3.38 (m, 2H, 2H1); 3.61 (t, 4H, 4H3); 3.83 (s, 1H, H17); 3.86 (s, 3H, CH₃); 3.89 (s, 6H, 2CH₃); 6.77 (s, 1H, H11); 6.95–7.01 (m, 5H, 2H6 + 2H8 + H13); 8.16 (s, 2H, 2H4); 10.86 (b, 1H, OH); 13.78 (b, 2H, 2OH). ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 2.57–1.69, 2.71–2.80 (m, 6H, 2H1 + 4H2); 3.27–3.34 (m, 2H, 2H1); 3.53–3.65 (m, 4H, 4H3); 3.71 (s, 3H, CH₃); 3.77 (s, 6H, 2CH₃); 4.09 (s, 1H, H17); 6.94 (s, 1H), 6.97 (s, 1H) (H11 + H13); 7.06 (s, 2H); 7.18 (s, 2H) (2H6 + 2H8); 8.34 (s, 2H, 2H4). See Figure S1 for assignment.

Syntheses of the Complexes. Dinuclear $ZnLn$ Complexes. The synthetic procedure to isolate the dinuclear $ZnLn$ ($Ln = Tb, Dy, Er$) complexes is the same, and it is exemplified by the synthesis of $ZnTb$.

$\{[ZnTb(HL)(NO_3)(OAc)(H_2O)](NO_3)_3\}$ (**ZnTb**). To a solution of H_3L (0.074 g, 0.094 mmol) in $CHCl_3$ (5 mL), $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.021 g, 0.094 mmol) was added, and the mixture was stirred for 5 min until a yellow solution was achieved. $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (0.041 g, 0.094 mmol) and 5 mL of methanol were added, and the mixture was stirred at room temperature for 2 h. In the course of the reaction, a yellow solid precipitated, which was separated by centrifugation, and dried in air. Yield: 0.101 g (89%). Anal. Calcd $ZnTbC_{32}H_{36}N_6O_{13}Br_3$ (1208.69): C, 31.76; N, 6.95; H, 2.98. Found: C, 31.08; N, 6.64; H, 3.28%. IR (ATR, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1636, 1648 (C=N); 1556 (COO⁻); 1284, 1301 (NO₃⁻); 3390 (OH).

Recrystallization of **ZnTb** in CH_3CN/CH_3CH_2OH (relation 2:1) allows isolating single crystals of **ZnTb**, suitable for X-ray diffraction studies. The same complex is isolated when $[Zn_2(L)(OAc)]$ (whose synthesis is described below) is mixed with $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in 1:1 molar ratio.

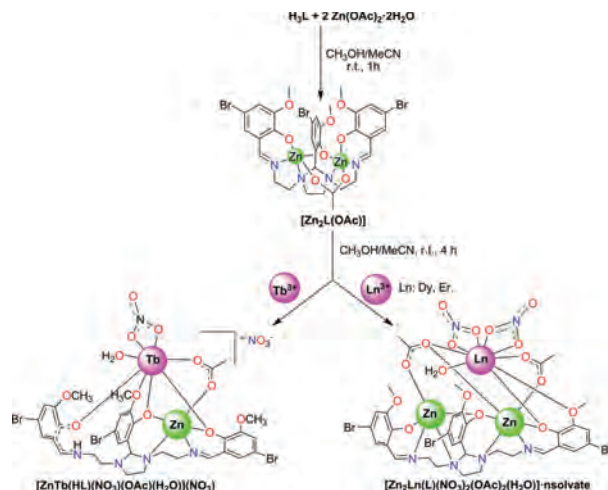
$\{[ZnDy(HL)(NO_3)(OAc)(CH_3OH)](NO_3)_3\} \cdot 1.25CH_3OH \cdot 0.25H_2O$ (**ZnDy**). Equal molar amounts of H_3L (0.057 g, 0.072 mmol), $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.016 g, 0.072 mmol), and $Dy(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (0.033 g, 0.072 mmol). The synthesis yields a solution that by slow evaporation (one week) renders single crystals of **ZnDy**, suitable for X-ray diffraction studies. Yield: 0.06 g (65%). Anal. Calcd $C_{34.25}H_{43.5}Br_3DyN_6O_{16.25}Zn$ (1270.34): C, 32.34; N, 6.61; H, 3.42. Found: C, 32.51; N, 6.65; H, 3.28%. IR (ATR, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1636, 1648 (C=N); 1556 (COO⁻); 1284, 1303 (NO₃⁻); 3265 (OH).

$\{[ZnEr(HL)(NO_3)(OAc)(CH_3OH)](NO_3)_3\} \cdot CH_3OH \cdot 0.75H_2O$ (**ZnEr**). Equal molar amounts of H_3L (0.074 g, 0.094 mmol), $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.021 g, 0.094 mmol), and $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (0.114 g, 0.26 mmol). The synthesis yields a solution that by slow evaporation (6 d) gives rise to single crystals of **ZnEr**, suitable for X-ray diffraction studies. Yield: 0.076 g (65%). Anal. Calcd $ZnErC_{34}H_{43.5}N_6O_{16.75}Br_3$ (1275.09): C, 31.99; N, 6.59; H, 3.41. Found: C, 31.43; N, 6.80; H, 3.16%. IR (ATR, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1636, 1648 (C=N); 1554 (COO⁻); 1283, 1300 (NO₃⁻); 3229 (OH).

$\{[ZnDy_{0.1}Y_{0.9}(HL)(NO_3)(OAc)(CH_3OH)](NO_3)_3\} \cdot 3H_2O$ (**ZnErY**). H_3L (0.147 g, 0.187 mmol) was dissolved in $CHCl_3$ (10 mL), and then $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.041 g, 0.187 mmol) was added. To the resultant yellow solution, $Dy(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (0.006 g, 0.019 mmol), $Y(NO_3)_3 \cdot H_2O$ (0.046 g, 0.169 mmol) and 5 mL of methanol were added, and the mixture was stirred for 2 h at room temperature. The slow evaporation of the solution yields a crystalline material, characterized by elemental analysis and powder X-ray diffraction studies. Yield: 0.105 g (48%). Anal. Calcd $C_{33}H_{44}Br_3Dy_{0.1}Y_{0.9}N_6O_{18}Zn$ (1213.36): C, 32.64; N, 6.92; H, 3.63. Found: C, 32.25; N, 7.03; H, 3.54%. Diffraction studies: Crystal system: monoclinic; cell parameters: $a = 10.698$ 316(0.001 699) Å; $b = 15.370$ 674(0.001 546) Å; $c = 26.190$ 996(0.002 855) Å; $\beta = 102.593$ 651(0.012 136)°. $R_p = 5.45$; $R_{wp} = 7.10$; $R_{exp} = 5.23$; GOF = 1.84.

$[Zn_2(L)(OAc)]$ (**Zn₂**). To a methanol (40 mL) solution of $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.417 g, 1.901 mmol), H_3L (0.747 g, 0.951 mmol) and 40 mL of

Scheme 2. Reaction Scheme for the Isolation of the Metalloligand $[\text{Zn}_2\text{L}(\text{OAc})]$ and Its Reactivity Towards $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$)



acetonitrile were added. The yellow suspension was stirred under reflux for 1 h, yielding a yellow solution. The volume of the solution was reduced to its half, and a yellow solid precipitated. The solid was filtered and dried in air. Yield: 0.740 g (80%). mp 338–340 °C. Anal. Calcd $\text{Zn}_2\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_8\text{Br}_3$ (972.10): C, 39.54; N, 5.76; H, 3.42. Found: C, 39.59; N, 5.63; H, 3.38%. IR (ATR, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1629 (C=N); 1572 (COO^-). ^1H NMR (300 MHz, deuterated dimethyl sulfoxide ($\text{DMSO}-d_6$), δ/ppm): 2.04 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{OAc})$); 2.68–2.73 (m, 4H), 3.55–3.66 (m, 2H) (H1–H3); 3.75 (s, 9H, CH_3); 4.15 (s, 1H, H17); 6.79–6.86 (m, 3H), 6.90 (s, 2H), 6.96 (s, 1H) (H6 + H8 + H11 + H13); 8.31 (s, 2H, 2H4). See Figure S2 for assignment.

Recrystallization of Zn_2 in CH_3CN yields single crystals of $\text{Zn}_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, suitable for X-ray diffraction studies.

Trinuclear Zn_2Ln Complexes. The trinuclear complexes Zn_2Ln ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$) were isolated by reaction of $[\text{Zn}_2(\text{L})(\text{OAc})]$ with the corresponding lanthanide nitrate in 1:1 molar ratio. Their syntheses are exemplified by the isolation of the Dy derivative. The same reaction using the terbium salt gives rise to the dinuclear ZnTb complex.

$[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{L})(\text{NO}_3)_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (Zn_2Dy). To a suspension of Zn_2 (0.089 g, 0.092 mmol) in CH_3CN (16 mL), $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.042 g, 0.092 mmol) and 8 mL of CH_3OH were added. The mixture was stirred at room temperature for 4 h, giving rise to a yellow solution. The solution was concentrated in a rotary evaporator to 10 mL, and a yellow solid precipitated, which was filtered and dried in air. Yield: 0.098 g (80%). Anal. Calcd $\text{Zn}_2\text{DyC}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_{17}\text{Br}_3$ (1335.67): C, 30.31; N, 6.18; H, 2.83. Found: C, 30.57; N, 6.29; H, 2.87%. IR (ATR, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1642 (C=N); 1572 (COO^-); 1301 (NO_3^-); 3421 (OH).

Slow evaporation of the mother liquor yields single crystals of $\text{Zn}_2\text{Dy}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, suitable for single-crystal X-ray diffraction studies.

$[\text{Zn}_2\text{Er}(\text{L})(\text{NO}_3)_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (Zn_2Er). Equal molar amounts of $[\text{Zn}_2(\text{L})(\text{OAc})]$ (0.30 g, 0.31 mmol) and $\text{Er}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.137 g, 0.31 mmol). The obtained solution was left in the fridge for 24 h, and single crystals suitable for X-ray diffraction studies precipitated. Yield: 0.125 g (30%). Anal. Calcd $\text{Zn}_2\text{ErC}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Br}_3$ (1364.43): C, 29.90; N, 6.15; H, 2.93. Found: C, 29.27; N, 6.11; H, 2.66%. IR (ATR, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1642 (C=N); 1574 (COO^-); 1305 (NO_3^-); 3423 (OH).

Crystallographic Refinement and Structure Solution. Crystal data and details of refinement are given in the Supporting Information (Table S1). Single crystals of ZnTb , ZnDy , ZnEr , $\text{Zn}_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{Dy}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, and Zn_2Er were obtained as detailed above. Data were collected at 100 K on a Bruker Kappa APEXII CCD diffractometer,

employing graphite monochromated Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) radiation. Multiscan absorption corrections were applied using SADABS.¹⁸ These structures were solved by standard direct methods, employing SIR2008¹⁹ or SHELXL-2014,²⁰ and then refined by full-matrix least-squares techniques on F^2 , using the program package SHELXL-2014.²⁰ All non-hydrogen atoms were refined anisotropically, except for ZnEr . In this latter case, the crystal diffracted very poorly, and only reflections up to $\theta_{\text{max}} = 21.726$ could be collected with high $R_{\text{int}} = 0.191$. As a result, only Er, Zn, and Br atoms could be anisotropically treated. Despite these inconveniences, a reasonable value of 0.0669 could be obtained for R_1 for 3235 reflections, and the molecular structure of the complex is undoubtedly solved, but several A and B alerts are associated with the inaccuracy of these data. In the case of ZnDy , apart from a relatively high value for $R_{\text{int}} = 0.127$, a significant disorder was detected for one of the nitrate counterions, sited on two different sites (with occupations 0.56 and 0.44), as well as for solvates. These solvates are also very disordered, and they were modeled as two methanol molecules with 1 and 0.25 occupation sites, while at least two other water molecules were encountered, with residual occupations summing to 0.25. Despite this modeling, residual electron densities could be still detected.

Hydrogen atoms were typically included in the structure factor calculations in geometrically idealized positions. Nondisordered hydrogen atoms attached to oxygen and/or nitrogen atoms, with partial occupation of 1, were mostly located in the corresponding Fourier maps, with the intention of revealing the hydrogen bonding scheme.

Powder X-ray Diffraction Studies. The powder diffractogram of ZnDyY was recorded in a Philips diffractometer with a control unity type "PW1710", a vertical goniometer type "PW1820/00", and a generator type "Enraf Nonius FR590", operating at 40 kV and 30 mA, using monochromated Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) radiation. A scan was performed in the range of $5 < 2\theta < 28.5^\circ$ with $t = 10 \text{ s}$ and $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$. LeBail refinement was obtained with the aid of HighScore Plus Version 3.0.d. [monoclinic, $a = 10.698316(0.001699) \text{ \AA}$, $b = 15.370674(0.001546) \text{ \AA}$, $c = 26.190996(0.002855) \text{ \AA}$, $\beta = 102.593651(0.012136)^\circ$].

Magnetic Measurements. Magnetic susceptibility measurements for powder crystalline samples of ZnTb , ZnDy , ZnEr , Zn_2Dy , and Zn_2Tb were performed with a Quantum Design SQUID MPMS-XL-5 susceptometer. The magnetic susceptibility data were recorded under magnetic fields of 1000 Oe in the range of 2–300 K. Magnetization measurements at 2.0 K were recorded under magnetic fields ranging

from 0 to 50 000 Oe. Diamagnetic corrections were estimated from Pascal's Tables. The alternating current (ac) susceptibility measurements in different applied static fields ($H_{dc} = 0$ or 1000 Oe) were performed with an oscillating ac field of 3.5 Oe and ac frequencies ranging from 50 to 1400 Hz.

RESULTS AND DISCUSSION

Syntheses. H_3L (Scheme 1) was obtained by typical Schiff condensation, following a method previously described.²¹ Analytical and spectroscopic data corroborate the isolation of the desired ligand, with high purity, and unequivocally validate the formation of the imine groups and the imidazolidine ring. In this way, the ^1H NMR spectrum (Figure S1) shows that the imine (H4) and imidazolidine (H17) protons appear as singlets at 8.16 and 3.83 ppm,²¹ respectively, and the IR spectrum shows an intense band at 1633 cm^{-1} , which can be assigned to $\nu(C=N)$.²²

The reactivity of H_3L toward $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ and Tb^{III} , Dy^{III} , and Er^{III} nitrates was studied. These lanthanide metal ions were chosen, because the highest success in the isolation of single ions magnets (SIMs) was achieved with the oblate Tb^{III} and Dy^{III} ions. Besides, the prolate Er^{III} ion was also selected to contrast the magnetic properties of prolate versus oblate ions.

H_3L reacts with $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ and $Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ in 1:1:1 molar ratio to yield the heterodinuclear complexes $[ZnTb(HL)(NO_3)(OAc)(H_2O)](NO_3)$ (**ZnTb**), $\{[ZnDy(HL)(NO_3)(OAc)(CH_3OH)](NO_3)\} \cdot 1.25CH_3OH \cdot 0.25H_2O$ (**ZnDy**), and $\{[ZnEr(HL)(NO_3)(OAc)(CH_3OH)](NO_3)\} \cdot CH_3OH \cdot 0.75H_2O$ (**ZnEr**), as shown in Scheme 1. Single crystals of **ZnDy** and **ZnEr** are directly obtained from slow evaporation of the solutions of the respective reactions, while crystals of **ZnTb** are isolated by recrystallization of the sample in CH_3CN/CH_3CH_2OH .

Several attempts were made until a systematic approach to isolate heterotrinnuclear $ZnLn$ complexes was achieved. Thus, conventional synthesis was tried mixing H_3L , $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, and $Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ in 1:2:1 molar ratios, but this yields heterodinuclear $ZnLn$ complexes once again. These syntheses were also tried in the presence of tetramethylammonium hydroxide as a base, used to fully deprotonate the ligand. Nevertheless, when the ligand is dissolved in chloroform and the pH of the solution raised to 8 with a methanolic solution of $(CH_3)_4NOH$ 0.1 M, the subsequent addition of the lanthanide salt leads to the immediate formation of white gelatinous solids, which do not contain carbon or nitrogen in their composition and that presumably are $Ln(OH)_3$. Accordingly, in a third attempt to isolate the looked-for $ZnLn$ compounds, the metalloligand $[Zn_2(L)(OAc)]$ (**Zn₂**) was prepared as a precursor, by reacting H_3L and $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ in 1:2 molar ratio (Scheme 2).

Then, **Zn₂** was reacted with $Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ in 1:1 molar ratio, as shown in Scheme 2, yielding the desired $[Zn_2Dy(L)(NO_3)_2(OAc)_2(H_2O)]$ (**Zn₂Dy**) and $\{[Zn_2Er(L)(NO_3)_2(OAc)_2(H_2O)]\} \cdot 1.5H_2O$ (**Zn₂Er**) products. Nevertheless, the reaction of **Zn₂** with $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ leads, once more, to the heterodinuclear complex **ZnTb**. Recrystallization of **Zn₂** in CH_3CN renders single crystals of **Zn₂**· CH_3CN ·4.5 H_2O , suitable for X-ray diffraction studies. **Zn₂Er** precipitates as single crystals, while slow evaporation of the mother liquor of the dysprosium complex also leads to single crystals of **Zn₂Dy**· CH_3CN , which loses the acetonitrile on drying. The nature of the **ZnTb** complex isolated in this reaction could likewise be unequivocally established by single-crystal X-ray diffraction studies.

The analytical, spectroscopic, X-ray, and magnetic characterization of the complexes agree with the structures proposed in Schemes 1 and 2. Thus, comparison of the IR spectra of the heterodinuclear $ZnLn$ complexes with that of the free ligand shows that the band assigned to $\nu(C=N)$ splits into two new bands at 1636 and 1648 cm^{-1} , due to the loss of symmetry of the ligand in complexes **ZnTb**, **ZnDy**, and **ZnEr**. In addition, new bands can be observed at ca. 1555 cm^{-1} , assigned to $\nu(COO^-)$, and at ~ 1300 and 1280 cm^{-1} , assigned to NO_3^- vibrations, in agreement with the presence of the acetate and nitrate donors in the metal complexes.²² The fact that there are two intense $\nu(NO)$ vibrations about 1300 cm^{-1} is in accordance with the presence of at least two kinds of nitrate groups in the complexes. Finally, a broad band centered at ca. 3300 cm^{-1} indicates the presence of water and/or methanol in the compounds.

The spectra of the heterotrinnuclear Zn_2Ln complexes are similar to those of the heterodinuclear $ZnLn$ compounds but with some remarkable differences. Accordingly, in the spectra of **Zn₂Dy** and **Zn₂Er** appears a unique band at ca. 1649 cm^{-1} , assigned to $\nu(C=N)$, suggesting a higher symmetry of the ligand in the Zn_2Ln complexes. This band is present at 1629 cm^{-1} in the metalloligand **Zn₂**, which indicates that the coordination of the lanthanide to the ligand strengthens the $C=N$ bonds. Besides, the spectra of **Zn₂**, **Zn₂Dy**, and **Zn₂Er** show an intense band at ca. 1570 cm^{-1} , related to $\nu(COO^-)$ vibrations of acetate ligands. In addition, the spectra of **Zn₂Dy** and **Zn₂Er** show a unique intense band close to 1300 cm^{-1} , absent in the spectra of **Zn₂**, in agreement with the presence of nitrate groups joined in a unique coordination mode. Both Zn_2Ln complexes also show a broad band centered about 3420 cm^{-1} , indicating the existence of coordinated and/or hydration water.

Zn₂ was also characterized by ^1H NMR spectroscopy (Figure S2), and its spectrum supports the high purity of this complex.²¹

X-ray Diffraction Studies. Heterodinuclear $ZnLn$ Complexes. The crystal structures of the heterodinuclear $ZnLn$ ($Ln = Tb, Dy, Er$) complexes are quite similar. The main difference among them comes from one of the ancillary exogenous ligands on the lanthanide coordination sphere, which for Tb is a water molecule and for Dy and Er is a methanol donor. Hence, these three complexes will be discussed together.

Ellipsoid diagrams for **ZnTb**, **ZnDy**, and **ZnTb** are shown in Figure S3, Figure 1, and Figure S4, respectively, and main bond distances and angles are recorded in Table 1.

The asymmetric unit of these crystals contains $[ZnLn(HL)(NO_3)(OAc)(D)]^+$ cations ($D = H_2O$ or CH_3OH) and NO_3^- counterions. In the case of the Dy and Er complexes, water and methanol as solvates are also present.

In the $[ZnLn(HL)(NO_3)(OAc)(D)]^+$ cations, the Schiff base, which is bis-deprotonated and suffers imine–amine tautomerism, allocates one zinc(II) ion in one of its internal pockets NNO (N_{imine} N1, $N_{imidazolidine}$ N2, and O_{phenol} O1), while the second internal pocket (N3N4O5) is empty. The coordination sphere of Zn^{II} is completed by two additional oxygen atoms: the central phenol oxygen atom (O3) and one oxygen donor from the bridging *syn-syn* acetate (O7). Thus, the zinc atom is in pentacoordinated N_2O_3 environments in all cases, with values of the Addison parameter τ^{23} of ca. 0.44 indicating highly distorted square pyramid geometries, where one oxygen atom from the acetate bridge (O7) occupies the apical site and the bond distances and angles are within their normal ranges.²¹

In addition, the polydentate ligand uses the phenol and methoxy oxygen atoms to link a Ln^{III} ion. Accordingly, the Schiff base employs the three phenol oxygen donors (O1, O3, O5) and

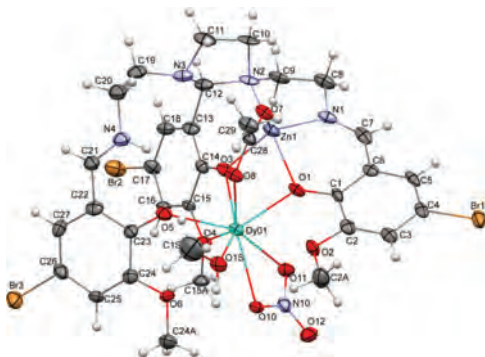


Figure 1. Ellipsoids diagram (50% probability) for ZnDy. The nitrate counterion and solvate molecules were omitted for clarity.

Table 1. Main Bond Distances (Å) and Angles (deg) for ZnTb, ZnDy, and ZnEr

	ZnTb	ZnDy	ZnEr
Zn1—O1	2.088(3)	2.075(5)	2.046(11)
Zn1—O3	1.968(3)	1.967(5)	1.960(10)
Zn1—O7	1.961(3)	1.975(5)	1.964(11)
Zn1—N1	2.043(3)	2.035(7)	2.059(15)
Zn1—N2	2.114(3)	2.132(6)	2.120(14)
Zn1...M1	3.3776(5)	3.4051(9)	3.378(2)
M1—O1	2.359(3)	2.308(5)	2.298(12)
M1—O3	2.334(3)	2.344(5)	2.284(10)
M1—O4	2.755(3)	2.645(5)	2.633(10)
M1—O5	2.334(3)	2.318(5)	2.303(11)
M1—O8	2.519(5)	2.303(5)	2.271(11)
M1—O10	2.504(3)	2.511(5)	2.515(11)
M1—O11	2.545(3)	2.519(5)	2.473(10)
M1—O1W/O1S	2.391(3)	2.383(5)	2.351(11)
M1...O2	2.868(3)	2.808(5)	2.852(12)
M1...O6	2.837(3)	3.023(5)	3.06(1)
O1—Zn1—N2	157.79(12)	156.9(2)	158.1(5)
O3—Zn1—N1	132.11(13)	130.3(2)	131.3(5)
O10—M1—O11	50.37(10)	50.52(17)	51.5(4)
O3—M1—O1W/O1S	144.70(10)	143.36(17)	147.6(4)
Zn1—O3—M1	103.16(11)	104.0(2)	105.2(5)
Zn1—O1—M1	98.67(10)	101.8(2)	101.9(5)

just the central methoxy group (O4) to bind the lanthanide metal, the external methoxy oxygen atoms O2 and O6 remaining uncoordinated. The coordination sphere of the Ln^{III} ion is completed by other four oxygen atoms, one coming from the previously mentioned bridging *syn-syn* acetate (O8), two from a bidentate chelate nitrate group (O10 and O11), and the last one from a water (O1W for Tb) or a methanol (O1S for Dy and Er) molecule, thus giving rise to an O₈ coordination environment. Calculations of the degree of distortion of the LnO₈ coordination sphere with respect to an ideal eight-vertex polyhedron with the SHAPE software²⁴ lead to shape measurements closest to the bicapped trigonal prismatic geometry (Figure 2 and Table S2). In these distorted structures, the Ln—O4 distances (ranging from 2.755(3) Å for ZnTb to 2.633(10) Å for ZnEr) are quite long but are not without precedent.^{25–27} The remaining distances and angles are within the usual range and do not merit further consideration.^{13–17,26,27} Besides, note that O2 in all the

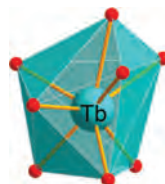


Figure 2. Coordination polyhedron for Tb in ZnTb, illustrating the distorted bicapped trigonal prismatic geometry. Red atoms: O.

complexes and O6 in ZnTb give rise to second-order interactions with the lanthanide ion, as these Ln—O2 and Tb—O6 distances range from 2.80 to 2.87 Å.

Finally, and as a consequence of all the described features, the Zn^{II} and Ln^{III} metal centers are triple bridged, through two O_{phenol} (O1, O3) atoms and a *syn-syn* acetate bridge, making a LnZnO₂ metallacycle with Zn...Ln distances of ca. 3.4 Å and Zn—O—Ln angles ranging from 98.6 to 105.2°.

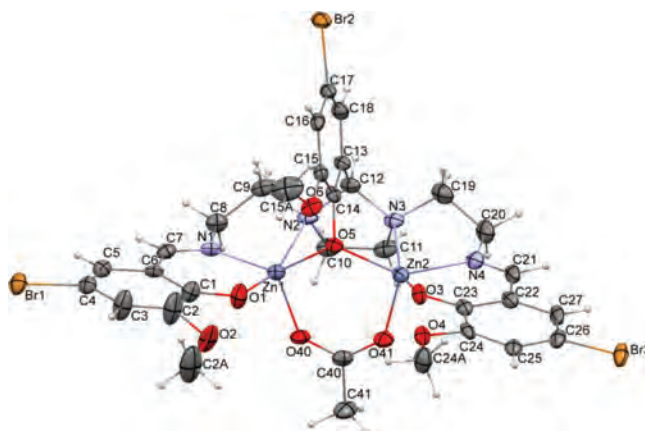
Metalloligand Zn₂CH₃CN·4.5H₂O and Heterotrinnuclear Zn₂Ln Complexes. An ellipsoid diagram for Zn₂ is shown in Figure 3, and main bond distances and angles are recorded in Table 3.

The crystal structure of Zn₂·CH₃CN·4.5H₂O consists of dinuclear [Zn₂(L)(OAc)] units with some water and acetonitrile molecules as solvates. Zn₂ is very similar to other dinuclear zinc complexes previously described with similar compartmental ligands.²¹ Thus, the L^{3−} Schiff base uses each one of its internal N₂O compartments to allocate a zinc atom, the methoxy oxygen atoms remaining uncoordinated. In addition, both zinc centers are doubly bridged by an endogenous phenolate oxygen atom (O5) of the central ligand arm and by an exogenous acetate group, acting as bridging bidentate in a *syn-syn* mode. This gives rise to an intramolecular Zn1...Zn2 separation of 3.316(1) Å, with a Zn—O103—Zn angle of 112.47(13)°.

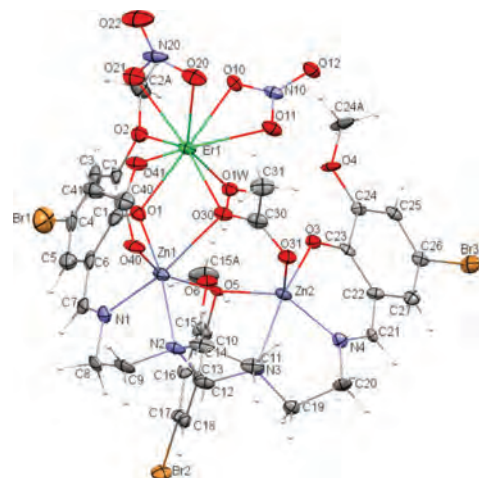
As a result, both metal ions are in N₂O₃ environments, with Addison parameters ($\tau = 0.33$ for Zn1 and 0.17 for Zn2) pointing to a distorted square pyramidal geometry, where the oxygen atoms of the acetate ligand occupy the apexes. Thus, both polyhedra share a basal vertex (O5). All the distances and angles are in the range of those expected for this kind of complex,²¹ showing the distortion of the polyhedra, and do not merit further consideration.

The crystal structures of both heterotrinnuclear complexes Zn₂Dy·CH₃CN and Zn₂Er are very similar and will be discussed together. Ellipsoids diagrams are shown in Figures S5 and 4, respectively, and their main bond distances and angles are recorded in Table 4.

The unit cells of Zn₂Dy·CH₃CN and Zn₂Er comprise neutral [Zn₂Ln(L)(NO₃)₂(OAc)₂(H₂O)] complexes and acetonitrile or water as solvate. These heterotrinnuclear Zn₂L complexes contain the Zn₂(L)(OAc) dinuclear moiety, with the same structural characteristics described for Zn₂. This fragment acts as a ligand toward the lanthanide ion, using as donors a phenol oxygen atom (O1) and a methoxy group (O2) of one of the external arms of the Schiff base, and one oxygen atom of the acetate group (O30), which, at this point, bridges Zn1 and Ln. The other methoxy oxygen atoms of the polydentate ligand (O4 and O6) remain uncoordinated. The coordination sphere of the Ln ion is completed by a total of six new oxygen atoms: four of them come from two nitrate donors (O10 and O11; O20 and O21), acting as bidentate chelate, one from a water molecule (O1W), and the

Figure 3. Ellipsoid diagram (50% probability) for Zn_2 .Table 3. Main Bond Distances (Å) and Angles (deg) for $\text{Zn}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

Zn1—O1	1.971 (3)	Zn2—O41	1.982 (3)
Zn1—O40	1.985 (3)	Zn2—O5	1.986 (3)
Zn1—O5	2.003 (2)	Zn2—O3	1.991 (3)
Zn1—N1	2.029 (3)	Zn2—N4	2.036 (3)
Zn1—N2	2.354 (3)	Zn2—N3	2.337 (4)
Zn1...Zn2	3.316(1)		
O5—Zn1—N1	140.62 (12)	O5—Zn2—N4	145.54 (13)
O1—Zn1—N2	160.53 (13)	O3—Zn2—N3	155.97 (12)
Zn2—O5—Zn1	112.47 (13)		

Figure 4. Ellipsoids diagram (50% probability) for Zn_2Er . Water solvate was omitted for clarity.

sixth one from a new acetate donor (O41) that bridges Zn1 and Ln in a *syn-syn* mode. Accordingly, one of the Zn atoms (Zn1) is now in an N_2O_4 octahedral environment, while the other one

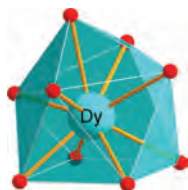
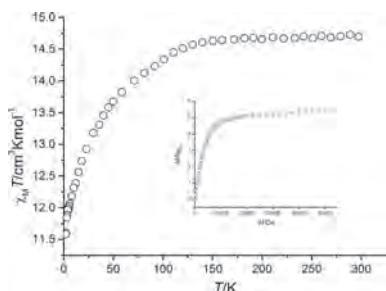
(Zn2) retains its initial N_2O_3 distorted square pyramidal geometry ($\tau = 0.17$). The Ln metal center is O_9 coordinated, which means that the presence of an additional Zn^{II} ion introduces significant changes in the coordination spheres of these heterotrinnuclear Zn_2Ln complexes with respect to the heterodinuclear ZnLn ones. The distortion from the ideal nine-coordinate geometry for the LnO_9 core has been computed using SHAPE software,²⁴ which shows that the geometries are between muffin and spherical capped square antiprism (Table S2, Figure 5). In these structures, all the metal–donor distances and angles are in the expected range^{13–17,26,27} and compare fairly well with those found in ZnTb , ZnDy , and ZnEr , but it is notable that the Ln– $\text{O}_{\text{methoxy}}$ distance (Ln–O2) of ca. 2.5 Å is significantly shorter in Zn_2Dy and Zn_2Er than the corresponding one (Ln–O4) of ca. 2.65 Å in the heterodinuclear ZnLn complexes.

Finally, it must be noted that zinc atoms are double bridged, as in Zn_2 , with Zn...Zn distances of ca. 3.4 Å. Besides, the zinc and Ln ions are also bridged: Zn1 and Ln are triple bridged (through one O_{phenol} , one $\mu\text{-O}_{\text{acetate}}$, and a *syn-syn* acetate), leading to a Zn1...Ln distance of ca. 3.45 Å; and Zn2 and Ln are single bridged through a *syn-anti* acetate, giving rise to a longer Zn2...Ln distance, of ca. 4.7 Å.

Magnetic Properties. The direct-current (dc) magnetic susceptibility studies of all the ZnLn and Zn_2Ln complexes were performed under a field of 1000 Oe in the temperature range of 2–300 K. The plots of $\chi_{\text{M}}T$ versus T for the heterodinuclear ZnLn complexes are shown in Figures 6 and S6. At 300 K, the $\chi_{\text{M}}T$ products for ZnTb , ZnDy , and ZnEr are 12.12, 14.70, and 13.0 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$, which are all of them similar to the expected values for uncoupled Tb^{III} ($4f^9$, $^7F_6$), Dy^{III} ($4f^9$, $^6\text{H}_{15/2}$), and Er^{III} ($4f^{11}$, $^4\text{I}_{15/2}$) ions of 11.82, 14.17, and 11.48 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$, respectively.²⁸ The $\chi_{\text{M}}T$ values decrease gradually upon cooling and more rapidly below 50 K. This behavior seems to be mainly caused by the depopulation of the $\pm M_J$ sublevels of the lanthanide ion, although contributions from weak intermolecular interactions cannot be ruled out. The curves of the field dependence of the magnetization at 2 K (Figures 6 and S6) are very similar for the three complexes, and they show a fast increase at low field without reaching saturation at high field. The magnetization value at the maximum applied field (in the 4.0–5.4 Ms/N_B range) is significantly lower than that expected for

Table 4. Main Bond Distances (Å) and Angles (deg) for Zn₂Dy·CH₃CN and Zn₂Er

		Zn ₂ Dy·CH ₃ CN		Zn ₂ Er	
Zn1—O1	Zn2—O3	2.080(2)	2.014(2)	2.074(5)	2.008(4)
Zn1—O5	Zn2—O5	2.101(2)	2.006(3)	2.061(4)	2.018(4)
Zn1—O30	Zn2—N3	2.319(3)	2.371(3)	2.395(4)	2.360(5)
Zn1—O40	Zn2—N4	2.026(3)	2.014(3)	2.017(5)	2.008(6)
Zn1—N1	Zn2—O31	2.077(3)	2.000(3)	2.057(6)	2.014(4)
Zn1—N2		2.198(3)		2.209(5)	
Zn1...Zn2		3.4529(7)		3.429(1)	
M1...Zn1	M1...Zn2	3.4583(5)	4.6912(9)	3.4651(8)	4.7458(6)
M1—O1		2.298(2)		2.283(4)	
M1—O2		2.502(3)		2.471(5)	
M1—O1W		2.404(3)		2.373(4)	
M1—O10	M1—O11	2.433(3)	2.477(3)	2.431(4)	2.412(5)
M1—O20	M1—O21	2.486(3)	2.441(3)	2.460(5)	2.401(5)
M1—O30	M1—O41	2.366(3)	2.325(3)	2.303(4)	2.317(4)
O21—M1—O20	O30—M1—O21	52.05(10)	147.62(9)	52.98(19)	146.31(16)
Zn2—O5—Zn1		114.43(11)		114.4(2)	
Zn1—O1—M1	Zn1—O30—M1	104.24(10)	95.15(10)	105.24(19)	95.02(17)
O40—Zn1—O5		157.98(11)		153.79(19)	
O1—Zn1—N2	N1—Zn1—O30	165.58(11)	169.30(11)	167.16(19)	167.6(2)
O3—Zn2—N3	O5—Zn2—N4	165.07(10)	129.61(11)	164.66(18)	130.83(19)

Figure 5. Coordination polyhedron for Dy in Zn₂Dy, illustrating the distorted structure. Red atoms: O.Figure 6. $\chi_M T$ vs T for ZnDy. (inset) $M/N\mu_B$ vs H .

Tb^{III}, Dy^{III}, and Er^{III} ions ($M_S/N\mu_B = gJ$), which is due to the crystal-field effects that lead to a significant magnetic anisotropy.^{13,14}

The magnetic relaxation dynamics were studied for all the complexes. Alternating current (ac) magnetic susceptibility measurements were performed initially for the heterodinuclear ZnLn complexes. At zero external field, neither in-phase (χ_M') nor out-of-phase (χ_M'') maxima for the ac susceptibilities was observed for the complexes. Given that the relaxation of SMMs can be influenced by quantum effects and that the application of a dc field may probably remove the QTM, variable-frequency ac

susceptibilities were measured with the application of dc field. The ac measurements at different dc fields were performed to establish the optimum one of 1000 Oe (Figure S7). As shown in Figure 7, in these conditions ZnDy shows frequency and temperature dependence of the in-phase and out-of-phase susceptibility, with maxima for χ_M' and χ_M'' below 15 K, while this does not occur for ZnTb and ZnEr. Consequently, ZnDy can be defined as a field-induced SMM, while ZnDy and ZnEr do not exhibit slow relaxation of the magnetization and therefore SMM behavior.

Both χ_M' and χ_M'' components do not go to zero below the maxima at low temperature, which is mainly due to the presence of fast relaxation of the magnetization by a QTM mechanism through the thermal energy barrier between degenerate energy levels. This fast process could be attributed to the existence of intermolecular and/or hyperfine interactions. In addition, the Cole–Cole plot for ZnDy in the temperature range of 4–7.5 K (Figure S8 in the Supporting Information) displays semicircular shapes with α parameters in the range of 0.17–0.41 that suggests multiple relaxation processes.

The relaxation time (τ) for the compound was extracted from the fitting of the temperature dependence of χ_M'' at each frequency to the generalized Debye model. Because the data deviate from linearity in the low-temperature region (Figure 7), several models were tried to fit the temperature dependence of the relaxation time. All these models take into account the experimentally observed QTM, and the best fit corresponds to eq 1, which includes contributions from quantum tunneling and Orbach thermal processes:

$$\tau^{-1} = \tau_{\text{QTM}}^{-1} + \tau_0^{-1} e^{-U_{\text{eff}}/k_B T} \quad (1)$$

This fit provides an effective energy barrier of 41.05 K. As indicated above, intermolecular interactions can promote fast QTM. The fact that the external dc field of 1000 Oe is not able to fully suppress the quantum tunnel suggests that the remaining QTM process could be fully or partly induced by intermolecular magnetic dipolar interactions. An appropriate manner to try to eliminate the intermolecular interactions and, therefore, the QTM, would be to dilute the sample by cocrystallizing ZnDy

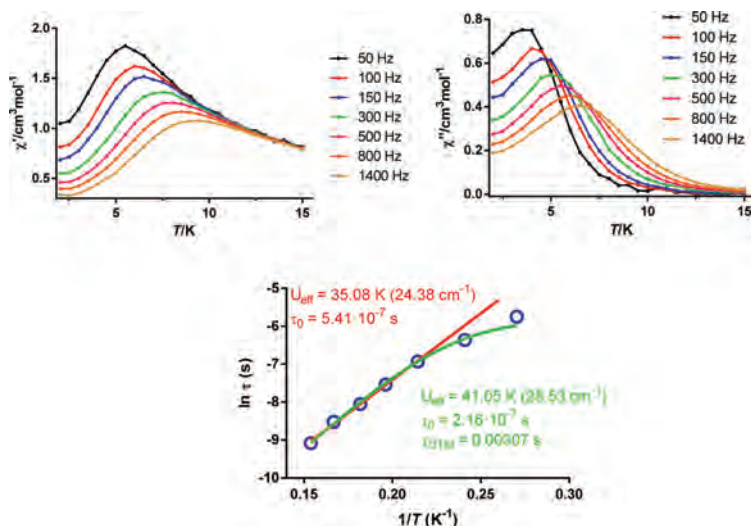


Figure 7. Temperature dependence of in-phase (top, left) and out-of-phase (top, right) components of the ac susceptibility (bottom) in a dc applied field of 1000 Oe and Arrhenius plot for ZnDy . The red line accounts for the best fit to simple Arrhenius equation, and the green line corresponds to Orbach plus QTM eq 1.

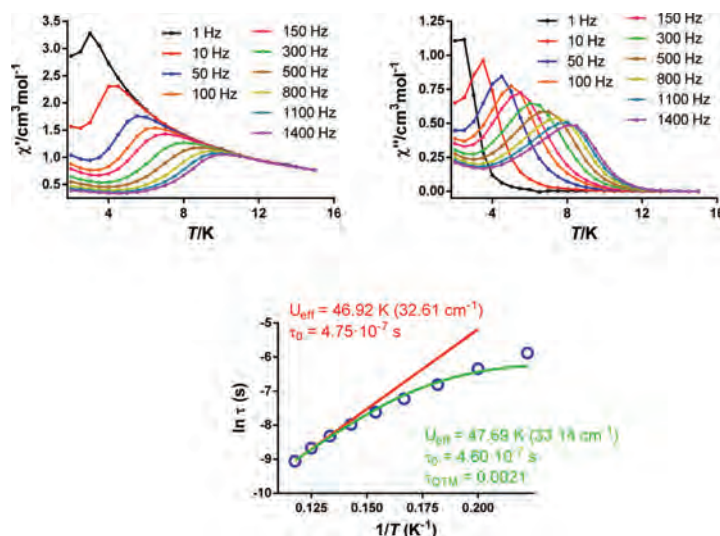


Figure 8. Temperature dependence of in-phase (top, left) and out-of-phase (top, right) components of the ac susceptibility in a dc applied field of 1000 Oe and Arrhenius plot (bottom) for Zn_2Dy . The red line accounts for the best fit considering Arrhenius relaxation, and the green line corresponds to Orbach plus QTM relaxation (eq 1).

with the isostructural yttrium(III) complex.^{29–31} Thus, $\{[\text{ZnDy}_{0.1}\text{Y}_{0.9}(\text{HL})(\text{NO}_3)(\text{OAc})(\text{CH}_3\text{OH})](\text{NO}_3)\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ZnDyY) was synthesized as described in the Experimental Section and characterized by powder X-ray diffraction studies (Figure S9), which on the basis of its unit cell parameters indicates that ZnDyY is isostructural to ZnDy . The ac

susceptibility measurements at 1400 Hz were then performed on a polycrystalline sample of the diluted complex ZnDyY , both in the absence or in the presence of a dc field of 1000 Oe (Figure S10). In the absence of external field, the sample still does not show SMM behavior, and in the presence of a dc field, no significant displacement of the χ_M'' maximum to higher

temperature was observed compared to the undiluted sample, which supports the molecular origin of the SMM behavior of **ZnDy**. In view of this, the remaining QTM should be probably due to hyperfine interactions.

The $\chi_M T$ versus T and $M/N\mu_B$ versus H graphs for **Zn₂Dy** and **Zn₂Er** (Figure S11) are similar to those of the heterodinuclear ZnLn compounds and also agree with the existence of significant anisotropy in both complexes.

In addition, ac magnetic susceptibility measurements were performed for both complexes, and they demonstrate that none of them present out-of-phase peaks in the absence of an external dc field in the 0–20 K range. Nevertheless, when an optimal applied dc field of 1000 Oe is applied (Figure S7), both χ_M' and χ_M'' (Figure 8 for **Zn₂Dy** and Figure S12 for **Zn₂Er**) show frequency dependence below 12 K (**Zn₂Dy**) or 6 K (**Zn₂Er**), but they do not reach the value of zero below the maxima. Therefore, both complexes behave as SMMs where, once again, a QTM mechanism is present.

The Cole–Cole plot for **Zn₂Dy** in the temperature range of 5–8.5 K (Figure S13) affords α parameters in the range of 0.16–0.08, suggesting, once again, multiple relaxation processes. Accordingly, the Arrhenius plot of relaxation times for **Zn₂Dy** and **Zn₂Er** satisfactorily fits to an Orbach plus QTM process (eq 1), giving rise to U_{eff} values of 47.69 K ($\tau_0 = 4.60 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) and 20.81 K ($\tau_0 = 7.48 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$), respectively.

Comparison of the magnetic properties of heterodinuclear ZnLn and heterotrinuclear Zn₂Ln complexes show that both **ZnDy** and **Zn₂Dy** complexes are field-induced SMMs but that U_{eff} is higher for heterotrinuclear **Zn₂Dy**. Besides, the **ZnEr** complex does not behave as single molecular magnet while the **Zn₂Er** compound is also a field-induced single-ion magnet. Consequently, one could think that the rise on the number of zinc(II) ions in the complexes increases the effective anisotropy barrier of the systems and, therefore, improves their attributes as SMMs. Nevertheless, the coordination of a second Zn^{II} ion to the ligand introduces important modifications in the lanthanide environments, thus changing from a LnO₈ to a LnO₉ environment, which precludes any discussion related to the Zn/Ln ratio and changes in the anisotropy. Accordingly, in spite of the success predesigning a polytopic ligand to isolate ZnLn and Zn₂Ln compounds, it seems really difficult to preserve the coordination sphere of the Ln ion when the Zn/Ln ratio increases and, therefore, to do an experimental study correlating the anisotropy of the systems and the Zn/Ln ratio.

CONCLUSIONS

The new ligand **H₃L** has been designed with the aim of obtaining ZnLn and Zn₂Ln complexes as similar as possible. Synthetic approaches have been optimized to isolate the desired ZnLn and Zn₂Ln compounds. The structures of the heterodinuclear complexes show that the Ln ions (Ln = Tb, Dy, Er) present the same eight-coordinated (O₈) distorted bicapped trigonal prismatic geometry, while the LnO₉ (Ln = Dy, Er) environments in the heterotrinuclear complexes have a geometry between muffin and capped square antiprismatic. The ac magnetic measurements reveal that only the heterodinuclear **ZnDy** complex behaves as a field-induced SIM, while both heterotrinuclear **Zn₂Dy** and **Zn₂Er** complexes present slow relaxation of magnetization. The absence of SMM behavior for the **ZnEr** complex and the U_{eff} values of 41.05, 47.69, and 20.81 K for **ZnDy**, **Zn₂Dy**, and **Zn₂Er**, respectively, agree with an increase in the thermal energy barrier of the Zn₂Ln compounds with respect to the ZnLn ones, but, given that changes in the polyhedra about

the lanthanide ions are significant, no direct correlation can be established between the increase in the energy anisotropic barriers and Zn/Ln ratios.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00165.

¹H NMR spectra, ellipsoids diagrams, $\chi_M T$ versus T plots, plots showing frequency dependence of χ_M'' at different H_{dc} fields, Cole–Cole plots, X-ray powder diffractogram, plots showing temperature dependence of χ_M' and χ_M'' , tabulated crystal data and structure refinement data, tabulated continuous shape measures calculations (PDF) Crystallographic data for **ZnTb–Zn₂Er** (CIF)
Crystallographic data (CIF)
Crystallographic data (CIF)
Crystallographic data (CIF)
Crystallographic data (CIF)
Crystallographic data (CIF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: matilde.fondo@usc.es.

ORCID

Matilde Fondo: 0000-0002-7535-946X

Ana M. García-Deibe: 0000-0001-9127-0740

Juan Manuel Herrera: 0000-0002-9255-227X

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO, CTQ2014-56312-P), Junta de Andalucía (FQM-195 and Project of Excellence P11-FQM-7756), and the Univ. of Granada are gratefully acknowledged.

REFERENCES

- (1) (a) Leuenberger, M. N.; Loss, D. Quantum computing in molecular magnets. *Nature* **2001**, *410*, 789–793. (b) Ardavan, A.; Rival, O.; Morton, J. J. L.; Blundell, S. J.; Tyryshkin, A. M.; Timco, G. A.; Winpenny, R. E. P. Will spin-relaxation times in molecular magnets permit quantum information processing? *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 057201–1–4. (c) Thiele, S.; Balestro, F.; Ballou, R.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. Electrically driven nuclear spin resonance in single-molecule magnets. *Science* **2014**, *344*, 1135–1138.
- (2) Ako, M.; Hewitt, I. J.; Mereacre, V.; Clérac, R.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Powell, A. K. A Ferromagnetically coupled Mn₁₉ aggregate with a record $S = 83/2$ ground spin state. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4926–4929.
- (3) Neese, E.; Pantazis, D. A. What is not required to make a single molecule magnet. *Faraday Discuss.* **2011**, *148*, 229–238.
- (4) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694–8695.
- (5) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. Lanthanide single-molecule magnets. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, S110–S148.

- (6) (a) Ungur, L.; Chibotaru, L. F. Magnetic anisotropy in the excited states of low symmetry lanthanide complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20086–20090. (b) Chilton, N. F.; Goodwin, C. A. P.; Mills, D. P.; Winpenny, R. E. P. The first near-linear bis(amide) f-block complex: a blueprint for a high temperature single molecule magnet. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 101–103.
- (7) (a) Zhang, P.; Zhang, L.; Wang, C.; Xue, S.; Lin, S. Y.; Tang, J. Equatorially coordinated lanthanide single ion magnets. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4484–4487. (b) Chen, Y.-C.; Liu, J.-L.; Ungur, L.; Liu, J.; Li, Q.-W.; Wang, L.-F.; Ni, Z.-P.; Chibotaru, L. F.; Chen, X.-M.; Tong, M.-L. Symmetry-supported magnetic blocking at 20 K in pentagonal bipyramidal Dy(III) single-ion magnets. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2829–2837. (c) Gupta, S. K.; Rajeshkumar, T.; Rajaraman, G.; Murugavel, R. An air-stable Dy(III) single-ion magnet with high anisotropy barrier and blocking temperature. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5181–5191. (d) Gregson, M.; Chilton, N. F.; Ariciu, A.-M.; Tuna, F.; Crowe, I. F.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Collison, D.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P.; Liddle, S. T. A monometallic lanthanide bis(methanediide) single molecule magnet with a large energy barrier and complex spin relaxation behaviour. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 155–165. (e) Liu, J.; Chen, Y.-C.; Liu, J.-L.; Vieru, V.; Ungur, L.; Jia, J.-H.; Chibotaru, L. F.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Gao, S.; Chen, X.-M.; Tong, M.-L. A stable pentagonal bipyramidal Dy(III) single-ion magnet with a record magnetization reversal barrier over 1000 K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5441–5450. (f) Harriman, K. L. M.; Brosmer, J. L.; Ungur, L.; Diaconescu, P. L.; Murugesu, M. Pursuit of record breaking energy barriers: a study of magnetic axiality in diamide ligated Dy^{III} single-molecule magnets. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1420–1423.
- (8) Polyzou, C. D.; Efthymiou, C. G.; Escuer, A.; Cunha-Silva, L.; Papatriantafyllopoulou, C.; Perlepes, S. P. In search of 3d/4f-metal single-molecule magnets. Nickel(II)/lanthanide(III) coordination clusters. *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 315–327.
- (9) Osa, S.; Kido, T.; Matsumoto, N.; Re, N.; Pochaba, A.; Mrozinski, J. A Tetranuclear 3d–4f single molecule magnet: [Cu^{II}LTb^{III}(hfac)₂]₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 420–421.
- (10) Rosado Piquer, L.; Sañudo, E. C. Heterometallic 3d–4f single-molecule magnets. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8771–8780.
- (11) Kajiwara, T.; Nakano, M.; Takahashi, K.; Yamashita, M.; et al. Structural design of easy-axis magnetic anisotropy and determination of anisotropic parameters of Ln^{III}–Cu^{II} single-molecule magnets. *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 196–205.
- (12) Colacio, E.; Ruiz, J.; Mota, A. J.; Palacios, M. A.; Cremades, E.; Ruiz, E.; White, F. J.; Brechin, E. K. Family of Carboxylate- and Nitrate-diphenoxo Triply Bridged Dinuclear Ni^{II}/Ln^{III} Complexes (Ln = Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Y): Synthesis, experimental and theoretical magnetostructural studies, and single-molecule magnet behavior. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5857–5868.
- (13) Watanabe, A.; Yamashita, A.; Nakano, M.; Yamamura, T.; Kajiwara, T. Multi-path Magnetic relaxation of mono-dysprosium(III) single-molecule magnet with extremely high barrier. *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 7428–7432.
- (14) (a) Titos-Padilla, S.; Ruiz, J.; Herrera, J. M.; Brechin, E. K.; Wernsdorfer, W.; Lloret, F.; Colacio, E. Dilution-triggered SMM behavior under zero field in a luminescent Zn₂Dy₂ tetranuclear complex incorporating carbonato-bridging ligands derived from atmospheric CO₂ fixation. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9620–9626. (b) Das, S.; Bejommohandas, K. S.; Dey, A.; Biswas, S.; Reddy, M. L. P.; Morales, R.; Ruiz, E.; Titos-Padilla, S.; Colacio, E.; Chandrasekhar, V. Amending the anisotropy barrier and luminescence behavior of heterometallic trinuclear linear [M^I–Ln^{III}–M^{II}] (Ln^{III} = Gd, Tb, Dy; M^I = Mg/Zn) complexes by change from divalent paramagnetic to diamagnetic metal ions. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 6449–6464. (c) Costes, J. P.; Titos-Padilla, S.; Oyarzabal, I.; Gupta, T.; Duhayon, C.; Rajaraman, G.; Colacio, E. Analysis of the role of peripheral ligands coordinated to Zn^{II} in enhancing the energy barrier in luminescent linear trinuclear Zn-Dy-Zn single-molecule magnets. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 15785–15796. (d) Costes, J. P.; Titos-Padilla, S.; Oyarzabal, I.; Gupta, T.; Duhayon, C.; Rajaraman, G.; Colacio, E. Effect of ligand substitution around the Dy^{III} on the SMM properties of dual-luminescent Zn–Dy and Zn–Dy–Zn complexes with large anisotropy energy barriers: a combined theoretical and experimental magnetostuctural study. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4428–4440.
- (15) Liu, K.; Shi, W.; Cheng, P. Toward heterometallic single-molecule magnets: synthetic strategy, structures and properties of 3d–4f discrete complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289*, 74–122.
- (16) Amjad, A.; Madalan, A. M.; Andruh, M.; Caneschi, A.; Sorace, L. Slow relaxation of magnetization in an isostructural series of zinc-lanthanide complexes: an integrated EPR and AC susceptibility study. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 12849–12858.
- (17) (a) Upadhyay, A.; Singh, S. K.; Das, C.; Mondol, R.; Langley, S. K.; Murray, K. S.; Rajaraman, G.; Shanmugam, M. Enhancing the effective energy barrier of a Dy(III) SMM using a bridged diamagnetic Zn(II) ion. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8838–8841.
- (18) SADABS, Area-Detector Absorption Correction; Siemens Industrial Automation, Inc.: Madison, WI, 1996.
- (19) SIR2008. An improved tool for crystal structure determination and refinement. Burla, M. C.; Caliendo, R.; Camalli, M.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; De Caro, L.; Giacovazzo, C.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38*, 381–388.
- (20) Sheldrick, G. M. *SHELXL2013*, Programs for Crystal Structure Analysis; Institut für Anorganische Chemie der Universität: Göttingen, Germany, 1998.
- (21) (a) Fondo, M.; García-Deibe, A. M.; Bermejo, M. R.; Sanmartín, J.; Llamas-Saiz, A. L. Spontaneous carbon dioxide fixation: a μ_4 -carbonate bridged tetranuclear zinc(II) complex of a heptadentate Schiff base. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4746–4750. (b) Fondo, M.; García-Deibe, A. M.; Ocampo, N.; Bermejo, M. R.; Sanmartín, J. Insights into the absorption of carbon dioxide by zinc substrates: isolation and reactivity of di- and tetranuclear zinc complexes. *Dalton Trans.* **2004**, 2135–2141.
- (22) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley & Sons: New York, 1997.
- (23) $\tau = \frac{\alpha - \beta}{60}$, where α e β are the two most open angles about the metal center, as defined in Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Van Rijn, J.; Verschoor, C. G. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- (24) (a) Llunell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Pinsky, M.; Avnir, D. D. *SHAPE*, v1.1b; University of Barcelona, 2005. (b) Ruiz-Martínez, A.; Casanova, D.; Alvarez, S. Polyhedral structures with an odd number of vertices: nine-coordinate metal compounds. *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 1291–1303. (c) Llunell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Alemany, P.; Alvarez, S. *SHAPE: Program for the stereochemical analysis of molecular fragments by means of continuous shape measures and associated tools*; University of Barcelona: Barcelona, Spain, 2010.
- (25) Goura, J.; Brambleby, J.; Topping, C. V.; Goddard, P. A.; Suriya Narayanan, R.; Bar, A. K.; Chandrasekhar, V. Heterometallic trinuclear {Co^{III}Ln^{III}} (Ln = Gd, Tb, Ho and Er) complexes in a bent geometry. Field-induced single-ion magnetic behavior of the Er^{III} and Tb^{III} analogues. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9235–9249.
- (26) Takehara, C.; Then, P. L.; Kataoka, Y.; Nakano, M.; Yamamura, T.; Kajiwara, T. Slow magnetic relaxation of light lanthanide-based linear LnZn₂ trinuclear complexes. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18276–18283.
- (27) Bala, S.; Bishwas, M. S.; Pramanik, B.; Khanra, S.; Fromm, K. M.; Poddar, P.; Mondal, R. Construction of polynuclear lanthanide (Ln = Dy^{III}, Tb^{III}, and Nd^{III}) cage complexes using pyridine–pyrazole-based ligands: versatile molecular topologies and SMM behavior. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8197–8206.
- (28) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers Inc., 1991.
- (29) Luis, F.; Martínez-Pérez, M. J.; Montero, O.; Coronado, E.; Cardona-Serra, S.; Martí-Gastaldo, C.; Clemente-Juan, J. M.; Sesé, J.; Drung, D.; Schurig, T. Spin-lattice relaxation via quantum tunneling in an Er³⁺-polyoxometalate molecular magnet. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, *82*, 1.

(30) Ruiz, J.; Mota, A. J.; Rodríguez-Diéguez, A.; Titos, S.; Herrera, J. M.; Ruiz, E.; Cremades, E.; Costes, J. P.; Colacio, E. Field and dilution effects on the slow relaxation of a luminescent DyO₃ low-symmetry single-ion magnet. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7916–7918.

(31) Pointillart, F.; Bernot, K.; Golhen, S.; Le Guennic, B.; Guizouarn, T.; Ouahab, L.; Cador, O. Magnetic memory in an isotopically enriched and magnetically isolated mononuclear dysprosium complex. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 1504–1507.

Hierarchical assembly of antiparallel homochiral sheets formed by hydrogen-bonded helices of a trapped-valence Co^{II}/Co^{III} complex.

Cryst. Growth & Des., volume 17, páxinas 467-473, 2017.
DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01269.

Contribución específica na publicación: Conceptualización, metodoloxía e investigación: participación na planificación e completo desenvolvemento dos experimentos de síntese. Caracterización dos compostos: interpretación de resultados espectroscópicos, contribución ao estudo dos datos magnéticos e contribución á análise de datos de difracción de RX. Contribución á redacción do manuscrito orixinal.

Índices de calidade: *Cryst. Growth & Des.* presentaba no ano da publicación deste artigo un índice de impacto de 3.972 (2018 Journal Citation Reports), pertencendo ao primeiro cuartil (Q1) na categoría de Cristalografía (6/26) ou de Ciencia dos materiais, multidisciplinar (60/285) calculado por Journal Citation Reports, e por Scimago (SJR 1.154) na categoría de Química, multidisciplinar ou Ciencia de materiais, multidisciplinar, cun índice CiteScore de 7.1 (calculado por Scopus para o ano 2018), alcanzando a día 24/11/2021 un total de 2 citas segundo Web of Science.

Autorización da revista: A revista *Cryst. Growth & Des.*, pertencente á editorial American Chemical Society, onde se publicou parte do Capítulo 4, permite a reutilización do artigo por parte do autor na súa tese: https://pubs.acs.org/page/copyright/permissions_journals.html.



Hierarchical Assembly of Antiparallel Homochiral Sheets Formed by Hydrogen-Bonded Helices of a Trapped-Valence ColII/ColIII Complex
 Author: Ana M. García-Deibe, Matilde Fondo, Julio Corredoira-Vázquez, et al
 Publication: Crystal Growth and Design
 Publisher: American Chemical Society
 Date: Feb 1, 2017
 Copyright © 2017, American Chemical Society

Quick Price Estimate

This service provides permission for reuse only. If you do not have a copy of the portion you are using, you may copy and paste the content and reuse according to the terms of your agreement. Please be advised that obtaining the content you license is a separate transaction not involving RightsLink.

Permission for this particular request is granted for print and electronic formats, and translations, at no charge. Figures and tables may be modified. Appropriate credit should be given. Please print this page for your records and provide a copy to your publisher. Requests for up to 4 figures require only this record. Five or more figures will generate a printout of additional terms and conditions. Appropriate credit should read: "Reprinted with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.

I would like to...
Requester Type
Portion
Format

reuse in a Thesis/Dissertation

Author (original work)

Full article

Print

Will you be translating?

Number of languages

Select your currency

Quick Price

Yes

1

USD - \$

Click Quick Price

QUICK PRICE

CONTINUE

To request permission for a type of use not listed, please contact the publisher directly.

© 2021 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | Privacy statement | Terms and Conditions
 Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customerscare@copyright.com.



Hierarchical Assembly of Antiparallel Homochiral Sheets Formed by Hydrogen-Bonded Helices of a Trapped-Valence ColII/ColIII Complex
 Author: Ana M. García-Deibe, Matilde Fondo, Julio Corredoira-Vázquez, et al
 Publication: Crystal Growth and Design
 Publisher: American Chemical Society
 Date: Feb 1, 2017
 Copyright © 2017, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

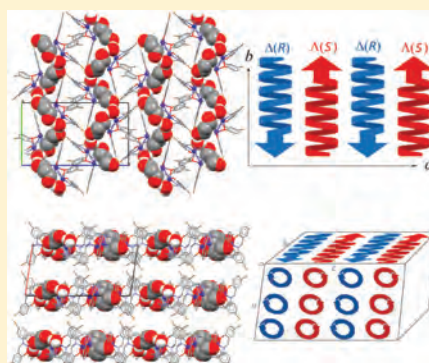
BACK

CLOSE WINDOW

Hierarchical Assembly of Antiparallel Homochiral Sheets Formed by Hydrogen-Bonded Helices of a Trapped-Valence $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ ComplexAna M. García-Deibe,^{*,†} Matilde Fondo,[‡] Julio Corredoira-Vázquez,[†] M. Salah El Fallah,[‡] and Jesús Sanmartín-Matalobos[†][†]Departamento de Química Inorgánica, Facultade de Química, Campus Vida, Universidade de Santiago de Compostela, E-15782, Santiago de Compostela, Spain[‡]Departament de Química Inorgánica, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, E-08028, Barcelona, Spain

S Supporting Information

ABSTRACT: On the basis of selected reagents and reaction conditions, a chiral dinuclear trapped-valence $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ complex was conveniently obtained $\{[\text{Co}_2(\text{L})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{EtOH}\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$, being $\text{H}_3\text{L} = 2-(5\text{-bromo-2-hydroxyphenyl})-1,3\text{-bis}[4-(5\text{-bromo-2-hydroxyphenyl})-3\text{-azabut-3-enyl}]-1,3\text{-imidazolidine}\}$. This complex behaves as a compact amphiphile, whose hydrophilic pole attracts ethanol and water solvates. Its crystal packing shows a hierarchical structure controlled by an amphiphatic nature. Molecules of each enantiomer are head-to-tail connected through intermolecular hydrogen bonds to give rise to infinite helices. These helical chains are stacked in homochiral two-dimensional sheets with hydrophilic pockets, where water and ethanol solvates are trapped. Each layer displays its homoenantiomeric helices with a parallel orientation, while their mirror helices, which are alternate, are antiparallelly oriented.



■ INTRODUCTION

Mixed valence compounds have received considerable attention, not only because of their valence localization/delocalization character, but also because of those properties derived from their intervalence electronic transitions.^{1,2} These features can be exploited in many research fields such as magnetism,^{3,4} electrochromism,⁵ and/or spintronics.⁶ In this sense, dinuclear $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ complexes could also be potentially interesting, but unfortunately, there are not many examples reported in the literature.^{7–12} Therefore, new synthetic approaches to obtain these kinds of compounds could improve their knowledge and their subsequent use.

Triarmed compartmental ligands of the type shown in the sketch of Figure 1 ($\text{X}' = \text{H}, \text{CH}_3$; $n = 2, 3$) have been used by several research groups, including ours, to prepare a wide variety of complexes,^{10,13–21} and many of them with interesting magnetic properties.^{10,16–21} Most of these complexes are homodinuclear,^{10,13–21} with both cations presenting identical valences. In contrast, we have reported the controlled isolation of trapped-valence $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ complexes,¹⁰ instead of typical homodinuclear $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ compounds,^{10,16–18} using a convenient control of some simple reaction conditions. This method takes advantage of the asymmetric $\mu\text{-}\eta^1, \eta^2$ bridging behavior displayed by ancillary chelating ligands as acetylacetonate or malonate. Because of this asymmetry, the complexes

display two different coordination environments suitable to accommodate two dissimilar valences.^{10,22} Likewise, we have also used this asymmetric coordination mode to prepare chiral homodinuclear zinc(II)¹⁴ and nickel(II)¹⁹ complexes with these types of ligands (scheme in Figure 1).

Keeping in mind our effective route to $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ valence-trapping,¹⁰ we have selected a similar Schiff base ($\text{X} = \text{Br}$; $\text{X}' = \text{H}$; $n = 2$ in Figure 1) with new neutral chiral complexes, using dicarboxylates malonate as ancillary ligands. For this occasion, we have included some subtle changes, with the intention of exploring their influence in the crystal packing. This latter aspect is related to some typical structural features of these complexes, in combination with a rather predictable hydrogen bonding scheme in their close proximity.^{10,14–19} We think that this aspect could be of interest at a supramolecular level, since chiral self-assembly of metallosupramolecular systems and hierarchical processes have attracted great interest,^{23–25} because of their ability to mimic complex biological processes or because of their applications.

We are presenting here a simple chiral complex (Figure 1) obtained from achiral starting materials, which has also

Received: August 26, 2016

Revised: January 2, 2017

Published: January 10, 2017



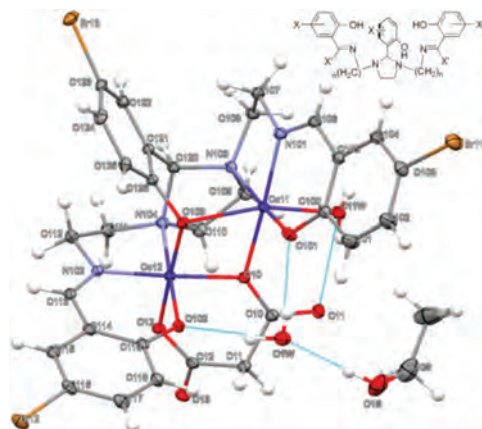


Figure 1. Ellipsoid representation of the enantiomer $S\text{-}[\text{Co}^{\text{II/III}}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$, along with some solvates with high occupation sites. Intramolecular H-bonds and those involving the latter solvates are highlighted. *S* refers to the configuration of the methanetriyl C atom (C120), while in this enantiomer N103 and N104 display *R* and *S* configurations, respectively. A scheme for related tri-armed ligands has been also included.

facilitated a well-defined valence-trapping. Interestingly, some motifs of its crystal packing are reminiscent of some aspects of the secondary and tertiary structure of proteins. These features are related to its helical chaining, and its amphipathic behavior,³⁰ which is also related to the complicated helix–helix packing.^{31,32}

RESULTS AND DISCUSSION

With the intention of preparing some new $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ complexes, we have employed again our previous synthetic method,¹¹ where acidity is a key factor. In that previous study, we used an unsubstituted ligand (X and $X' = \text{H}$; $n = 2$ in Figure 1), combined with acetylacetonate, and malonic or terephthalic acids (H_2A), as ancillary ligands. On that occasion, we used different molar ratios to obtain mixed-valence complexes of the types $[\text{Co}_2\text{L}'(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)(\text{MeOH})]$, $[\text{Co}_2\text{L}'(\text{acac})(\text{OH})]$ and $[\text{Co}_2\text{L}'(\text{acac})(\text{HA})]$. These last two types of complexes had been obtained after mixing $\text{Co}(\text{acac})_2$, H_3L , and the dicarboxylic acid in a 4:2:1 molar ratio, with only slightly acid pH. As an inconvenience, they appear cocrystallized, and with some disorder.¹⁰ To avoid this complication, in this study, we will only focus our attention on the results obtained when combining cobalt(II) acetylacetonate, H_3L , and the corresponding acid in a 2:1:1 molar ratio. This latter molar ratio leads to a lower pH that allows a total deprotonation of the dicarboxylic acids. In this particular case, we have also added some ethanol to the mixture, instead of using only methanol, or this latter mixed with acetonitrile.¹⁰

The synthetic procedure described in the Experimental Section has allowed us to obtain the chiral neutral complex $[\text{Co}_2(\text{L})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{EtOH}\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ (Figure 1). Hence, and as expected, the aerial oxidation suffered by the starting cobalt(II) salt was only partial and easily controlled. This has allowed the straightforward isolation of the complex with high purity, as its X-ray powder diffractogram shows (see

Supporting Information). This has also facilitated a full characterization, including single-crystal X-ray diffraction and magnetic studies in the solid state (see Supporting Information).

It must be mentioned that, as occurred before,¹⁰ no reaction with terephthalic acid occurred under these conditions. By contrast, the use of succinic acid has led to obtain $\text{Co}_2\text{L}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_4\text{CO}_2)\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{MeOH}$. Although ES-MS points to a dinuclear nature, we cannot corroborate its similarity to $[\text{Co}_2(\text{L})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$. Unfortunately, and despite multiple attempts and efforts to obtain single crystals, we have not succeeded, and consequently, its crystal structure cannot be discussed and compared here.

With regard to the ES mass spectrum of $[\text{Co}_2(\text{L})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{EtOH}\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$, this shows a maximum intensity peak at 909.9 *m/z*. The isotopic profile of this peak is very similar to that calculated for a $[\text{Co}_2\text{L}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H})]^+$ fragment. This behavior indicates that the ancillary malonate ligand remains coordinated to the metal ions in solution, while the more labile water molecule is not already present. However, the structure of the neutral complex in solution appears quite similar to that found in the solid state (Figure 1).

Single Crystal X-ray Diffraction Studies for $[\text{Co}_2(\text{L})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{EtOH}\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$. It could be determined that the asymmetric unit of this compound contains one of the enantiomers of the dinuclear cobalt complex, in combination with some solvated water and ethanol molecules. Some of these solvates are present with some disorder.

As expected,^{10,14–19} the heptadentate Schiff base is acting as trianionic, with its central phenolate-O atom (O103) forming a μ_2 -bridge. Both equivalent $\text{O}_2\text{N}_2\text{N}_2\text{O}$ + $\text{O}_2\text{N}_2\text{N}_2\text{O}$ donor sets display symmetric $\Delta\text{-cis}\beta$ and $\Lambda\text{-cis}\beta$ configurations, with respect to their corresponding edges,³⁴ but they only display a seesaw-shaped geometry around each metal ion. Therefore, in order to achieve hexacoordination, cobalt ions complete their pseudo-octahedral chromophores by means of a terminal water molecule and a malonate dianion, which also provides neutrality. As intended, this malonate anion is asymmetrically coordinated, with a $\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^1\text{-O}_2\text{O}$ mode.

In joint, both two cobalt ions are triply bridged by the imidazolidine NCN chain, and by a double O-bridge. This spatial arrangement leads to form a four-membered Co_2O_2 metallacycle (Figure 2), with an intramolecular Co11...Co12 separation of only ca. 3.08 Å.

Despite both cobalt ions display pseudo-octahedral N_2O_4 coordination polyhedra (Figure 2), the pseudo-octahedron around Co11 is less regular, and 73 nm³ bigger than that around Co12. These differences, and the bi- and trieprotonated nature of the two anionic ligands present in this neutral complex, lead us to think that both cobalt ions exhibit +II and +III oxidation states. This conclusion is reinforced not only by comparison of the geometric parameters around the cobalt ions, with others found in the literature for cobalt(II) and (III) in mixed-valence complexes,^{7–12,35–38} but also by the values of their bond valence sums (BVS),^{39,40} which are 2.33 and 3.75, for Co11 and Co12, respectively.

The conformational change in the chromophores can be ascribed to both the change in the charge on the cobalt ions, and the spin change between high-spin Co^{II} and low-spin Co^{III} . Therefore, the complex shows a clearly localized mixed-valence nature in the solid state, and the distinct difference in bond

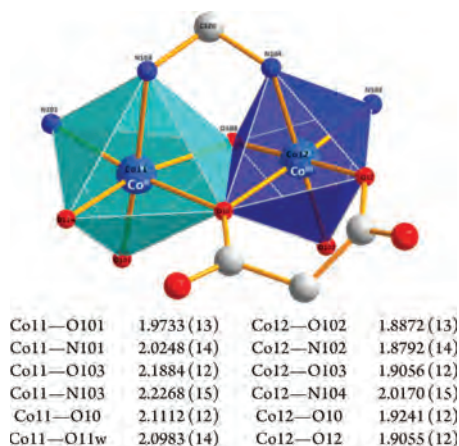


Figure 2. Balls and sticks representation of the pseudo-octahedral coordination polyhedron for the C(R),N(R,S), or simply, the R enantiomer. The imidazolidine NCN bridge, as well as the whole malonate ligand are represented for an easier understanding of the asymmetry, as well as of the triple bridge between the cobalt ions. H atoms have been omitted for clarity. A table with equivalent Co—N and Co—O distances has been included for an easier comparison.

lengths identifies it as a valence-trapped Robin-Day class I complex.^{1,41}

The same conclusion can be also extracted from the magnetic study of this complex. In fact, its behavior can be fully interpreted in terms of an isolated high-spin octahedral cobalt(II) ion. The results obtained also suggest a weak crystal-field and quite small reduction orbital (see [Supporting Information](#) for more details of the magnetic studies).

The difference between both coordination spheres appears basically associated with the asymmetric coordination of the dianionic malonate ligand, which is chelating the cobalt(III) ion, while it is only monocoordinated to the cobalt(II) ion. The chelation of malonate or acetylacetonate to the most oxidized metal ion has also been observed for other trapped-valence complexes^{10,22} and could be useful to design other complexes of this nature. Likewise, these imidazolidine-containing ligands appear as adequate M—O—M angles for ferromagnetic coupling,⁴² as well as short intermetallic distances.^{10,15–19,42} In this case, the Co...Co distance is short, if compared with most of mixed-valence cobalt complexes.^{7,11,12,35–38} Hence, a combination of this type of ligand, with adequate ancillary ligands as malonate and acetylacetonate, with controlled reaction conditions could be adequate to obtain new trapped-valence complexes with short intervalence distances.

This asymmetric coordination of the malonate also leads to chirality, and as a result, the Schiff base displays three stereocenters in its central imidazolidine ring: the methanetriyl C atom and both N atoms. The racemate so obtained could be described as C(R),N(R,S) and C(S),N(S,R) enantiomers, but to simplify, it could be simply described as R and S, only alluding to the configuration of the central asymmetric C atom.

In the solid state, additional asymmetry is also provided by the different conformations adopted by the two ethylene chains ([Figures 1 and 3](#)). This flexibility allows the salicylaldehyde lateral branches to display a different degree of opening with

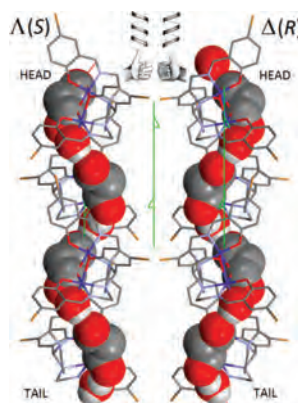


Figure 3. Homochiral H-bonded Λ and Δ helical chains, containing only S and R enantiomers of the complex, respectively. Backbone C atoms of the malonate dianion, O and H atoms involved in H-bonds have been space-filled, other atoms are represented as sticks, and other H atoms have been omitted. Both chains have been here represented as mirror images, with a parallel orientation of their heads and tails. Crystallographic 2₁ screw axes parallel to *b* have been included to appreciate the pitch of these helices.

respect to the central arm ([Figure 3](#)). This different degree of opening is typical of those chromophores holding asymmetrically chelated ligands.^{10,14,16,19}

Hydrogen Bonding Scheme and Secondary Structure.

As we were interested in the propagation of H-bonds,¹⁵ and bearing in mind the structures found for other cobalt complexes with this kind of ligand,^{10,16} we have decided to use a mixture of ethanol and methanol, instead of using only methanol. This decision was based not only on a less coordinating ability of ethanol, if compared to methanol, but also on its more hygroscopic nature. This choice could appear as a subtle difference, but it was not trivial at all. The use of only methanol to prepare another trapped-valence complex¹⁰ had led to its coordination to the cobalt(II) ion. Consequently, formation of classic H-bonds was much more restricted, since methanol only allowed one intramolecular H-bond acting as the donor, while the malonate ligand was the corresponding acceptor.⁴³

In contrast, the presence of some water in the medium has been crucial for the present crystal packing. Thus, the coordinated water molecules act as a double H-donor, intra- and intermolecular, while the chelated malonate behaves as a double H-acceptor, for intra- and intermolecular H-bonds as well.⁴³ Consequently, a linear head-to-tail propagation of O—H...O bonds occurs between neighboring molecules of the complex. The anti disposition of the donor water molecules, with respect to the carboxylate acceptor, leads to form a simple spiral ([Figure 3](#)).

Even though enantiomers are typically interacting between them in racemic crystals, this one-dimensional chaining only occurs between identical molecules. As a result, each complex unit is only connected to other two identical enantiomers. These interactions generate a secondary structure of infinite homochiral helical chains ([Figure 3](#)), along the 2₁ screw axes of the crystal, which are parallel to *b*. In this case, Λ or Δ helices are only formed by S enantiomers, while the Δ or Λ helices only contain R enantiomers of the complex. In order to appreciate

the Δ and Λ helices with more clarity, we have represented both helices as mirror images in Figure 3. Arbitrarily, we have considered the malonate anion as the head, while the coordinated water has been considered as the tail. The pitch of these helices is ca. 13.8 Å long and contains two whole complex units.

The spatial disposition adopted by the ligand after coordination, where O101 and O102 are very accessible, allows an easy connection of both terminal phenol atoms to a solvated molecule through two classic H-bonds,⁴³ while this solvate can be connected to other molecules as well (Figures 1 and 4).^{10,14–19} In this case study, the predictable presence of a

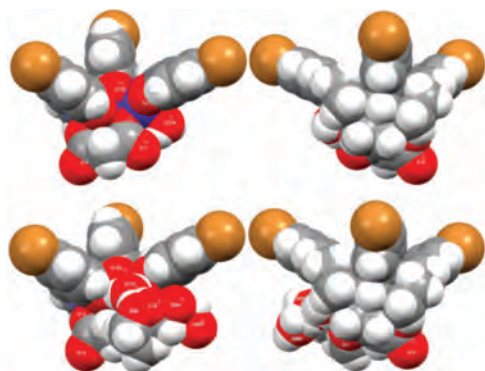


Figure 4. (Top) Space filling views of the neutral complex $S\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}]_2(\text{L})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})$ with a 180° rotation, to show the patently different polarity of both sides: (right) hydrophobic and (left) hydrophilic. (Bottom) The same views including all the solvates. The ethanol molecule is disordered on two sites. Two water molecules with residual occupation sites have been also included (Br brown, C gray, Co dark blue, H white, N blue, O red).

solvate near the terminal phenolate groups corresponds to a water molecule (O1w). At the same time, this water molecule is H-bonded to an ethanol solvate, which is disordered on two different sites (75% and 25%). In addition, this latter solvate appears to be connected to water molecules with residual occupations (Figure 4).

Amphiphatic Character: Tertiary Structure. The role of the central imidazolidine ring is of crucial importance in different aspects as (i) predisposing to dinuclearity;^{10,14–20,42} (ii) favoring the coordination of additional ligands;^{10,14–19} and (iii) once the Schiff base is coordinated, behaving as a compact amphiphile (Figure 4).

With respect to the amphipathic character, on one hand, the envelope conformation displayed by the saturated heterocycle, in joint with the two contiguous ethylene chains, and the three salicylidene rings are practically hydrophobic (Figure 4), even in the presence of the three Br atoms. On the other hand, the presence of the phenol groups attached to the three pendants, and sited at the opposite side of this heterocycle, is an actual hydrophilic zone (Figure 4). This amphipathic behavior are crucial for the crystal packing, and only the hydrophilic groups are closely connected to the polar solvates (water and ethanol) via classic H-bonds.⁴³

With the formation of the H-bonded homochiral helices of $[\text{Co}^{\text{III}}]_2(\text{L})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})$, the hydrophilic and hydro-

phobic sides are also helically alternate (Figure 5, top left). Along the helical axis, these helices display a pseudorhomboidal

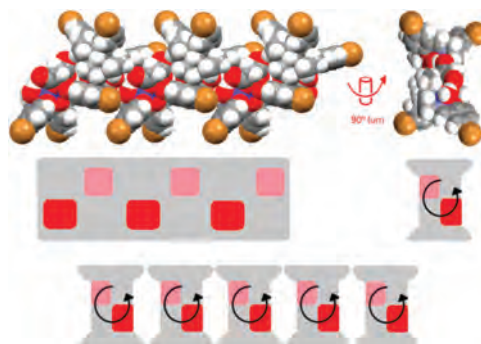


Figure 5. Two space filled views, parallel and perpendicular to b , of the $\Lambda(\text{S})$ -helix, (top) showing the rhomboidal spool-like appearance along the screw axis, and the alternate positioning of the hydrophilic and hydrophobic poles (schematized as red dots (when they can be directly observed), and pink (when they are oriented towards the opposite side). The same colors are used to represent the helices along the screw axis when they are stacked (bottom). The grey color corresponds to more hydrophobic parts.

spool-like shape that allows a rather compact packing, with the hydrophilic sides of the complexes oriented toward both longer sides (Figure 5, top right). This close proximity of the helices is also observed in the packing of protein alpha helices, where amphipathicity plays a key role.^{31,32} Likewise this distribution of polarity is well suited for membrane binding, and consequently binding amphipathic helices are involved in membrane remodeling machineries and vesicular transport.³⁰

This compact arrangement contrasts with those broad hydrophilic pockets previously observed for another complex with this type of ligand.¹⁵ Thus, this packing only gives rise to small voids, where the polar guests (water and ethanol) are occluded (Figure 6). The polar cavities are so close that they appear as a narrow groove with a hydrophilic zigzag, or as a polar zip fastener. In contrast, the bottom of these cavities is hydrophobic, so the apolar hydrocarbon tail of the ethanol solvates is oriented toward hydrophobic parts of a neighboring helix (Figure 6). Hydrophobic interactions are also important in the protein helix packing, as in four helix bundles.^{31–33}

All the helices stacked as described in Figures 5 and 6 are of the same handedness, and therefore they form a homochiral two-dimensional (2-D) layer. Furthermore, in each one of these layers all the helices display the same orientation, since all their heads and tails are unvaryingly equivalently oriented (Figure 7). Hence, using some terminology typical of the protein packing,^{31–33} we can say that in this homochiral 2-D ensemble or sheet, the helices are parallelly oriented.

Obviously, the other enantiomer is forming the same architecture, but of course, as a mirror image. So, both homoenantiomeric layers are alternate, but their directions are antiparallel (Figure 7). Consequently, when we observe the crystal unit perpendicularly to b (the screw axial direction), we can see parallel sheets of helices with the same handedness, and parallel to b , alternating with antiparallely oriented sheets formed by helices with opposite handedness (Figure 7). This

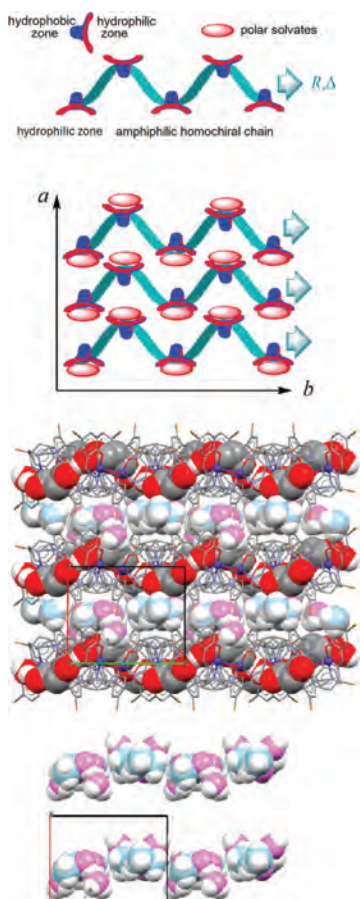


Figure 6. Three $\Lambda(S)$ H-bonded helical chains (along the c axis), as represented in Figure 2, showing the hydrophilic groove between them, and which is filled by water and ethanol solvates (O atoms pink, C atoms light blue and gray). For a better understanding, a scheme has been included above.

alternate distribution of homochiral helical sheets is rather uncommon, since alternation of enantiomers occurs typically in the three directions,^{44–46} but its antiparallelism is even more uncommon.^{47,48}

As all the hydrophilic parts are positioned toward the interior part of the homochiral sheets of helices, interactions between alternate antiparallel sheets are weak interactions. Among them, weak π – π stacking between antiparallel sheets, through the 5-Br-salicylidene residues, including some C–H $\cdots$ Br interactions, and some hydrophobic contacts, contribute to maintain the packing of these antiparallel layers (Figures 5 and 7, bottom).

In the case of proteins, apart from H-bonding, both hydrophobic and hydrophilic interactions collaborate to their hierarchical structure, and particularly for helix–helix packing.^{31–33} This fact is patent for simple motifs as four-helix bundles or for more complicated barrels and sandwiches.

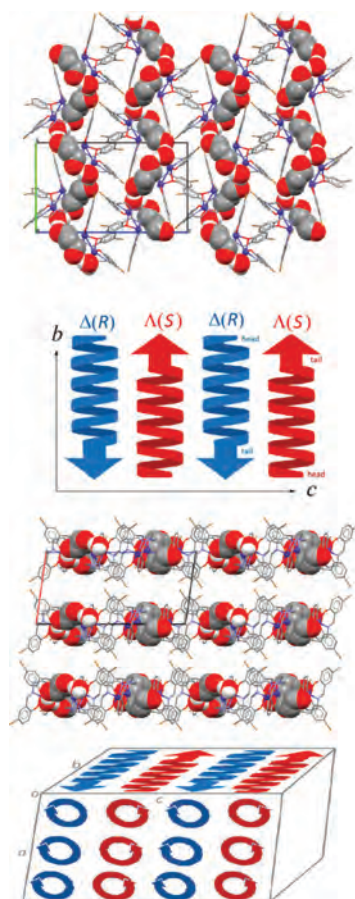


Figure 7. (Top) H-bonded helical chains (as represented in Figure 2), along the a axis, with a scheme below to show their antiparallel disposition. (Bottom) Helices along the b axis showing the hydrophilic groove between them, which is actually filled by water and ethanol guests. A scheme shows the antiparallel stacking of homochiral helices.

Likewise, many of the antiparallel domains consist of two sheets packed against each other, with hydrophobic side chains forming their interface. Bearing in mind that side chains of a β -strand point alternately to opposite sides of a sheet, this means that such structures will tend to have a sequence of alternating hydrophobic and polar residues.^{31–33} This motif also appears in this structure, but as helices display a perfect alternation of hydrophobic and hydrophilic with turns of 180°, their packing is strictly parallel, and no torsion is observed between consecutive helices.^{47,48}

CONCLUSIONS

Simple and achiral starting materials, with controlled reaction conditions allow the isolation of neutral molecules of the complex $\text{rac-[Co}^{II/III}_2(\text{L})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$. The valence-

trapping is evidenced by the differences found for Co–N and Co–O bond distances for both cobalt ions in its crystal structure, while its BVS analysis provides values of 2.33 and 3.75. Magnetic studies demonstrate that the complex behaves as an isolated high-spin cobalt(II) ion.

This complex possesses two interesting and expected features: (i) chirality and (ii) an amphiphatic character. The combination of both characteristics, with the use of convenient ligands and solvents, leads to an outstanding supramolecular behavior, with a hierarchical packing, in the solid state, with four levels. In this way, its secondary level results from the head-to-tail chaining, via classic O–H...O bonds of each enantiomer of the complex into homochiral helices. As in protein helix–helix packing, the amphiphatic character influences the tertiary level. Thus, homochiral helices form 2-D layers of helices with identical handedness, which intercalate ethanol and water guests between them in polar voids. Each homoenantiomeric layer displays a parallel disposition of its helices, while the alternate layers of each enantiomer are antiparallely oriented.

EXPERIMENTAL SECTION

All solvents, salicylaldehyde, triethylenetetramine, malonic acid, cobalt(II) acetate tetrahydrate, and cobalt(II) acetylacetonate are commercially available and were used without further purification.

Physical Measurements. Elemental analysis of C, H, and N was performed on a Carlo Erba EA 1108 analyzer. An IR spectrum was recorded as KBr pellets on a FT-IR Mattson Instruments 202Q spectrophotometer in the range 4000–600 cm^{−1}. Electrospray mass spectrum of *rac*-[Co^{II}(L)(O₂CCH₂CO₂)(H₂O)]·EtOH·H₂O was recorded on a Hewlett-Packard LC/MS spectrometer, using methanol as solvent. Magnetic susceptibility measurements for a crushed crystalline sample of the complex were carried out at the Unitat de Mesures Magnètiques of the Universitat de Barcelona with a Quantum Design SQUID MPMS-XL susceptometer, working in the range 2–300 K under magnetic fields of 300 G (2–30 K) and 5000 G (30–300 K) and at 2 K from 0 to 50000 G. Diamagnetic corrections were estimated from Pascal's Tables. The agreement factor is based on the function $R = \sum(\chi_M T_{\text{exp}} - \chi_M T_{\text{cal}})^2 / \sum(\chi_M T_{\text{exp}})^2$.

Synthesis. 2-(5-Bromo-2-hydroxyphenyl)-1,3-bis[4-(5-bromo-2-hydroxyphenyl)-3-azabut-3-enyl]-1,3-imidazolidine, H₃L, was prepared following a procedure previously described and satisfactorily characterized by elemental analysis, mass spectrometry, IR and ¹H NMR spectroscopy.¹⁹

[Co₂L(O₂CCH₂CO₂)(H₂O)]·EtOH·1.25H₂O: To a methanol/ethanol (20:10 mL) solution of Co(acac)₂ (0.22 g, 0.86 mmol), H₃L (0.3 g, 0.43 mmol) was added. The mixture was stirred for 10 min until a perfect brown solution was obtained. Malonic acid (0.044 g, 0.43 mmol) was added to the resultant solution, and the mixture (pH = 4.8) was refluxed for 3 h and then filtered in order to eliminate any possible impurity. Slow evaporation of the filtered solution allowed the formation of brown crystals, which were suitable for X-ray diffraction and magnetic studies. These crystals were filtered and dried in air. Elemental analysis of the crystalline sample is in agreement with the proposed stoichiometry, and its powder X-ray diffraction (PXRD) is in full agreement with that of the single crystal structure solved (0.22 g, 51%), mp >300 °C. Found: C, 37.9; H, 3.5; N, 5.5%. C₃₂H_{36.3}Br₃Co₂N₄O_{10.25} (998.74) requires: C, 38.4; H, 3.6; N, 5.6%. MS (ES): *m/z* 909.9 (100%) [Co₂L(O₂CCH₂CO₂H)]⁺. IR (KBr, ν/cm^{−1}): 1635 (C=N), 3400 (H₂O).

Co₂L(O₂C(CH₂)₂CO₂)-3H₂O·3MeOH: To a methanol/ethanol (20:10 mL) solution of Co(acac)₂ (0.22 g, 0.86 mmol), H₃L (0.20 g, 0.43 mmol) was added. The mixture was stirred for 10 min until a perfect brown solution was obtained. Succinic acid (0.051 g, 0.43 mmol) was added to this brown solution. The resulting acid mixture (pH = 5.98) was refluxed, and after 3 h was filtered. Several attempts of crystallization only led to dark brown powdery samples (0.34 g,

73%), mp >300 °C. Found: C, 37.9; H, 3.9; N, 4.9%. C₃₄H₄₄Br₃Co₂N₄O₁₃ (1070.91) requires: C, 38.0; H, 4.1; N, 5.2%. MS (ES): *m/z* 810.8 (100%) [Co₂L]²⁺. IR (KBr, ν/cm^{−1}): 1636 (C=N), 3421 (H₂O).

Crystallographic Measurements. Crystals of [Co₂L(O₂CCH₂CO₂)(H₂O)]·EtOH·1.25H₂O were obtained as detailed above. Selected crystal data and some details of refinements are given in Supporting Information (Table S1). Diffraction data were collected at 100 K, using a Bruker AXS ApexII-CCD area detector diffractometer, employing graphite monochromated Mo- α radiation (λ = 0.71073 Å). Data were corrected for Lorentz and polarization effects. Multiscan absorption corrections were applied using SADABS.⁴⁹

The structure was solved by standard direct methods employing SHELXS and refined by Fourier techniques based on *F*² using SHELXL-2014.⁵⁰ Non-hydrogen atoms were anisotropically refined. Hydrogen atoms of organic groups were included at geometrically calculated positions, with thermal parameters derived from the parent atoms. H atoms corresponding to the coordinated water molecule were located on Fourier maps, and then thermal parameters were included as dependent on the parent atoms. Final difference Fourier maps were flat, after assigning two punctual electronic densities as water molecules with residual occupation sites (0.15 and 0.10).

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

This material is also available free of charge via the Internet at The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01269.

Powder and single crystal X-ray diffraction data, with crystal parameters; details of the magnetic studies (PDF)

Accession Codes

CCDC 1501024 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: 34 881814237. Fax 34 981597525. E-mail: ana.garcia.deibe@usc.es. Web: <http://www.usc.es/gl/investigacion/grupos/suprametal/index.html>.

ORCID

Ana M. García-Deibe: 0000-0001-9127-0740

Matilde Fondo: 0000-0002-7535-946X

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors.

Funding

Authors thank the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) for financial support (Project Nos. CTQ2014-56312-P and CTQ2015-63614-P).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

REFERENCES

- (1) Day, P.; Hush, N. S.; Clark, R. J. H. *Philos. Trans. R. Soc., A* **2008**, 366, 5–14.
- (2) Parthey, M.; Kaupp, M. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5067–5088.
- (3) Lescouezec, R.; Vaissermann, J.; Ruiz-Perez, C.; Lloret, F.; Carrasco, R.; Julve, M.; Verdaguer, M.; Dromzee, Y.; Gatteschi, D.; Wernsdorfer, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 1483–1486.

- (4) Toma, L. M.; Lescouezec, R.; Lloret, F.; Julve, M.; Vaissermann, J.; Verdaguer, M. *Chem. Commun.* **2003**, 1850–1851.
- (5) Rosseinsky, D. R.; Mortimer, R. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 783–793.
- (6) Soncini, A.; Mallah, T.; Chibotaru, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8106–8107.
- (7) Chaudhuri, P.; Querbach, J.; Wieghardt, K.; Nuber, B.; Weiss, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 271–278.
- (8) Hemmert, C.; Gornitzka, H.; Meunier, B. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 949–951.
- (9) Chiari, B.; Cinti, A.; Crispu, O.; Demartin, F.; Pasini, A.; Piovesana, O. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3611–3616.
- (10) Fondo, M.; Ocampo, N.; García-Deibe, A. M.; Corbella, M.; El-Fallah, M. S.; Cano, J.; Sanmartín, J.; Bermejo, M. R. *Dalton Trans.* **2006**, 4905–4913.
- (11) Johansson, F. B.; Bond, A. D.; Nielsen, U. G.; Moubarak, B.; Murray, K. S.; Berry, K. J.; Larrabee, J. A.; McKenzie, C. J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5079–5092.
- (12) Luo, J.; Rath, N. P.; Mirica, L. M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6152–6157.
- (13) Vigato, P. A.; Peruzzo, V.; Tamburini, S. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 953–1114.
- (14) García-Deibe, A. M.; Fondo, M.; Ocampo, N.; Sanmartín, J.; Gómez-Fórmegas, E. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1073–1078.
- (15) Fondo, M.; García-Deibe, A. M.; Sanmartín, J.; Bermejo, M. R.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, 3703–3706.
- (16) Fondo, M.; García-Deibe, A. M.; Ocampo, N.; Bermejo, M. R.; Sanmartín, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2041–2045.
- (17) Nanda, P. K.; Mandal, D.; Ray, D. *Polyhedron* **2006**, *25*, 702–710.
- (18) Paul, S.; Wong, W.-T.; Ray, D. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *372*, 160–167.
- (19) Fondo, M.; García-Deibe, A. M.; Ocampo, N.; Sanmartín, J.; Bermejo, M. R.; Llamas-Saiz, A. L. *Dalton Trans.* **2006**, 4260–4270.
- (20) Nematirad, M.; Gee, W. J.; Langley, S. K.; Chilton, N. F.; Moubarak, B.; Murray, K. S.; Batten, S. R. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13711–13715.
- (21) Zhao, L.; Wu, J.; Ke, H.; Tang, J. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 5301–5306.
- (22) Sarkar, A.; Pal, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 622–627.
- (23) Brotin, T.; Guy, L.; Martinez, A.; Dutasta, J. P. *Top. Curr. Chem.* **2013**, *341*, 177–230.
- (24) Chakrabarty, R.; Mukherjee, P. S.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810–6918.
- (25) Zheng, X. D.; Lu, T. B. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 324–336.
- (26) Cioffi, A.; Kotoni, D.; Gasparrini, F.; Pierini, M.; Villani, C. *Top. Curr. Chem.* **2013**, *340*, 73–105.
- (27) Levine, L. A.; Williams, M. E. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2009**, *13*, 669–677.
- (28) Pardo, E.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Ottenwaelde, X.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton Trans.* **2008**, 2780–2805.
- (29) Lee, S. J.; Lin, W. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 521–537.
- (30) Drin, G.; Antonny, B. *FEBS Lett.* **2010**, *584*, 1840–1847.
- (31) Walther, D.; Eisenhaber, F.; Argos, P. *J. Mol. Biol.* **1996**, *255*, 536–553.
- (32) Kabsch, W.; Sander, C. *Biopolymers* **2004**, *22*, 2577–2637.
- Efimov, A. V.; Kondratova, M. S. *Mol. Biol.* **2003**, *37*, 440–445.
- (33) Adamian, L.; Liang, J. *J. Mol. Biol.* **2001**, *311*, 891–907.
- (d) Carugo, O.; Djinovic-Carugo, K. *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.* **2013**, *69*, 1333–1341 and references therein.
- (34) Brorson, M.; Damhus, T.; Schaffer, C. E. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1569–1573.
- (35) Ferguson, A.; Parkin, A.; Sanchez-Benitez, J.; Kamenev, K.; Wernsdorfer, W.; Murrie, M. *Chem. Commun.* **2007**, 3473–3475.
- (36) Yao, T.; Lu, J.; Li, D.; Dou, J. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2014**, *70*, 364–367.
- (37) Wu, L.-C.; Weng, T.-C.; Hsu, I.-J.; Liu, Y.-H.; Lee, G.-H.; Lee, J.-F.; Wang, Y. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11023–11033.
- (38) Baca-Solis, E.; Bernès, S.; Vazquez-Lima, H.; Boulon, M.-E.; Winpenny, R. E. P.; Reyes-Ortega, Y. *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 6866–6871.
- (39) Brown, I. D.; Altermatt, D. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1985**, *41*, 244–247.
- (40) Thorp, H. H. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1585–1588.
- (41) Robin, M. B.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1968**, *10*, 247–422.
- (42) Fondo, M.; Doejo, J.; García-Deibe, A. M.; Sanmartín-Matalobos, J.; Vicente, R.; El-Fallah, M. S.; Amoa, M.; Ruiz, E. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11707–11715.
- (43) Steiner, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76.
- (44) Li, X.; Bing, Y.; Zha, M.-Q.; Liang, Y.-X.; Pan, J.-G.; Wang, D. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 6373–6376.
- (45) Li, T.-T.; Huang, X.; Guo, J.-G.; Cai, S.-L.; Zheng, S.-R. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *48*, 61–64.
- (46) Dumitru, F.; Legrand, Y.-M.; Van der Lee, A.; Barboiu, M. *Chem. Commun.* **2009**, 2667–2669. (d) Telfer, S. G.; Kuroda, R. *Chem. - Eur. J.* **2005**, *11*, 57–68.
- (47) Ramachandran, G. N.; Ramakrishnan, C.; Sasisekharan, V. *J. Mol. Biol.* **1963**, *7*, 95–99.
- (48) Hollingsworth, S. A.; Karplus, P. A. *Biomol. Concepts* **2010**, *1*, 271–283.
- (49) Blessing, R. H. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1995**, *51*, 33–38.
- (50) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.

Filling tricompartmental ligands with Gd^{III} and Zn^{II} ions: some structural and MRI studies.

Crystals, volume 8, páxinas 431-1-18, 2018. DOI: 10.3390/cryst8110431.

Contribución específica na publicación: Conceptualización, metodoloxía e investigación: desenvolvemento dos experimentos de síntese. Caracterización dos compostos: interpretación de resultados espectroscópicos, contribución ao estudo dos datos magnéticos e contribución á análise de datos de difracción de RX. Contribución á redacción do manuscrito orixinal.

Índices de calidade: *Crystals* presentaba no ano da publicación deste artigo un índice de impacto de 2.061 (2018 Journal Citation Reports), pertencendo ao primeiro cuartil (Q2) na categoría de Cristalografía calculado por Journal Citation Reports (12/26 no ano 2018), e por Scimago (SJR 0.497 no ano 2018), cun índice CiteScore de 2.1 (calculado por Scopus para o ano 2018), alcanzando a día 24/11/2021 un total de 1 cita segundo Web of Science (4.5 citas/ano)

Autorización da revista: A revista *Crystals*, pertencente á editorial MDPI, onde se publicou parte do Capítulo 3 e do Capítulo 4, é unha revista open access, que permite a reutilización do artigo por parte do autor como parte da súa tese, especificando: *“No special permission is required to reuse all or part of article published by MDPI, including figures and tables. For articles published under an open access Creative Common CC BY license, any part of the article may be reused without permission provided that the original article is clearly cited. Reuse of an article does not imply endorsement by the authors or MDPI.”*, texto publicado en <https://www.mdpi.com/openaccess>.

Communication

Filling Tricompartmental Ligands with Gd^{III} and Zn^{II} Ions: Some Structural and MRI Studies

Julio Corredoira-Vázquez ¹, Matilde Fondo ¹, Jesús Sanmartín-Matalobos ¹, Pablo Taboada ² and Ana M. García-Deibe ^{1,*} 

¹ Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Campus Vida., Universidade de Santiago de Compostela, E 15782 Santiago de Compostela, Spain; julio_corredoira@hotmail.com (J.C.-V.); matilde.fondo@usc.es (M.F.); jesus.sanmartin@usc.es (J.S.-M.)

² Instituto de Investigaciones Sanitarias (IDIS), Grupo de Física de Coloides y Polímeros, Departamento de Física de Partículas, Universidade de Santiago de Compostela, E 15782 Santiago de Compostela, Spain; pablo.taboada@usc.es

* Correspondence: ana.garcia.deibe@usc.es; Tel.: +34-981-814-237

Received: 25 September 2018; Accepted: 14 November 2018; Published: 16 November 2018



Abstract: Here we report the synthesis and characterization of a mononuclear gadolinium complex (Gd) and two heteronuclear Zn-Gd complexes (ZnGd and Zn₂Gd), which contain two similar three-armed ligands that display an external compartment suitable for lanthanoid ions, and two internal compartments adequate for zinc (II) ions [H₃L' = (2-(3-formyl-2-hydroxy-5-methylphenyl)-1,3-bis[4-(3-formyl-2-hydroxy-5-methylphenyl)-3-azabut-3-enyl]-1,3-imidazolidine; H₃L = 2-(5-bromo-2-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1,3-bis[4-(5-bromo-2-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-azabut-3-enyl]-1,3-imidazolidine]. The synthetic methods used were varied, but the use of a metalloligand, [Zn₂(L)AcO], as starting material was the key factor to obtain the heterotrinnuclear complex Zn₂Gd. The structure of the precursor dinuclear zinc complex is mostly preserved in this complex, since it is based on a compact [Zn₂Ln(L)(OH)(H₂O)]³⁺ residue, with a μ₃-OH bridge between the three metal centers, which are almost forming an isosceles triangle. The asymmetric spatial arrangement of other ancillary ligands leads to chirality, what contrasts with the totally symmetric mononuclear gadolinium complex Gd. These features were confirmed by the crystal structures of both complexes. Despite the presence of the bulky compartamental Schiff base ligand, the chiral heterotrinnuclear complex forms an intricate network which is predominately expanded in two dimensions, through varied H-bonds that connect not only the ancillary ligands, but also the nitrate counterions and some solvated molecules. In addition, some preliminary magnetic resonance imaging (MRI) studies have been made to determine the relaxivities of the three gadolinium complexes, with apparently improved T₁ and T₂ relaxivities with increasing zinc nuclearity, since both transversal and longitudinal relaxivities appear to enhance in the sequence Gd < ZnGd < Zn₂Gd.

Keywords: gadolinium; heteronuclear zinc-gadolinium complexes; chiral complex; H-bonded network; Magnetic resonance imaging (MRI); negative contrast agent

1. Introduction

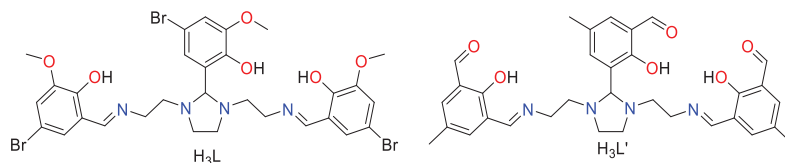
Coordination chemistry of lanthanoids has experienced a considerable development in recent years, because this field is closely related to that of single-molecule magnets (SMMs) or single-ion magnets (SIMs). Their promising applications include innovative information technologies, such as molecular magnetic memories for high-density data storage, molecular quantum information processors, molecular transistors, or spintronics devices, to cite only some of their many potential applications [1].



Concurrently, a particular interest has been devoted to heteronuclear $\{3d-4f\}$ -coordination complexes [2–11], this combination can lead to interesting results, since it appears that it could modulate some properties, or even afford other remarkable properties, and hence, new polyfunctional molecules could arise from this combination [10,11].

In particular, among common $3d$ ions used for these latter purposes, the combination of zinc ions with lanthanoids in heteronuclear complexes is especially significant. Thus, it appears to influence the anisotropy barrier [7,8,10–12], in some case by simple changes in the ancillary ligands [10]. Furthermore, its presence can also influence on different luminescent properties [10,11,13,14].

In this sense, we have been recently involved in a research program focused on studying hybrid Zn-Ln polynuclear complexes containing the polytopic ligands shown in Scheme 1 [15–17]. As a result of our previous work with these two ligands, we have found that complexes as $\{[ZnDy(HL)(NO_3)(OAc)(CH_3OH)](NO_3)\} \cdot 1.25CH_3OH \cdot 0.25H_2O$; $[Zn_2Dy(L)(NO_3)_2(OAc)_2(H_2O)]$; and $[Zn_2Er(L)(NO_3)_2(OAc)_2(H_2O)] \cdot 1.5H_2O$ behave as field-induced single ion magnets (SIMs) [15] while $[Zn_2Dy(L')(NO_3)_3(OH)]$ is a bifunctional field-induced fluorescent SIM [16]. Furthermore, we have recently presented the structure of $[Zn_2Ho(L)(ald)(HO)(H_2O)(MeCN)](NO_3)_2 \cdot EtOH$ (Hald = 5-bromo-2-hydroxy-3-methoxy benzaldehyde) with a curious 2D H-bonded network [17].



Scheme 1. Three-armed Schiff base ligands used in this work.

As an extension of this research program, we have revisited the two ligands shown in Scheme 1, with differentiated compartments for $3d$ and $4f$ metal ions, to prepare some gadolinium(III) complexes in presence, or not, of zinc(II) ions. Our aim is getting further insight into the features of these Zn-Gd compounds, although it must be mentioned that some preliminary results have been previously presented as a proceeding [18]. Thus, we have combined H_3L or H_3L' with gadolinium(III) and zinc(II) ions, in different proportions, to obtain a mononuclear gadolinium complex, as well as one heterodinuclear and one heterotrinuclear Zn-Gd complex.

Our interest, in this case study, is not focused on their magnetic behavior, since gadolinium(III) is a magnetically isotropic ion, but its ability and application as contrast agent (CAs) or zinc sensor for magnetic resonance imaging (MRI) is more than noteworthy [19–27].

This technique has been explored as a non-invasive technique that allows imaging of intact, opaque organisms in three dimensions without photobleaching or light scattering. However, MRI has relatively poor sensitivity if compared to other molecular imaging modalities, and, therefore, contrast agents (CAs) are often used to enhance imaging contrast between pathological and normal tissues. Most commonly, these are para- or superparamagnetic compounds that shorten the relaxation times of water molecules it encounters, i.e., relaxation agents. Contrast agents influence both longitudinal ($1/T_1$) and transverse ($1/T_2$) relaxation rates, and clinically approved CAs can be categorized into two main types: T_1 -shortening or positive agents, and T_2 -shortening or negative agents [25].

Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) have been widely studied as T_2 agents, molecular complexes and nanoparticles based on Gd^{III} are commonly employed as T_1 agents [26,27]. Thus, many molecular gadolinium chelates that shorten the longitudinal relaxation time (T_1) of water protons to produce ‘positive’ contrast (bright) have been commercialized for their clinical use (e.g., DOTA, Dotarem, DTPA, Magnevist, ProHance), and hence, they have been widely studied [25]. However, current clinically used CAs possess relatively low contrast efficacy (relaxivity, r_1), and large amounts of these compounds have to be administered to achieve sufficient contrast, which

entails a safety concern. In fact, this concern has been recently stated by the European Agency of Medicines, which, in line with the Pharmacovigilance Risk Assessment Committee's (PRAC) March 2017 recommendations, advertises that all intravenous linear agents should be suspended [28]. Consequently, there is a current need for more efficient CAs with improved relaxivity. In this way, it has been shown that the relaxivity of some CAs can be enhanced by the presence of other species. These imaging probes are called 'smart' or responsive MR probes, and they are particularly attractive, as they modulate their relaxivity leading to signal amplification upon molecule target interaction [29–31].

Among this kind of contrast agent, some zinc(II) responsive probes have been reported since the first one described in 2001 [32], but, unfortunately, none of them show particularly large changes in r_1 relaxivity in response to zinc(II). Most of this kind of CAs are based on 1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraacetic acid (DOTA), or diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) derivatives, to which Gd^{3+} is coordinated, with an appended unit designed to bind Zn^{2+} ions [33–35], but less work has been done with other chelating agents. Furthermore, in spite of the numerous papers assessing gadolinium complexes as Zn^{2+} responsive imaging probes, as far as we know, heteronuclear Zn-Gd complexes have not been presented as potential MRI CAs.

Taking into account all the outlined considerations, we have made some preliminary studies to assess the longitudinal (r_1) and transverse (r_2) relaxivities of the three compounds containing gadolinium, and the results achieved are described herein.

2. Experimental

2.1. Materials and Methods

All chemical reagents were purchased from commercial sources and used as received without further purification. Elemental analysis of C, H, and N was performed on a FISON EA 1108 analyzer. Infrared spectra were recorded in the ATR mode on a Varian 670 FT-IR spectrophotometer in the range 4000–500 cm^{-1} . X-ray powder diffraction (XRD) patterns for samples of crystallized metal complexes were measured on a Philips powder diffractometer fitted with a Philips control unit (PW1710), a vertical Philips goniometer (PW1820/00) and an Enraf Nonius generator (FR590). The instrument was equipped with a graphite diffracted beam monochromator, and a copper radiation source [$\lambda(K\alpha_1) = 1.5406 \text{ \AA}$] operating at 40 kV and 30 mA. The X-ray powder diffraction patterns (XRPD) have been collected by measuring the scintillation response to Cu $K\alpha$ radiation in the angular range $5 < 2\theta < 30$, with a step size of 0.02° and counting time of 4 s per step.

2.2. Synthesis of the Complexes

H_3L' (Scheme 1) was obtained in situ by template synthesis, as explained below, and previously reported [36], whilst H_3L (Scheme 1) was prepared prior to its use as described in literature [11]. This ligand was also employed to synthesize the related homodinuclear zinc(II) complex $[Zn_2(L)(OAc)]$ following a method also previously reported [11].

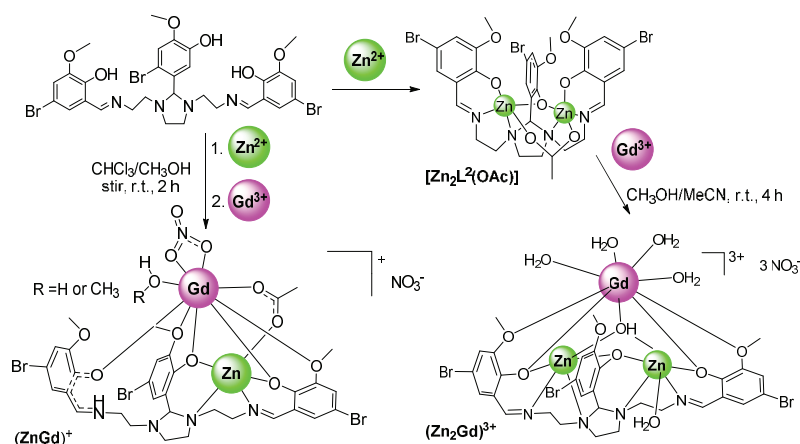
2.2.1. Mononuclear Gd Complex

2-hydroxy-5-methyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde (0.13 g, 0.79 mmol) solved in acetonitrile (10 mL) was added to a solution of triethylenetetramine (0.038 g, 0.26 mmol) in methanol (20 mL). The mixture was stirred for 30 min, and finally $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.12 g, 0.26 mmol) was added to the obtained yellow solution. The new mixture was stirred for 4 h at room temperature and the resultant yellow solution was concentrated in a rotaevaporator, reducing its volume up to 15 mL. The solution was stored at a low temperature in the fridge, and after one day, single crystals precipitated and some of them were separated for X-ray diffraction studies. These studies demonstrated that they were of $[Gd(H_3L')(NO_3)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (**Gd**). The remaining crystals were filtered and dried in air, what could have led to a partial losing of the hydration water, as it was subsequently characterized as $[Gd(H_3L')(NO_3)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. In order to distinguish these crystals from the more hydrated

and fresh ones used for XRD studies, this crude crystalline solid will be named as **Gd'**. Yield: 0.087 g (34%). Elemental analysis calcd. for $C_{33}H_{42}GdN_7O_{18}$ (981.87): C 40.37, H 4.31, N 9.98%. Found: C 40.19, H 4.32, N 9.76%. FT-IR (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3271 (H_2O), 1642 ($\text{C}=\text{O}$), 1632 ($\text{C}=\text{N}$), 1305, 1281 (NO_3^-).

2.2.2. Heteronuclear Zn-Gd Complexes

$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.021 g, 0.094 mmol) was added to a chloroform (5 mL) solution of H_3L (0.074 g, 0.094 mmol). Subsequently, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.042, 0.094 mmol) and 5 mL of methanol were added to the resultant yellow solution. The mixture was stirred at room temperature for 2 h and a finely divided yellow powder precipitated. The solid was separated by centrifugation, dried in air, and characterized by AE, FT-IR, and X-ray diffraction studies as $\text{ZnGd}(\text{HL})(\text{NO}_3)_2(\text{OAc}) \cdot \text{MeOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, which will be abbreviated as **ZnGd**. These reactions are summarized in Scheme 2. Yield: 0.072 g (60%). Elemental analysis calcd. for $\text{ZnGdC}_{33}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Br}_3$ (1275.12): C 31.06, N 6.59, H 3.45%. Found: C 30.83, N 6.37, H 3.26%; IR spectrum (ATR, $\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$): 1636, 1648 ($\text{C}=\text{N}$); 1557 (OOC); 1285, 1300 (NO_3^-); 3264 (OH).



Scheme 2. Simplified synthetic routes used to prepare the heterodi- and heterotrimeric complexes: **ZnGd** and **Zn₂Gd**. The structure of **Zn₂Gd** is based on its crystal structure, and that of **ZnGd** reflects its analogy to similar compounds X-ray characterised (see text). Solvents have been omitted for simplicity.

Many attempts of recrystallization of **ZnGd** were made in different solvents (MeOH, MeCN, CH_2Cl_2 , acetone and mixtures of them), but they have only led to very small needle-like single crystals, which were not suitable to solve the crystal structure, but one of these needles ($0.18 \times 0.02 \times 0.01 \text{ mm}$) diffracted enough to determine accurately the unit cell parameters: $a = 10.82(3) \text{ \AA}$, $b = 16.29(5) \text{ \AA}$, $c = 26.67(7) \text{ \AA}$, $\alpha, \gamma = 90^\circ$, $\beta = 97.37(6)^\circ$, $V = 4659(37) \text{ \AA}^3$, and to compare its diffraction pattern with that of its analogue $[\text{ZnDy}(\text{HL})(\text{NO}_3)(\text{OAc})(\text{MeOH})](\text{NO}_3) \cdot 1.25\text{MeOH} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ [15], whose cell parameters extraordinary resemble those found for **ZnGd**. This led to comparing their calculated X-ray powder diffraction patterns, what confirmed their similitude (Figure S1 of the Supplementary Materials). This fact, among other reasons (vide infra), has led to propose the structure sketched in Scheme 2.

With the aim of obtaining a heterotrimeric complex, a $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{OH}$ mixture (16/8 mL) was used to solve the metalloligand $[\text{Zn}_2\text{L}(\text{OAc})]$ (0.23 g, 0.237 mmol), and then $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.107 g, 0.237 mmol) was added. The resulting solution was stirred at room temperature for 4 h, giving rise to a yellow precipitate. These reactions are summarized in Scheme 2. The solid was separated by centrifugation and dried in air. This solid was characterized as $[\text{Zn}_2\text{Gd}(\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5](\text{NO}_3)_3 \cdot 0.75\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$. To simplify its mention, this finely divided crude but crystalline solid it will be named as **Zn₂Gd'**, to distinguish it from those crystals obtained with a slightly different

solvation. Yield: 0.136 g (39%). Elemental analysis calcd. for $\text{Zn}_2\text{GdC}_{34.5}\text{H}_{55.25}\text{N}_{7.75}\text{O}_{25.25}\text{Br}_3$ (1490.08): C, 27.78; N, 7.28; H, 3.71%. Found: C, 28.43; N, 7.35; H, 3.87%. IR (ATR, $\bar{\nu}$, cm^{-1}): 1635 (C=N); 1302 (NO_3^-); 3380 (OH).

Although the solid obtained was apparently microcrystalline, many attempts were made to obtain good quality single crystals of the heterotrinary compound without a totally satisfactory result. The best results were obtained from a very slow evaporation of a $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ solution of $\text{Zn}_2\text{Gd}'$ with a little of CH_3CN yielded some crystals, which were studied with single crystal X-ray diffraction techniques although they did not diffract intensely. These studies revealed the crystal structure of $[\text{Zn}_2\text{Gd}(\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]_2(\text{NO}_3)_6 \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$, and it will be named as Zn_2Gd for simplicity. The similitude between Zn_2Gd and $\text{Zn}_2\text{Gd}'$ was confirmed by the similarity of their X-ray powder diffraction patterns.

2.3. Crystal Structure Determination

In the case of Zn_2Gd , several crystals were selected, but despite its good appearance they were poly-twinned and diffracted rather poorly. Despite this inconvenience the best data set could be used to solve and refine the crystal structure. Unfortunately, in the case of ZnGd , the data obtained were only useful to determine the unit cell. Diffraction data of these two complexes and those of Gd were collected at 100 K on a Bruker Kappa APEXII CCD diffractometer employing graphite monochromatized Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) radiation. Multi-scan absorption corrections were applied using SADABS [37].

The structures were solved by standard direct methods, employing SHELXT [38], and then it was refined by full-matrix least-squares techniques on F^2 , using SHELXL [39]. Non-hydrogen atoms, including counterions and solvated molecules, were anisotropically refined. Unfortunately, the quality of the measured data for Zn_2Gd was not completely satisfactory, because any crystals did not diffract very intensely. Additionally, the data collected appeared as corresponding to a poly-twinned crystal, by this was not the actual nature of this crystal, this appearance was caused by the formation of ice crystals around the crystal during the measurement, as a consequence of the low work temperature and a high humidity. Thus, these undesired reflections have interfered with the data collected for our complex. These circumstances led to refining the thermal parameters of this crystal structure with some restraints as a RIGU order, and other restrictions (ISOR and SIMU) for punctual atoms, especially those related to a particular aromatic ring (C121–C126). In addition, some relatively high residual point charges are close to heavy atoms as Br and Gd, but they appear meaningless in the model, so it could be the result of the commented undesired reflections. Some solvated molecules with partial occupation were isotropically refined.

Hydrogen atoms were mostly included in the structure factor calculations in geometrically idealized positions, but those hydrogen atoms potentially involved in classic H bonds were mostly located in Fourier maps, and then they were refined with thermal factors depending on the parent atoms. A significant effort was made to model these solvated molecules, as the H-bond scheme is remarkably intricate. Although the quality of this diffraction data is not totally satisfactory, the nature and the global spatial arrangement of the complex and other species present in the crystal appears indubitable, although the precision of some geometric parameters could be not so conclusive, therefore it will not be thoroughly discussed.

In the case of Gd , the central arm of the ligand is disordered on two different positions at 50%. Solvated water molecules are also very disordered, and their partial occupation sites are so low that they were isotropically treated. Despite the efforts made, no H atoms could be found, and since the H scheme was not clear they were not even considered in the final calculations. By contrast, the H atoms of the ligands could be found in Fourier maps and they were refined with thermal factors depending on the parent atoms.

Crystal data and experimental parameters relevant to the structure determinations are listed in Table S1 of the Supplementary Materials. Supplementary crystallographic data for this paper have

been deposited at Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC-1563554 and 1570865) and can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html.

2.4. Magnetic Resonance Imaging Measurements

All studies were conducted on a 9.4 T horizontal bore magnet (Bruker BioSpin, Ettlingen, Germany) with 440 mT/m gradients and a quadrature volume coil (7 cm in diameter) or a quadrature radio-frequency transmit-receive resonator was used for data acquisition. MRI post-processing was performed using ImageJ software [40].

Agar phantoms were made following a method previously described [41] with different concentrations, ranging from 0.05 to 1.5 mM for **ZnGd** and from 0.1 to 1 mM for **Zn₂Gd'**. The relaxivity constants r_1 were calculated as the slope of the curve obtained by fitting the T_1^{-1} values versus the metal concentration in mM in water (**Gd'**) or methanol (**ZnGd** and **Zn₂Gd'**).

Weighted images were acquired using a RAREVTR sequence with 10.8 ms echo time, 6 repetition time between 900–12,000 ms and effective echo time 21.62 ms. T_2 -weighted images were acquired using a multi slice multi echo sequence of 11.32 ms echo time, 3000 ms repetition time, 16 echoes, 14 slices, 1 average, field of view of 7.5 cm $\times$ 7.5 cm and matrix size of 300 $\times$ 300. In all cases, acquired images completely cover the region of interest in phantoms with 14 slices of 1 mm and in-plane resolution of 250 $\times$ 250 μm^2 /pixel.

3. Results and Discussion

3.1. Synthetic Method

Mononuclear **Gd** (Figure 1) was readily obtained by template synthesis, as other analogous Tb^{III}, Dy^{III}, or Er^{III} mononuclear complexes containing this ligand [16], by simple mixing of triethylenetetramine, 2-hydroxy-5-methyl-1,3-benzenedicarboxaldehyde, and gadolinium nitrate in 1:3:1 molar ratios. After cooling only 24 h in the fridge, single crystals of **Gd** could be isolated. In contrast, multiple attempts to isolate a similar mononuclear gadolinium(III) complex derived from H₃L were made without success. This was not surprising, as this type of three-armed ligand derived from triethylenetetramine and aromatic aldehydes is prone to yielding dinuclear lanthanoid complexes of the [Ln(L)]₂ type, with a sandwich structure [42–47].

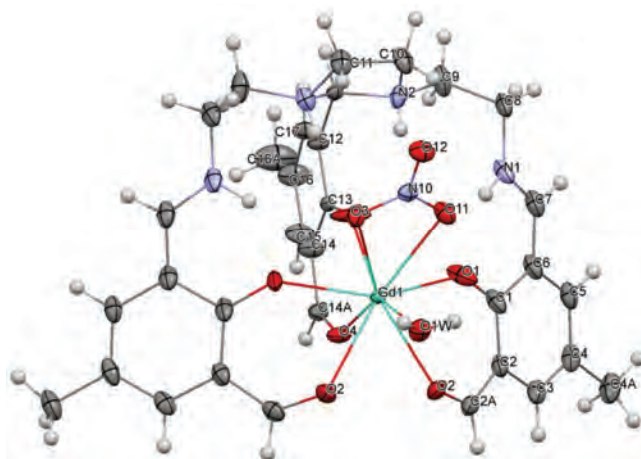


Figure 1. Ellipsoid view of a $[\text{Gd}(\text{H}_3\text{L}')(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ cation present in the unit cell of **Gd**. Only the asymmetric unit has been labelled. Counterions and solvated molecules have been omitted for clarity.

As commented, in this case, we were interested in obtaining a mononuclear gadolinium complex, and preferably with the lanthanoid ion only occupying the external compartment. Thus, the internal compartments of the ligand which are adequate for enclosing Zn^{2+} ions [36] remain uncoordinated, and the comparison with those containing one or two zinc ions could be more useful for the subsequent MRI study. In this sense, it is also remarkable that one water molecule is coordinated to the gadolinium(III) ion. This ligand was not chosen to prepare heteronuclear complexes, as no other Zn-Ln complexes could be obtained, apart from $[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{L}')(\text{NO}_3)_3(\text{OH})]$, and this complex does not include coordinated water molecules, only a bridging μ_3 -hydroxide ligand [16].

The synthetic method used to obtain new heteronuclear Gd-Zn complexes with H_3L , was selected according to our previous experience with this three-armed ligand [15]. Thus, without surprise, direct reaction of H_3L , $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, both with 1:1:1 and 1:2:1 molar ratios, only led to obtaining **ZnGd** (Scheme 2), as it had also occurred when the same ligand had been combined with Er^{III} , Tb^{III} , and Dy^{III} [15].

As previously commented in the experimental section, the molecular structure of this heterodinuclear Zn-Gd complex could not be crystallographically determined, as all the single crystals obtained diffracted rather poorly. However, they diffracted enough to determine accurately the parameters of its unit cell. The values obtained for these latter one (vide supra) demonstrate that an almost total resemblance exists between these cell parameters and those previously reported for $[\text{ZnDy}(\text{HL})(\text{NO}_3)(\text{OAc})(\text{MeOH})](\text{NO}_3)$ [15]. In fact, their respective volumes are 4659 and 4654 Å³, respectively. This resemblance also occurs not only between their respective X-ray powder diffraction patterns, but also between their IR spectra (Figures S1 and S2 of the Supplementary Materials). Hence, they clearly appear to be isostructural. Furthermore, $[\text{ZnDy}(\text{HL})(\text{NO}_3)(\text{OAc})(\text{MeOH})](\text{NO}_3)$ is also equivalent to $[\text{ZnLn}(\text{HL})(\text{NO}_3)(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (Ln = Er or Tb) [15], being the four complexes obtained with the same synthetic method, also employed in this case, although the crystal parameters of the two latter ones are not comparable. Consequently, only some doubt could remain about the nature of the solvent molecule coordinated to the gadolinium(III) ion, which could be methanol or water, as proposed in (Scheme 2). A similar coincidence between cell parameters exist for the already mentioned isostructural compounds $[\text{Ln}(\text{H}_3\text{L}')(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ -complexes (Ln = Gd, Tb, Dy, Er) [16], and for other isostructural series even with different solvated molecules [48].

Likewise, after checking different synthetic routes, we had to employ the neutral homodinuclear metalloligand $[\text{Zn}_2(\text{L})(\text{OAc})]$, as starting material to prepare heterotrinuclear zinc-gadolinium complexes, by using a similar method to that previously employed to prepare heterotrinuclear complexes of the $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{L})(\text{NO}_3)_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ type (Ln = Dy, Er) [15]. Thus, the result of mixing $[\text{Zn}_2(\text{L})(\text{OAc})]$ with gadolinium(III) nitrate has finally allowed obtaining **Zn₂Gd** (Figure 2). However, in spite of using a similar synthetic method, this complex does not contain any coordinated acetate or nitrate ligands, but a hydroxide (OH) ligand connecting the three metal ions, while three nitrate anions are acting as simple counterions.

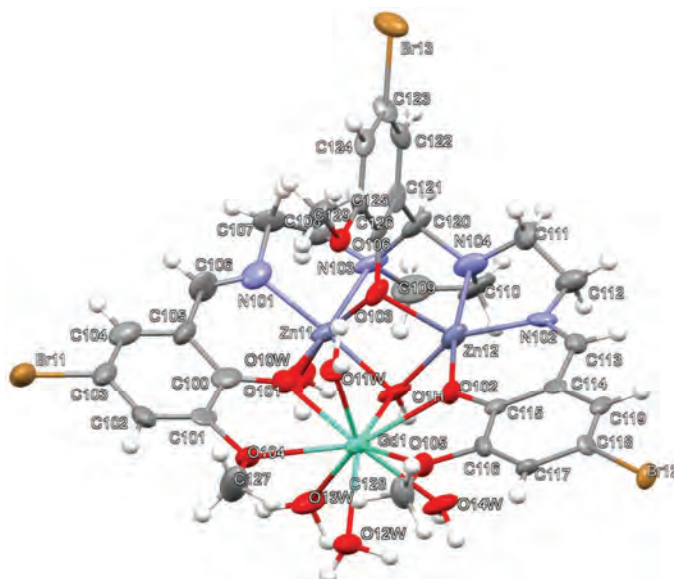


Figure 2. Ellipsoid view of one of the two $[\text{Zn}_2\text{Gd}(\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ cations present in the asymmetric unit of **Zn₂Gd**. This can be considered as unit 1, so all the atoms contain a 1 as first figure in the numbering scheme. This figure shows an (*S,S,S*) enantiomer of this chiral complex. A figure of the other unit has been included in the supporting information, and it is chemically equivalent.

3.2. Coordination Environments of the Complexes

The main geometric parameters of **Gd** are collected in Table S2 of the Supplementary Materials. In the $[\text{Gd}(\text{H}_3\text{L}')(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ cation present in **Gd** (Figure 1), the three armed ligand is neutral, so totally protonated, and it is acting as hexadentate, by using only its six O donor atoms to bind the Gd^{III} center. Accordingly, and as expected, the four the nitrogen atoms of $\text{H}_3\text{L}'$ remain uncoordinated, but protonated in the complex, totally in the case of those of the external arms, or partially, since both imidazolidine N atoms are also holding an H atom with 50% occupation sites. Therefore, this indicates a keto more than phenol character for the O donor atoms of the three arms. This keto nature is confirmed by the C–O distances corresponding to these bonds [O(1)–C(1) and O(3)–C(13)] of about 1.29 Å (Table S2 of the Supplementary Materials). This tautomerism is not uncommon, and it can be also observed in its analogues $[\text{Ln}(\text{H}_3\text{L}')(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ (Ln = Tb, Dy, Er) [16], or those isostructural complexes similar to **ZnGd** $\{[\text{ZnLn}(\text{HL})(\text{NO}_3)(\text{OAc})(\text{HOX})](\text{NO}_3)\}$ (Ln = Dy, Er and Tb, X = H or Me) where one of the internal compartments also remains empty [15].

The coordination sphere of Gd^{3+} is completed by three additional oxygen atoms: two of them coming from a bidentate nitrate ligand, and one from a water molecule. This gives rise to an O_9 coordination environment, considered as a ‘muffin’ according to calculations made with SHAPE software [49] (Figure 3).

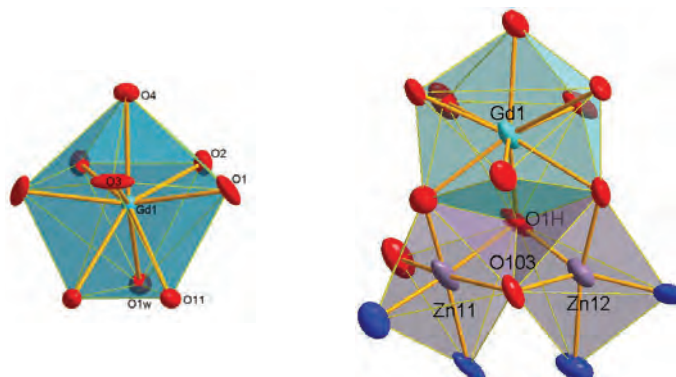


Figure 3. Pseudo-polyhedra formed by the coordination environments of the metal centers present in **Gd** (left), and in one of the cations of **Zn₂Gd** (unit 1, right). For heterotrinnuclear complexes the two zinc(II) ions corresponding to (*S,S,S*) enantiomers have been also included.

The asymmetric unit of **Zn₂Gd** contains two chemically comparable, but crystallographically inequivalent $[\text{Zn}_2\text{Gd}(\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ cations (unit 1 and unit 2). Accordingly, just an ellipsoid diagram for unit 1 is shown in Figure 2, while unit 2 is shown in Figure S3 of the Supplementary Materials. Thus, there are four units of this complex in the triclinic unit cell of **Zn₂Gd**. Main geometric parameters corresponding to this complex are listed in Table S3 of the Supplementary Materials.

Figure 2 shows that L^{3-} is acting as trinucleating in **Zn₂Gd**, with both internal N_2O compartments accommodating two zinc(II) ions. This contrasts with the only zinc atom enclosed in the dinucleating HL^{2-} entity present in **ZnGd** (Scheme 2), or in other equivalent complexes $[\text{ZnLn}(\text{HL})(\text{NO}_3)(\text{OAc})(\text{ROH})](\text{NO}_3)$ ($\text{Ln} = \text{Dy, Er, Tb}$ and $\text{R} = \text{Me}$ or H) [15], and of course, with the two empty internal compartments observed for **Gd**.

In contrast with the pentacoordinated zinc atoms of the symmetric $[\text{Zn}_2(\text{L})(\text{OAc})]$ precursor, only one of the zinc atoms remains pentacoordinated (Zn12 in unit 1 and Zn22 in unit 2), while the other ones are hexacoordinated. This change is probably favored by the substitution of the $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ bridging acetate by a tiny $\mu_3\text{-OH}$ bridge. This distortion also leads to a significant folding of the calculated planes formed by $\text{N}_2\text{O}_2\text{N}$ donor sets to ca. 73.4° , when it was of only ca. 26.3° in $[\text{Zn}_2(\text{L})(\text{OAc})]$. Furthermore, a water molecule occupies one of the apexes opposite to the central phenoxy group of L^{3-} . The values of the Addison parameter τ [50] (0.38 for Zn12 and 0.43 for Zn22) are indicative of highly distorted square pyramid geometries, where the central phenol oxygen atom occupies the apical position. In spite of this distortion, all the bond distances and angles are within normal ranges [15–17,36]. The hexacoordinated zinc atoms display pseudo-octahedral geometries (Figure 3). Different coordination numbers for the two neighboring zinc ions are also present in other related heterotrinnuclear complexes of the type $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{L})(\text{OAc})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Dy, Er}$), but all of them contrast with the two pseudo-octahedra found around the two zinc(II) ions present in the related $[\text{Zn}_2\text{Ho}(\text{L})(\text{ald})(\text{HO})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{MeCN})](\text{NO}_3)_2\cdot\text{EtOH}$ [17].

This asymmetry related to the coordination environments of the two zinc atoms leads to this complex to be chiral. As a consequence, and despite the symmetry of the three-armed H_3L ligand (Scheme 2), its central imidazolidine ring displays up to three asymmetric centers: both nitrogen atoms and the carbon atom that connects them. In both ellipsoid diagrams shown in Figure 2 and Figure S3 of the Supplementary Materials, we can see enantiomers only displaying *S* configurations for their stereocenters. Of course, although both units of the complex present in the asymmetric unit correspond coincidentally to the (*S,S,S*) enantiomer, the triclinic crystal is centrosymmetric, as it belongs to the

crystal group *P*-1, and therefore it is racemic, so that the other two units also present in the unit cell are (*R,R,R*) enantiomers.

The above described $[\text{Zn}_2(\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ fragment of **Zn₂Gd** differs from the original $[\text{Zn}_2(\text{L})(\text{OAc})]$ metalloligand used as starting material, but it is also acting as a ligand towards the Gd^{III} ion. This latter one is coordinated to the phenolate and methoxy O atoms of both external arms of the Schiff base, as well as to the hydroxide bridge. The coordination sphere of the gadolinium(III) ion is completed up to 9 by four water molecules, giving rise to a *GdO₉* environment (Figure 3). In this distorted *GdO₉* polyhedron, all the distances and angles are within their normal ranges [4,5,8,11,12,51], so this does not deserve further consideration.

The deviation of the coordination sphere with respect to an ideal nine-vertex polyhedron was calculated with the SHAPE software [49], and results indicate a muffin-like appearance, also near to a spherical capped square antiprism (Figure S2 and Table S4 in the Supplementary Materials). This muffin-like polyhedron that surrounds the gadolinium(III) ion shares one edge with each zinc pseudo-polyhedron, whilst these polyhedra around both zinc centers also share one edge (Figure 3), as occurs for $[\text{Zn}_2\text{Ho}(\text{L})(\text{ald})(\text{HO})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{MeCN})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{EtOH}$ [17].

The presence of this μ_3 -OH anion, which is absent in other complexes also derived from L^{3-} and $[\text{Zn}_2(\text{L})(\text{OAc})]$ [11], lead to compare these complexes with $[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{L}')(\text{NO}_3)_3(\text{OH})]$ [16]. Thus, the tight $\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-HO}^-$ bridge leads to the three metal ions to appear as an isosceles triangle, with $d(\text{Zn}\cdots\text{Zn})$, is ca. 3.0 Å, while the $\text{Zn}\cdots\text{Ln}$ distances are about 3.45 Å for both complexes. These intramolecular distances are similar to those found for complexes of the type $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{L})(\text{OAc})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}^{\text{III}}$ and Er^{III}) [15], and for other Zn-Ln complexes with polycompartmental Schiff bases [8,9,17], and also with the 3-EtO-salen²⁻ ligand [17,52,53]. By contrast, asymmetric heterodinuclear complexes of the type of **ZnGd**, this is $[\text{ZnLn}(\text{HL})(\text{NO}_3)(\text{OAc})(\text{HOX})](\text{NO}_3)$ [$\text{Ln} = \text{Dy}$, Er and Tb , $\text{X} = \text{H}$ or CH_3)], exhibit $\text{Zn}\cdots\text{Ln}$ distances of about 4.7 Å that are clearly longer.

3.3. Packing Schemes for the Complexes

The H-bond scheme of **Gd** is very simple. The three-armed ligand, despite being totally protonated, displays these three H atoms involved in intramolecular bonds related to imine-amine tautomerism (Figure 1). Hence, the spatial arrangement of the ligand is curiously equivalent to that shown when it is fully deprotonated and with all its compartments occupied. Only the intermolecular H bonds are connecting the coordinated water molecule to both nitrate counterions.

Contrasting with this latter scheme, the heterotrinnuclear **Zn₂Gd** is forming a particularly intricate H bonding scheme (Table S5 and Figure S5 of the Supplementary Materials). Thus, since the quality of the diffraction data is not optimal, and in order to simplify this study, we will focus our attention mostly on classic H-bonds. In addition to classic O–H $\cdots$ O and some O–H $\cdots$ N bonds, several bifurcations, and many C–H $\cdots$ A interactions (A = O or Br) have been also detected (Table S5 of the Supplementary Materials).

It is evident that L^{3-} , as other related three-armed ligands, has an enwrapping character, so this partially prevents an intermolecular propagation of classic H bonds. Despite this, the coordinated water molecules and the hydroxide anion are effective H donors, so that an expansion of multiple classic O–H $\cdots$ O bonds occurs, and as it has been observed for $[\text{Zn}_2\text{Ho}(\text{L})(\text{ald})(\text{HO})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{MeCN})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{EtOH}$ [17], this propagation curiously occurs practically with a predominately 2D arrangement, as Figure 4 shows.

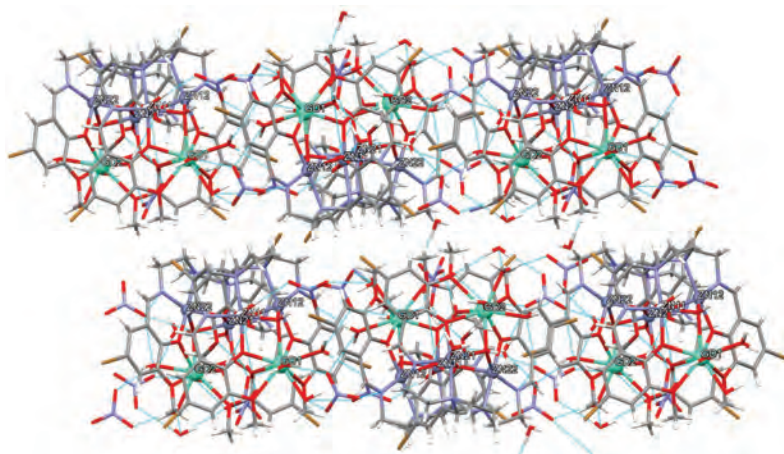


Figure 4. Balls (metals) and sticks (non-metals) view of the H-bonded layers formed by **Zn₂Gd** showing the multiple H-bonds between cations, anions and coordinated or occluded solvent molecules. Significant interactions are represented as discontinuous light blue lines. Only metal atoms have been labelled for clarity.

The frontal part of the L^{3-} ligands with the N and O donor atoms shows not only a coordinating character that encloses metal ions, but also a more hydrophilic character than its rear side [54]. In fact, this rear side, which shows a more clearly hydrophobic nature, with the C–H bonds of imidazolidine, ethylene chains, and aromatic rings pointing towards the outside. This predominance of C–H bonds to form the surface of these layers (Figure 4 and Figure S4 of the Supplementary Materials) could influence on its solubility, as it can lead to forming extended hydrophobic surfaces that have been previously observed [17,54]. In this particular case only a few water molecules are occluded in the middle of these layers by means of an H-bond involving a solvated water molecule (O2w) and a nitrate counterion (Figure 4).

3.4. MRI Studies

The potentiality of crude solids of the three gadolinium complexes, this is: **Gd'**, **ZnGd**, and **Zn₂Gd'**, as potential MRI contrast agents was evaluated. Thus, both longitudinal r_1 and transversal r_2 relaxivities were measured, and the obtained results are summarized in Table 1, while Figure 5 shows the plots of $1/T_2$ vs. concentration of the species.

Table 1. Relaxivities for the complexes per Gd^{III} ion.

Compound	r_1 ($mM^{-1} s^{-1}$)	r_2 ($mM^{-1} s^{-1}$)
Gd'	0.71	29.33
ZnGd	4.90	38.63
Zn₂Gd'	7.14	84.82

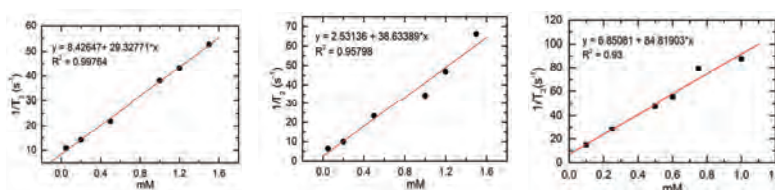


Figure 5. Plots of $1/T_2$ vs. concentration of the following species: (left) Gd' ; (middle) $ZnGd$; and (right) Zn_2Gd' .

As Gd' is soluble in water, the longitudinal r_1 relaxivity of a water solution of Gd' was measured at 22 °C and 9.4 T, yielding a value of $0.71 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figure 5). This value demonstrates that, in spite of the noncoordination displayed by the Gd^{3+} ion in this complex, and the presence of a water molecule in its inner sphere, even fixed by classic hydrogen bonds [55] Gd' shows a low r_1 relaxation and, accordingly, it is not appropriate as contrast agent.

With regard to the heteronuclear Zn-Gd complexes, the relaxometric properties of $ZnGd$ and Zn_2Gd' as T_1 agents were also studied, but with a significant handicap, as both complexes are scarcely soluble in water. Consequently, the experiments were performed in methanol.

For $ZnGd$, the r_1 value of $4.90 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Table 1) extracted from methanol solutions is comparable with those found for other commercial agents [56], so it may be considered as a potential T_1 contrast agent. Nevertheless, the r_2 value is $38.63 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figure 5) and, therefore, the T_1/T_2 (r_2/r_1) ratio is 7.9, a value that strongly differs from 1. As a consequence, this precludes the use of $ZnGd$ as a positive MRI contrast [27]. However, the quite high r_2 value found for this heteronuclear Zn-Gd complex, in connection to the T_1/T_2 ratio higher than 6 (a condition for being used as a T_2 contrast agent), appears to indicate that it is more suitable as a negative MRI contrast, while the most usual T_2 agents were based on magnetic iron oxide nanoparticles [29]. This behavior as negative contrast appears to be confirmed by in vitro MRI experiments with agarose gel phantoms. Thus, as Figure 6 shows, the T_2 -weighted phantoms show that darker images can be obtained by increasing the complex concentration.

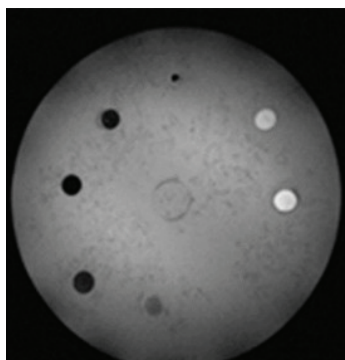


Figure 6. T_2 -weighted MR image for six different increasing concentrations (clockwise) of $ZnGd$ (0.05, 0.2, 0.5, 1, 1.2, and 1.5 mM), with the reference at the top center.

Similarly, the ability of Zn_2Gd' to act as potential MRI CA was also tested in methanol. In this case, the value obtained for r_1 is $7.14 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$, which represents about a 150% of the relaxation time for the solution containing $ZnGd$. This result appear to suggest that an increasing Gd:Zn molar ratio in the complex could improve its relaxometric properties. The r_1 relaxivity value found of Zn_2Gd'

($7.14 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$) is even higher than those values reported for some classical commercial T_1 CAs [56]. However, as occurred before, calculated r_2 value is even higher ($84.83 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$), while the T_1/T_2 ratio of 11.88 clearly shows that instead of a T_1 contrast, $\text{Zn}_2\text{Gd}'$ could be proposed as a potential candidate for T_2 CA.

At this point, it should be noted that all the classical T_2 contrast agents based on superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) [57] have been recently forbidden, and that, currently, Ferumoxytol [58] is the only Food and Drug Administration-approved SPION that is being used as an MRI contrast agent [59]. It should be mentioned that calculated relaxivities for Ferumoxytol are r_1 $38 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and r_2 $83 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 0.47 T [60]. Accordingly, the r_2 value of $84.83 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for $\text{Zn}_2\text{Gd}'$ is even greater than the one reported for the only approved SPION MRI species.

The ability of $\text{Zn}_2\text{Gd}'$ to act as a negative contrast has also been checked in vitro and the T_2 -weighted phantom shows a progressive darkening when the concentration of complex increases (Figure 7).

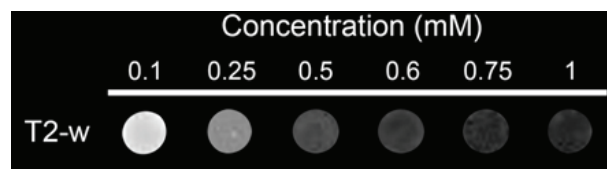


Figure 7. T_2 -weighted MR image for $\text{Zn}_2\text{Gd}'$.

As a result of the MRI studies performed, it seems that the presence of zinc intrinsically ligated into a gadolinium complex could notably enhance the relaxometric properties of the compound, given that the heterodinuclear ZnGd shortens both T_1 and T_2 relaxation times. It must be noted that ZnGd is supposed to only contain a coordinated water molecule, as occurring for Gd' . This behavior is even enhanced in the case of the heterotrinnuclear $\text{Zn}_2\text{Gd}'$ complex, but in this case, there are four coordinated water molecules to the external gadolinium ion, and this fact could also contribute to increase these r values. In any case, the r_1 and r_2 values increase in the order $\text{Gd}' < \text{ZnGd} < \text{Zn}_2\text{Gd}'$, what could indicate that the higher the Zn:Gd molar ratio in the sample, the greater the relaxation times are.

The r_1 factors found for ZnGd and $\text{Zn}_2\text{Gd}'$ are comparable or even greater than those for commercial contrast agents. Nevertheless, the T_1/T_2 ratio is in both cases even higher than 6, what indicates that they could not be used as positive, but maybe as negative contrast agents. The r_2 value for $\text{Zn}_2\text{Gd}'$ could be comparable to that of the only SPION approved as a T_2 contrast.

It cannot be ignored that the heteronuclear Zn-Gd complexes described herein are rather insoluble in water, and, accordingly, they cannot be effective MRI agents. Nevertheless, it must be also taken into account that classical T_2 contrast agents have been mostly forbidden, due to their toxicity and fatal anaphylactic reactions. In addition, most of the T_1 CAs are also nowadays considered as potentially toxic, and consequently European Agency of Medicines is dealing with the suspension of all the classical commercial intravenous linear probes [25]. Consequently, and especially nowadays, there is a need for contributions for more efficient CAs with improved relaxivity.

Although, we are presenting herein some complexes based on linear ligands with low water solubility, a useful contribution of this work could be the presence of zinc ions in this agents accompanying to typical metal ions as gadolinium(III). This presence appears to increase the relaxation times. Although many zinc(II) responsive probes have been reported since 2001 [31], to the best of our knowledge, only two heteronuclear Zn-Gd complexes has been tested as potential contrast agents until now as T_1 agents, but not as potential negative contrasts [61,62]. Accordingly, the findings of this work could suppose an incipient contribution in the search for new CAs: the potential use of heteronuclear Zn-Gd complexes as T_2 contrast agents.

4. Conclusions

The ligands H_3L and H_3L' , with differentiated compartments for 3d and 4f metal ions, allow isolating the mononuclear $[Gd(H_3L')(H_2O)(NO_3)](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (**Gd**), heterodinuclear $\{[ZnGd(HL^2)(NO_3)(OAc)(CH_3OH)](NO_3)_3\} \cdot 3H_2O$ (**ZnGd**), and heterotrimeric $\{[Zn_2Gd(L^2)(OH)(H_2O)_5](NO_3)_3\} \cdot 0.75CH_3CN \cdot 3CH_3OH$ (**Zn₂Gd**) complexes. **Gd** could be prepared by a template method, and is totally symmetric, but the synthesis of the heteronuclear complexes needed the previous preparation of the free ligand, or even the of the metalloligand $[Zn_2(L)(OAc)]$ as a precursor. **Zn₂Gd** is chiral due to the asymmetry of the different coordination environments around the two zinc atoms.

Despite the presence of multiple and varied potential donors and acceptors for H bonding, the packing scheme of **Gd** is very simple, but that of **Zn₂Gd**—which is mostly based on classic O–H···O bonds, is intricate and basically bidimensional—and with a rather hydrophobic surface, which could affect its solubility in water.

The crystal structures of mononuclear **Gd** and heteronuclear **Zn₂Gd** demonstrate that both GdO_9 cores contain at least one water molecule coordinated to the Gd^{III} ion. The relaxometric properties of these two compounds and that of **ZnGd** were studied, with clearly different results. Thus, **Gd'** yield low r_1 and r_2 parameters, without any interest as potential contrast agent. These r values notably increase in the sequence **Gd'** < **ZnGd** < **Zn₂Gd'**, suggesting that the relaxometric properties could improve as the Zn:Gd ratio increases. The r_1 and r_2 values, as well as the T_1/T_2 ratios indicate that **Zn₂Gd'** could be relevant as a T_2 CA, given that its r_2 value is even greater than that reported for the only approved SPION T_2 agent. Therefore, although the low solubility in water of the complexes described herein prevents their use as CAs, the findings summarized could be worthy for future design and search for new CAs, proposing heteronuclear Zn-Gd as potential candidates for T_2 MRI contrast agents.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/2073-4352/8/11/431/s1>. Supplementary crystallographic data for this paper have been deposited at Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC 1563554 and 1570865) and can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html. An additional document contains: Table S1: X ray crystallographic data for **Gd** and **Zn₂Gd**; Table S2: Main geometric parameters for **Gd**; Table S3: Main geometric parameters for **Zn₂Gd**; Table S4: Continuous SHAPE measures calculations for **Gd** and **Zn₂Gd**; Figure S1: Comparison of the XRD patterns for **ZnGd** and $[ZnDy(HL)(NO_3)(OAc)(MeOH)](NO_3) \cdot 1.25MeOH \cdot 0.25H_2O$; Figure S2: IR spectra for **ZnGd'** and $[ZnDy(HL)(NO_3)(OAc)(MeOH)](NO_3) \cdot 1.25MeOH \cdot 0.25H_2O$; Figure S3: Ellipsoid diagram for a second $[Zn_2Gd(L)(OH)(H_2O)_5]^{3+}$ unit present in **Zn₂Gd**; Figure S4: Coordination polyhedra for the Gd^{III} centre present in unit 2 of **Zn₂Gd**; Figure S4: Coordination polyhedra for the Gd^{III} centre present in unit 2 of **Zn₂Gd**; Figure S5: Sticks view of the asymmetric unit of **Zn₂Gd** showing the multiple H-bonds between cations, anions and occluded solvent molecules; Figure S6: Space-filled views of portions of the 2D-H-bonded layers formed by **Zn₂Gd**.

Author Contributions: The manuscript was written through contributions of all authors: methodology, M.F. and J.S.-M.; XRD analysis, J.C.-V. and A.M.G.-D.; MRI analysis, P.T.; laboratory investigation, J.C.-V. and J.S.-M.; writing—original draft preparation, A.M.G.-D. and J.S.-M.; writing—review and editing, A.M.G.-D., J.S.-M. and M.F.; project administration, M.F. and J.S.-M. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Funding: Financial support from Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO, CTQ2014-56312-P) is gratefully acknowledged.

Acknowledgments: Julio Corredoira-Vázquez acknowledges Xunta de Galicia for his Ph.D. fellowship.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

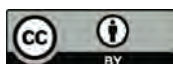
- Woodruff, D.N.; Winpenny, R.E.P.; Layfield, R.A. Lanthanide single-molecule magnets. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110–5148. [CrossRef] [PubMed]
- Osa, S.; Kido, T.; Matsumoto, V.; Re, N.; Pochaba, A.; Mrozinski, J. A Tetranuclear 3d–4f Single Molecule Magnet: $[Cu^{II}LTb^{III}(hfac)_2]_2$. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 420–421. [CrossRef] [PubMed]

3. Papatriantafyllopoulou, C.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K.A.; Christou, G. Mn₂₁Dy Cluster with a Record Magnetization Reversal Barrier for a Mixed 3d/4f Single-Molecule Magnet. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 421–423. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Moreno Pineda, E.; Chilton, N.F.; Tuna, F.; Winpenny, R.E.P.; McInnes, E.J.L. Systematic Study of a Family of Butterfly-Like [M₂Ln₂] Molecular Magnets (M = Mg^{II}, Mn^{III}, Co^{II}, Ni^{II}, and Cu^{II}; Ln = Y^{III}, Gd^{III}, Tb^{III}, Dy^{III}, Ho^{III}, and Er^{III}). *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5930–5941. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Biswas, S.; Bag, P.; Das, S.; Kundu, S.; van Leusen, J.; Kögerler, P.; Chandrasekhar, V. Heterometallic [Cu₂Ln₃] (Ln = Dy^{III}, Gd^{III} and Ho^{III}) and [Cu₄Ln₂] (Ln = Dy^{III} and Ho^{III}) Compounds: Synthesis, Structure, and Magnetism. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 1129–1142. [[CrossRef](#)]
6. Bag, P.; Chakraborty, A.; Rogez, G.; Chandrasekhar, V. Pentanuclear Heterometallic [Mn^{III}₂Ln₃] (=Gd, Dy, Tb, Ho) Assemblies in an Open-Book Type Structural Topology: Appearance of Slow Relaxation of Magnetization in the Dy(III) and Ho(III) Analogues. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6524–6533. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Vignesh, K.R.; Langley, S.K.; Murray, K.S.; Rajaraman, G. Exploring the Influence of Diamagnetic Ions on the Mechanism of Magnetization Relaxation in [Co^{III}₂Ln^{III}₂] (Ln = Dy, Tb, Ho) “Butterfly” Complexes. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2518–2532. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
8. Amjad, A.; Madalan, A.M.; Andruh, M.; Caneschi, A.; Sorace, L. Slow relaxation of magnetization in an isostructural series of zinc–lanthanide complexes: An integrated EPR and AC susceptibility study. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12849–12858. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
9. Akine, S.; Taniguchi, T.; Nabeshima, T. Helical Metallohost-Guest Complexes via Site-Selective Transmetalation of Homotrimeric Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15765–15774. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
10. Costes, J.P.; Titos-Padilla, S.; Oyarzabal, I.; Gupta, T.; Duhayon, C.; Rajaraman, G.; Colacio, E. Effect of ligand substitution around the Dy^{III} on the SMM properties of dual-luminescent Zn–Dy and Zn–Dy–Zn complexes with large anisotropy energy barriers: A combined theoretical and experimental magnetostructural study. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4428–4440. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
11. Das, S.; Bejormohandas, K.S.; Dey, A.; Biswas, S.; Reddy, M.L.P.; Morales, R.; Ruiz, E.; Titos-Padilla, S.; Colacio, E.; Chandrasekhar, V. Amending the Anisotropy Barrier and Luminescence Behavior of Heterometallic Trinuclear Linear [M^{II}Ln^{III}M^{II}] (Ln^{III} = Gd, Tb, Dy; M^{II} = Mg/Zn) Complexes by Change from Divalent Paramagnetic to Diamagnetic Metal Ions. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6449–6464. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Meng, Y.S.; Jiang, S.D.; Wang, B.W.; Gao, S. Understanding the Magnetic Anisotropy towards Single-Ion Magnets. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2381–2389. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Yue, S.T.; Wei, Z.Q.; Wang, N.; Liu, W.J.; Zhao, X.; Chang, L.M.; Liu, Y.L.; Mo, H.H.; Cai, Y.P. Three novel microporous 3D heterometallic 3d–4f coordination polymers: Synthesis, crystal structures and photoluminescence properties. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1396–1399. [[CrossRef](#)]
14. Wang, Y.M.; Wang, Y.; Wang, R.X.; Qiu, J.Q.; Chi, Y.X.; Jin, J.; Niu, S.Y. Syntheses, structures and photophysical properties of a series of Zn–Ln complexes. *J. Phys. Chem. Solids* **2017**, *104*, 221–227. [[CrossRef](#)]
15. Fondo, M.; Corredoira-Vázquez, J.; García-Deibe, A.M.; Sanmartín-Matalobos, J.; Herrera, J.M.; Colacio, E. Designing Ligands to Isolate ZnLn and Zn₂Ln Complexes: Field-Induced Single-Ion Magnet Behavior of the ZnDy, Zn₂Dy, and Zn₂Er. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5646–5656. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Fondo, M.; Corredoira-Vázquez, J.; Herrera-Lanzós, A.; García-Deibe, A.M.; Sanmartín-Matalobos, J.; Herrera, J.M.; Colacio, E.; Nuñez, C. Improving the SMM and luminescence properties of lanthanide complexes with LnO₉ cores in the presence of Zn^{II}: An emissive Zn₂Dy single ion magnet. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 17000–17009. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Corredoira-Vázquez, J.; Fondo, M.; Sanmartín-Matalobos, J.; García-Deibe, A.M. 2D Supramolecular Structure for a Chiral Heterotrimeric Zn^{II}₂Ho^{III} Complex through Varied H-Bonds Connecting Solvates and Counterions. *Proceedings* **2018**, *2*, 1114. [[CrossRef](#)]
18. Fondo, M.; Corredoira-Vázquez, J.; García-Deibe, A.; Sanmartín-Matalobos, J.; Iglesias, R.; Taboada, P. A heteronuclear ZnGd complex as a potential contrast agent for magnetic resonance imaging. In *Proceedings of the 20th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*, 1–30 November 2016; MDPI AG: Basel, Switzerland, 2016.
19. Major, J.L.; Parigi, G.; Luchinat, C.; Meade, T.J. The synthesis and in vitro testing of a zinc-activated MRI contrast agent. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 13881–13886. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

20. Esqueda, A.C.; López, J.A.; Andreu-de-Riquer, G.; Alvarado-Monzón, J.C.; Ratnakar, J.; Lubag, A.J.M.; Sherry, A.D.; León-Rodríguez, L.M.D. A new gadolinium-based MRI zinc sensor. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11387–11391. [CrossRef] [PubMed]
21. Boros, E.; Gale, E.M.; Caravan, P. MR imaging probes: Design and applications. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 4804–4818. [CrossRef] [PubMed]
22. Ye, D.; Pandit, P.; Kempen, P.; Lin, J.; Xiong, L.; Sinclair, R.; Rutt, B.; Rao, J. Redox-triggered self-assembly of gadolinium-based MRI probes for sensing reducing environment. *Bioconj. Chem.* **2014**, *25*, 1526–1536. [CrossRef] [PubMed]
23. Leone, L.; Ferrauto, G.; Cossi, M.; Botta, M.; Tei, L. Optimizing the relaxivity of MRI probes at high magnetic field strengths with binuclear Gd^{III} complexes. *Front. Chem.* **2018**, *6*, 158. [CrossRef] [PubMed]
24. Nicolay, K.; Strijkers, G.; Grüll, H. Gd-Containing Nanoparticles as MRI Contrast Agents. In *The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging*, 2nd ed.; Merbach, A.E., Helm, L., Tóth, E., Eds.; John Wiley & Sons Ltd.: Hoboken, NJ, USA, 2013; pp. 449–487, ISBN 9781119991762.
25. Helm, L. Optimization of gadolinium-based MRI contrast agents for high magnetic-field applications. *Future Med. Chem.* **2010**, *2*, 385–396. [CrossRef] [PubMed]
26. Fries, P.H.; Belorizky, E. Electronic Spin Relaxation and Outer-Sphere Dynamics of Gadolinium-Based Contrast Agents. In *The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging*, 2nd ed.; Merbach, A.E., Helm, L., Tóth, E., Eds.; John Wiley & Sons Ltd.: Hoboken, NJ, USA, 2013; pp. 277–309, ISBN 9781119991762.
27. Amoroso, A.J.; Pope, S.J.A. Using lanthanide ions in molecular bioimaging. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4723–4742. [CrossRef] [PubMed]
28. European Medicines Agency. PRAC Confirms Restrictions on the Use of Linear Gadolinium Agents; EMA/424715/2017. Available online: https://www.ema.europa.eu/documents/referral/gadolinium-article-31-referral-prac-confirms-restrictions-use-linear-gadolinium-agents_en.pdf (accessed on 15 November 2018).
29. Tu, C.; Osborne, E.A.; Louie, A.Y. Activatable T₁ and T₂ magnetic resonance imaging contrast agents. *Ann. Biomed. Eng.* **2011**, *39*, 1335–1348. [CrossRef] [PubMed]
30. Heffern, M.C.; Matosziuk, L.M.; Mead, T.J. Lanthanide probes for bioresponsive imaging. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4496–4539. [CrossRef] [PubMed]
31. De Leon-Rodríguez, L.M.; Lubag, A.J.; Malloy, C.R.; Martinez, G.V.; Gillies, R.J.; Sherry, A.D. Responsive MRI agents for sensing metabolism in vivo. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 948–957. [CrossRef] [PubMed]
32. Hanaoka, K.; Kikuchi, K.; Urano, Y.; Nagano, T. Selective sensing of zinc ions with a novel magnetic resonance imaging contrast agent. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2001**, *2*, 1840–1843. [CrossRef]
33. Bonnet, C.S.; Caillé, F.; Pallier, A.; Morfin, J.F.; Petoud, S.; Suzenet, F.; Tóth, E. Mechanistic studies of Gd³⁺-based MRI contrast agents for Zn²⁺ detection: Towards rational design. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10959–10969. [CrossRef] [PubMed]
34. Yu, J.; Martins, A.F.; Preihls, C.; Clavijo-Jordan, V.; Chirayil, S.; Zhao, P.; Wu, Y.; Nasr, K.; Kiefer, G.E.; Sherry, A.D. Amplifying the sensitivity of zinc(II) responsive MRI contrast agents by altering water exchange rates. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14173–14179. [CrossRef] [PubMed]
35. Regueiro-Figueroa, M.; Gündüz, S.; Patinec, V.; Logothesis, N.K.; Esteban-Gómez, D.; Tripier, R.; Angelovski, G.; Platas-Iglesias, C. Gd³⁺-based magnetic resonance imaging contrast agent responsive to Zn²⁺. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10342–10350. [CrossRef] [PubMed]
36. Fondo, M.; García-Deibe, A.M.; Ocampo, N.; Sanmartín, J.; Bermejo, M.R. Influence of some reaction conditions on the obtaining of tetra- and dinuclear zinc complexes of some Schiff bases derived from 2,6-diformyl-4-alkyl-phenols. *Polyhedron* **2008**, *27*, 2585–2594. [CrossRef]
37. Sheldrick, G.M. *SADABS, Area-Detector Absorption Correction*; Siemens Industrial Automation, Inc.: Madison, WI, USA, 2001.
38. Sheldrick, G.M. SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3–8. [CrossRef] [PubMed]
39. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3–8. [CrossRef]
40. Schneider, C.A.; Rasband, W.S.; Eliceiri, K.W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat. Methods* **2012**, *9*, 671. [CrossRef] [PubMed]

41. Trekker, J.; Leten, C.; Struys, T.; Lazenka, V.V.; Argibay, B.; Micholt, L.; Lambrechts, I.; Van Roy, W.; Lagae, L.; Himmelreich, U. Sensitive in vivo cell detection using size-optimized superparamagnetic nanoparticles. *Biomaterials* **2014**, *35*, 1627–1635. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
42. Yang, L.W.; Liu, S.; Wong, E.; Retting, S.J.; Orvig, C. Complexes of Trivalent Metal Ions with Potentially Heptadentate N_4O_3 Schiff Base and Amine Phenol Ligands of Varying Rigidity. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2164–2178. [[CrossRef](#)]
43. Howell, R.C.; Spence, K.V.N.; Kahwa, I.A.; Williams, D.J. Structure and luminescence of the neutral dinuclear lanthanide(III) complexes $[\{Ln(api)\}_2] \{H_3api = 2-(2-hydroxyphenyl)-1,3-bis[4-(2-hydroxyphenyl)-3-azabut-3-enyl]-1,3-imidazolidine\}$. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2727–2734. [[CrossRef](#)]
44. Chakraborty, J.; Thakurta, S.; Pilet, G.; Ziessel, R.F.; Charbonnière, L.J.; Mitra, S. Syntheses, Crystal Structures and Photophysical Properties of Two Doubly μ -Phenoxo-Bridged Ln^{III} ($Ln = Pr, Nd$) Homodinuclear Schiff Base Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 3993–4000. [[CrossRef](#)]
45. Nematirad, M.; Gee, W.J.; Langley, S.K.; Chilton, N.F.; Moubaraki, B.; Murray, K.S.; Batten, S.R. Single molecule magnetism in a μ -phenolato dinuclear lanthanide motif ligated by heptadentate Schiff base ligands. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 13711–13715. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. Zhao, L.; Wu, J.; Ke, H.; Tang, J. Three dinuclear lanthanide(III) compounds of a polydentate Schiff base ligand: Slow magnetic relaxation behaviour of the Dy^{III} derivative. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 5301–5306. [[CrossRef](#)]
47. Xie, Q.F.; Huang, M.L.; Chen, Y.M. Bis[μ -1,3-bis[2-(5-bromo-2-oxido-benzylideneamino)ethyl]-2-(5-bromo-2-oxido-phenyl)-1,3-imidazolidine]dineodymium(III) N,N -dimethylformamide hexasolvate. *Acta Cryst.* **2009**, *E65*, m1660. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
48. Mylonas-Margaritis, I.; Maniaki, D.; Mayans, J.; Ciammaruchi, L.; Bekiari, V.; Raptopoulou, C.P.; Psycharis, V.; Christodoulou, S.; Escuer, A.; Perlepes, S.P. Mononuclear Lanthanide(III)-Salicylideneaniline Complexes: Synthetic, Structural, Spectroscopic, and Magnetic Studies. *Magnetochemistry* **2018**, *4*, 45. [[CrossRef](#)]
49. Llunell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Alemany, P.; Alvarez, S. *SHAPE: Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools*; University of Barcelona: Barcelona, Spain, 2010.
50. Addison, A.W.; Rao, T.N.; Reedijk, J.; Van Rijk, J.; Verschoor, C.G. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N -methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356. [[CrossRef](#)]
51. Anastasiadis, N.C.; Kalofolias, D.A.; Philippidis, A.; Tzani, S.; Raptopoulou, C.P.; Psycharis, V.; Milios, C.J.; Escuer, A.; Perlepes, S.P. A family of dinuclear lanthanide(III) complexes from the use of a tridentate Schiff base. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 10200–10209. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
52. Maeda, M.; Hino, S.; Yamashita, K.; Kataoka, Y.; Nakano, M.; Yamamurac, T.; Kajiwar, T. Correlation between slow magnetic relaxation and the coordination structures of a family of linear trinuclear $Zn(II)$ – $Ln(III)$ – $Zn(II)$ complexes ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ and Yb). *Dalton Trans.* **2012**, 41, 13640–13648. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
53. Wong, W.K.; Liang, H.; Wong, W.Y.; Cai, Z.; Lib, K.F.; Cheah, K.W. Synthesis and near-infrared luminescence of 3d-4f bi-metallic Schiff base complexes. *New J. Chem.* **2002**, 26, 275–278. [[CrossRef](#)]
54. García-Deibe, A.M.; Fondo, M.; Corredoira-Vázquez, J.; Fallah, M.S.E.; Sanmartín-Matalobos, J. Hierarchical assembly of antiparallel homochiral sheets formed by hydrogen-bonded helices of a trapped-valence Co^{II}/Co^{III} complex. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 467–473. [[CrossRef](#)]
55. Boros, E.; Srinivas, R.; Kim, H.K.; Raitsimring, A.M.; Astashkin, A.V.; Poluektov, O.G.; Niklas, J.; Horning, A.D.; Tidor, B.; Caravan, P. Intramolecular hydrogen bonding restricts Gd–aqua–ligand dynamics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5603–5606. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
56. Kuda-Wedagedara, A.N.W.; Allen, M.J. Enhancing magnetic resonance imaging with contrast agents for ultra-high field strengths. *Analyst* **2014**, *139*, 4401–4410. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
57. Wang, Y.X.J. Superparamagnetic iron oxide based MRI contrast agents: Current status of clinical application. *Quant. Imaging Med. Surg.* **2011**, *1*, 35–40. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
58. Khurana, A.; Nejadnik, H.; Chapelin, F.; Lenkov, O.; Gawande, R.; Lee, S.; Gupta, S.N.; Aflakian, N.; Derugin, N.; Messing, S.; et al. Ferumoxytol: A new, clinically applicable label for stem cell tracking in arthritic joints with MRI. *Nanomedicine* **2013**, *8*, 1969–1983. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

59. Thakor, A.S.; Jokerst, J.V.; Ghanouni, P.; Campbell, J.L.; Mittra, E.; Gambhir, S.S. Clinically approved nanoparticle imaging agents. *J. Nucl. Med.* **2016**, *57*, 1833–1837. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
60. Simon, G.H.; Von Vopelius-Feldt, J.; Fu, Y.; Schlegel, J.; Pinotek, G.; Wendland, M.F.; Chen, M.H.; Daldrop-Link, H.E. Ultrasmall supraparamagnetic iron oxide-enhanced magnetic resonance imaging of antigen-induced arthritis: A comparative study between SHU 555 C, ferumoxtran-10, and ferumoxytol. *Investig. Radiol.* **2006**, *41*, 45–51. [[CrossRef](#)]
61. Schmitt, J.; Heitz, V.; Sour, A.; Bolze, F.; Kessler, P.; Flamigni, L.; Ventura, B.; Bonnet, C.S.; Toth, E. A theranostic agent combining a two-photon-absorbing photosensitizer for photodynamic therapy and a gadolinium(III) complex for MRI detection. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2775–2786. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
62. Schmitt, J.; Jenni, S.; Sour, A.; Heitz, V.; Bolze, F.; Pallier, A.; Bonnet, C.S.; Toth, E.; Ventura, B. A porphyrin dimer–GdDOTA conjugate as a theranostic agent for one- and two-photon photodynamic therapy and MRI. *Bioconj. Chem.* **2018**. ahead of print. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]



© 2018 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Field-induced single molecule magnets of phosphine- and arsine-oxides

Front. Chem., volume 6, páxinas 420-1-12, 2018.
DOI: 10.3389/fchem.2018.00420.

Contribución específica na publicación: Conceptualización, metodoloxía e investigación: participación na planificación e completo desenvolvemento dos experimentos de síntese. Caracterización dos compostos: contribución á interpretación de resultados espectroscópicos e magnéticos, contribución á análise de datos de RX. Contribución á redacción do manuscrito orixinal.

Índices de calidade: *Front. Chem.* presentaba no ano da publicación deste artigo un índice de impacto de 3.782 (2018 Journal Citation Reports), pertencendo ao segundo cuartil (Q2) e primeiro tercil (T1) na categoría de Química, multidisciplinar (54/172) calculado por Journal Citation Reports, e ao primeiro cuartil (Q1) calculado por Scimago (SJR 1.018), cun índice CiteScore de 2.1 (calculado por Scopus para o ano 2018), alcanzando a día 24/11/2021 un total de 5 citas segundo Web of Science.

Autorización da revista: A revista *Front. Chem.*, pertencente á editorial Frontiers, onde se publicou o Capítulo 5, é unha revista open access, que permite a reutilización do artigo por parte do autor como parte da súa tese, especificando: “All Frontiers articles from July 2012 onwards are published with open access under the CC-BY Creative Commons attribution license (the current version is CC-BY, version 4.0). This means that the author(s) retains copyright, but the content is free to download, distribute, and adapt for commercial or non-commercial purposes, given appropriate attribution to the original article.

Upon submission, the author(s) grants Frontiers a license to publish, including to display, store, copy, and reuse the content. The CC-BY Creative Commons attribution license enables anyone to use the publication freely, given appropriate attribution to the author(s) and citing Frontiers as the original publisher. The CC-BY Creative Commons attribution license does not apply to third-party materials that display a copyright notice to prohibit copying. Unless the third-party content is also subject to a CC-BY Creative Commons attribution license, or an equally permissive license, the author(s) must comply with any third-party copyright notices.” <https://www.frontiersin.org/about/policies-and-publication-ethics>.



Field-Induced Single Molecule Magnets of Phosphine- and Arsine-Oxides

Matilde Fondo^{1*}, Julio Corredoira-Vázquez¹, Ana M. García-Deibe¹,
Jesús Sanmartín-Matalobos¹, Juan Manuel Herrera² and Enrique Colacio²

¹ Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidade de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, Spain, ² Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Granada, Spain

OPEN ACCESS

Edited by:

Carlos Lodeiro,
Universidade Nova de Lisboa,
Portugal

Reviewed by:

Guo-Hong Tao,
Sichuan University, China
Sukhendu Mandal,
Indian Institute of Science Education
and Research, Thiruvananthapuram,
India

*Correspondence:

Matilde Fondo
matilde.fondo@usc.es

Specialty section:

This article was submitted to
Inorganic Chemistry,
a section of the journal
Frontiers in Chemistry

Received: 29 June 2018

Accepted: 24 August 2018

Published: 12 September 2018

Citation:

Fondo M, Corredoira-Vázquez J,
García-Deibe AM,
Sanmartín-Matalobos J, Herrera JM
and Colacio E (2018) Field-Induced
Single Molecule Magnets of
Phosphine- and Arsine-Oxides.
Front. Chem. 6:420.
doi: 10.3389/fchem.2018.00420

The coordination chemistry of dysprosium and terbium toward phosphine and arsine oxides was further explored. Thus, the new nitrate $[M(NO_3)_3(Ph_3PO)_3]$ ($M = Tb$, **1**; Dy , **2**), $[Dy(NO_3)_3(EtOH)(Ph_3XO)_2]$ ($X = P$, **3**; As , **4**), chloride $[DyCl_2(Ph_3AsO)_4]Cl$ (**5**), triflate $[Dy(OTf)_2(MePh_2PO)_4]OTf$ (**6**; $OTf = triflate$) and hexafluoroacetylacetonate $[M(hfa)_3(Ph_3PO)_2]$ ($hfa = hexafluoroacetylacetonate$; $M = Tb$, **7**; Dy , **8**) complexes were isolated and fully characterized. The crystal structures of **1**·CH₃CN, **2**·CH₃CN, **4**, **5**·2.75EtOH·1.25H₂O, **6**, **7**, and **8** show MO₉ cores in **1**, **2**, and **4**, with highly distorted geometry, between spherical capped square antiprism and muffin-like, hexacoordinated environments for the dysprosium ions in **5** and **6**, with octahedral geometry, and octa-coordination for the lanthanoid metals in **7** and **8**, with geometry closer to square antiprism. Comparison of the magnetic behavior of all the complexes allows analyzing which metal ion (Tb or Dy), phosphine or arsine oxide, or anionic ligand favor more the slow relaxation of the magnetization. Alternating current magnetic measurements show that only **2**, **4**, and **8** present slow relaxation of the magnetization in the presence of an external magnetic field, **8** being the complex with the highest U_{eff} (44.85 K) of those described herein.

Keywords: terbium, dysprosium, triphenylarsine oxide, phosphine oxide, single ion magnet

INTRODUCTION

The observation for the first time of slow magnetic relaxation in mononuclear lanthanoid complexes (TBA)[Pc₂Ln] (TBA = Bu₄N⁺; Pc = phthalocyanide; Ln^{III} = Tb or Dy) (Ishikawa et al., 2003) provided a real breakthrough in molecular magnetism, opening the field of single ion magnets (SIMs) in 2003. This field has received growing attention since its origins, given that the non-trivial memory effect and quantum character in SIMs renders them as potential ultra-high density data storage medium and spintronic devices (Woodruff et al., 2013; Shiddiq et al., 2016; Lu et al., 2017). Accordingly, the huge amount of work devoted to this research during the last 15 years has led to many remarkable advances. Thus, Rinehart and Long published in 2011 (Rinehart and Long, 2011) a benchmark study where they provided a clear explanation of how the electronic structure of f-elements can in theory be manipulated to create new single molecule magnets (SMMs). In this study, they give the relationship between the coordination environment of lanthanoid ions and the magnetic anisotropy of the complex and, therefore, they suggest that one can match an appropriate ligand field to maximize magnetic anisotropy on the basis of the shapes (oblate or prolate) of the 4f-shell electron density distributions. For the oblate Tb(III) and Dy(III) ions, theoretical calculations

established that the optimum environment to maximize the anisotropy is the axial one (Ungur and Chibotaru, 2011). Thus, the optimum geometry will be lineal but the coordination number two seems too low to be stabilized by the lanthanoid ions. Accordingly, in the absence of this possibility, the coordination number 7, with pentagonal bipyramidal geometry, was the most explored one.

On the basis of these starting theoretical studies, much experimental work was done and continuous attainments relating to anisotropic energy barriers (U_{eff}) and blocking temperatures (T_B) were achieved in the field of SIMs. Hence, the highest U_{eff} described up to now is 1815 K (Ding et al., 2016), a value significantly higher than 331 K reported for the first SIM ($\text{Bu}_4\text{N}][\text{Tb}(\text{Pc})_2]$ (Ishikawa et al., 2003). Besides, the blocking temperatures have been continuously increasing, from the initial 1.7 K (Ishikawa et al., 2005) thorough the 20 K achieved in 2016 for an-air stable $[\text{Dy}(\text{Cy}_3\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ complex (Chen et al., 2016) to the astonishing 60 K recently reported for the metallocene complex $[(\text{Cp}^{\text{III}})_2\text{Dy}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (Goodwin et al., 2017; Guo et al., 2017).

In spite of these advances, it should be noted that most of the SIMs with high U_{eff} and/or T_B are air-unstable, and this is a handicap that must be surpassed. It must be noted that a series of simple, easy to obtain, and air stable phosphine oxide complexes $[\text{Dy}(\text{R}_3\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{X}_3$ ($\text{R} = \text{Cy}_3$ or CyPh_2 , $\text{X} = \text{Cl}$, Br or I) show blocking temperatures between 19 and 20 K (Chen et al., 2016, 2017), the largest ones among SMMs if the 60 K reported for the unstable $[(\text{Cp}^{\text{III}})_2\text{Dy}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ is excluded. Accordingly, it seems that the coordination chemistry of lanthanoids with phosphine oxides is really interesting from the magnetic point of view. This coordination chemistry has been extensively studied, mainly by Platt (2017), but, in spite of this, the magnetic behavior of these compounds is still poorly investigated. Therefore, taking into account all the above considerations, we have decided to revise and extend the study of the coordination chemistry of Dy and Tb with phosphine and arsine oxides, and to investigate the magnetic behavior of the obtained compounds. The comparison of the magnetic properties of the isolated complexes between them allows establishing some patterns.

MATERIALS AND METHODS

General

All chemical reagents and solvents were purchased from commercial sources and used as received without further purification. Elemental analyses of C, H and N were recorded on a Carlo Erba EA 1108 analyzer. Infrared spectra were performed in the range 4000–500 cm^{-1} on a Varian 670 FT/IR spectrophotometer in the ATR mode.

Syntheses of the Complexes

$[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{PO})_3]$ (1): To a solution of $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.130 g, 0.30 mmol) in acetonitrile (10 mL), triphenylphosphine oxide, (0.167 g, 0.60 mmol) and acetonitrile (10 mL) were added. The mixture was stirred for 4 h at room temperature and the resultant colorless solution was left to slowly evaporate, until single crystals of $1\text{-CH}_3\text{CN}$ precipitated. The single crystals were

filtered, and they lose the acetonitrile solvate on drying to yield **1**. Yield (based on Ph_3PO): 0.22 g (93%). M.W.: 1179.80. Anal. calcd. for $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{TbN}_3\text{O}_{12}\text{P}_3$: C 54.97, H 3.84, N 3.56%. Found: C 54.89, H 3.59, N 3.95%. IR (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1120, 1153 ($\text{P}=\text{O}$), 1305 (NO_3^-).

The same product is isolated when $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and Ph_3PO are mixed in 1:3 molar ratio in acetonitrile.

$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{PO})_3]$ (2): was obtained in a similar way to **1**: amounts of $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.23 g, 0.66 mmol) and Ph_3PO (0.360 g, 1.32 mmol). Single crystals of $2\text{-CH}_3\text{CN}$ were isolated in the same way as those of **1-CH}_3\text{CN}, which lose the acetonitrile solvate on drying to yield **2**. Yield (based on Ph_3PO): 0.403 g (77%). M.W.: 1183.37. Anal. calcd. for $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{DyN}_3\text{O}_{12}\text{P}_3$: C 54.81, H 3.83, N 3.55%. Found: C 54.84, H 3.40, N 3.53%. IR (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1120, 1153 ($\text{P}=\text{O}$), 1305 (NO_3^-).**

The same product is isolated when $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Ph_3PO are mixed in 1:3 molar ratio in acetonitrile.

$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{EtOH})(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ (3): A hot solution of $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.137 g, 0.30 mmol) in ethanol (5 mL) was added to a hot solution of triphenylphosphine oxide (0.170 g, 0.60 mmol) in ethanol (5 mL). The mixture was stirred at room temperature for 24 h, when a colorless powder precipitated. The solid was filtered and dried in air. Yield: 0.250 g (88%). M.W.: 951.15. Anal. calcd. for $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{DyN}_3\text{O}_{12}\text{P}_2$: C 47.98, H 3.81, N 4.42%. Found: C 47.90, H 3.81, N 4.29%. IR (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1119, 1150 ($\text{P}=\text{O}$), 1308 (NO_3^-), 3346 (OH).

$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{EtOH})(\text{Ph}_3\text{AsO})_2]$ (4): was obtained in the same way as **3**: amounts of $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.23 g, 0.66 mmol) and Ph_3AsO (0.425 g, 1.32 mmol). The mixture yields a solution that by slow evaporation gives rise to single crystals of **4**. Yield: 0.313 g (46%). M.W.: 1039.05. Anal. calcd. for $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{DyN}_3\text{O}_{12}\text{As}_2$: C 43.92, H 3.49, N 4.04%. Found: C 44.44, H 3.35, N 3.92%. IR (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 902, 924 ($\text{As}=\text{O}$), 1313 (NO_3^-), 3334 (OH).

$[\text{DyCl}_2(\text{Ph}_3\text{AsO})_4]\text{Cl} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ (5-1.25H}_2\text{O}): To an ethanol (10 mL) solution of $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.460 g, 1.22 mmol), Ph_3AsO (0.77 g, 2.395 mmol) was added. The mixture was stirred under reflux for 1 h and the colorless solution was concentrated in a rotaevaporator to ca. 2 mL, yielding an oil. After standing for 24 h, single crystals of $5 \cdot 2.75\text{EtOH} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$, suitable for X-ray diffraction studies, were isolated. The crystals were filtered and dried in air, losing the ethanol solvate to give rise to $5 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$. Yield (based on Ph_3AsO): 0.74 g (78%). M.W.: 1579.93. Anal. calcd. for $\text{C}_{72}\text{H}_{62.5}\text{AsCl}_3\text{DyO}_{5.25}$: C 54.68, H 3.95%. Found: C 54.27, H 3.33%. IR (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 886 ($\text{As}=\text{O}$), 3264 (OH).

The same product is isolated when $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Ph_3AsO are mixed in 1:4 molar ratio in ethanol.

$[\text{Dy}(\text{OTf})_2(\text{MePh}_2\text{PO})_4](\text{OTf}) \cdot \text{THF}$ (6-THF): $\text{Dy}(\text{OTf})_3$ (0.423 g, 0.694 mmol) was dissolved in THF (7 mL), and methyldiphenylphosphine oxide (0.600 g, 1.387 mmol) was added. The mixture was stirred at room temperature for 24 h, and the resultant colorless solution was concentrated in a rotaevaporator up to ca. 2 mL, yielding an oil. The oil was left to stand for 10 days at room temperature until single crystals of **6-THF** were obtained. Yield: 0.250 (47%). M.W.: 1546.63. Anal. calcd. for $\text{C}_{59}\text{H}_{60}\text{DyF}_9\text{O}_{14}\text{P}_4\text{S}_3$: C 45.78, H 3.88, S 6.21%. Found: C 45.79, H 3.65, S 5.91%. IR (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 633 (δSO_3), 1020, 1262 (SO_3), 1156, 1220 (CF_3), 1132 ($\text{P}=\text{O}$).

The same product is isolated when $\text{Dy}(\text{OTf})_3$ and MePh_2PO are mixed in 1:4 molar ratio in THF.

[Tb(hfa)₃(Ph₃PO)₂] (7): Terbium chloride hexahydrate (0.14 g, 0.36 mmol) was dissolved in distilled water (5 mL). An ethanol solution (20 mL) of hexafluoroacetylacetone (0.22 g, 1.08 mmol) was added to the aqueous solution. An ethanolic tetramethylammonium hydroxide solution (0.1 M) was added dropwise until pH 7 was reached. After stirring the mixture at room temperature for 6 h, the solvent was eliminated in a rotaevaporator. The white solid that precipitated was dissolved in methanol (30 mL), and triphenylphosphine oxide (0.10 g, 0.36 mmol) was added. The mixture was heated under reflux while stirring for 6 h. Slow evaporation of the resultant solution yields single crystals of **7**, suitable for X-ray diffraction studies. The crystals were filtered and dried in air. Yield (based on Ph_3PO): 0.070 (29%). M.W.: 1336.65. Anal. calcd. for $\text{C}_{51}\text{H}_{33}\text{TbF}_{18}\text{O}_8\text{P}_2$: C 45.83, H 2.49%. Found: C 45.79, H 2.42%. IR (ATR, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1138 (P=O), 1650 (C=O), 1250, 1160 (CF_3).

The same product is isolated when $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, hfa and Ph_3PO are mixed in 1:3:2 molar ratio in water/ethanol.

[Dy(hfa)₃(Ph₃PO)₂] (8) was obtained in a similar way to **7**: amounts of $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.400 g, 1.07 mmol), Ph_3PO (0.298, 1.07 mmol) and hfa (0.664 g, 3.21 mmol). Single crystals of **8** are isolated in the same way as those of **7**. Yield 0.210 (29%). M.W.: 1340.22. Anal. calcd. for $\text{C}_{51}\text{H}_{33}\text{DyF}_{18}\text{O}_8\text{P}_2$: C 45.70, H 2.48%. Found: C 45.38, H 2.86%. IR (ATR, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1136 (P=O), 1652 (C=O), 1250, 1161 (CF_3).

The same product is isolated when $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, hfa and Ph_3PO are mixed in 1:3:2 molar ratio in water/ethanol.

Magnetic Measurements

Magnetic susceptibility direct current (*dc*) and alternating current (*ac*) measurements for **1–8** were performed with a Quantum Design SQUID MPMS-XL-5 susceptometer. The magnetic susceptibility *dc* data were recorded at temperatures ranging from 2 to 300 K, under a magnetic field of 1000 Oe. Magnetization measurements under magnetic fields of 0–50000 Oe at 2.0 K were also recorded. Diamagnetic corrections were estimated from Pascal's Tables. *ac* susceptibility data were registered with an oscillating *ac* field of 3.5 Oe and *ac* frequency of 1400 Hz, under diverse applied static fields ($H_{dc} = 0$ or 1,000) for all the reported compounds. In the case of **2** and **8**, *ac* susceptibility measurements were moreover recorded under a *dc* field of 1000 Oe at *ac* frequencies in the range 50–1400 Hz.

Crystallographic Refinement and Structure Solution

Crystal data and details of refinement are given in Table S1. Single crystals of **1**·CH₃CN, **2**·CH₃CN, **4**, 5·2.75EtOH·1.25H₂O, **6**·THF, **7** and **8** were obtained as detailed above. Data were collected at 100 K on a Bruker Kappa APEXII CCD diffractometer, employing graphite monochromated Mo- α ($\lambda = 0.71073$ Å) radiation. Multi-scan absorption corrections were applied using SADABS (Blessing, 1995; Krause et al., 2015). The structures were solved by standard direct methods, using SHELXT (Sheldrick, 2015a), and then refined by full-matrix least-squares techniques on F^2 , using the program package SHELXL

(Sheldrick, 2015b) from the program package SHELX (Sheldrick, 2008). All non-hydrogen atoms were refined anisotropically, with the exception of some atoms with low occupation sites. Most of the hydrogen atoms were included in the structure factor calculations in geometrically idealized positions. However, non-disordered hydrogen atoms, which could be potentially involved in H-bonding schemes, were mostly located in the corresponding Fourier maps. These H atoms were freely refined, or with thermal parameters derived from their parent atoms.

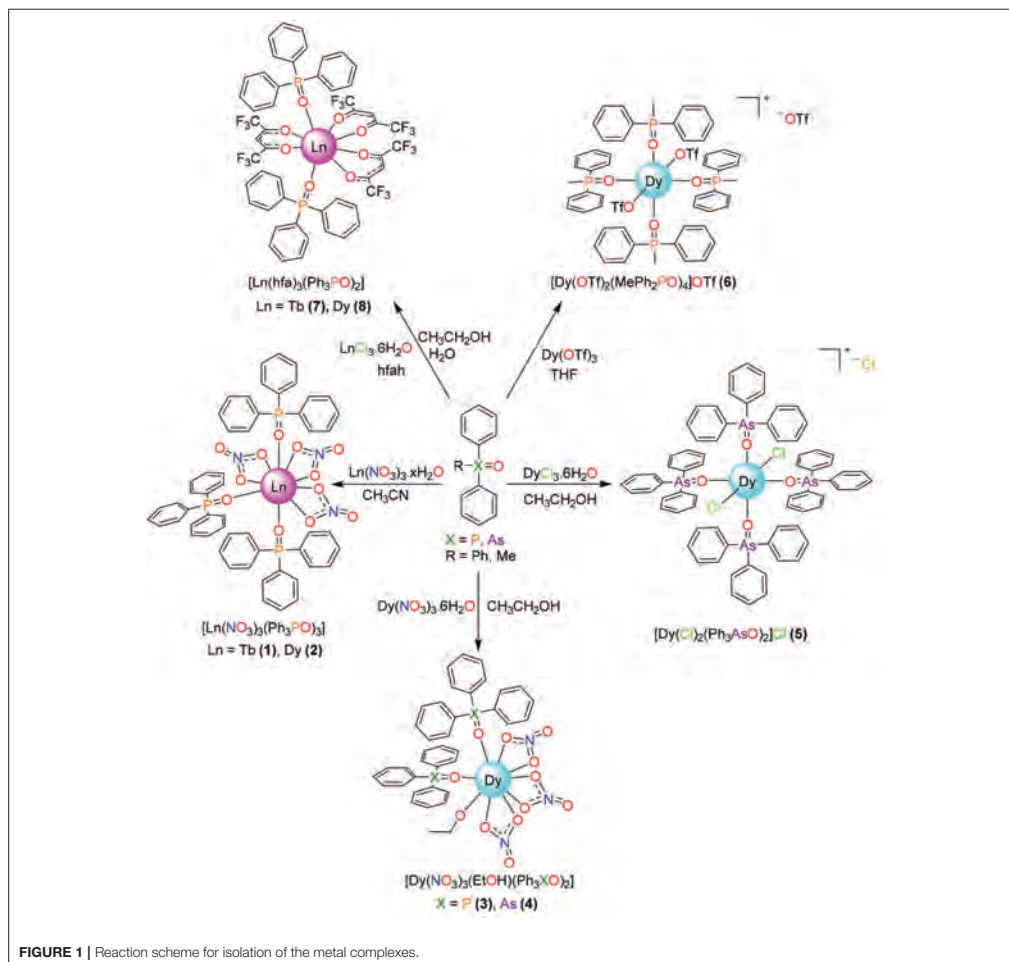
CCDC 1850933–1850938 and 1851725 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Center via www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and Spectroscopic Characterization

As previously stated, the chemistry of lanthanoids with phosphine oxides is quite well studied and many complexes with different metal ion:phosphine oxide ratios were isolated (Platt, 2017). These previous studies show that the stoichiometry of the complexes seems to be dependent on the nature of the metal salt employed, and on the molar quantities of salt and phosphine oxide in the reaction mixture, but also on the cone angle of the phosphine (Tolman, 1977). Recently, it has been reported that complexes of formulas $[\text{Ln}(\text{Cy}_3\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{X}_3$ (Ln = La, Dy, Er, Yb, Lu; X = Cl or Br) (Lees and Platt, 2014, 2015) can be easily obtained. These complexes have pentagonal bipyramidal geometry, and some of them are air stable single ion magnets, with high blocking temperatures (Chen et al., 2016). Nevertheless, similar pentagonal bipyramidal complexes were not reported for Ph_3PO , what would lead to evaluate the influence of the aromatic vs. the aliphatic ring in the magnetic behavior of the complexes. With these considerations in mind, different dysprosium and/or terbium salts were initially mixed with Ph_3XO (X = P or As) or MePh_2PO in 1:2 molar ratio, with the intention of isolating complexes of stoichiometry $\text{Ln}(\text{R}_3\text{XO})_2\text{Y}_5$ ($\text{R}_3 = \text{Ph}$ or MePh_2 ; X = P or As; Y = OH₂ and/or monodentate anion).

The obtained results indicate that the salt: R_3XO molar ratio plays a secondary role in the stoichiometry of the isolated complexes (Figure 1), and that in this case the obtaining of compounds with coordination number 7 and pentagonal bipyramidal geometry was not possible. Thus, mixing of $\text{Ln}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Dy or Tb) with Ph_3XO (X = P or As) in 1:2 molar ratio leads to isolate $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{PO})_3]$ or $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{EtOH})(\text{Ph}_3\text{XO})_2]$ compounds, as a function of the solvent employed in the reaction, as previously described for Ph_3PO (Cousins and Hart, 1967). Accordingly, it also seems that the nature of the X atom (P or As) in the Ph_3XO donor does not play any role in the stoichiometry of the isolated complexes. Besides, it should be noted that the compounds $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{PO})_3]$ **1** and **2** are also obtained when the salts and oxides are mixed in 1:3 molar ratio, and that these complexes



present the same stoichiometry as those reported for Ln = La, Nd, Eu, Er, Tm, and Yb with Cy_3PO (Hunter et al., 2007).

When the nitrate salt was changed by dysprosium chloride, and Ph_3AsO was added in 1:2 molar ratio, the hydrated complex $[DyCl_2(Ph_3AsO)_4]Cl \cdot 1.25H_2O$ was obtained (Figure 1). Its stoichiometry is the same described for $[DyCl_2(Ph_3PO)_4]Cl \cdot 2H_2O$ (Glazier et al. 2004), obtained by mixing of $DyCl_3$ and Ph_3PO in 1:4 molar ratio, but clearly differs from that of $[Dy(Cy_3PO)_2(H_2O)_5]Cl_3$ (Lees and Platt, 2014), which also has been obtained by mixing of $DyCl_3$ and Cy_3PO in 1:4 molar ratio in ethanol. Accordingly, comparison of this experiment with the reactions with dysprosium nitrate

and with previous results (Glazier et al., 2004; Hunter et al., 2007; Lees and Platt, 2014) clearly show that the cone angle of the phosphine plays a fundamental role in the stoichiometry of phosphine or arsine oxide complexes, but that the similarity between the chemistry of Cy_3PO and Ph_3XO also depends on the nature of the anion of the salt employed.

Since three nitrate donors or two of the chloride anions are coordinated to the lanthanoid metal center in 1-4 and related complexes (Glazier et al., 2004; Hunter et al., 2007; Bowden et al., 2014), a salt of a non-coordinating anion, such as triflate, was chosen, in order to see the influence of the coordinating ability of the anion of the salt in the final stoichiometry, and in the hope

of isolating complexes of stoichiometry $[\text{Dy}(\text{R}_3\text{XO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Y}_3$. In this way, mixing of dysprosium triflate with MePh_2PO in 1:2 molar ratio, and in a non-dried non-coordinating solvent such as THF, yields $[\text{Dy}(\text{OTf})_2(\text{MePh}_2\text{PO})_4]\text{OTf}$, which also has a molar ratio metal:oxide of 1:4. Thus, this experiment shows that, in spite of the quantity of water present in the non-dried THF solvent, the dysprosium atom links to two poorly coordinating triflate ions, preventing the coordination of water to the metal center. Accordingly, this result resembles in part those obtained for Ce, Nd and Lu triflate complexes of Ph_3PO (Fawcett et al., 2002; Berthet et al., 2003), where the stoichiometry is the same, but for the Ce and Nd derivatives the coordination number is 7, with one triflate acting as a bidentate chelate ligand and the other one as a monodentate donor.

Finally, the reactivity of Dy and Tb toward Ph_3PO , in 1:1 molar ratio and in the presence of hexafluoroacetylacetone, was studied, given that a $[\text{Eu}(\text{tmh})_3(\text{RPh}_3\text{PO})]$ ($\text{tmh} = 2,2,6,6$ -tetramethylheptane-3,5-dione, $\text{R} = \text{H}$, *m*-Me or *p*-Me) complex, with coordination number seven, was previously reported (Yanagisawa et al., 2017). As Eu^{3+} is significantly bigger than Tb^{3+} and Dy^{3+} , the isolation of Tb and Dy complexes with coordination number 7 was expected even in the presence of the less sterically hindered hexafluoroacetylacetone donor. Nevertheless, this synthesis leads to complexes $[\text{M}(\text{hfa})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ ($\text{M} = \text{Tb}$, Dy) where the metal:oxide ratio is 1:2, as it occurs in the previously described $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ and related compounds (Hasegawa et al., 2013), suggesting that for this kind of complex the size of the lanthanoid ion has a poor influence in the stoichiometry of the isolated compound.

As a summary, comparison of the results described herein with those previously described for Cy_3PO (Chen et al., 2016, 2017) seems to indicate that the lower cone angle for triphenylphosphine compared with tricyclohexylphosphine prevents the isolation of pentagonal bipyramidal complexes of triphenylphosphine oxide with dysprosium or terbium. In the same way, hexafluoroacetylacetone allows coordination of two phosphine oxide ligands, leading to coordination number of 8 for the lanthanoid atom while the more sterically hindered 2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dione only allows linking one phosphine ligand, leading to coordination number 7 (Yanagisawa et al., 2017). Therefore, this study clearly shows that not only the cone angle of the phosphine oxides but also the volume of the auxiliary ligands are fundamental factors in controlling the coordination number in this type of complex, the salt:oxide metal ratio, and even the size of the lanthanoid ion, playing secondary roles.

All the compounds described herein were fully characterized by analytical techniques, IR spectroscopy and by single crystal X-ray diffraction studies, except 3. In addition, direct and alternating current magnetic measurements were recorded for all the compounds.

The IR spectra of all the phosphine oxide complexes show strong bands in the range 1119–1153 cm^{-1} , which can be assigned to the $\text{P}=\text{O}$ stretching vibration (Bowden et al., 2012). For complexes 1, 2, and 3 there are two bands in this range, indicating the existence of two types of non-equivalent phosphine

oxide. Nevertheless, complexes 6–8 present just one band at ca. 1135 cm^{-1} , which suggest that all the phosphine oxide ligands present in the compounds are equivalent.

Complexes 4 and 5·1.25 H_2O show strong bands about 900 cm^{-1} , which can be assigned to $\text{As}=\text{O}$ vibrations (Levason et al., 2001). In 4 two bands are observable, also suggesting two non-equivalent arsinic oxide ligands, while 5·1.25 H_2O only shows an $\text{As}=\text{O}$ band, in agreement with the equivalence of the four arsinic oxide donors present in the complex.

In addition, the synthesized complexes also present bands related to the auxiliary nitrate, triflate or hexafluoroacetylacetonate ligands. Thus, complexes 1–4 show a strong band at ca. 1305 cm^{-1} , assigned to the $\nu_1(\text{N}-\text{O})$ vibration of the nitrate ligand, acting as bidentate (Bowden et al., 2012). Complex 6 show many bands (633, 1020, 1262, 1156, and 1220 cm^{-1}) related to $\text{S}-\text{O}$ or $\text{C}-\text{F}$ vibrations, which suggest the presence of triflate (Johnston and Shiver, 1993). Finally, the IR spectra of 7 and 8 present strong bands at 1652 cm^{-1} , assigned to the stretching frequency of the $\text{C}=\text{O}$ group, and at 1250 and 1161, in agreement with vibrations of the CF_3 and $\text{C}-\text{H}$ moieties, all of which clearly suggest the presence of the hexafluoroacetylacetonate ligand (Richardson et al., 1968).

X-Ray Diffraction Studies

$[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (1· CH_3CN) and $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{PO})_3]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (2· CH_3CN)

The crystal structures of 1· CH_3CN and 2· CH_3CN are very similar and they will be discussed together. The unit cell of each complex contains neutral $[\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{PO})_3]$ ($\text{M} = \text{Tb}$ or Dy) molecules, in addition to acetonitrile as solvate. Ellipsoid diagrams for 1 and 2 are shown in Figure S1, respectively, and main distances and angles in Table S2.

Both complexes crystallize in the $P2_1/c$ group, with no symmetry elements relating the different ligands.

In the $[\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{PO})_3]$ molecules, three phosphine oxide monodentate ligands and three bidentate chelate nitrate donors complete the coordination sphere of the metal ions. Thus, in both complexes, the lanthanoid ion is in an O_9 environment. Calculations of the degree of distortion of the LnO_9 core with respect to a perfect nine-vertex polyhedron using the SHAPE software (Llunell et al., 2005, 2010; Ruiz-Martínez et al., 2008) lead to shape measurements between spherical capped square antiprism and muffin-like, but closer to spherical capped square antiprism (Figure 3, Table S3). In these polyhedra, all the distances and angles are within their usual range for lanthanoid complexes with phosphine oxide and nitrate donors (Bowden et al., 2011), showing $\text{M}-\text{O}_{\text{Ph}_3\text{PO}}$ distances notably shorter than the $\text{M}-\text{O}_{\text{nitrate}}$ ones (Table S2).

$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{EtOH})(\text{Ph}_3\text{AsO})_2]$ (4)

An ellipsoid diagram for 4 is shown in Figure 4 and main bond distances and angles in Table S4.

The crystal structure of 4 resembles that of 2. Besides, it should be noted that 4 is isomorphous with the previously described and crystallographically characterized $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{EtOH})(\text{Ph}_3\text{AsO})_2]$ complex (Levason et al., 2001). Thus, three bidentate chelate nitrate ligands, two monodentate Ph_3AsO donors and an ethanol molecule fill the O_9 coordination sphere of the dysprosium

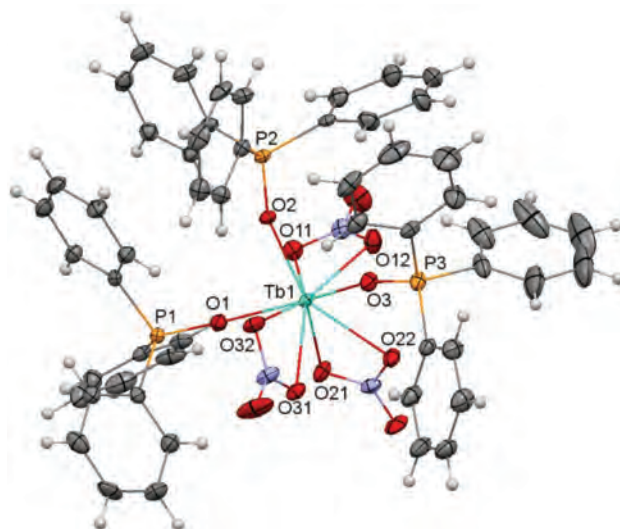


FIGURE 2 | Ellipsoids diagram (50% probability) for **1**. Only the Tb, P, and donor O-atoms have been labeled, for clarity. Color code: Tb, light blue; C, gray; H, light gray; N, dark blue; P, orange; O, red.

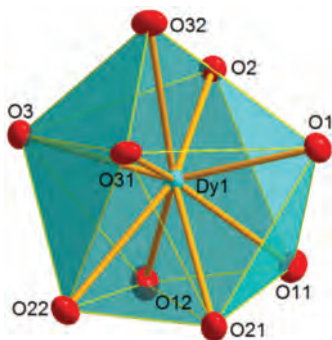


FIGURE 3 | Coordination polyhedron for Dy in **2**, illustrating the distorted spherical capped square antiprism geometry shown by the metal ion in **1** and **2**.

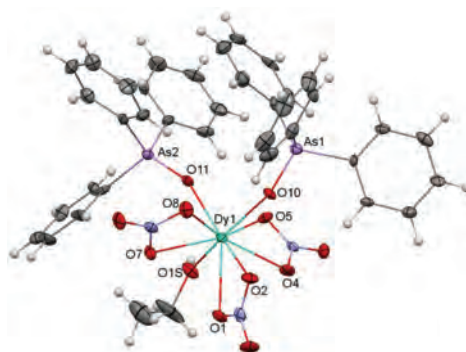


FIGURE 4 | Ellipsoids diagram (50% probability) for **4**. Only the Dy, As, and donor O-atoms have been labeled, for clarity. Color code: Dy, light blue; As, violet; C, gray; H, light gray; N, dark blue; O, red.

ion. SHAPE calculations indicate that the geometry about the metal ion is also between spherical capped square antiprism and muffin-like, as in **1** and **2**, but in this case the muffin-like disposition seems to be a bit more stable (Table S2). All the distances and angles in this complex are within the usual range, but it should be noted that the Dy-O_{arsine oxide} distances are a bit shorter than the corresponding Dy-O_{phosphine oxide} ones in **2**,

and this can be a consequence of the smaller electronegativity of arsenic with respect to phosphorous, and, therefore, to the greater donor strength of the arsinic oxide, given that the geometry of both complexes is very similar.

Finally, it is worth of mention that this complex shows a hydrogen bond between one oxygen atom (O6) of one nitrate

donor and the ethanol ligand of a neighboring unit. This hydrogen bond is reciprocal and gives rise to a pseudodimer, with a Dy...Dy distance of 7.1870(9) Å (Figure 5).

[DyCl₂(Ph₃AsO)₄]Cl·2.75CH₃CH₂OH·1.25H₂O (5·2.75CH₃CH₂OH·1.25H₂O)

An ellipsoid diagram for [Dy(Ph₃AsO)₄(Cl)₂]Cl is shown in Figure 6 and main distances and angles in Table S5.

The asymmetric unit of 5·2.75CH₃CH₂OH·1.25H₂O contains a [DyCl₂(Ph₃AsO)₄]Cl molecule, and ethanol and water as solvates. The [DyCl₂(Ph₃AsO)₄]⁺ cation shows the Dy(III) ion

joined to four Ph₃AsO ligands through their O-atom, and to two chloride ions. Thus, the dysprosium atom is in an O₄Cl₂ environment, with octahedral geometry. In this polyhedron, the chloride ions occupy the axial sites, what produces an elongation of the octahedron.

Although the octahedral geometry is not very common for lanthanide ions, given that they tend to achieve higher coordination numbers, the structure of [DyCl₂(Ph₃AsO)₄]Cl is very similar to that previously described for other [LnX₂(R₃PO)₄]X (X = Cl or Br) compounds (Glazier et al., 2004; Bowden et al., 2010; Platt, 2017), with distances and angles in the usual range, and that do not merit further consideration.

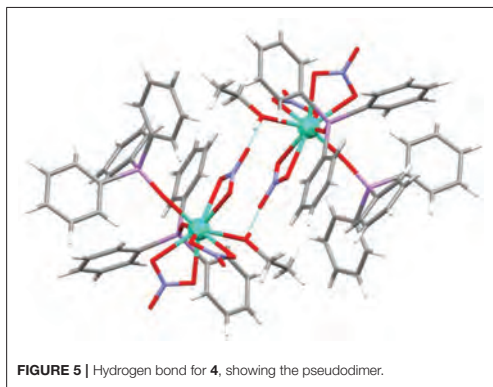


FIGURE 5 | Hydrogen bond for 4, showing the pseudodimer.

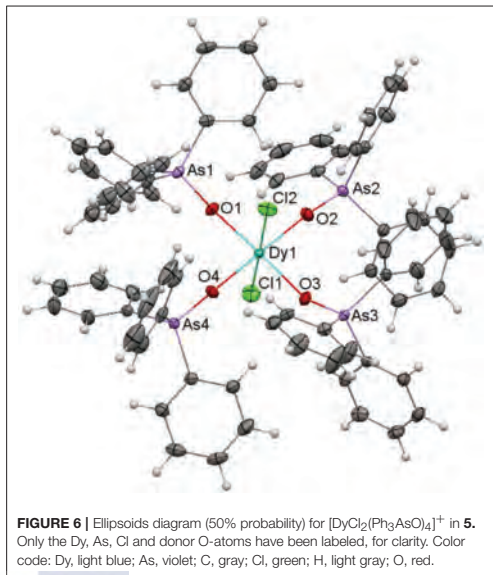


FIGURE 6 | Ellipsoids diagram (50% probability) for [DyCl₂(Ph₃AsO)₄]⁺ in 5. Only the Dy, As, Cl and donor O-atoms have been labeled, for clarity. Color code: Dy, light blue; As, violet; C, gray; Cl, green; H, light gray; O, red.

[Dy(OTf)₂(MePh₂PO)₄]OTf·THF (6·THF)

The unit cell of 6·THF contains two crystallographically different but chemically equivalent [Dy(OTf)₂(MePh₂PO)₄]⁺ cations, which will be called 6A and 6B, respectively, and CF₃SO₃[−] counterions and THF as solvate. Each [Dy(OTf)₂(MePh₂PO)₄]⁺ cation has an inversion center, located at the dysprosium atom. Besides, one of these [Dy(OTf)₂(MePh₂PO)₄]⁺ cations, the one containing Dy2 (6B), has the coordinated triflate anions disordered over two sites (80 and 20% occupancy).

An ellipsoid diagram for one of the [Dy(MePh₂PO)₄(OTf)₂]⁺ ions (6A) is shown in Figure 7 and main bonds distances and angles in Table S6.

In both [Dy(MePh₂PO)₄(OTf)₂]⁺ cations, the Dy^{III} ions are coordinated to four phosphine oxides and to two triflate ions, which act as monodentate ligands. This gives rise to an O₆ octahedral environment about the dysprosium center. It should be noted that three lanthanoid complexes of empirical formula [Ln(OTf)₂(Ph₃PO)₄](OTf) (Ln = Ce, Nd, Lu) have been

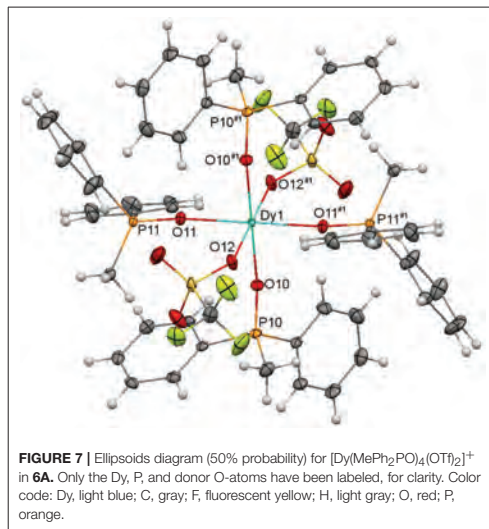


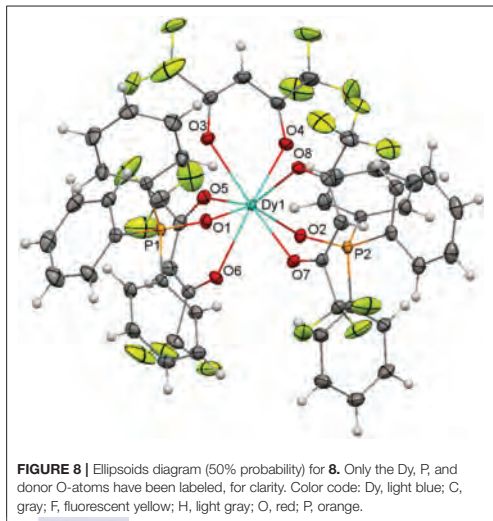
FIGURE 7 | Ellipsoids diagram (50% probability) for [Dy(MePh₂PO)₄(OTf)₂]⁺ in 6A. Only the Dy, P, and donor O-atoms have been labeled, for clarity. Color code: Dy, light blue; C, gray; F, fluorescent yellow; H, light gray; O, red; P, orange.

previously reported, and in Ce and Nd complexes one of the triflate ligands acts as bidentate chelate and the other one as monodentate (Fawcett et al., 2002; Berthet et al., 2003), leading to coordination number 7, while in **6** both triflate donors act as monodentate. In fact, the structure of **6** is more similar to that of $[\text{Lu}(\text{OTf})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_4](\text{OTf})$ (Fawcett et al., 2002), where the metal ion is also in an octahedral environment. This seems to be related to the smaller size of Dy^{III} compared with Ce^{III} and Nd^{III} that, in spite of the less sterically hindered phosphine oxide in **6** (MePh_2PO) respect to the Ce and Nd complexes (Ph_3PO), cannot allocate seven atoms in its surroundings.

The shortest Dy-O distances in both **6A** and **6B** cations correspond to Dy-O_{phosphine oxide}, the weakest bonds being the Dy-O_{triflate} ones, as expected in view of the poor ability of the triflate anions to act as ligands. Thus, the polyhedra are axially elongated. Nevertheless, it should be noted that while in **6A** all the Dy-O_{phosphine oxide} distances are very close, in **6B** the strength of these bonds differs significantly (Dy2-O21 distance of ca. 2.19 Å and Dy2-O20 distance of ca. 2.24 Å) and the Dy-O_{triflate} bond is a bit stronger in **6B** than in **6A**, showing a less elongated octahedron.

$[\text{Tb}(\text{hfa})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ (**7**) and $[\text{Dy}(\text{hfa})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ (**8**)

The crystal structures of both complexes are very similar, and they will be discussed together. The main difference between them is that the fluoride atoms of one CF_3 moiety of one triflate ligand are disordered over two sites (56/44%) in **7**, while this does not occur in **8**. Ellipsoids diagrams for **7** and **8** are shown in Figure S2, Figure 8, respectively, and main bond distances and angles in Table S7.



The structure of both compounds resembles that of $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ (Hasegawa et al., 2013). Thus, in both complexes the lanthanoid ion is coordinated to three bidentate chelate hexafluoroacetylacetonate anions and to two phosphine oxides, giving rise to an O_8 environment. Calculations of the degree of distortion of the MO_8 environment with respect to an ideal eight-vertex polyhedron with the SHAPE software (Llunell et al., 2005, 2010; Ruiz-Martínez et al., 2008), indicates that the geometry is closer to square antiprism in both cases. In these polyhedra, all the distances and angles are in the expected range and do not merit further consideration.

Magnetic Properties

The direct current (*dc*) magnetic susceptibility studies of all the complexes (**1-8**) were recorded under a magnetic field of 1000 Oe in the temperature range 2–300 K. The plots of $\chi_{\text{M}}T$ vs. T for the complexes are shown in Figure S3. At room temperature (300 K), the $\chi_{\text{M}}T$ products for the terbium complexes **1** and **7** are in the range 11.81–12.37 $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ while for the dysprosium complexes **2-6** and **8** vary from 14.05 to 14.93 $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. All these values are similar to the expected ones for one isolated Tb^{III} ($4f^8$, $^7F_6$) or Dy^{III} ($4f^9$, $^6H_{15/2}$) ion of 11.82 and 14.17 $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, respectively.

The experimental $\chi_{\text{M}}T$ values remain basically constant (**1, 2**), decreases very slowly (**6-8**) or decrease a bit quickly (**3-5-1.25H₂O**) upon cooling up to 50 K, and more rapidly below this temperature in all cases. This behavior appears to be mostly owing to the depopulation of the M_J sublevels of the lanthanoid ion, and possibly to very weak intermolecular interactions, which could be the cause of the more marked decrease in $\chi_{\text{M}}T$ at low temperature.

The variation of the magnetization with the field at 2 K for **1-8** (Figure S3) are akin in all cases, and shows a quite fast increase of the $M/N\mu_{\text{B}}$ value at low field, without attaining saturation at 5 T. The $M/N\mu_{\text{B}}$ value at the largest applied field of 5 T (in the 5.07–5.77 $M_s/N\mu_{\text{B}}$ range) is remarkably lower than the predictable one for isolated Tb^{III} or Dy^{III} ions ($M_s/N\mu_{\text{B}} = g_JJ$), which can be ascribed to the crystal-field effects that promote a significant magnetic anisotropy.

Alternating current (*ac*) magnetic susceptibility measurements were also done for microcrystalline samples of compounds **1-8**, with the aim of knowing their low-temperature magnetic relaxation behavior. No one of the compounds show out-of-phase *ac* susceptibilities (χ'') peaks at a frequency of 1400 Hz at zero field, indicating the absence of SMM behavior. Nevertheless, it should be noted that, sometimes, application of an external static field (Ruiz et al., 2012), in order to eliminate the mixing of the ground $\pm M_s$ levels, can partially or completely suppress the quantum tunneling of the magnetization (QTM), allowing to observe the slow relaxation process through the real thermally activated energy barrier (U). Therefore, this approximation was tested with the aim of checking the quantum tunneling effects.

Accordingly, variable temperature alternating current (*ac*) susceptibilities were measured for all the compounds at 1400 Hz and under a small *dc* field of 1000 Oe. In these conditions, the χ'' vs. T curve only shows a clear net peak for **2, 4**, and **8**

(Figure S4), but in the case of **4** the peak appears at 2.5 K at a frequency of 1400 Hz. Thus, in view of these results, given that the magnetic response of **4** seems too weak, variable frequency and temperature *ac* susceptibilities were measured only for **2** and **8** with the application of an experimental optimal *dc* field of 1000 Oe. As shown in Figure 9, in these conditions **2** and

8 show frequency and temperature-dependence of the out-of-phase susceptibility, with maxima for χ'' below 5 and 5.8 K for **2** and **8**, respectively.

This indicates that both complexes (**2** and **8**) are field-induced single ion magnets. In addition, it should be noticed that Figure 9 reveals that χ'' goes to zero below the maxima

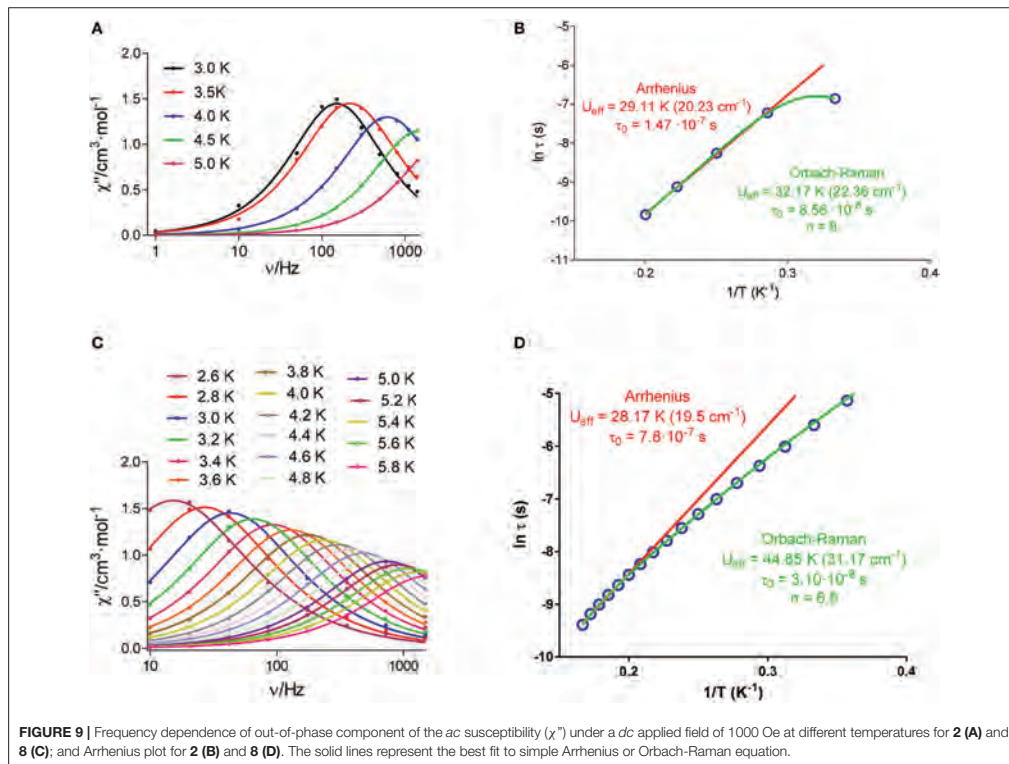


FIGURE 9 | Frequency dependence of out-of-phase component of the ac susceptibility (χ'') under a *dc* applied field of 1000 Oe at different temperatures for **2** (A) and **8** (C); and Arrhenius plot for **2** (B) and **8** (D). The solid lines represent the best fit to simple Arrhenius or Orbach-Raman equation.

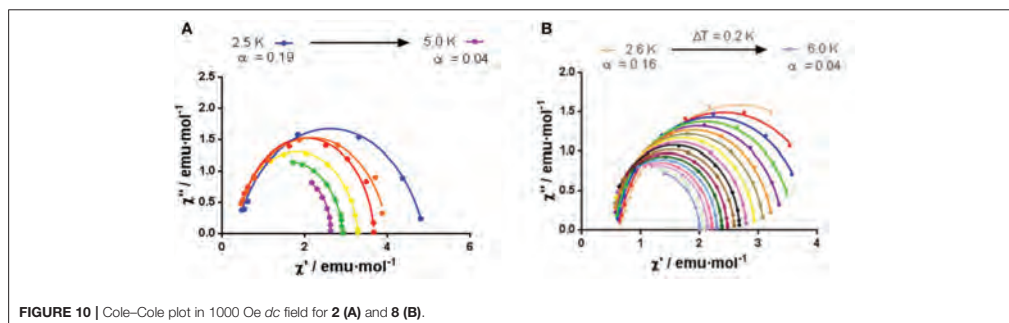


FIGURE 10 | Cole-Cole plot in 1000 Oe *dc* field for **2** (A) and **8** (B).

at low temperature for **2**, which suggest that the fast relaxation of the magnetization by a quantum tunneling mechanism has been completely suppressed by the application of the external magnetic field of 1000 Oe. Nevertheless, this does not occur for **8**, where the QTM does not seem fully suppressed at low temperatures.

According to this, the experimental data for **2** (Figure 9B) were initially fitted to the Arrhenius equation (thermally activated Orbach relaxation process), and the best fit affords a small U_{eff} barrier of 29.11 K. But the experimental data deviate from the linear Arrhenius plot, which can be due to the simultaneous presence of different relaxation processes.

In keeping with this, the Cole-Cole plot for **2** (Figure 10) between 2.5 and 5 K gives parameters in the range 0.19–0.04, suggesting more than one relaxation process at the lowest temperature. Therefore, the experimental relaxation times were fitted to equation 1, which takes into account contributions from Orbach and Raman processes.

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} e^{-U_{\text{eff}}/k_B T} + C T^n \quad (1)$$

The best fit with this equation (Figure 9B), which reproduces all the curve, leads to an U_{eff} barrier of 32.17 K.

In the case of **8**, the best fit of the experimental relaxation times to the Arrhenius equation leads to an U_{eff} of 28.17 K. However, as in the case of **2**, the experimental relaxation times deviate from linearity (Figure 9), indicating the possible existence of several relaxation processes. The Cole-Cole plot for **8** between 2.6 and 6 K (Figure 10), which renders parameters in the range 0.16–0.04, corroborate the presence of more than one relaxation process, especially in the low-temperature area. In view of this, the experimental data were also fitted to the equation 1. The best fit led to the parameters indicated in Figure 9D. Although for Kramers ion like Dy^{III} an n value equal to 9 is expected (Abragam and Bleaney, 1970), values between 2 and 7 are also realistic when both acoustic and optical phonons are present (Singh and Shrivastava, 1979; Shrivastava, 1983).

At this point it is worth mentioning that the free ion electronic density of the Dy^{III} ion has an oblate shape, which can be stabilized by an axial crystal field leading to an axial anisotropy in the ground state ($M_J = \pm 15/2$). This bistable ground state favors the SMM behavior. The axial crystal field is relatively easy to attain in low-symmetry Dy^{III} complexes, and this is the reason why this type of complexes usually shows slow relaxation of the magnetization and SMM behavior, either at zero applied dc field or in the presence of a magnetic field (when a significant QTM is operative).

The non-Kramers Tb^{III} ion is also an oblate ion and therefore also requires an axial crystal field to reach an axial bistable ground state, and then to exhibit SMM behavior. However, to this end a rigorous axial symmetry must be maintained, which is not an easy task. Moreover, non-Kramers ions possess an intrinsic tunneling gap that promotes QTM at zero field. Therefore, the lack of SMM at zero field, and in the presence of a small field for complexes **1** and **7** is not unexpected.

The fact that, among the Dy^{III} complexes, only compounds **2**, **4**, and **8** exhibit slow relaxation of the magnetization can be

explained by analyzing the Dy-O distances and their distribution in the Dy^{III} coordination sphere, as these factors play an essential role in dictating the SMM behavior. The required axial crystal field can be reached when the donors atoms with the largest electron densities (generally those involved in the shortest Dy-donor distances) are located above and below the equatorial plane, thus diminishing the repulsive interactions between the donor atoms of the ligands and the oblate charge cloud of the Dy^{III} ion. Nevertheless, the crystal field can also be generated when a Dy-donor distance is significantly shorter than the other Dy-donor distances. Taking into account these considerations, complexes **5** and **6**, which exhibit an elongated octahedral geometry, with the four shortest Dy-O distances in the equatorial plane, present an equatorial crystal field. Therefore, the fact that these complexes do not present SMM behavior is not surprising. In the case of **2**, the three Dy-O_{phosphine oxide} distances, with a near T disposition, are significantly shorter than the other ones. Nevertheless, two of them (Dy-O1 and Dy-O2) are slightly but significantly shorter than the other one. This disposition leads to a feeble axial crystal field that favors slow relaxation of the magnetization. The fact that at zero-field this compound does not show any peak in the ac measurements can be due to the fast QTM promoted transverse anisotropy, as well as to intermolecular and hyperfine interactions. For complex **4**, the shortest Dy-O distances are also those involving the oxygen atoms of the arsinic-oxide ligands. These distances are approximately 0.2 and 0.1 Å shorter than those of the coordinated nitrate anions and ethanol molecule, respectively. This disposition of the shortest Dy-O distances is similar to that of **2** and therefore the appearance of field induced slow relaxation in **4** is not unexpected. Finally, for compound **8**, the two shortest Dy-O bond distances are those involving the Ph_3PO ligands, which are at opposite sides of the Dy^{III} ions, with a O1-Dy-O2 angle of 143.63(4)°. This distribution of the phosphine ligands around the Dy^{III} ions generates a clear axial crystal field that is responsible of the SMM behavior observed for this compound.

CONCLUSIONS

The stoichiometry of the Dy and Tb complexes derived from R_3XO ($\text{R}_3 = \text{Ph}$ or MePh_2 , $\text{X} = \text{P}$ or As) does not seem to rely on the nature of the X atom, nor in the molar ratio of the lanthanoid salt: R_3XO employed. Nevertheless, this stoichiometry highly depends on the nature of the lanthanoid salt, as well as on the election of the solvent of the reaction.

Comparison of the results obtained herein with previously published data allows concluding that the cone angle of the phosphine or arsinic, as well as the degree of steric hindrance of the auxiliary donors also play an important role in the stoichiometry of the isolated compounds. Thus, in our case, it was not possible to obtain pentagonal bipyramidal complexes. In this way, nona-coordinated complexes of different stoichiometry ($[\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{Ph}_3\text{PO})_3]$ ($\text{M} = \text{Tb}$, **1**; Dy , **2**) or $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{EtOH})(\text{Ph}_3\text{XO})_2]$ ($\text{X} = \text{P}$, **3**; As , **4**) are isolated by mixing the lanthanoid salt and Ph_3XO in 1:2 molar ratio, just

varying the solvent of the reaction. Hexa-coordinated complexes $[\text{DyCl}_2(\text{Ph}_3\text{AsO})_4]\text{Cl}$ (**5**) and $[\text{Dy}(\text{OTf})_2(\text{MePh}_2\text{PO})_4]\text{OTf}$ (**6**; $\text{OTf} = \text{triflate}$) are also obtained from 1:2 molar ratios of salt and phosphine oxide, while octa-coordinated $[\text{M}(\text{hfa})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ ($\text{M} = \text{Tb}$, **7**; Dy , **8**) compounds are formed when the lanthanoid precursor and the phosphine oxide are mixed in 1:1 molar ratio.

The magnetic characterization of all the complexes show that only **2**, **4**, and **8** present slow relaxation of the magnetization under an external dc field of 1000 Oe. This indicates that, between oblate Tb^{III} and Dy^{III} , the Kramers dysprosium ion increases the effective barrier for reversal of the magnetization with respect to non-Kramers terbium ion, as frequently observed, provided that the relaxation of the magnetization is seen for the dysprosium complexes **2**, **4**, and **8** but not for the homologous terbium compounds **1** and **7**. Besides, the arsine oxide also favors the SMM behavior compared with the phosphine oxide, given that **4** shows slow relaxation of the magnetization at low temperature ($<2.5\text{ K}$) while **3** lacks this relaxation. In addition, the replacement of a phosphine oxide by an ethanol molecule decreases the ability of the complex to act as a SIM, since **2** is a field induced SIM, with an U_{eff} barrier of 32.17 K, while **3** does not show any evidence of SMM behavior. Furthermore, $[\text{Dy}(\text{hfa})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ is also a weak induced SIM, with U_{eff} of 44.85 K. The field induced slow relaxation of the magnetization in complexes **2**, **4**, and **8**, as well as the absence of slow relaxation in

complexes **5** and **6** has been justified by using the simple prolate-oblate electrostatic model and the distribution of the shortest Dy-O distances in the Dy^{III} coordination sphere.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

JC-V and JS-M did the experimental work to prepare, crystallize and characterize the samples. AMG-D carried out the XRD analyses. JMH and EC made the magnetic measurements, interpreted some of the magnetic results and participate in the writing. MF designed and supervised the work, interpreted some of the magnetic data and wrote the draft.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO, CTQ2014-56312-P), Junta de Andalucía (FQM-195 and Project of excellence P11-FQM-7756) and the University of Granada are grateful acknowledged. JC-V acknowledges Xunta de Galicia for his Ph.D. fellowship.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

The Supplementary Material for this article can be found online at: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2018.00420/full#supplementary-material>

REFERENCES

- Abraham, A., and Bleaney, B. (1970). *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Oxford, UK: Clarendon Press.
- Berthet, J.-C., Nierlich, M., and Ephritikhine, M. (2003). A comparison of analogous 4f- and 5f-element compounds: syntheses and crystal structures of triphenylphosphine oxide complexes of lanthanide(III) and uranium(III) triflates and iodides $[\text{MX}_2(\text{OPPh}_3)_4][\text{X}]$ ($\text{X} = \text{OTf}$ and $\text{M} = \text{Ce}$ or U ; $\text{X} = \text{I}$ and $\text{M} = \text{Nd}$, Ce , La , U). *Polyhedron* 22, 3475–3482. doi: 10.1016/j.poly.2003.09.008
- Blessing, R. H. (1995). An empirical correction for absorption anisotropy. *Acta Crystallogr. A* 51, 33–38. doi: 10.1107/S0108767394005726
- Bowden, A., Coles, S. J., Pitak, M. B., and Platt, A. W. G. (2014). Complexes of lanthanide nitrates with tri-isopropylphosphine oxide. *Polyhedron* 68, 258–264. doi: 10.1016/j.poly.2013.10.028
- Bowden, A., Horton, P. N., and Platt, A. W. G. (2011). Lanthanide nitrate complexes of tri-isobutylphosphine oxide: solid state and CD_2Cl_2 solution structures. *Inorg. Chem.* 50, 2553–2561. doi: 10.1021/ic102385p
- Bowden, A., Platt, A. W. G., Singh, K., and Townsend, R. (2010). Complexes of triphenylphosphine oxide with lanthanide bromides. *Inorg. Chim. Acta* 363, 243–249. doi: 10.1016/j.ica.2009.08.016
- Bowden, A., Singh, K., and Platt, A. W. G. (2012). Lanthanide nitrate complexes with triphenylphosphine oxide. Solid state and solution properties. *Polyhedron* 42, 30–35. doi: 10.1016/j.poly.2012.04.021
- Chen, Y.-C., Liu, J.-L., Lan, Y., Zhong, Z.-Q., Mansikkam-ki, A., Ungur, L., et al. (2017). Dynamic magnetic and optical insight into a high performance pentagonal bipyramidal Dy^{III} single-ion magnet. *Chem. Eur. J.* 23, 5708–5715. doi: 10.1002/chem.201606029
- Chen, Y.-C., Liu, J.-L., Ungur, L., Liu, J., Li, Q.-W., Wang, L.-F., et al. (2016). Symmetry-supported magnetic blocking at 20 K in pentagonal bipyramidal Dy^{III} single-ion magnets. *J. Am. Chem. Soc.* 138, 2829–2837. doi: 10.1021/jacs.5b13584
- Cousins, D. R., and Hart, F. A. (1967). Complexes of triphenylphosphine with lanthanide and yttrium nitrates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 1745–1757. doi: 10.1016/0022-1902(67)80218-5
- Ding, Y.-S., Chilton, N. F., Wippeny, R. E. P., and Zheng, Y.-Z. (2016). On approaching the limit of molecular magnetic anisotropy: a near-perfect pentagonal bipyramidal dysprosium(III) single-molecule magnet. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 55, 16071–16074. doi: 10.1002/anie.201609685
- Fawcett, J., Platt, A. W. G., and Russell, D. R. (2002). Structures and catalytic properties of triphenylphosphine oxide complexes of scandium and lanthanide triflates. *Polyhedron* 21, 287–293. doi: 10.1016/S0277-5387(01)00987-1
- Glazier, M. J., Levason, W., Matthews, M. L., Thornton, P. L., and Webster, M. (2004). Synthesis, properties and solution speciation of lanthanide chloride complexes of triphenylphosphine oxide. *Inorg. Chim. Acta* 357, 1083–1091. doi: 10.1016/j.ica.2003.09.015
- Goodwin, C. A. P., Ortu, F., Reta, D., Chilton, N. F., and Mills, D. P. (2017). Molecular magnetic hysteresis at 60 kelvin in dysprosocenium. *Nature* 548, 439–442. doi: 10.1038/nature23447
- Guo, F.-S., Day, B. M., Chen, Y.-C., Tong, M.-L., Mansikkam-ki, A., and Layfield, R. A. (2017). A dysprosium metallocene single-molecule magnet functioning at the axial limit. *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 11445–11449. doi: 10.1002/anie.201705426
- Hasegawa, Y., Ohkubo, T., Nakanishi, T., Kobayashi, A., Kato, M., Seki, T., et al. (2013). Effect of ligand polarization on asymmetric structural formation for strongly luminescent lanthanide complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* 5911–5918. doi: 10.1002/ejic.201301102
- Hunter, A. P., Lees, A. M. J., and Platt, A. W. G. (2007). Synthesis, structures and mass spectrometry of lanthanide nitrate complexes with tricyclohexylphosphine oxide. *Polyhedron* 26, 4865–4876. doi: 10.1016/j.poly.2007.06.023
- Ishikawa, N., Sugita, M., Ishikawa, T., Koshihara, S., and Kaizu, Y. (2003). Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 8694–8695. doi: 10.1021/ja029629nv

- Ishikawa, N., Sugita, M., and Wernsdorfer, W. (2005). Quantum tunneling of magnetization in lanthanide single-molecule magnets: bis(phthalocyaninato)terbium and bis(phthalocyaninato)dysprosium anions. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 44, 2931–2935. doi: 10.1002/anie.200462638
- Johnston, D. H., and Shiver, D. F. (1993). Vibrational study of the trifluoromethanesulfonate anion: unambiguous assignment of the asymmetric stretching modes. *Inorg. Chem.* 32, 1045–1047. doi: 10.1021/ic00058a050
- Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick, G. M., and Stalke, D. (2015). Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination. *J. Appl. Cryst.* 48, 3–10. doi: 10.1107/S1600576714022985
- Lees, A. M. J., and Platt, A. W. G. (2014). Complexes of lanthanide chlorides with tricyclohexylphosphine oxide: the single crystal X-ray structures and solution properties of pentagonal bipyramidal complexes $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO})_2]^{3+} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{PO} \cdot \text{Cl}^-$ Ln = Dy, Er. *Polyhedron* 67, 368–372. doi: 10.1016/j.poly.2013.09.026
- Lees, A. M. J., and Platt, A. W. G. (2015). Inner and outer sphere coordination of tricyclohexylphosphine oxide with lanthanide bromides. *Polyhedron* 91, 110–119. doi: 10.1016/j.poly.2015.02.008
- Levason, W., Patel, B., Popham, M. L. C., Reid, G., and Webster, M. (2001). Scandium, yttrium and lanthanum nitrate complexes of tertiary arsinic oxides: synthesis and multinuclear spectroscopic studies. X-ray structures of $[\text{M}(\text{Me}_2\text{AsO})_6](\text{NO}_3)_3$ (M = Sc or Y), $[\text{Sc}(\text{Ph}_2\text{AsO})_3(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$, $[\text{M}'(\text{Ph}_2\text{AsO})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (M' = Y or La) and $[\text{La}(\text{Ph}_2\text{AsO})_2(\text{EtOH})(\text{NO}_3)_3]$. *Polyhedron* 20, 2711–2720. doi: 10.1016/S0277-5387(01)00889-0
- Llunell, M., Casanova, D., Cirera, J., Bofill, J. M., Alemany, P., Alvarez, S., et al. (2005). *SHAPE v1.1b*, Barcelona.
- Llunell, M., Casanova, D., Cirera, J., Alemany, P., and Alvarez, S. (2010). *SHAPE: Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated tools*. University of Barcelona (Barcelona).
- Lu, J., Guo, M., and Tang, J. (2017). Recent developments in lanthanide single-molecule magnets. *Chem. Asian J.* 12, 2772–2779. doi: 10.1002/asia.201701032
- Platt, A. W. G. (2017). Lanthanide phosphine oxide complexes. *Coord. Chem. Rev.* 340, 62–78. doi: 10.1016/j.ccr.2016.09.012
- Richardson, M. F., Wagner, W. F., and Sands, D. E. (1968). Rare-earth tris(hexamethoxyacetate) complexes and related compounds. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30, 1275–1289. doi: 10.1016/0022-1902(68)80557-3
- Rinehart, J. D., and Long, J. R. (2011). Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chem. Sci.* 2, 2078–2085. doi: 10.1039/c1sc00513h
- Ruiz, J., Mota, A. J., Rodríguez-Diéguez, A., Titos, S., Herrera, J. M., Ruiz, E., et al. (2012). Field and dilution effects on the slow relaxation of a luminescent DyO₉ low-symmetry single-ion magnet. *Chem. Commun.* 48, 7916–7918. doi: 10.1039/C2CC32518G
- Ruiz-Martínez, A., Casanova, D., and Alvarez, S. (2008). Polyhedral structures with an odd number of vertices: nine-coordinate metal compounds. *Chem. Eur. J.* 14, 1291–1303. doi: 10.1002/chem.200701137
- Sheldrick, G. M. (2008). A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. A* 64, 112–122. doi: 10.1107/S0108767307043930
- Sheldrick, G. M. (2015a). SHELXT-Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. A* 71, 3–8. doi: 10.1107/S2053273314026370
- Sheldrick, G. M. (2015b). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* 71, 3–8. doi: 10.1107/S2053229614024218
- Shiddiq, M., Komijani, D., Duan, Y., Gaita-Ariño, A., Coronado, E., and Hill, S. (2016). Enhancing coherence in molecular spin qubits via atomic clock transitions. *Nature* 531, 348–351. doi: 10.1038/nature16984
- Shrivastava, K. N. (1983). Theory of spin-lattice relaxation. *Phys. Status Solidi B* 117, 437–458. doi: 10.1002/pssb.2221170202
- Singh, A., and Shrivastava, K. N. (1979). Optical-acoustic two-phonon relaxation in spin systems. *Phys. Status Solidi B* 95, 273–277. doi: 10.1002/pssb.2220950131
- Tolman, C. A. (1977). Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chem. Rev.* 77, 313–348. doi: 10.1021/cr60307a002
- Ungur, L., and Chibotaru, L. F. (2011). Magnetic anisotropy in the excited states of low symmetry lanthanide complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 20086–20090. doi: 10.1039/C1CP22689D
- Woodruff, D. N., Winpenny, R. E. P., and Layfield, R. A. (2013). Lanthanide single-molecule magnets. *Chem. Rev.* 113, 5110–5148. doi: 10.1021/cr400018q
- Yanagisawa, K., Kitagawa, Y., Nakanishi, T., Akama, T., Kobayashi, M., Seki, T., et al. (2017). Enhanced luminescence of asymmetrical seven-coordinate Eu(II) complexes including LMCT perturbation. *Eur. J. Inorg. Chem.* 3843–3848. doi: 10.1002/ejic.201700815

Conflict of Interest Statement: The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.

Copyright © 2018 Fondo, Corredoira-Vázquez, García-Deibe, Sanmartín-Matalobos, Herrera and Colacio. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC BY). The use, distribution or reproduction in other forums is permitted, provided the original author(s) and the copyright owner(s) are credited and that the original publication in this journal is cited, in accordance with accepted academic practice. No use, distribution or reproduction is permitted which does not comply with these terms.

Tb₂, Dy₂, and Zn₂Dy₄ complexes showing the unusual versatility of a hydrazone ligand toward lanthanoid ions: a structural and magnetic study.

Inorg. Chem., volume 57, páxinas 10100-10110, 2018.
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01251.

Contribución específica na publicación: Conceptualización, metodoloxía e investigación: participación na planificación e completo desenvolvemento dos experimentos de síntese. Caracterización dos compostos: interpretación de resultados espectroscópicos, contribución ao estudo dos datos magnéticos e contribución á análise de datos de difracción de RX. Contribución á redacción do manuscrito orixinal.

Índices de calidade: *Inorg. Chem.* presentaba no ano da publicación deste artigo un índice de impacto de 4.700 (2017 Journal Citation Reports), pertencendo ao primeiro cuartil (Q1) na categoría de Química Inorgánica (5/45) calculado por Journal Citation Reports e por Scimago (SJR 1.892), cun índice CiteScore de 8.1 (calculado por Scopus para o ano 2017), alcanzando a día 24/11/2021 un total de 25 citas segundo Web of Science.

Autorización da revista: A revista *Inorg. Chem.*, pertencente á editorial American Chemical Society, onde se publicou parte do Capítulo 6, permite a reutilización do artigo por parte do autor como parte da súa tese: https://pubs.acs.org/page/copyright/permissions_journals.html.

Transferencia de resultados

Tb2, Dy2, and Zn2Dy4 Complexes Showing the Unusual Versatility of a Hydrazone Ligand toward Lanthanoid Ions: a Structural and Magnetic Study
 Author: Matilde Fondo, Julia Comedoro-Vázquez, Ana M. García-Deibe, et al.
 Publication: Inorganic Chemistry
 Publisher: American Chemical Society
 Date: Aug 1, 2018
 Copyright © 2018, American Chemical Society

Quick Price Estimate

This service provides permission for reuse only. If you do not have a copy of the portion you are using, you may copy and paste the content and reuse according to the terms of your agreement. Please be advised that obtaining the content you license is a separate transaction not involving RightsLink.

Permission for this particular request is granted for print and electronic formats, and translations, at no charge. Figures and tables may be modified. Appropriate credit should be given. Please print this page for your records and provide a copy to your publisher. Requests for up to 4 figures require only this record. Five or more figures will generate a printout of additional terms and conditions. Appropriate credit should read: "Reprinted with permission from [COMPLETE REFERENCE CITATION], Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.

I would like to...

Requester Type

Portion

Format

Will you be translating?

Number of languages

Select your currency

Quick Price

[QUICK PRICE](#) [CONTINUE](#)

To request permission for a type of use not listed, please contact the publisher directly.

© 2021 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | Privacy statement | Terms and Conditions
 Comments? We would like to hear from you. Email us at customerservice@copyright.com

Tb2, Dy2, and Zn2Dy4 Complexes Showing the Unusual Versatility of a Hydrazone Ligand toward Lanthanoid Ions: a Structural and Magnetic Study
 Author: Matilde Fondo, Julia Comedoro-Vázquez, Ana M. García-Deibe, et al.
 Publication: Inorganic Chemistry
 Publisher: American Chemical Society
 Date: Aug 1, 2018
 Copyright © 2018, American Chemical Society

Quick Price Estimate

This service provides permission for reuse only. If you do not have a copy of the portion you are using, you may copy and paste the content and reuse according to the terms of your agreement. Please be advised that obtaining the content you license is a separate transaction not involving RightsLink.

Permission for this particular request is granted for print and electronic formats, and translations, at no charge. Figures and tables may be modified. Appropriate credit should be given. Please print this page for your records and provide a copy to your publisher. Requests for up to 4 figures require only this record. Five or more figures will generate a printout of additional terms and conditions. Appropriate credit should read: "Reprinted with permission from [COMPLETE REFERENCE CITATION], Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.

I would like to...

Requester Type

Portion

Format

Will you be translating?

Number of languages

Select your currency

Quick Price

[QUICK PRICE](#) [CONTINUE](#)

To request permission for a type of use not listed, please contact the publisher directly.

© 2021 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | Privacy statement | Terms and Conditions
 Comments? We would like to hear from you. Email us at customerservice@copyright.com

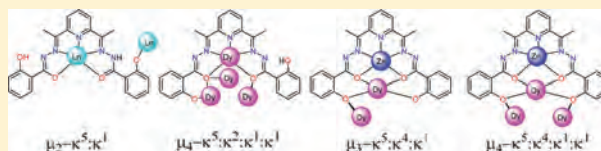
Tb₂, Dy₂, and Zn₂Dy₄ Complexes Showing the Unusual Versatility of a Hydrazone Ligand toward Lanthanoid Ions: a Structural and Magnetic Study

Matilde Fondo,^{*,†} Julio Corredoira-Vázquez,[†] Ana M. García-Deibe,[†] Jesús Sanmartín-Matalobos,[†] Juan Manuel Herrera,[‡] and Enrique Colacio[‡]

[†]Departamento de Química Inorgánica, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida, 15782 Santiago de Compostela, Spain

[‡]Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avda. Fuentenueva s/n, 18071 Granada, Spain

Supporting Information



ABSTRACT: Three dinuclear complexes, [Tb₂(H₂daps)₂(CH₃OH)_{5.5}(H₂O)_{0.5}](Cl)₂ (Tb₂Cl), [Dy₂(H₂daps)₂(Cl)(CH₃OH)₃(H₂O)]Cl (Dy₂Cl), and [Dy₂(H₂daps)₂(H₂O)₆](CF₃SO₃)₂ (Dy₂CF₃SO₃), as well as the heterohexanuclear compound [Zn₂Dy₄(daps)₂(Hdaps)(Cl)₃(OH)₂(CH₃OH)(H₂O)₅] (Zn₂Dy₄) (H₄daps: 2,6-bis(1-salicyloylhydrazoneoethyl)-pyridine), which crystallize with different lattice molecules, show their hexa- or heptadentate hydrazone ligands acting with hitherto unknown $\mu_2\text{-}\kappa^5\text{-}\kappa^1$, $\mu_3\text{-}\kappa^5\text{-}\kappa^4\text{-}\kappa^1$, $\mu_4\text{-}\kappa^5\text{-}\kappa^4\text{-}\kappa^1\text{-}\kappa^1$, or $\mu_4\text{-}\kappa^5\text{-}\kappa^2\text{-}\kappa^1\text{-}\kappa^1$ bridging modes. The single X-ray crystal structures of the dinuclear complexes show nine-coordinated N₃O₆ environments for lanthanoid atoms in Tb₂Cl and Dy₂CF₃SO₃, with distorted geometries, between spherical capped square antiprism and muffin-like, while the dysprosium atoms in Dy₂Cl are eight-coordinated, with distorted triangular dodecahedron geometries. In the case of Zn₂Dy₄, both eight-coordinated, O₈ and O₇Cl, as well as nine-coordinated N₃O₆ environments coexist in the crystal structure, with biaugmented trigonal prism, triangular dodecahedron, and muffin-like pseudogeometries. The magnetic study of all the complexes shows that none of the pure samples behaves as a single molecular magnet (SMM) and that the quantum tunnel cannot be removed by dilution of any of the dinuclear complexes, but except in diluted [Y_{1.904}Dy_{0.096}(H₂daps)₂(Cl)(H₂O)₄]Cl (Dy₂Cl@Y), behaves as a weak field induced SMM. The heterohexanuclear Zn₂Dy₄ complex also lacks slow relaxation of the magnetization.

INTRODUCTION

The discovery of the first lanthanoid single ion magnet (SIM) by Ishikawa et al.¹ in 2003 ignited broad interest in the study of the organometallic and coordination chemistry of the lanthanoid ions, due to their potentiality as molecular magnets.^{2,3} Mononuclear compounds of f elements contain formally all the ingredients to behave as single molecular magnets (SMMs): large magnetic moments, magnetic anisotropy, and a bistable ground state under appropriate conditions. However, the anisotropy needs to be axial to trap the magnetic moment in two opposite directions. In this way, many efforts have been made during the past decade in order to control and exploit the single ion anisotropy in the design of lanthanoid SMMs.⁴ These studies led to important advances in the field, with growing records of anisotropic energy barriers (U_{eff}) and blocking temperatures (T_{B}). Accordingly, the highest U_{eff} described up to now is 1815 K,⁵ a value significantly higher than the 331 K reported for the first SIM (Bu₄N)[Tb(Pc)₂].¹

The continuous attainments related to blocking temperatures are even more interesting. Thus, in 2011, Long et al.⁶ achieved a milestone reporting a dinuclear terbium complex with a record T_{B} of 14 K, which was the limit of blocking temperature for SMMs reported until 2016. However, since 2016, this blocking temperature roof has been exceeded several times, first by the complex [Dy(Cy₃PO)₂(H₂O)₅]Br₃, which established a new record T_{B} of 20 K,⁷ and finally by the recently reported compound [Dy(Cp^{tt})₂][B(C₆F₅)₄], with an astounding blocking temperature of 60 K.⁸ This T_{B} is tantalizingly close to the liquid nitrogen temperature (77 K), so new advancements would make SMMs commercially relevant for storage and processing of digital information in data servers.

This latter attainment comes to partially silence those critical voices that claim that it is not possible to use SMMs for real-

Received: May 7, 2018

Published: August 3, 2018



ACS Publications

© 2018 American Chemical Society

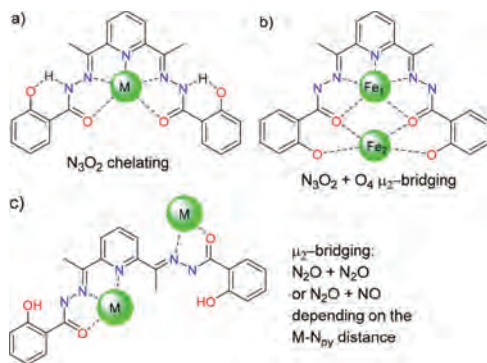
10100

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01251
Inorg. Chem. 2018, 57, 10100–10110

world applications. Nevertheless, although the field of molecular magnets seems to be on the right path, there are still some obstacles that must be overcome for using SMMs in commercial high density storage. Apart from the blocking temperature, which should increase even more, another barrier that must also be taken into account is the air stability of the SMMs reported. In this way, most of the reported molecular magnets with high blocking temperatures are organometallic and/or air-sensitive complexes, which usually involves working under inert conditions.^{1,5,7} However, air-stable coordination compounds with SMM behavior, and high blocking temperatures, and/or energy barriers have been also reported.^{6,9,10} Therefore, coordination chemistry seems an appealing alternative in the search for air-stable SMMs with elevated T_B .

With the aforementioned considerations in mind, we have decided to explore the coordination chemistry of the well-known polydentate, and highly stable, ligand 2,6-bis(1-salicyloylhydrazonoethyl)pyridine (H_4daps , Scheme 1),^{11–15}

Scheme 1. Coordination Modes Reported for Complexes Derived from H_4daps : (a) Doubly Deprotonated and Pentacoordinated in Mononuclear Complexes,^{11,14,15} (b) Totally Deprotonated and Dinucleating,¹² and (c) Doubly Deprotonated and Dinucleating Helicand¹³



on this occasion, toward dysprosium(III) and terbium(III) ions. When combined with transition or main group metal ions, this potentially heptadentate ligand typically behaves as diprotic, pentadentate, and mononucleating (Scheme 1a),¹¹ with some remarkable exceptions with $daps^{4-}$ acting as a μ_2 - κ^3 - κ^4 dinucleating ligand (Scheme 1b), which has been only reported once,¹² and more commonly, acting as a doubly deprotonated μ_2 - κ^3 - κ^3 or μ_2 - κ^3 - κ^2 helicand (Scheme 1c).¹³ In addition, the pentadentate N_3O_2 chelating behavior (Scheme 1a) also prevails for the only three mononuclear complexes with lanthanoids containing this ligand reported in the literature.^{14,15} By contrast, the results reported in this work show an unforeseen versatility and polynucleating ability of this classic ligand. The static and dynamic magnetic behavior of all the new complexes is also reported and compared.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials and General Methods. All chemical reagents were purchased from commercial sources, and used as received, without further purification. Elemental analyses of C, H, and N were performed on a Carlo Erba EA 1108 analyzer. Infrared spectra were

recorded in the ATR mode on a Varian 670 FT/IR spectrophotometer in the range 4000–500 cm^{-1} . ^1H NMR spectra of H_4daps and Na_4daps were recorded on a Bruker DPX-250 spectrometer.

Syntheses of the Ligands. H_4daps was obtained using a variation of a previously described method,^{11a} using methanol instead of benzene as a solvent, and satisfactorily characterized by ^1H NMR and IR spectroscopies. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, δ in ppm): CH_3 signal hidden under a DMSO peak, 6.95–7.02 (m, 4H), 7.41 (t, 2H), 7.90–7.99 (m, 3H), 8.13 (d, 2H), 11.47 (s, 2H), 11.81 (s, br, 2H). IR (ATR, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3300 (OH), 3180 (NH), 1641 (amide I), 1553 (amide II).

$Na_4daps \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ was prepared by reaction in methanol of H_4daps with NaOH in a 1:4 molar ratio and subsequently characterized as $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Na}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Elem anal. calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{Na}_4\text{O}_7$ (587.44): C, 49.07; N 11.92; H 4.29%. Found: C, 49.04; N, 11.80; H, 4.13%. ^1H NMR spectroscopy ($\text{DMSO}-d_6$, δ in ppm): 2.31 (s, 6H), 6.38 (t, 2H), 6.50 (d, 2H), 7.04 (t, 2H), 7.69 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 7.93 (t, 1H). IR (ATR, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1596 (amide I), 1536 (amide II). The IR spectrum is shown in the Supporting Information (Figure S1).

Syntheses of the Complexes. $[\text{Tb}_2(\text{H}_2daps)_2(\text{CH}_3\text{OH})_{5.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}](\text{Cl})_2$ (Tb_2Cl) and $[\text{Dy}_2(\text{H}_2daps)_2(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ (Dy_2Cl) were obtained by using a similar method, which is exemplified by the isolation of Tb_2Cl . To a suspension of H_4daps (0.200 g, 0.464 mmol) in methanol (25 mL), $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{SH}_2\text{O}$ (0.173 g, 0.928 mmol) was added. This yellow solution was stirred for 10 min, and then $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.173 g, 0.464 mmol) was added. The new mixture was stirred for 4 h at room temperature, with precipitation of a small portion of solid Tb_2Cl (0.019 g). The solid was filtered and dried in the air. The mother liquor was slowly evaporated in the air, yielding orange-yellow crystals. Some single crystals were suitable for X-ray diffraction studies, demonstrating that they corresponded to $\text{Tb}_2\text{Cl} \cdot 3.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. The remaining crystalline sample was filtered and dried in the air, with a loss of the solvated molecules, also yielding Tb_2Cl . Yield: 0.120 g (36%).

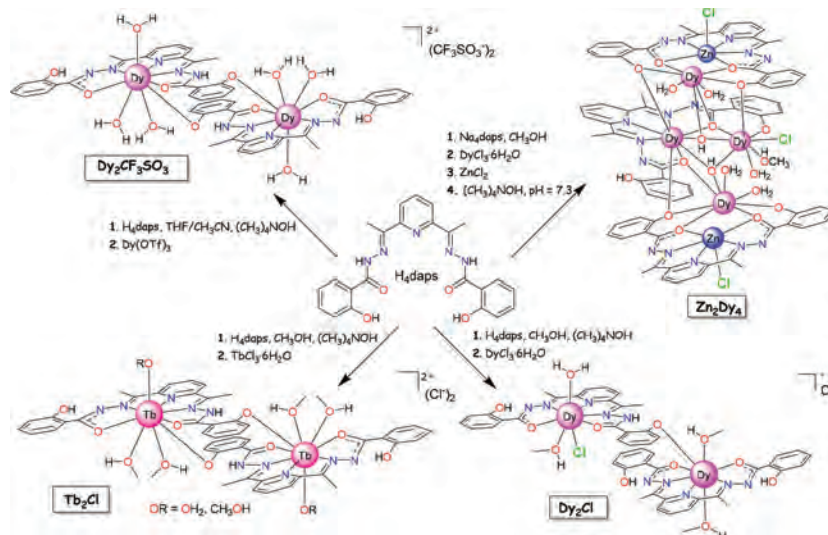
$[\text{Tb}_2(\text{H}_2daps)_2(\text{CH}_3\text{OH})_{5.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}](\text{Cl})_2$ (Tb_2Cl). Elem anal. calcd for $\text{C}_{51.5}\text{H}_{61}\text{Cl}_2\text{N}_{10}\text{O}_{14}\text{Tb}_2$ (1432.89): C, 43.12; N 9.77; H 4.26%. Found: C, 43.15; N, 10.03; H, 4.43%. IR (ATR, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1589 (amide I), 1489 (amide II), 3344 (OH) (IR spectrum in Figure S2).

As commented above, the isolation of Dy_2Cl was analogous, but in this case the slow evaporation of the mother liquor gave rise to yellow single crystals of $[\text{Dy}_2(\text{H}_2daps)_2(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot 1.75\text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{Dy}_2\text{Cl} \cdot 1.75\text{CH}_3\text{OH}$), suitable for X-ray diffraction studies. Similarly, after drying in air, the crystalline solid lacked lattice molecules.

$[\text{Dy}_2(\text{H}_2daps)_2(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ (Dy_2Cl). A quantity of $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.174 g, 0.464 mmol) was employed. Yield: 0.083 g (26%). Elem anal. calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{Dy}_2\text{N}_{10}\text{O}_{12}$ (1368.98): C, 42.95; N 10.23; H 3.80%. Found: C, 43.30; N, 10.27; H, 3.70%. IR (ATR, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1487 (amide II), 1584 (amide I), 3274 (OH) (IR spectrum in Figure S4).

$[\text{Dy}_2(\text{H}_2daps)_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{THF}$ ($\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{THF}$). To a suspension of H_4daps (0.100 g, 0.232 mmol) in THF (25 mL)/acetonitrile (10 mL), $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{SH}_2\text{O}$ (0.083 g, 0.463 mmol) was added. After 10 min of stirring, a yellow solution was obtained, and then $\text{Dy}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (0.144 g, 0.232 mmol) was added. The new mixture was stirred for 4 h at room temperature, yielding a yellow solution. This latter one was left to evaporate slowly, and after 2 days, single crystals of $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{THF}$, suitable for X-ray diffraction studies, were obtained. The crystals were filtered and dried in the air, with a loss of the solvated water on drying, to finally obtain $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{THF}$. Yield: 0.055 g (27%). Elem anal. calcd for $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{Dy}_2\text{F}_6\text{N}_{10}\text{O}_{22}\text{S}_2$ (1732.69): C, 38.79; N 8.08; H, 3.62; S, 3.69%. Found: C, 38.59; N, 8.27; H, 3.45; S, 3.61%. IR (ATR, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 637 (δSO_3), 1029, 1270 (SO_3), 1161, 1223 (CF_3), 1493 (amide II), 1589 (amide I), 3360 (OH) (spectrum shown in Figure S3).

$[\text{Zn}_2\text{Dy}_4(\text{daps})_2(\text{Hdaps})(\text{Cl})_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Zn}_2\text{Dy}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.053 g, 0.140 mmol) was added to a methanol

Scheme 2. Reaction Scheme for the Complexes Derived from H₄daps and Reported Here

solution (20 mL) of Na₄daps (0.050 g, 0.105 mmol), and this mixture was stirred at 35 °C for 30 min, until obtaining a yellow solution. Likewise, a solution of ZnCl₂ (0.09 g, 0.070 mmol) was basified up to pH = 7.3, with a 0.1 M methanol solution of (CH₃)₄N(OH). This slightly basic solution was then added to the first yellow solution, and the new mixture was refluxed for 2 h. After cooling at room temperature, the resulting solution was slowly evaporated until the formation of yellow crystals, corresponding to [Zn₂Dy₄(daps)₂H₄daps](Cl)₃(OH)₂(CH₃OH)(H₂O)₅·0.5CH₃OH·5H₂O (Zn₂Dy₄·0.5CH₃OH·5H₂O), as single crystal X-ray diffraction studies have demonstrated. The remaining crystalline sample was filtered and then dried in the air, which led to the loss of the solvated methanol and to the final isolation of Zn₂Dy₄·5H₂O. Yield: 0.028 g (33%). Elem anal. calcd for C₇₀H₇₈Cl₃Dy₄N₁₅O₂₅Zn₂ (2416.58): C, 34.76; N, 8.69; H, 3.23%. Found: C, 34.90; N, 8.65; H, 2.92%. IR (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1482, 1497 (amide II), 1564, 1594 (amide I), 3346 (OH). The IR spectrum is shown in Figure S5 of the [Supporting Information](#).

Alternatively, another analogue solvate of Zn₂Dy₄ could also be obtained by means of a similar method, but employing Na₄daps, DyCl₃·6H₂O, and ZnCl₂ in a 1:1:1 molar ratio. However, in this case, the yield was sensibly lower.

[Y_{1.904}Tb_{0.096}(H₂daps)₂(CH₃OH)_{5.5}(H₂O)_{0.5}]Cl₂ (Tb₂Cl@Y). To a suspension of H₄daps (0.200 g, 0.464 mmol) in methanol (25 mL), (CH₃)₄N(OH)·5H₂O (0.173 g, 0.928 mmol) was added, and the mixture was stirred at room temperature until a yellow solution was obtained. Then, YCl₃·6H₂O (0.134 g, 0.442 mmol) and TbCl₃·6H₂O (0.008 g, 0.022 mmol) were added, and the new mixture was stirred at room temperature for 12 h. A yellow solid precipitated, which was filtered and dried in the air. Yield: 0.254 g (43%). Elem anal. calcd for C_{51.5}H₆₁Cl₂N₁₀O₁₄Tb_{0.096}Y_{1.904} (1299.67): C, 47.55; N, 10.77; H, 4.69%. Found: C, 47.52; N, 10.85; H, 4.81%. IR (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1589 (amide I), 1489 (amide II), 3344 (OH).

[Y_{1.904}Dy_{0.096}(H₂daps)₂(Cl)(H₂O)₄]Cl (Dy₂Cl@Y) was obtained by the same method described for Tb₂Cl@Y. Yield: 0.157 g (50%). Elem anal. calcd for C₄₆H₄₆Cl₃Dy_{0.096}N₁₀O₁₂Y_{1.904} (1186.69): C, 46.51; N, 11.80; H, 3.88%. Found: C, 46.49; N, 11.91; H, 4.22% (IR included in [Figure S4](#)).

[Y_{1.904}Dy_{0.096}(H₂daps)₂(H₂O)₆(CF₃SO₃)₂·4H₂O (Dy₂CF₃SO₃@Y). Dy₂CF₃SO₃@Y was obtained by the same method described for

Tb₂Cl@Y. Yield: 0.29 g (82%). Elem anal. calcd for C₄₈H₆₆Dy_{0.096}F₆N₁₀O₂₄S₂Y_{1.904} (1520.87): C, 37.87; N, 9.20; H, 4.33; S, 4.21%. Found: C, 37.79; N, 9.22; H, 4.13; S, 4.65%. IR (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 637 (δ SO₃), 1029, 1270 (SO₃), 1161, 1223 (CF₃), 1493 (amide II), 1589 (amide I), 3360 (OH).

Crystallographic Refinement and Structure Solution. Main crystal data and some details of refinements are given in the [Supporting Information](#) (Table S1).

Magnetic Measurements. Magnetic susceptibility dc and ac measurements for powder crystalline samples of Tb₂Cl, Dy₂Cl, Dy₂CF₃SO₃·2THF, and Zn₂Dy₄·5H₂O were carried out with a Quantum Design SQUID MPMS-XL-5 susceptometer. The magnetic susceptibility data were recorded under magnetic fields of 1500 Oe in the range 2–300 K. Magnetization measurements at 2.0 K were recorded under magnetic fields ranging from 0 to 50000 Oe. Diamagnetic corrections were estimated from Pascal's tables. Alternating current (ac) susceptibility measurements in different applied static fields (H_{dc} = 0 or 1000 Oe) were performed with an oscillating ac field of 3.5 Oe and ac frequency of 1400 Hz for all the complexes. Similarly, the ac measurements were also recorded for diluted Tb₂Cl@Y, Dy₂Cl@Y, and Dy₂CF₃SO₃@Y. In the case of Dy₂Cl@Y, ac susceptibility measurements were additionally recorded under a dc field of 1000 Oe at ac frequencies ranging from 50 to 1400 Hz.

RESULTS AND DISCUSSION

Syntheses. Three homodinuclear complexes, Tb₂Cl, Dy₂Cl, and Dy₂CF₃SO₃·2THF, were directly obtained, in the presence of (CH₃)₄N(OH)·5H₂O, by interaction of the H₄daps ligand with the corresponding metal salt (chloride or triflate) in 1:1 molar ratios, as summarized in [Scheme 2](#). Slow evaporation of their mother liquors allowed the obtaining of single crystals suitable for X-ray diffraction studies of these species. These crystals lose their lattice methanol and/or water molecules on drying, which led to the isolation of Tb₂Cl, Dy₂Cl, and Dy₂CF₃SO₃·2THF samples for magnetic studies.

Attempts to isolate a heterodinuclear complex of the type ZnDy(daps)Cl, by mixing of the previously prepared Na₄daps,

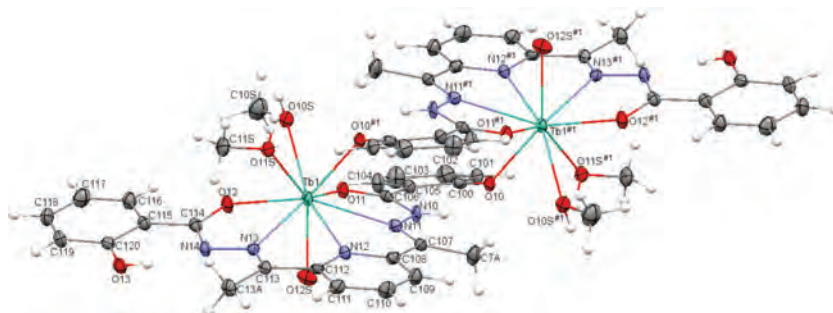


Figure 1. Ellipsoid diagram (50% probability) for $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{CH}_3\text{OH})_{5.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]^{2+}$ found in $\text{Tb}_2\text{Cl}_3 \cdot 3.5\text{MeOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. The chloride counterions and lattice molecules have been omitted for clarity. In order to simplify the representation of the disorder model, only the O12S atom has been represented, while the methanol C12s atom has been also omitted. This O12S atom simultaneously belongs either to a coordinated water molecule (25%) or to a methanol ligand (75%). Labels of atoms generated by symmetry operations ($\#1: -x, -y, -z$) have been mostly omitted for clarity. The intramolecular $\text{Tb1} \cdots \text{Tb1}^{\#1}$ distance is 7.3010(7) Å.

$\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and ZnCl_2 in a 1:1:1 molar ratio, were unsuccessful. However, and surprisingly, this reaction led to the obtaining of the heterohexanuclear complex $[\text{Zn}_2\text{Dy}_4(\text{daps})_2(\text{Hdaps})(\text{Cl})_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Zn}_2\text{Dy}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). The same compound can also be obtained, with a higher yield, by mixing Na_4daps , $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and ZnCl_2 in appropriate 3:4:2 molar ratios (Scheme 2). In contrast, similar reactions did not give rise to analogous Zn_2Tb_4 or Zn_2Gd_4 complexes, and the powdery samples obtained from these reaction mixtures could not be satisfactorily characterized.

All the unequivocally characterized compounds are yellowish solids that are apparently stable, both in a solid state and in solution. Their formulations were confirmed by microanalysis, IR spectroscopy, and single crystal X-ray diffraction studies. Their static and dynamic magnetic behavior was also analyzed.

The infrared spectra of all the dinuclear compounds show two intense bands at ca. 1590 and 1490 cm^{-1} , which have been assigned to the amide I [$\nu(\text{C}=\text{O})$] and amide II [$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{C}=\text{N})$] vibrations, respectively.^{11–13} In the case of $\text{Zn}_2\text{Dy}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, these two latter vibrations are split, in such a way that a total of four bands (two about 1580 and two at ca. 1490) can be appreciated, which suggests that not all the ligands are equivalent in the molecule. These bands undergo negative shifts ranging from 57 to 87 cm^{-1} with respect to the free ligand. This behavior is compatible with the participation of both carbonyl and both imine groups in the coordination to the metal atoms.¹² The spectra of all these complexes also show the presence of a broad band centered at about 3300 cm^{-1} , which agrees with the existence of coordinated or solvated water and/or methanol. The presence of this broad band prevents the assignment of some other possible bands due to OH or NH vibrations of the ligand.

In addition, the IR spectrum of $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{THF}$ shows strong bands assigned to SO_3 vibrations (1252, 1029, and 636 cm^{-1}) and to CF_3 stretching frequencies (1224 and 1161 cm^{-1}), which agrees with the presence of triflate ions as counterions.¹⁶

X-ray Diffraction Studies. Homodinuclear Complexes.

$[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{CH}_3\text{OH})_{5.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}](\text{Cl})_2 \cdot 3.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Tb}_2\text{Cl}_3 \cdot 3.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) and $[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{THF} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$

($\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{THF} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$) will be simultaneously discussed as they share many structural features. The unit cell of $\text{Tb}_2\text{Cl}_3 \cdot 3.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ is formed by dinuclear $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{CH}_3\text{OH})_{5.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]^{2+}$ cations, in addition to Cl^- counterions, and some disordered lattice methanol and water molecules. Similarly, in the unit cell of $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{THF} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$, there are $[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ cations and triflate anions, as well as some lattice furan and residual water molecules. In both cases, the dinuclear cationic complexes are crystallographically centrosymmetric, and therefore their asymmetric units only contain half of a cationic complex and one counterion.

An ellipsoid diagram for the whole $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{CH}_3\text{OH})_{5.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]^{2+}$ cations, present in Tb_2Cl_3 , is shown in Figure 1, while an ellipsoid diagram for $[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ in $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$ is shown in Figure S6 (Supporting Information). Main distances and angles of both complexes are listed in the Supporting Information (Table S2).

The apparently strange stoichiometry of the $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{CH}_3\text{OH})_{5.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]^{2+}$ cations reflects some disorder found in the coordination environments of the Tb^{III} ions, as a consequence of the coexistence of $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{daps})(\text{CH}_3\text{OH})_3]^+$ and $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{daps})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ moieties, which are randomly combined in the crystal. In the asymmetric unit, this disorder has been modeled on one of the vertexes of the coordination polyhedron around the Tb^{III} ion (in Figure 1, represented as O12S). This model involves the coexistence of coordinated water and methanol molecules in that position, with partial occupation sites of 25% (water) and 75% (methanol), respectively.

For each isolated $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{daps})(\text{CH}_3\text{OH})_{2.75}(\text{H}_2\text{O})_{0.25}]^+$ unit, or $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{daps})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ in $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$, the bis-(aroylhydrazone) ligand is doubly deprotonated, and its pentadentate N_3O_2 compartment accommodates a Ln^{III} ion, with an evident umbrella-like distortion. In fact, the lanthanoid atom is protruding about 0.65 Å above the least-squares calculated plane of the N_2O_3 donor set. As commented upon above, each Tb^{III} ion completes its chromophore either with three methanol ligands (75% of the units) or with one water and two methanol molecules (25% of the units), in addition to an O atom corresponding to the phenolate atom (O10^{#1}) of the neighboring $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{daps})(\text{CH}_3\text{OH})_{2.75}(\text{H}_2\text{O})_{0.25}]^+$ unit

(Figure 1). An equivalent chromophore can be observed for $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$, but all the methanol ligands are substituted by water molecules. As a result, both Tb^{III} and Dy^{III} ions are surrounded by an N_3O_6 environment (Figure 2).

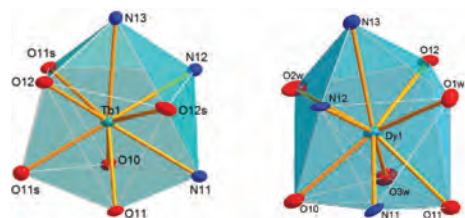


Figure 2. Coordination N_3O_6 polyhedrons for the terbium (left) and dysprosium ions (right) corresponding to Tb_2Cl and $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$, respectively. Their positioning tries to illustrate their evidently distorted spherical capped square antiprism geometries.

Calculations of the degree of distortion of the LnN_3O_6 cores, with respect to an ideal nine-vertex polyhedron, were performed with the SHAPE software.¹⁷ The results obtained indicate that these environments are close to a spherical capped square antiprism, but with a high distortion toward muffin-like (Table S3 of the Supporting Information). Both polyhedrons (Figure 2) display all their distances and angles within the usual range for lanthanoid complexes with N,O donors.^{18–20}

It is well-known that aroylhydrazone ligands can experiment with tautomerism related to its protonation.²¹ It is remarkable that both Tb_2Cl and $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$ simultaneously display both keto and imine tautomers along the two branches of the $\text{H}_2\text{daps}^{2-}$ ligands of these two complexes. Thus, the uncoordinated phenol residue remains protonated (O13), and it is forming an intramolecular O–H...N bond (O13–H13...N14) with the neighboring imine N atom (Scheme 3a).^{11a,b,12,14,15} By contrast, in the case of the bridging arm, the amide N10 atom remains protonated, while the deprotonated phenolate O10 atom is connected to a second Tb^{III} or Dy^{III} atom. Accordingly, an intramolecular N10–H10...O14 bond can be observed (Figures 1 and S2 and Scheme 3a). Although two protonated amide N atoms, instead of two phenol tautomers, had been previously reported both for $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{daps})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}$ ^{11e} and for $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{daps})(\text{py})_2]$,¹³ it is noteworthy that, according to CSD data,²² there is no precedent of both keto and imine tautomers simultaneously

present for this ligand. It must be noted that with the aim of determining the actual nature of these two H bonds, both H atoms (H10 and H13) were found in the difference Fourier maps of these two crystal structures. Furthermore, slight differences can be detected between some significant equivalent bonds of both arms (Table S2). However, and despite these data, it is clear that there is a general charge delocalization^{11f,20c} across both arms, more than two actually well differentiated keto and imine tautomers for each one of them. We have tried to simplify these features in Scheme 3a, where some other novel coordination modes, which will be reported in this work, are also represented.

As far as we know, this hexadentate $\mu_2\text{-}\kappa^5\text{-}\kappa^1$ bridging mode had not been previously described for this particular ligand (Scheme 1),^{11–15} although its dinucleating ability as a $\mu_2\text{-}\kappa^3\text{-}\kappa^3$ or $\mu_2\text{-}\kappa^3\text{-}\kappa^2$ bridge in helicates (Scheme 1c) could be considered relatively common.^{11f,13}

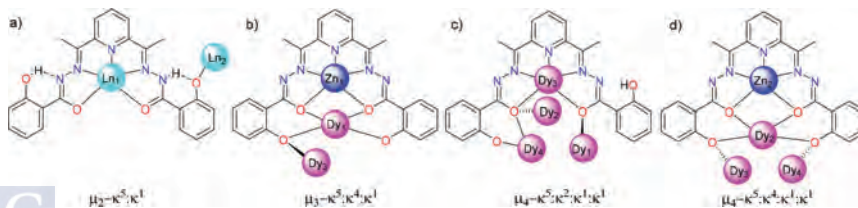
The assembly resulting from this double $\mu_2\text{-}\kappa^5\text{-}\kappa^1$ bridge is reinforced by $\pi\text{--}\pi$ stacking between mutual pyridine and bridging phenolate residues (Figures 1 and S2), with an intramolecular Dy...Dy distance of 7.1108(6) Å for $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$. Both dinuclear cations present in $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$ and Tb_2Cl_2 are associated by H-bonds and $\pi\text{--}\pi$ stacking in 1D chains but with different arrangements (Figure S7 of the supporting information).

Regarding $\text{Dy}_2\text{Cl}\cdot 1.75\text{CH}_3\text{OH}$, its unit cell contains asymmetric dinuclear $[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^+$ cations (Figure 3), in addition to Cl^- anions disordered over two sites, as well as disordered lattice methanol molecules. Main geometric parameters are listed in Table S2 of the Supporting Information.

The asymmetric $[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^+$ cation can be described as formed by two different units: the neutral $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{daps})(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ connected to $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{daps})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$ through its phenolate O20 atom to Dy1, so the $\text{H}_2\text{daps}^{2-}$ ligand is pentacoordinated to Dy2, and it is also acting as a $\mu_2\text{-}\kappa^5\text{-}\kappa^1$ bridge (Scheme 3a). By contrast, that $\text{H}_2\text{daps}^{2-}$ ligand containing Dy1 corresponds to the type described in Scheme 1a, with its phenol residues uncoordinated (O10 and O13 in Figure 3). This coordination array appears to produce less umbrella-like distortion than that associated with the double $\mu_2\text{-}\kappa^5\text{-}\kappa^1$ bridge, as Dy1 and Dy2 only protrude 0.357 and 0.445 Å, respectively, above their corresponding calculated planes for the N_2O_3 donor sets. Likewise, the asymmetry also leads to these planes forming an angle of 28.82°.

A remarkable difference with respect to $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$ is the octacoordination of both Dy^{III} ions, in N_3O_5 (Dy1, Figure 4)

Scheme 3. (a) Bridging Coordination Mode of $\text{H}_2\text{daps}^{2-}$ Found in Tb_2Cl , $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$, and Dy_2Cl ; (b–d) the Three Bridging Coordination Modes of the Three Different Hydrazone Ligands Present in Zn_2Dy_4 ⁴



^aThe labels of the metal ions are those used in the corresponding crystal structure.

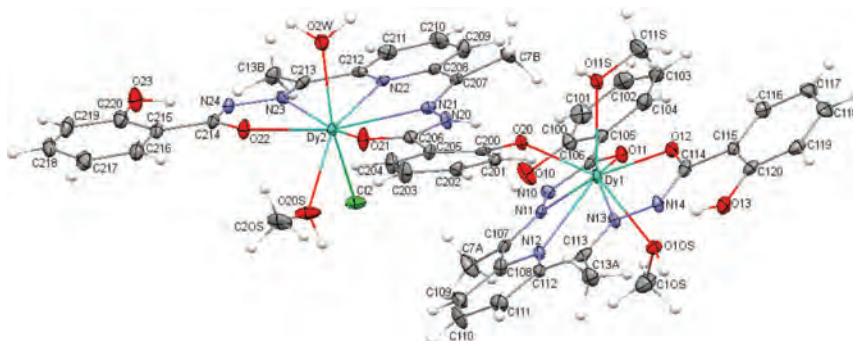


Figure 3. Ellipsoids diagram (50% probability) for $[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^+$ in $\text{Dy}_2\text{Cl}\cdot 1.75\text{CH}_3\text{OH}$. Disordered chloride counterions and lattice methanol molecules were omitted for clarity. The intramolecular $\text{Dy1}\cdots\text{Dy2}$ distance is $7.3010(7)$ Å.

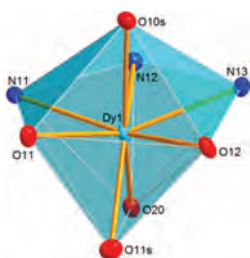


Figure 4. Coordination polyhedron for Dy1 in Dy_2Cl , illustrating the distorted triangular dodecahedron geometry shown by both dysprosium ions.

or $\text{N}_3\text{O}_4\text{Cl}$ (Dy2) environments. Calculations of the degree of distortion of the DyN_3O_5 and $\text{DyN}_3\text{O}_4\text{Cl}$ coordination spheres, with respect to an ideal eight-vertex polyhedron, were also made with the SHAPE software.¹⁷ The results indicate that both ions appear in a triangular dodecahedron (Figure 4, Table S3), with a significant distortion toward a biaugmented trigonal prism. All the distances and angles were within their usual ranges.^{18–20}

The joining of coordinated and uncoordinated donor groups, chloride counterions, and lattice methanol molecules gives rise to an intricate hydrogen bond scheme, which expands the initial dinuclear complex in two directions (Figure S8) contrasting with the 1D schemes found for $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$ and TbCl_2 .

The crystal structures of $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$ and Dy_2Cl show a dinuclear nature that strongly contrasts with the other three mononuclear Dy^{III} complexes obtained with the same ligand.^{14,15} This is the two nonacoordinated $[\text{Dy}(\text{H}_4\text{daps})-(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ and $[\text{Dy}(\text{H}_3\text{daps})-(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$ complexes,¹⁴ and the also mononuclear $\text{Et}_3\text{NH}[\text{Dy}(\text{H}_2\text{daps})\text{Cl}_2]$,¹⁵ which displays a seven-vertexed coordination polyhedron. The $\text{H}_2\text{daps}^{2-}$ ligands present in these three latter mononuclear complexes show coordinating behavior in accord with that represented in Scheme 1a, with both phenol residues remaining uncoordinated.

Apparently, this brings to light that not only the dysprosium salt but also the solvents present in the reaction media can play

a crucial role in the structure of these coordination compounds. This is especially outstanding when Dy_2Cl and $\text{Et}_3\text{NH}[\text{Dy}(\text{H}_2\text{daps})\text{Cl}_2]$ ¹⁵ are compared. Thus, the mixture of DyCl_3 and H_2daps in a 1:1 molar ratio, in the presence of two equivalents of a base, but in different solvents (methanol or absolute ethanol), leads to these two notably different structures.

$\text{Zn}_2\text{Dy}_4\cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. An ellipsoid diagram for neutral $[\text{Zn}_2\text{Dy}_4(\text{daps})_2(\text{Hdaps})(\text{Cl})_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]$ is shown in Figure 5, and main distances and angles are summarized in the Supporting Information (Tables S4 and S5). Figure S9 shows an ellipsoid diagram with the whole labeling scheme for this complex.

The asymmetric unit of the heterohexanuclear Zn_2Dy_4 complex contains $[\text{Zn}_2\text{Dy}_4(\text{daps})_2(\text{Hdaps})(\text{Cl})_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]$ neutral molecules, in addition to water and methanol molecules of solvation. Despite the molecules of the complex lacking symmetry, some equivalences can help to describe this intricate structure. In fact, Zn_2Dy_4 can be considered as formed by two $[\text{ZnDy}(\text{daps})(\text{Cl})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ moieties that are connected through a central $[\text{Dy}_2(\text{Hdaps})(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ fragment. We will refer to these two external moieties as unit ZnDy1 and unit ZnDy2 , as they include the Dy1 or Dy2 atoms (Scheme 3b and d), while the central unit containing Dy3 is represented in Scheme 3c.

Each ZnDy unit is a clear reminder of the tetradeprotonated and dinucleating behavior represented in Scheme 1b, and only reported once in the literature.¹² In our case, the daps^{4-} ligand accommodates a Zn^{II} ion in its N_3O_2 internal pocket, with an apical chloride ligand to form a pseudopentagonal pyramid with some umbrella-like distortion in its base. In addition, the four external O atoms are coordinated to a Dy atom (Dy1 or Dy2), which also holds an exogenous hydroxide donor (OXH , $\text{X} = 1$ or 2), and two water molecules (OXOW , OXIW , $\text{X} = 1$ or 2), with $\text{Zn}\cdots\text{Dy}$ distances of ca. 3.73 Å. All the H atoms potentially involved in tautomerism and H bonds were located in Fourier maps.

The difference between the ZnDy1 and ZnDy2 units is the additional coordination of one (unit ZnDy1 , Scheme 3b) or two dysprosium ions (unit ZnDy2 , Scheme 3d) through either one or two of its external phenolate atom(s). These novel $\mu_3\text{-}\kappa^5\text{-}\kappa^4\text{-}\kappa^1$ and $\mu_4\text{-}\kappa^5\text{-}\kappa^4\text{-}\kappa^1\text{-}\kappa^1$ coordination modes are represented in Scheme 3b and d as indicated.

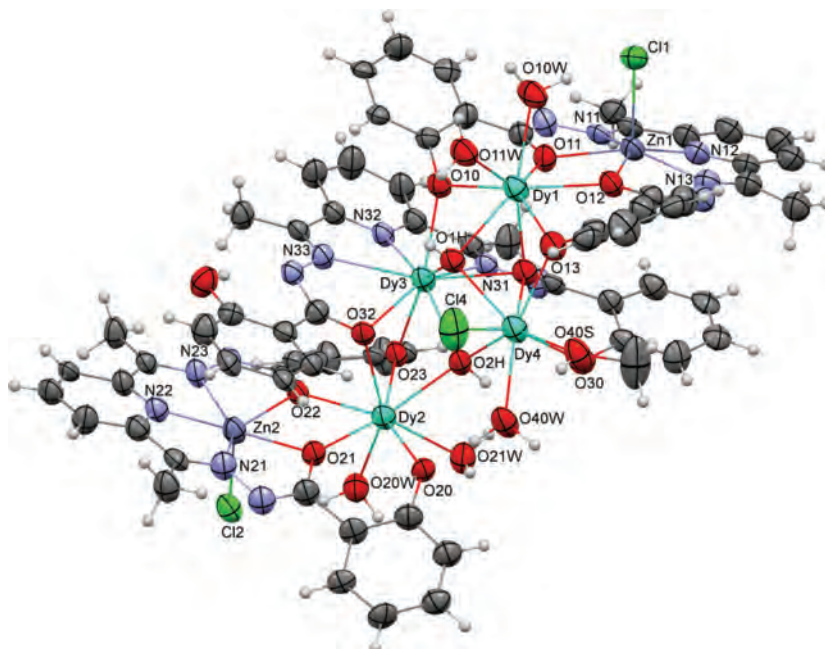


Figure 5. Ellipsoids diagram (50% probability) for Zn_2Dy_4 . Only metal and donor atoms have been labeled, for clarity.

In the case of the central $[\text{Dy}_2(\text{Hdaps})(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ fragment, the ligand is strangely triply deprotonated, with a Dy atom (Dy3) in its internal N_3O_2 compartment, while the doubly deprotonated arm is chelating a second Dy atom (Dy4) through O30 and O31 atoms. This latter Dy ion is also coordinated to one water molecule (O40W), one methanol donor (O40S), and a chloride ion (Cl4). In addition, O31 and O32 atoms are acting as additional bridges to the neighboring Dy atoms of the two ZnDy units, while the phenol O33 atom remains protonated and uncoordinated. Hence, this unforeseen Hdaps^{3-} ligand is simultaneously bridging the four dysprosium atoms, with an also novel $\mu_4\text{-}\kappa^2\text{-}\kappa^2\text{-}\kappa^1$ mode (Scheme 3c). The novelty of the varied coordination behavior shown by the three hydrazone ligand units present in Zn_2Dy_4 (Scheme 3b–d) has been checked in the CSD files.²²

The assembly of these three different moieties, with the presence of their exogenous ligands, fulfills the steric requirements of the six metal ions, and it allows the formation of the whole complex. Worthy of mention in this intricate arrangement is also the presence of three μ_3 bridging O atoms: two from hydroxide ions and the alkoxide O31 atom, which are connecting the four Dy^{III} ions. (Figure 6).

The presence of diverse ligands and coordination behaviors gives rise to varied coordination environments around the lanthanoid atoms. Dy1 and Dy2 display O_8 environments, while Dy4 shows an O_7Cl one. By contrast, Dy3 is surrounded by a N_3O_6 coordination sphere (Figure 6). The distortions from the ideal eight- or nine-coordinate geometries were calculated by means of the SHAPE software.¹⁷ The results indicate that Dy1 is in a biaugmented trigonal prism

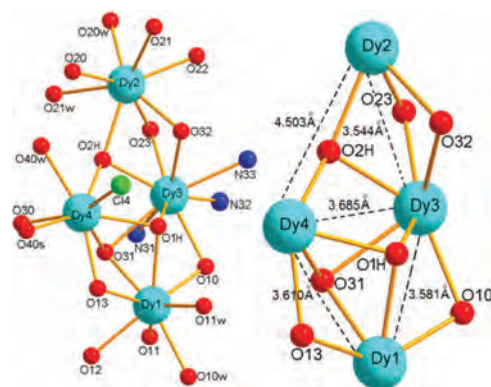


Figure 6. Left: coordination environments of the four Dy atoms in Zn_2Dy_4 . Right: a detailed rendering of the Dy_4O_7 core, showing the four μ_2 and the three μ_3 bridges that connect the four ions, indicating the intramolecular Dy...Dy distances.

environment, Dy2 and Dy4 have a triangular dodecahedron geometry, and Dy3 is in a muffin-like environment (Table S3).

Magnetic Properties. The direct-current (dc) magnetic susceptibility studies of all the complexes were performed under a field of 1000 Oe in the temperature range 2–300 K. The plots of $\chi_M T$ versus T for the dinuclear complexes are shown in Figure S10. At 300 K, the $\chi_M T$ products for the three products (22.60, 31.64, and 30.42 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$) are

compatible with those expected for two uncoupled Tb^{III} ($4f^8$, $^7F_6$) or Dy^{III} ($4f^9$, $^6H_{15/2}$) ions. In all cases, the experimental $\chi_M T$ values decrease upon cooling, with a gradual decrease for Dy_2Cl , whereas the diminishment is much more pronounced at low temperatures for Tb_2Cl and $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{THF}$. The minimum values reached at 2 K are 13.49, 20.40, and 15.21 $\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ for Tb_2Cl , Dy_2Cl , and $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{THF}$, respectively. This behavior could be attributed to the thermal depopulation of the Stark sublevels of the Ln^{III} ions²³ and/or to weak intramolecular antiferromagnetic interactions between the spin carriers.²⁴

The field dependence of the magnetization at 2 K for all of the dinuclear complexes (Figure S10) shows their similar behaviors, with a relatively rapid increase of the reduced magnetization at low field without reaching saturation at 5 T. The magnetization value at the maximum applied field of 5 T (in the 9.36–10.63 $\text{Ms/N}\mu_B$ range) is significantly lower than that expected for two isolated Tb^{III} or Dy^{III} ions ($\text{Ms/N}\mu_B = gJ$), which can be attributed to the crystal-field effects that lead to a substantial magnetic anisotropy.

Alternating current (ac) magnetic susceptibility measurements were recorded for the three dinuclear complexes, in order to know the low-temperature magnetic relaxation behavior of the samples. None of these compounds shows in-phase (χ') or out-of-phase (χ'') ac susceptibility peaks at a frequency of 1400 Hz in the absence (0 Oe) or in the presence of a magnetic dc field of 1000 Oe, as exemplified for Dy_2Cl in Figure S11 of the Supporting Information. This fact indicates that either there is a fast quantum tunnelling (QTM) relaxation process, which cannot be suppressed by the application of a small static magnetic field, or the thermal energy barrier is so small that no maxima are observed above 2 K for any of the compounds.

In a second attempt to remove the QTM, the Tb_2Cl , Dy_2Cl , and $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{THF}$ samples were diluted in order to eliminate dipolar interactions.²⁵ Accordingly, in-phase and out-of-phase susceptibility measurements at 1400 Hz were carried out on the diluted samples $[\text{Y}_{1.904}\text{Tb}_{0.096}(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{CH}_3\text{OH})_{5.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]\text{Cl}_2$ ($\text{Tb}_2\text{Cl}@\text{Y}$), $[\text{Y}_{1.904}\text{Dy}_{0.096}(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ ($\text{Dy}_2\text{Cl}@\text{Y}$), and $[\text{Y}_{1.904}\text{Dy}_{0.096}(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3@\text{Y}$), which were prepared using a Ln/Y 1:20 molar ratio (see Experimental Section). These measurements were recorded both in the absence and in the presence of a dc field of 1000 Oe. In the absence of a magnetic field, none of the diluted samples show a net peak. This is also true for $\text{Tb}_2\text{Cl}@\text{Y}$ and $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3@\text{Y}$ under a magnetic field of 1000 Oe. By contrast, when $\text{Dy}_2\text{Cl}@\text{Y}$ is subjected to the presence of an external dc field of 1000 Oe, two clear peaks at ca. 12 and 4 K are observed (Figure 7).

In view of these facts, it can be concluded that the intermolecular forces and dipolar interactions play an important role in the quantum tunnelling (QTM) for $\text{Dy}_2\text{Cl}@\text{Y}$, given that its suppression enables observation of the slow relaxation of the magnetization. Interestingly, this complex exhibits two thermally activated relaxation processes, probably associated with the existence of two distinct anisotropic centers $\text{Dy}1$ and $\text{Dy}2$.²⁶ Nevertheless, when the data are recorded at frequencies below 800 Hz, the response is too weak, and therefore, the relaxation times and U_{eff} could not be calculated. As a result, $\text{Dy}_2\text{Cl}@\text{Y}$ can be considered as a weak field induced SMM.

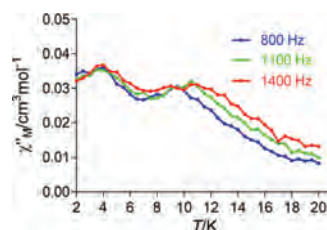


Figure 7. Temperature dependence of χ_M'' for $\text{Dy}_2\text{Cl}@\text{Y}$ in a dc applied field of 1000 Oe at different frequencies.

It could appear surprising that $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3@\text{Y}$ does not show slow relaxation of the magnetization, but the crystal structures of Dy_2Cl and $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{THF}$ described above reveal a notable difference in the dysprosium environments: eight-coordinated in Dy_2Cl and nine-coordinated in $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$. In addition, the Dy^{III} centers in Dy_2Cl are bridged by a single OCCCO fragment, while in $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$ two bridging OCCCO moieties connect the Dy atoms. This could promote a more intense, although weak, antiferromagnetic interaction in $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$, which could give rise to fast relaxation of the magnetization and dampen the SMM behavior.^{27,28} The lower $\chi_M T$ value for $\text{DyCF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{THF}$ at 2 K compared with that of Dy_2Cl (15.21 and 20.40, respectively) is also compatible with this supposition.

Additionally, it also should be remembered that Dy_2Cl is composed of two different blocks, while both units are equal and symmetry related by an inversion center in $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$. This may be a fundamental difference because the anisotropy axes in both Dy^{III} ions in Dy_2Cl , calculated with the MAGELLAN software,²⁹ are not parallel (Figure 8) and do

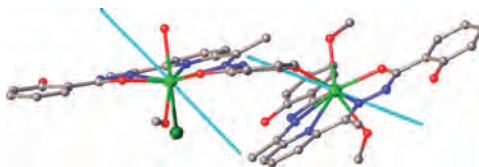


Figure 8. Calculated orientations of the local main magnetic axes (blue) on Dy^{III} ions for Dy_2Cl using MAGELLAN software.²⁹

not cancel each other, while in $\text{Dy}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$ both axes must have the same direction but different signs, given that they are related by an inversion center, and this could favor the canceling of the magnetic anisotropy.³⁰

For $\text{Zn}_2\text{Dy}_4\text{SH}_2\text{O}$, the $\chi_M T$ value at room temperature is 56.75 $\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (Figure S10d, Supporting Information), in accordance with the expected value of 56.68 $\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ for four uncoupled Dy^{III} ions ($^6H_{15/2}$, $g = 4/3$). As the temperature decreases, the $\chi_M T$ value gradually diminishes to reach a minimum of 37.03 $\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ at 2 K, behavior that can be mainly ascribed to the depopulation of the Stark sublevels.²³ Weak antiferromagnetic coupling between metal centers can also contribute to this behavior but cannot be easily quantified because of the strong orbital momentum of the Dy^{III} ions. Nevertheless, the rather large $\chi_M T$ observed at 2 K (37.04 $\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) allows for the suggestion that exchange interactions between these Dy^{III} centers, if any, are weak. Additionally, the

magnetization value at the maximum applied field of 5 T is 18.83 $Ms/N\mu_B$, which is significantly lower than that expected for four isolated Dy^{III} ions ($Ms/N\mu_B = g_J J$), and could be in agreement with a significant magnetic anisotropy.

To probe the dynamic magnetic behavior of $Zn_2Dy_4\cdot SH_2O$, the temperature dependence of in-phase and out-of-phase ac magnetic susceptibility was examined at a frequency of 1400 Hz. The results reveal that $Zn_2Dy_4\cdot SH_2O$ lacks any in-phase or out-of-phase ac peak under a zero or a 1000 Oe dc field (Figure S12). Attempts to dilute the sample with yttrium were unsuccessful, and accordingly, no further magnetic data could be obtained for this complex.

The absence of slow magnetic relaxation for $Zn_2Dy_4\cdot SH_2O$ clearly contrasts with the magnetic behavior observed for many nonlinear Dy_4 complexes with oxygen bridges, which usually behave as SMMs.^{31–35} This fact is remarkable, especially if we take into account that it has been demonstrated, both theoretically and experimentally, that the introduction of Zn^{II} typically increases the anisotropic energy barrier of lanthanoid complexes.^{36–38} The absence of magnetic relaxation for this complex may be due to a possible exchange coupling between Dy^{III} ions. Unfortunately, we have not been able to obtain a similar Gd^{3+} derivative, which could bring some light to this issue.

In a final attempt to contribute to the comprehension of the absence of SMM behavior, the anisotropy axes of these dysprosium ions were calculated with MAGELLAN²⁹ (Figure 9). Despite some parallelism and stacking of the three

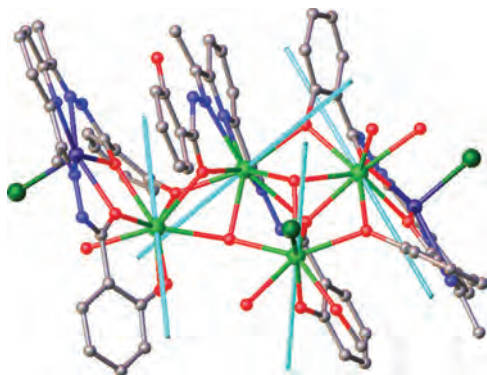


Figure 9. Calculated orientations using MAGELLAN software²⁹ of the local main magnetic axes (blue) on Dy^{III} centers for Zn_2Dy_4 .

hydrazone ligands, the divergent directions of the four magnetic axes could also contribute to explaining the nonexistence of slow magnetic relaxation.

CONCLUSIONS

Three new dinuclear complexes (Tb_2Cl , Dy_2Cl , and $Dy_2CF_3SO_3\cdot 2THF$) and a heterohexanuclear compound ($Zn_2Dy_4\cdot SH_2O$), all of them derived from the polydentate H_4daps ligand, have been obtained and structurally and magnetically characterized. The crystallographic structures were solved for all these complexes, showing versatile polynucleating behavior of the hydrazone ligand. Thus, in the three dinuclear compounds, the doubly deprotonated

ligand displays a novel hexadentate $\mu_2-\kappa^5:\kappa^1$ fashion. Likewise, three unprecedented bridging coordination modes (hexadentate $\mu_4-\kappa^5:\kappa^2:\kappa^1:\kappa^1$, heptadentate $\mu_3-\kappa^4:\kappa^1$, and heptadentate $\mu_4-\kappa^5:\kappa^4:\kappa^1:\kappa^1$) are displayed by two tetradeprotonated and a triply deprotonated ligand unit present in Zn_2Dy_4 . Hence, this work contributes four hitherto unknown coordination modes for this hydrazone donor. All of them are related to the scarcely reported lanthanoid coordination chemistry of H_4daps , a very well-known chelating ligand for transition metal or main group ions. This work demonstrates an unknown versatility and bridging character of this classic ligand, which appears favored by lanthanoid ions. Furthermore, the comparison of the complexes described herein with the three previously reported mononuclear lanthanoid compounds containing H_2daps ^{2–} appears to indicate that both the solvent and the salt employed play a crucial role in the structure of the final complexes.

We hope that these contributions allow for increasing the use and knowledge of this type of classic hydrazone ligand, so commonly used with transition metal or main group ions, with new f block ions, as the size of its internal compartment seems suitable for all of them, and it allows varied and close connections between neighboring metal ions of varied nature.

The magnetic study of all the complexes shows that none of the pure samples behaves as a SMM and that the quantum tunnel cannot be removed by dilution of any of the dinuclear complexes, except for Dy_2Cl , as the diluted $Dy_2Cl@Y$ behaves as a weak field induced SMM.

The absence of slow relaxation of the magnetization for Zn_2Dy_4 is unexpected in view of previous results, and it could be due to the possible existence of weak magnetic exchange among the oxygen-bridged dysprosium ions and to the nonparallel alignment of the magnetic anisotropy axes.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01251.

IR spectra of new compounds, crystallographic refinement and structure solution, main geometric data of all the complexes, crystal packing for the dinuclear complex, results of the SHAPE calculations for the lanthanoid ions, some additional graphics related to magnetic studies (PDF)

Accession Codes

CCDC 1841517–1841519 and 1841521 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: matilde.fondo@usc.es.

ORCID

Matilde Fondo: 0000-0002-7535-946X

Ana M. García-Deibe: 0000-0001-9127-0740

Jesús Sanmartín-Matalobos: 0000-0002-9971-4657

Juan Manuel Herrera: 0000-0002-9255-227X

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO, CTQ2014-56312-P), Junta de Andalucía (FQM-195 and Project of excellence P11-FQM-7756), and the University of Granada is gratefully acknowledged. J.C.-V. thanks the Xunta de Galicia for his Ph.D. fellowship.

REFERENCES

- (1) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694–8695.
- (2) Tang, J.; Zhang, P. *Lanthanide Single Molecule Magnets*; Springer: Heidelberg, 2015.
- (3) (a) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. Lanthanide single-molecule magnets. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110–5148. (b) Feltham, H. L. C.; Brooker, S. Review of purely 4f and mixed-metal *nd-4f* single-molecule magnets containing only one lanthanide ion. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *276*, 1–33. (c) Lu, J.; Guo, M.; Tang, J. Recent developments in lanthanide single-molecule magnets. *Chem. - Asian J.* **2017**, *12*, 2772–2779.
- (4) (a) Rinehart, J. D.; Long, J. R. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078–2085. (b) Chilton, N. F. Design criteria for high-temperature single-molecule magnets. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2097–2099. (c) Liddle, S. T.; van Slageren, J. Improving f-element single molecule magnets. *Chem. Rev.* **2015**, *44*, 6655–6669. (d) Ungur, L.; Chibotaru, L. F. Strategies toward high-temperature lanthanide-based single-molecule magnets. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10043–10056. (e) Meng, Y.-S.; Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Gao, S. Understanding the magnetic anisotropy toward single-ion magnets. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2381–2389.
- (5) Ding, Y.-S.; Chilton, N. F.; Winpenny, R. E. P.; Zheng, Y.-Z. On approaching the limit of molecular magnetic anisotropy: a near-perfect pentagonal bipyramidal dysprosium(III) single-molecule magnet. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 16071–16074.
- (6) Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, J. R. A N_2^{3-} radical-bridged terbium complex exhibiting magnetic hysteresis at 14 K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14236–14239.
- (7) Chen, Y.-C.; Liu, J.-L.; Ungur, L.; Liu, J.; Li, Q.-W.; Wang, L.-F.; Ni, Z.-P.; Chibotaru, L. F.; Chen, X.-M.; Tong, M.-L. Symmetry-supported magnetic blocking at 20 K in pentagonal bipyramidal Dy(III) single-ion magnets. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2829.
- (8) (a) Guo, F.-S.; Day, B. M.; Chen, Y.-C.; Tong, M.-L.; Mansikkamäki, A.; Layfield, R. A. A dysprosium metallocene single-molecule magnet functioning at the axial limit. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 11445–11449. (b) Goodwin, C. A. P.; Ortu, F.; Reta, D.; Chilton, N. F.; Mills, D. P. Molecular magnetic hysteresis at 60 K in dysprosocenium. *Nature* **2017**, *548*, 439–442.
- (9) Gupta, S. K.; Rajeshkumar, T.; Rajaraman, G.; Murugavel, R. An air-stable Dy(III) single-ion magnet with high anisotropy barrier and blocking temperature. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5181–5191.
- (10) (a) Liu, J.; Chen, Y.-C.; Liu, J.-L.; Vieru, V.; Ungur, L.; Jia, J.-H.; Chibotaru, L. F.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Gao, S.; Chen, X.-M.; Tong, M.-L. A stable pentagonal bipyramidal Dy(III) single-ion magnet with a record magnetization reversal barrier over 1000 K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5441–5450. (b) Chen, Y.-C.; Liu, J.-L.; Lan, Y.; Zhong, Z.-Q.; Mansikkamäki, A.; Ungur, L.; Li, Q.-W.; Jia, J.-H.; Chibotaru, L. F.; Han, J.-B.; Wernsdorfer, W.; Chen, X.-M.; Tong, M.-L. Dynamic magnetic and optical insight into a high performance pentagonal bipyramidal Dy^{III} single-ion magnet. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 5708–5715.
- (11) See, for example: (a) Pelizzi, C.; Pelizzi, G. Investigation into aroylhydrazones as chelating agents. Synthesis and structural characterization of a tin(IV) complex with 2,6-diacetylpyridine bis(salicyloylhydrazone). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1970–1973. (b) Bonardi, A.; Carini, C.; Merlo, C.; Pelizzi, C.; Pelizzi, G.; Tarasconi, P.; Vitali, F.; Cavatorta, F. Synthesis, spectroscopic and structural characterization of mono- and binuclear iron(II) complexes with 2,6-diacetylpyridine bis(acylhydrazones). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2771–2777. (c) Fondo, M.; Sousa, A.; Bermejo, M. R.; García-Deibe, A.; Sousa-Pedraes, A.; Hoyos, O. L.; Helliwell, M. Electrochemical synthesis and x-ray characterization of cadmium complexes containing 2,6-bis(1-salicyloylhydrazonoethyl)pyridine - the influence of the supporting electrolyte on the nature of the isolated compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2002, 703–710. (d) Gatto, C. C.; Schulz Lang, E.; Kupfer, A.; Hagenbach, A.; Wille, D.; Abram, U. Dioxouranium Complexes with Acetylpyridine Benzoylhydrazones and Related Ligands. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 735–741. (e) Naskar, S.; Mishra, D.; Kumar Chattopadhyay, S.; Corbella, M.; Blake, A. J. Versatility of 2,6-diacetylpyridine (dap) hydrazones in stabilizing uncommon coordination geometries of Mn(II): synthesis, spectroscopic, magnetic and structural characterization. *Dalton Trans.* **2005**, 2428–2435. (f) Städlér, A.-M.; Harrowfield, J. Bis-acyl-/aroyl-hydrazones as multidentate ligands. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 4298–4314.
- (12) Bonardi, A.; Merlo, C.; Pelizzi, C.; Pelizzi, G.; Tarasconi, P.; Cavatorta, F. Synthesis, spectroscopic and structural characterization of mono- and binuclear iron(II) complexes with 2,6-diacetylpyridine bis(acylhydrazones). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1063–1069.
- (13) See, for example: Bermejo, M. R.; Fondo, M.; Gonzalez, A. M.; Hoyos, O. L.; Sousa, A.; McAuliffe, C. A.; Hussain, W.; Pritchard, R.; Novotorshev, V. M. Electrochemical synthesis and structural characterization of transition metal complexes with 2,6-bis(1-salicyloylhydrazonoethyl)pyridine, H₄daps. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2211–2218.
- (14) Mondal, A. K.; Goswami, S.; Konar, S. Influence of the coordination environment on slow magnetic relaxation and photoluminescence behavior in two mononuclear dysprosium(III) based single molecule magnets. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, S086–S094.
- (15) Bar, A. K.; Kalita, P.; Sutter, J.-P.; Chandrasekhar, V. Pentagonal-bipyramidal Ln(III) complexes exhibiting single-ion-magnet behavior: a rational synthetic approach for a rigid equatorial plane. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2398–2401.
- (16) Johnston, D. H.; Shriver, D. F. Vibrational study of the trifluoromethanesulfonate anion: unambiguous assignment of the asymmetric stretching modes. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1045–1047.
- (17) (a) Llunell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Pinsky, M.; Avnir, D. D. SHAPE, v1.1b; University of Barcelona: Barcelona, Spain, 2005. (b) Ruiz-Martínez, A.; Casanova, D.; Alvarez, S. Polyhedral structures with an odd number of vertices: nine-coordinate metal compounds. *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 1291–1303. (c) Llunell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Alemany, P.; Alvarez, S. SHAPE: Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools; University of Barcelona: Barcelona, Spain, 2010.
- (18) (a) Fondo, M.; Corredoira-Vázquez, J.; García-Deibe, A. M.; Sanmartín-Matalobos, J.; Herrera, J. M.; Colacio, E. Designing ligands to isolate ZnLn and Zn₂Ln complexes: field-induced single-ion magnet behavior of the ZnDy, Zn₂Dy, and Zn₂Er analogues. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, S646–S656. (b) Fondo, M.; Corredoira-Vázquez, J.; Herrera-Lanzós, A.; García-Deibe, A. M.; Sanmartín-Matalobos, J.; Herrera, J. M.; Colacio, E.; Nuñez, C. Improving the SMM and luminescence properties of lanthanide complexes with LnO₉ cores in the presence of ZnII: an emissive Zn₂Dy single ion magnet. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 17000–17009.
- (19) Griffiths, K.; Mayans, J.; Shipman, M. A.; Tizzard, G. J.; Coles, S. J.; Blight, B. A.; Escuer, A.; Kostakis, G. E. Four new families of polynuclear Zn-Ln coordination clusters. Synthetic, topological,

- magnetic, and luminescent aspects. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 1524–1538.
- (20) Biswas, S.; Bejomychandras, K. S.; Das, S.; Kalita, P.; Reddy, M. L. P.; Oyarzabal, I.; Colacio, E.; Chandrasekhar, V. Mononuclear lanthanide complexes: energy-barrier enhancement by ligand substitution in field-induced Dy^{III} SIMs. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7985–7997.
- (21) (a) Ball, P.; Nicholls, C. H. Azo-hydrazone tautomerism of hydroxyazo compounds - a review. *Dyes Pigm.* **1982**, *3*, 5–26. (b) Özen, A. S.; Doruker, P.; Aviyente, V. Effect of Cooperative Hydrogen Bonding in Azo-Hydrazone Tautomerism of Azo Dyes. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 13506–13514. (c) Vrdoljak, V.; Pavlovic, G.; Hrenar, T.; Rubcic, M.; Siega, P.; Dreos, R.; Cindric, R. Cobalt(III) complexes with tridentate hydrazone ligands: protonation state and hydrogen bond competition. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 104870–104883.
- (22) Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2016**, *72*, 171–179.
- (23) Sorace, L.; Benelli, C.; Gatteschi, D. Lanthanides in molecular magnetism: old tools in a new field. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3092–3104.
- (24) Yao, M. X.; Zheng, Q.; Gao, F.; Li, Y. Z.; Song, Y.; Zuo, J. L. Field-induced slow magnetic relaxation in chiral seven-coordinated mononuclear lanthanide complexes. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13682–13690.
- (25) Meihuis, K. R.; Rinehart, J. D.; Long, J. R. Dilution-induced slow magnetic relaxation and anomalous hysteresis in trigonal prismatic dysprosium(III) and uranium(III) complexes. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8484–8489.
- (26) Xue, S.; Zhao, L.; Guo, Y.-N.; Deng, R.; Guo, Y.; Tang, J. A series of tetranuclear lanthanide complexes comprising two edge-sharing triangular units with field-induced slow magnetic relaxation for Dy₄ species. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8347–8352.
- (27) Kajiwar, T.; Nakano, M.; Takahashi, K.; Yamashita, M.; Takaishi, S. Structural design of easy-axis magnetic anisotropy and determination of anisotropic parameters of Ln^{III}-Cu^{II} single-molecule magnets. *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 196–205.
- (28) Colacio, E.; Ruiz, J.; Mota, A. J.; Palacios, M. A.; Cremades, E.; Ruiz, E.; White, F. J.; Brechin, E. K. Family of carboxylate- and nitrate-diphenoxo triply bridged dinuclear NiII-LnIII complexes (Ln = Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Y): Synthesis, experimental and theoretical magneto-structural studies, and single-molecule magnet behavior. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5857–5868.
- (29) Chilton, N. F.; Collison, D.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P.; Soncini, A. An electrostatic model for the determination of magnetic anisotropy in dysprosium complexes. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2551.
- (30) Lin, W.-Q.; Liao, X.-F.; Jia, J.-H.; Leng, J.-D.; Liu, J.-L.; Guo, F.-S.; Tong, M.-L. Lanthanide oxide clusters: from tetrahedral [Dy₄(μ₄-O)]¹⁰⁺ to supertetrahedral [Ln₂₀(μ₄-O)₁₁]³⁸⁺ (Ln = Tb, Dy, Ho, Er). *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 12254–12258.
- (31) Xue, S.; Guo, Y.-N.; Zhao, L.; Zhang, P.; Tang, J. Unique Y-shaped lanthanide aggregates and single molecule magnet behaviour for the Dy₄ analogue. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 1564–1570.
- (32) Luan, F.; Liu, T.; Yan, P.; Zou, X.; Li, Y.; Li, G. Single-molecule magnet of a tetranuclear dysprosium complex disturbed by a salen-type ligand and chloride counterions. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3485–3490.
- (33) Gusev, A.; Herchel, R.; Nemec, I.; Shul'gin, V.; Eremenko, I. L.; Lyssenko, K.; Linert, W.; Trávníček, Z. Tetranuclear lanthanide complexes containing a hydrazone-type ligand. Dysprosium [2 × 2] gridlike single-molecule magnet and toric. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12470–12476.
- (34) Das, C.; Vaidya, S.; Gupta, T.; Frost, J. M.; Righi, M.; Brechin, E. K.; Affronte, M.; Rajaraman, G.; Shanmugam, M. Single-molecule magnetism, enhanced magnetocaloric effect, and toroidal magnetic moments in a family of Ln₄ squares. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 15639–15650.
- (35) Gao, H.-L.; Zhou, X.-P.; Bi, Y.-X.; Shen, H.-Y.; Wang, W.-M.; Wang, N.-N.; Chang, Y.-X.; Zhang, R.-X.; Cui, J.-Z. A Dy₄ single-molecule magnet and its Gd(III), Tb(III), Ho(III), and Er(III) analogues encapsulated by an 8-hydroxyquinoline Schiff base derivative and β-diketonate coligand. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4669–4677.
- (36) Das, S.; Bejomychandras, K. S.; Dey, A.; Biswas, S.; Reddy, M. L. P.; Morales, R.; Ruiz, E.; Titos-Padilla, S.; Colacio, E.; Chandrasekhar, V. Amending the anisotropy barrier and luminescence behavior of heterometallic trinuclear linear [M^{II}=Ln^{III}=M^{II}] (Ln^{III}=Gd, Tb, Dy; M^{II}=Mg/Zn) complexes by change from divalent paramagnetic to diamagnetic metal ions. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 6449–6464.
- (37) (a) Upadhyay, A.; Singh, S. K.; Das, C.; Mondol, R.; Langley, S. K.; Murray, K. S.; Rajaraman, G.; Shanmugam, M. Enhancing the effective energy barrier of a Dy(III) SMM using a bridged diamagnetic Zn(II) ion. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8838–8841. (b) Upadhyay, A.; Das, C.; Vaidya, S.; Singh, S. K.; Gupta, T.; Mondol, R.; Langley, S. K.; Murray, K. S.; Rajaraman, G.; Shanmugam, M. Role of the diamagnetic zinc(II) ion in determining the electronic structure of lanthanide single-ion magnets. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 4903–4916.
- (38) Amjad, A.; Madalan, A. M.; Andruh, M.; Caneschi, A.; Sorace, L. Slow relaxation of magnetization in an isostructural series of zinc-lanthanide complexes: an integrated EPR and AC susceptibility study. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 12849–12858.

Dysprosium-based complexes with a flat pentadentate donor: a magnetic and ab initio study

Dalton Trans., volume 49, páxinas 8389-8401, 2020.
DOI: 10.1039/d0dt01293a

Contribución específica na publicación: Conceptualización, metodoloxía e investigación: Participación na contextualización e completo desenvolvemento dos experimentos de síntese. Caracterización dos compostos: interpretación de resultados espectroscópicos, contribución ao estudo dos datos magnéticos e contribución á análise de datos de difracción de RX. Contribución á redacción do manuscrito orixinal.

Índices de calidade: *Dalton Trans* presentaba no ano da publicación deste artigo un índice de impacto de 4.390 (2020 Journal Citation Reports), pertencendo ao primeiro cuartil (Q1) na categoría de Química Inorgánica calculado por Journal Citation Reports (8/45 no ano 2018), e por Scimago (SJR 0.980 no ano 2020), cun índice CiteScore de 6.7 (calculado por Scopus para o ano 2020), alcanzando a día 24/11/2021 un total de 4 citas segundo Web of Science.

Autorización da revista: A revista *Dalton Trans*, pertencente á editorial Royal Society of Chemistry, onde se publicou parte do Capítulo 7, permite a reutilización do artigo por parte do autor como parte da súa tese: <https://www.rsc.org/journals-books-databases/author-and-reviewer-hub/authors-information/licences-copyright-permissions/#reuserscmaterial>.

Dysprosium-based complexes with a flat pentadentate donor: a magnetic and *ab initio* study

M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. M. García-Deibe, S. Gómez-Coca, E. Ruiz and J. Sanmartín-Matalobos, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 8389

DOI: 10.1039/D0DT01293A

If you are not the author of this article and you wish to reproduce material from it in a third party non-RSC publication you must [formally request permission](#) using Copyright Clearance Center. Go to our [Instructions for using Copyright Clearance Center page](#) for details.

Authors contributing to RSC publications (journal articles, books or book chapters) do not need to formally request permission to reproduce material contained in this article provided that the correct acknowledgement is given with the reproduced material.

Reproduced material should be attributed as follows:

- For reproduction of material from NJC:
Reproduced from Ref. XX with permission from the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and The Royal Society of Chemistry.
- For reproduction of material from PCCP:
Reproduced from Ref. XX with permission from the PCCP Owner Societies.
- For reproduction of material from PPS:
Reproduced from Ref. XX with permission from the European Society for Photobiology, the European Photochemistry Association, and The Royal Society of Chemistry.
- For reproduction of material from all other RSC journals and books:
Reproduced from Ref. XX with permission from The Royal Society of Chemistry.

If the material has been adapted instead of reproduced from the original RSC publication "Reproduced from" can be substituted with "Adapted from".

In all cases the Ref. XX is the XXth reference in the list of references.

If you are the author of this article you do not need to formally request permission to reproduce figures, diagrams etc. contained in this article in third party publications or in a thesis or dissertation provided that the correct acknowledgement is given with the reproduced material.

Reproduced material should be attributed as follows:

- For reproduction of material from NJC:
[Original citation] - Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the RSC
- For reproduction of material from PCCP:
[Original citation] - Reproduced by permission of the PCCP Owner Societies
- For reproduction of material from PPS:
[Original citation] - Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the European Society for Photobiology, the European Photochemistry Association, and RSC
- For reproduction of material from all other RSC journals:
[Original citation] - Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry



If you are the author of this article you still need to obtain permission to reproduce the whole article in a third party publication with the exception of reproduction of the whole article in a thesis or dissertation.

Information about reproducing material from RSC articles with different licences is available on our [Permission Requests page](#).



Cite this: *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 8389

Dysprosium-based complexes with a flat pentadentate donor: a magnetic and *ab initio* study†

Matilde Fondo,^a Julio Corredoira-Vázquez,^a Ana M. García-Deibe,^a Silvia Gómez-Coca,^b Eliseo Ruiz^b and Jesús Sanmartín-Matalobos^a

The reactivity of the well-known pentadentate N_3O_2 Schiff base H_2L (2,6-bis(2-hydroxyphenylimino-methyl)pyridine) towards a lanthanoid metal, in this case Dy^{III} , has been investigated for the first time. This reactivity markedly depends on the pH of the medium and, accordingly, two different complexes, $[Dy(HL)(NO_3)_2] \cdot H_2O$ (**1**· H_2O) and $[Dy(L)(NO_3)(EtOH)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ (**2**· $2H_2O$), could be isolated from dysprosium(III) nitrate and H_2L . In addition, reaction of H_2L with dysprosium(III) chloride in methanol yields $[Dy(HL')_2][Dy(L)(Cl_2)]$ (**3**), where H_2L' ((6-(2-hydroxyphenyliminomethyl)-2-methoxyhydroxymethyl)pyridine) is an N_2O_2 hemiacetal donor derived from the partial hydrolysis of the H_2L ligand, and subsequent addition of the methanol solvent to the carbonyl group. This latter reaction has been firstly observed for a lanthanoid metal. Single crystal X-ray diffraction studies of **1**· $1.15Py \cdot 0.3CH_3C_6H_5$, **2**· $2H_2O$ and **3** show that the Schiff base is acting as a nearly flat pentadentate donor in all the cases, this behaviour being independent of the deprotonation degree of the phenolic oxygen atoms, both mono- or bisdeprotonated. Complexes **1**· $1.15Py \cdot 0.3CH_3C_6H_5$ and **2**· $2H_2O$ show DyN_3O_6 cores, with distorted geometries closer to spherical tri-capped trigonal prism or spherical capped square antiprism for **1**· $1.15Py \cdot 0.3CH_3C_6H_5$ and **2**· $2H_2O$, respectively. In the case of **3**, the $[Dy(HL')_2]^+$ cation shows a dysprosium ion in an N_4O_4 triangular dodecahedron environment, while the $[Dy(L)(Cl_2)]^-$ anion displays a $DyN_3O_2Cl_2$ core with distorted pentagonal bipyramidal geometry. Moreover, attempts to dilute **1**· H_2O with yttrium yielded single crystals of $(Et_3NH)[Dy_{0.09}Y_{0.91}(L)(NO_3)_2]$ (**4**), where the Schiff base shows a similar pentadentate coordination mode. Dynamic magnetic studies of **1**· H_2O , **2**· $2H_2O$ and **3** show that **2**· $2H_2O$ and **3** present field-induced slow relaxation of the magnetisation, with U_{eff} barriers of 46.1(9) and 31.0(7) K for **2**· $2H_2O$ and **3**, respectively, while **1**· H_2O does not exhibit frequency-dependent peaks of the out of phase susceptibility, even in the presence of an external dc magnetic field. By contrast, the dilute sample **4** behaves as a SIM at zero dc field, with an energy barrier of ca. 49 K. *Ab initio* calculations using CASSCF methods including spin-orbit effects qualitatively support the obtained magnetic results, indicating that axiality is not the only factor that should be taken into account in order to increase effective energy barriers.

Received 8th April 2020,
Accepted 5th June 2020
DOI: 10.1039/d0dt01293a
rsc.li/dalton

Introduction

The coordination chemistry of trivalent lanthanoid ions has attracted a profound interest in recent years because of the unique combination of optical and magnetic properties dis-

played by 4f metals.¹ Regarding magnetism, their potential high magnetic moments, along with the magnetic anisotropy due to the unquenched orbital angular momentum of unpaired 4f electrons, make them unique for the development of magnetic materials.² In fact, Ln^{III} ions have been widely used as key elements for producing hard permanent magnets, such as FeNdB. However, the discovery of the first Single Ion Magnet (SIM), the bis-phthalocyanine terbium complex $[Tb(Pc)_2]$, reported by Ishikawa and *col.* in 2003³ has triggered an outbreak in the synthesis of lanthanoid complexes and the study of their magnetic properties.

Nowadays, the search for high performance molecule magnets continues to be a very active research field. Many are the achievements in this area over the last 10 years, and among them, the publication of the electrostatic model for

^aDepartamento de Química Inorgánica, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain.

E-mail: matilde.fondo@usc.es

^bDepartament de Química Inorgànica i Orgànica, and Institut de Química Teòrica i Computacional, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available: Tables S1–S8 and Fig. S1–S19. CCDC 1942683 (**1**· $1.15Py \cdot 0.3CH_3C_6H_5$), 1942684 (**2**· $2H_2O$), 1942685 (**4**) and 1957820 (**3**). For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/D0DT01293A

increasing the anisotropy in single ion f-metal complexes by Rinehart and Long⁴ has meant taking a step forward. According to this theory, as well as some considerations on the ground state, and the Kramer or non-Kramer nature of the metal ion, it is supposed that the best magnetic results should be achieved by mononuclear dysprosium(III) compounds with an axial geometry. As a result, the area of SIMs has been increasingly focused on isolating Dy^{III} compounds with such axial geometry.^{5,6}

An intensive research, with a huge amount of lanthanoid complexes synthesised, has harvested outstanding results leading to a significant improvement in the magnetic properties of SIMs, with a constant increase both in the blocking temperatures (T_B) and in the effective energy barriers (U_{eff}). Thus, in 2016, 20 K was the T_B record for the air stable pentagonal bipyramidal complex $[Dy(Cy_3PO)_2(H_2O)_5]Br_3$, reported by Tong and *col.*,⁷ but this record was broken by the $[(Cp^{IPr5})Dy(Cp^*)][B(C_6F_5)_4]$ (Cp^{IPr5} = penta-isopropylcyclopentadienyl) metallocene, reported by Layfield *et al.* in 2018,⁸ with an amazing T_B = 80 K. This latter complex also holds the U_{eff} record of 1541 cm⁻¹ (2217 K). This blocking temperature over the liquid nitrogen temperature, which has not yet been surpassed, means a milestone in the field of molecular magnetism.

In light of these findings, the search of SMMs of high blocking temperature should be focused on the organometallic chemistry of dysprosium. Nevertheless, a disadvantage of the related metallocenes seems to be their air sensitivity, as they need to be synthesised under strict inert conditions.^{8–11}

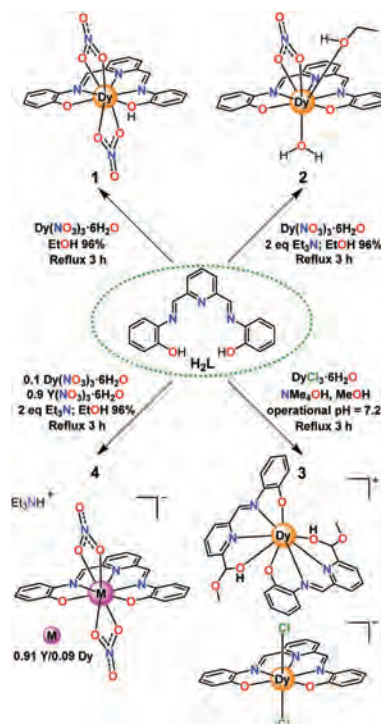
Accordingly, the coordination chemistry of dysprosium(III) could provide a sound alternative, since coordination compounds are usually more stable in air, and some of them with SMM behaviour also display high blocking temperatures and/or energy barriers.^{7,12}

With these considerations in mind, in order to deepen in some aspects of the coordination chemistry of lanthanoids, as well as in its magnetism, we decided to investigate the coordination ability of a well-known flat pentadentate and highly stable ligand, H_2L (Scheme 1),¹³ with dysprosium(III) ions. It should be noted that the coordination chemistry of this Schiff base with d-block^{14–21} metals and tin¹³ has been rather studied but, to the best of our knowledge, its interaction with lanthanoid metals is hitherto unknown. Thus, in this work we report the reactivity of H_2L towards dysprosium, analysing the influence of the operational pH, as well as the salt employed. The dynamic magnetic behaviour of the obtained complexes is also reported, while the magnetic results are explained in the light of *ab initio* calculations.

Experimental

Materials and general methods

All chemical reagents were purchased from commercial sources, and used as received without further purification. Elemental analyses of C, H and N were performed on a Carlo



Scheme 1 Reaction scheme for obtaining complexes 1–4.

Erba EA 1108 analyser. Infrared spectra were recorded in the ATR mode on a Varian 670 FT/IR spectrophotometer in the range 4000–500 cm⁻¹. The ¹H NMR spectrum of H_2L was recorded on a Bruker DPX-250 spectrometer. Micro X-ray fluorescence quantitative analyses of Y and Dy for 4 were recorded on a Bruker TORNADO 4 device.

Syntheses of the H_2L

H_2L was obtained as a highly pure yellow solid by a variation of a previously described method,¹³ where the ethanol solvent of the reaction was changed by a mixture of chloroform and ethanol. The ligand was satisfactorily characterised by elemental analysis, IR and ¹H NMR spectroscopy. Yield: 97%. M.W.: 317. Anal. calcd for $C_{19}H_{15}O_2N_3$: C 71.92, N 13.25, H 4.73%. Found: C 71.70, N 13.21, H 4.95%. IR (ATR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1585 (C=N_{py}), 1624 (C=N_{imine}), 3352, 3400 (OH). ¹H-RMN (DMSO-*d*₆, 250 MHz, δ in ppm): 6.94–6.96 (m, 4H), 7.15 (t, 2H), 7.35 (d, 2H), 8.11 (t, 1H), 8.51 (d, 2H), 8.81 (s, 2H), 9.13 (s, 2H).

Syntheses of the complexes

[Dy(HL)(NO₃)₂·H₂O (1-H₂O)]. A solution of $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.161 g, 0.353 mmol) in ethanol 96% (10 mL) was added to a

yellow solution of H_2L (0.112 g, 0.353 mmol) in ethanol 96% (22 mL). The red mixture was refluxed for 3 h, and the resulting suspension was centrifuged. The mother liquor was decanted and the red solid dried in an oven. Yield: 0.111 (51%). Elemental analysis calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{DyN}_5\text{O}_9$ (620.50): C 36.74, N 11.28, H 2.58%. Found: C 36.81, N 11.06, H 2.49%. IR (ATR, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1269, 1475 (NO_3), 1543 ($\text{C}=\text{N}_{\text{py}}$), 1587 ($\text{C}=\text{N}_{\text{imine}}$), 3552 (OH).

The same solid was obtained when an ethanol solution of the ligand was basified with tetramethylammonium hydroxide up to an operational pH = 9.4, and then mixed with the dysprosium nitrate in similar conditions.

Recrystallisation of the red solid in pyridine/methanol/toluene by diffusion of diethylether yielded single crystals of $[\text{Dy}(\text{HL})(\text{NO}_3)_2] \cdot 1.15\text{Py} \cdot 0.3\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ ($1.1.15\text{Py} \cdot 0.3\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$), suitable for X-ray diffraction studies.

$[\text{Dy}(\text{L})(\text{NO}_3)(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). To a yellow solution of H_2L (0.094 g, 0.296 mmol) in ethanol 96% (30 mL), $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ (6 mL, 0.600 mmol) was added, and an orange solution was obtained. Then, a solution of $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.14 g, 0.307 mmol) in ethanol 96% (10 mL) was incorporated, and the red mixture was refluxed with stirring for 3 h. The resultant red solution was filtered to avoid possible impurities, and the filtrate was concentrated up to 20 mL. The obtained suspension was centrifuged, the mother liquors decanted, and the red solid dried in an oven. Yield: 0.049 g (25%). Elemental anal. calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{DyN}_4\text{O}_9$ (639.95): C 39.38, N 8.75, H 3.91%. Found: 39.18, N 8.85, H 4.04%. IR (ATR, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1269, 1455 (NO_3), 1534 ($\text{C}=\text{N}_{\text{py}}$), 1585 ($\text{C}=\text{N}_{\text{imine}}$), 3230, 3483, 3541 (OH).

Slow evaporation of the mother liquor yielded single crystals suitable for X-ray diffraction studies of $2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$[\text{Dy}(\text{HL})_2][\text{Dy}(\text{L})(\text{Cl}_2)]$ (3**).** To a solution of H_2L (0.112 g, 0.353 mmol) in methanol (23 mL) with operational pH = 6.5, a methanol solution of Me_4NOH 0.5 M was added up to operational pH = 7.2, changing the colour of the solution from yellow to light orange. Then, $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.133 g, 0.353 mmol) was incorporated and the red mixture was stirred while refluxing for 3 h. During this time, a red solid was formed, which was collected by filtration, and dried in air. Yield: 0.065 g (30%). Elemental analysis calcd for $\text{C}_{47}\text{H}_{39}\text{Dy}_2\text{Cl}_2\text{N}_7\text{O}_8$ (1225.75): C 46.01, N 7.99, H 3.18%. Found: 45.97, N 7.89, H 3.04%. IR (ATR, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1539 ($\text{C}=\text{N}_{\text{py}}$), 1583 ($\text{C}=\text{N}_{\text{imine}}$), 3327 (OH).

Recrystallisation of the crude product in methanol/hexane yielded single crystals of **3**, suitable for X-ray diffraction studies.

$(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Dy}_{0.09}\text{Y}_{0.91}(\text{L})(\text{NO}_3)_2]$ (4**).** To a solution of H_2L (0.07 g, 0.221 mmol) in ethanol 96% (25 mL), $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ (4.4 mL, 0.442 mmol) was added. Subsequently, a solution of $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.01 g, 0.0219 mmol) and $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.076 g, 0.198 mmol) in ethanol 96% (10 mL) was incorporated to the basic light orange ligand solution, and the mixture was refluxed with stirring for 3 h. The resultant intense orange solution was filtered to avoid possible impurities, and the filtrate was slowly evaporated until the appearance of orange

single crystals of $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Dy}_{0.09}\text{Y}_{0.91}(\text{L})(\text{NO}_3)_2]$, and which resulted suitable for X-ray diffraction studies, precipitated. The crystals were separated from the solution by filtration, and dried in air. Yield: 0.07 g (50%). Elemental analysis calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{Dy}_{0.09}\text{N}_6\text{O}_8\text{Y}_{0.91}$ (637.44): C 47.06, N 13.18, H 4.55%. Found: C 47.21, N 13.06, H 4.79%. Micro X-ray fluorescence: Dy : Y ratio 0.09 : 0.91.

Crystallographic refinement and structure solution

Crystal data and some details of the refinement are given in Table S1.† Single crystals of $1.1.15\text{Py} \cdot 0.3\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, $2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **3** and **4** were obtained as detailed above. Data were collected at 100 K on a Bruker D8 VENTURE PHOTON III-14 diffractometer, employing graphite monochromatised $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å) radiation. Multi-scan absorption corrections were applied using SADABS.²² Diffraction data of **3** showed twinning, and they were treated as a four-component twin with scales: 0.396(6), 0.302(3), 0.186(4) and 0.116(4). These structures were solved by standard direct methods, employing SHELXT,²² and then refined by full matrix least-squares techniques on F^2 , using SHELXL from the program package SHELX-2018.²³

All non-hydrogen atoms corresponding to the complexes were refined anisotropically, but in some cases disordered atoms or solvates with low occupation sites were isotropically treated. Hydrogen atoms were typically included in the structure factor calculations in geometrically idealised positions. Hydrogen atoms attached to oxygen and/or nitrogen atoms, were located in the corresponding Fourier maps, with the intention of revealing the hydrogen bonding scheme. In this case, either they were freely refined, or with thermal parameters derived from their parent atoms.

In the case of $1.1.15\text{Py} \cdot 0.3\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, the treatment of the H atom involved in the strong interaction existing between one of the phenol O atoms of the ligand (O2) and the solvated pyridine molecule, with an intermolecular $\text{O2} \cdots \text{N1s}$ distance of only 2.513(3) Å, deserved a particular attention. The position of this H atom was very significant, as it meant the difference between an $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ or an $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ interaction. This difference would also imply a different nature of both the complex (neutral or anionic) and the solvated molecule (pyridine or pyridinium cation). Although residual charges could be found in the Fourier map at plausible positions near to O2 and N1s, a first disorder model with calculated 67 and 34% occupation sites was attempted, but an isotropic refinement of these two disordered H atoms resulted not adequate. This fact, in joint with the clear asymmetry of the Dy–O and O–C_{phen} bonds in the complex, which is indicative of a phenol more than a phenolate behaviour for O2, and their accordance with others found in the literature for Dy^{III} complexes with phenol ligands (Table S2†), led to choose a refinement with a fully occupied phenol H atom, with the aim of simplifying the resulting formula to $[\text{Dy}(\text{HL})(\text{NO}_3)_2] \cdot 1.15\text{Py} \cdot 0.3\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, and keeping more similarity with the nature of the crude solid $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$, which was used for magnetic measurements.

Some disorder could be appreciated in some phenyl rings of one of the molecules present in **3**, in particular in **3a**, but being a 4-component twinned crystal, the quality of data avoided to model this disorder adequately.

The crystallographic data of **4** correspond to a crystal that contains analogue complexes of Dy and Y ions in a ratio of 0.09 : 0.91, which are randomly distributed in the crystal. This proportion was determined according to their calculated occupation sites in each molecule of the complex. This proportion was also corroborated by Micro X-ray fluorescence techniques.

Powder X-ray diffraction studies

The powder diffractograms of **2**·2H₂O, **3** and **4** were recorded in a Philips diffractometer with a control unity type "PW1710", a vertical goniometer type "PW1820/00" and a generator type "Enraf Nonius FR590", operating at 40 kV and 30 mA, using monochromatised Cu-K α (λ = 1.5418 Å) radiation. A scan was performed in the range $2 < 2\theta < 30^\circ$ with $t = 3$ s and $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$. LeBail refinement was obtained with the aid of HighScore Plus Version 3.0d.

Magnetic measurements

Magnetic susceptibility dc and ac measurements for powder crystalline samples of **1**·H₂O, **2**·2H₂O, **3** and **4** were carried out at the Unitat de Mesures Magnètiques of the Universitat de Barcelona with a Quantum Design SQUID MPMS-XL susceptibility meter. The dc magnetic susceptibility data were recorded under magnetic fields of 190 G (2–30 K) and 3000 G (30–300 K) in the range 2–300 K. Magnetisation measurements at 2.0 K were recorded under magnetic fields ranging from 0 to 50 000 Oe. Diamagnetic corrections were estimated from Pascal's Tables. Alternating current (ac) susceptibility measurements under different applied static fields ($H_{dc} = 0, 1500$ or 3000 Oe) were performed with an oscillating ac field of 3.5 Oe and ac frequencies ranging from 4 to 1500 Hz.

Computational details

CASSCF method was employed to calculate the state energies without spin-orbit effects for mononuclear Dy(III) complexes, while the effect of spin-orbit coupling was taken into account perturbatively in a second step by using the restricted active space state interaction method (RASSI).²⁴ Dynamic correlation contributions are not essential due to the relatively large ionic character of the Ln–O bonds. The MOLCAS ANO-RCC basis set^{25–27} was used for all the atoms. The following contractions were used: Dy [9s8p6d4f3g2h]; Cl [5s4p3d2f]; O [4s3p2d1f]; N [4s3p2d1f]; C [3s2p] and H [2s]. In the CASSCF calculations, a (9,7) active space were used by considering 21 sextets, 128 quadruplets and 98 doublets. The direction and magnitude of the magnetic moment of the final states were evaluated using the SINGLE_ANISO routine implemented in open Molcas.²⁸ The matrix elements of the transition magnetic moments have been calculated to have an estimation about the probability of transition between two different states of the molecules.²⁹ Such matrix elements are calculated as proposed by the golden

Fermi rule, as the integral between the two involved states using a magnetic moment operator.

Results and discussion

The reactivity of H₂L towards Dy(NO₃)₃·6H₂O was investigated under different reaction conditions, as shown in Scheme 1. Thus, when H₂L and Dy(NO₃)₃·6H₂O were mixed in 1 : 1 molar ratio in ethanol 96%, the quite insoluble complex **1**·H₂O precipitates. The same compound was also obtained when an ethanol solution of the ligand, basified with tetramethylammonium hydroxide up to operational pH = 9.4, was mixed with the dysprosium salt in 1 : 1 molar ratio. Nevertheless, if an ethanol solution of H₂L was mixed with Et₃N in 1 : 2 molar ratio, and then Dy(NO₃)₃·6H₂O was added (1 : 1 ligand : salt molar ratio), the very soluble complex **2**·2H₂O was isolated.

Reaction of DyCl₃·6H₂O with a solution of H₂L, basified with tetramethylammonium hydroxide up to operational pH = 7.2, leads to the ionic complex [Dy(HL')₂][Dy(L)(Cl₂)] (**3**) (Scheme 1). This ionic compound is composed of [Dy(HL')₂]⁺ cations and [Dy(L)(Cl₂)][−] anions, where the dysprosium ion in the cation is surrounded by two (HL')[−] ligands. These latter ligands, showing a hemiacetal functional group, derived from the Schiff base L^{2−} (Scheme S1†). The formation of hemiacetals from aldehydes and alcohols is quite well known, as these are usually developed as intermediates in the preparation of acetals from aldehydes or ketones. However, hemiacetals are rather unstable species, and only very small amounts can be obtained if they are not stabilised by structural effects.³⁰

Only a few crystal structures of complexes containing hemiacetals as ligands have hitherto been reported. These scarce examples usually contain d-metals^{31–36} but, to the best of our knowledge, no hemiacetal complexes have been described with lanthanoid metal ions. Besides, most of the reported complexes were obtained by conversion of aldehydes, and, so far as we know, only one case was reported where the hemiacetal donor comes from an imine ligand.³⁴ The process concerning the conversion of imines into hemiacetals (Scheme S1†), seems to be catalysed by coordination to the metal ion.³⁴ This can be readily inferred from the fact that the Schiff base H₂L is obtained in alcohols without any evidence of decomposition in this or related works.¹³ Nevertheless, the operational pH of the medium and/or the presence of chloride in the reaction medium must play an important role in the formation of the hemiacetal from solvolysis of the coordinated imine, given that the Schiff base is intact in complexes **1**·H₂O and **2**·2H₂O. The efforts made to carry out the same reaction in a non-alcoholic medium, such as acetonitrile or THF, were unfruitful, and the isolated solids could not be satisfactorily characterised.

Moreover, with the aim of obtaining a diluted sample of **1**·H₂O, several were the synthetic routes attempted. Thus, mixtures of H₂L and Dy(NO₃)₃·6H₂O and Y(NO₃)₃·6H₂O in similar reaction conditions to those used in the two methods that

allowed isolating 1-H₂O, yielded red solids that could not be adequately characterised. Additional multiple attempts made varying the operational pH of the medium have not led to the desired neutral [Dy_{0.09}Y_{0.91}(HL)(NO₃)₂]. By contrast, when these reactions were repeated with addition of two equivalents of Et₃N to the H₂L solution, orange single crystals of Et₃NH [Dy_{0.09}Y_{0.91}(L)(NO₃)₂] (4) could be easily isolated.

In addition, efforts were also made to obtain an yttrium analogue of 1-H₂O by using similar reaction conditions, just changing the dysprosium nitrate by yttrium nitrate. Nevertheless, these syntheses do not produce the desired [Y(HL)(NO₃)₂] complex either, as the obtained solids could not be satisfactorily characterised. Likewise, mixing H₂L, Et₃N and yttrium nitrate in molar ratios 1 : 2 : 1, in a completely analogous procedure to that used to isolate 2-2H₂O, did not allow obtaining the yttrium analogue of 2 [Y(L)(NO₃)(EtOH)(H₂O)] either.

The 1-H₂O – 4 complexes were unequivocally characterised by analytical techniques and IR spectroscopy, and their magnetic behaviour was also analysed. Furthermore, crystals of 1-1.15Py·0.3CH₃C₆H₅, 2-2H₂O, 3 and 4, obtained as described above, were studied by single crystal X-ray diffraction studies.

The infrared spectra of 1-H₂O, 2-2H₂O and 3 show two intense bands at *ca.* 1585 and 1540 cm⁻¹, assigned to ν (C=N) vibrations of the imine and pyridine moieties, respectively,³⁷ which undergo negative shifts respect to the free ligand, indicating that both the imine and pyridine nitrogen atoms are coordinated to the metal ion. The spectra of 1-H₂O and 2-2H₂O also show two strong bands at *ca.* 1270 and 1460 cm⁻¹, in agreement with the presence of bidentate nitrate ligands.³⁷ In addition, broad bands in the range 3200–3600 cm⁻¹ agree with the existence of coordinated or solvated water and/or ethanol. In the case of 3, the spectrum shows one quite sharp band at 3327 cm⁻¹, assigned to the non-deprotonated alcohol function of the hemiacetal group.

X-ray diffraction studies

An ellipsoid diagram for 1 is shown in Fig. 1, and main distances and angles are given in Table S3.† The unit cell of

1-1.15Py·0.3CH₃C₆H₅ contains neutral [Dy(HL)(NO₃)₂] molecules, in addition to solvated pyridine and toluene.

In [Dy(HL)(NO₃)₂], the monoanionic HL⁻ Schiff base acts as a pentadentate N₃O₂ donor. In spite of the conjugation and, therefore, nearly planar character of the ligand, it adopts a helical disposition in this complex. Hence, the oxygen atoms O1 and O2 are the most prominent ones from the mean N₃O₂ calculated plane, and they are *ca.* 0.39 Å above or below this plane.

The coordination sphere of the dysprosium atom is completed by two nitrate ligands, acting as bidentate chelate donors, which are rotated with respect to each other, in such a way that the NO₂ calculated planes form an angle of *ca.* 60.8°. Consequently, the dysprosium centre has coordination number 9. Calculations of the degree of distortion of the DyN₃O₆ core with respect to an ideal nine vertex polyhedron with the SHAPE software,³⁸ gives rise to shape measurements closer to spherical tricapped trigonal prism (Fig. S1 and Table S4†).

All the bond distances and angles around the dysprosium(III) ion are in their normal ranges.³⁹ However, it is noteworthy that the Dy1–O2 distance is significantly longer than that observed for Dy1–O1, what is in agreement with the monodeprotonation of the Schiff base, where O2 remains protonated.

The [Dy(HL)(NO₃)₂] molecules in the cell are quite far away, and the shortest intermolecular Dy...Dy distance is 8.1298(7) Å.

The unit cell of 2-2H₂O contains [Dy(L)(NO₃)(H₂O)(EtOH)] molecules (Fig. 2), as well as some solvated water molecules.

The structure of [Dy(L)(NO₃)(H₂O)(EtOH)] is quite similar to that of [Dy(HL)(NO₃)₂], but with some significant differences. Thus, in the same way as in 1, the Schiff base, which now is dianionic, acts as a pentadentate N₃O₂ donor. Nevertheless, the multidentate ligand has now an umbrella like distortion, with the dysprosium atom *ca.* 0.42 Å above the mean calculated N₃O₂ plane. The coordination sphere around Dy^{III} is completed by a bidentate chelate nitrate donor, one water and one ethanol molecule, leading to coordination number 9. In this case, calculations of the distortion from an ideal DyN₃O₉ core with the SHAPE program³⁸ indicate that the geometry is

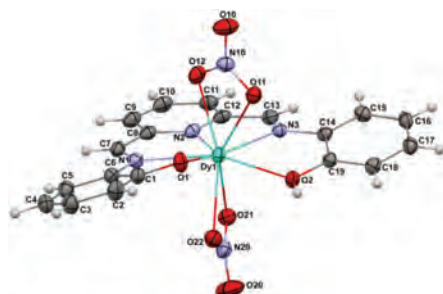


Fig. 1 Ellipsoid (50% probability) diagram for 1.

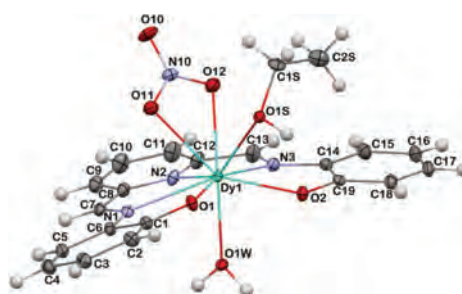


Fig. 2 Ellipsoid (50% probability) diagram for 2.

closer to a spherical capped square antiprism, but highly distorted towards muffin (Fig. S1 and Table S4†). The main distances and angles about the metal centre agree with those expected for this kind of compound.³⁹ Since Dy1–O1 and Dy1–O2 are quite similar in this case, and shorter than Dy1–O2 in complex **1** (Table S3†), this behaviour is in agreement with a full deprotonation of both phenol oxygen atoms in **2**.

Finally, it should be noted that the phenolic oxygen atoms, the nitrate ligand, coordinated water and ethanol, and water solvates are implicated in a complex hydrogen bond scheme, which expands the initial molecule into a 3D grid, where the shortest intermolecular Dy...Dy distance is 6.4395(5) Å.

An ellipsoid diagram for **3** is shown in Fig. 3 and main distances and angles are recorded in Table S5.† The crystal structure of **3** shows that it is an ionic compound, composed of [Dy(L)₂]⁺ cations (**3a**) and [Dy(L)(Cl₂)][−] anions (**3b**).

In the **3a** cation (Fig. 3), the dysprosium ion is surrounded by two imine-hemiacetal ligands that act as monoanionic N₂O₂ donors, by means of the nitrogen atoms of the imine (N11) and pyridine (N12) functions, the deprotonated phenolic oxygen atom (O11), and the protonated alcoholic oxygen atom (O12) of the hemiacetal group. Accordingly, the Dy^{III} centre is octa-coordinate in an N₄O₄ environment, with a calculated geometry close to triangular dodecahedron, but distorted towards snub disphenoid (Table S4 and Fig. S2†).³⁸ This cation has two chiral centres, the carbon atoms of the hemiacetal

groups, but both *S,S* and *R,R* isomers of the **3a** cation are present in the unit cell in 1:1 ratio, thus giving rise to a racemic mixture.

In the **3b** anion (Fig. 3), the bisdeprotonated Schiff base L^{2−} wraps the dysprosium(III) centre in its N₃O₂ pocket, as in **1** and **2**. The coordination sphere is completed by two chloride anions, and, accordingly, the dysprosium ion achieves coordination number 7, with slightly distorted pentagonal bipyramid geometry (Table S4† and Fig. 3). In this case, the pentadentate donor is nearly planar (maximum deviation of any atom from the mean calculated N₃O₂ plane of 0.112 Å, with the Dy atom in the plane), and the Cl–Dy–Cl angle is *ca.* 177°. All the distances and angles in this anion are similar to those found in a previously reported chloro-dysprosium anionic complex of a hydrazone ligand with a pentagonal bipyramidal geometry.⁴⁰

Besides, this structure is further stabilised by two short hydrogen bonds between the phenolic oxygen atoms of the **3b** anion and the protonated alcoholic functions of the **3a** cation, what generates a pseudodinuclear complex, with a Dy^{III}...Dy^{III} distance of *ca.* 5.486 Å (Fig. S3†).

In addition, the crystal structure of the diluted complex Et₃NH[Dy_{0.09}Y_{0.91}(L)(NO₃)₂] (**4**) was solved. An ellipsoid diagram of the compound is shown in Fig. S4,† and main distances and angles are summarised in Table S6.† In this case the complex is also ionic, the [Dy_{0.09}Y_{0.91}(L)(NO₃)₂][−] anion and Et₃NH⁺ cation being joined through a hydrogen bond between the nitrogen atom of the cation and one of the phenolic oxygen atoms of the anion. No other hydrogen bonds are observable in the cell, and the shortest distance between dysprosium or yttrium atoms of two neighbouring [Dy_{0.09}Y_{0.91}(L)(NO₃)₂][−] anions is *ca.* 8.36 Å.

The structure of the [Dy_{0.09}Y_{0.91}(L)(NO₃)₂][−] complex is similar to that described for [Dy(HL)(NO₃)₂], with the Schiff base adopting a helical disposition, although in this case this ligand is fully deprotonated, with both phenol oxygen atoms negatively charged. The calculated environment of the yttrium and dysprosium ions in **4** with the SHAPE program is close to spherical tricapped trigonal prism (Table S4†). Therefore, as all the distances and angles are in the expected range, this structure does not deserve further discussion.

Moreover, powder X-ray diffraction studies for the crude products 2·2H₂O, **3** and **4** (Fig. S5–S7†) demonstrate that the microcrystalline product and the single crystals are the same compound in all cases, and, in the case of **3**, that the experiment is reproducible, given that two different experiments yield the same X-ray powder diffractogram.

It could be worthy to comment that the Dy^{III} complexes **1–4** are the first lanthanoid compounds of H₂L and related ligands to be crystallographically characterised, as only some tin and d-metal complexes resulting from H₂L or its derivatives were previously reported (Table S7 and Scheme S2†). A search from CSD data⁴¹ (Table S7†) shows that this type of ligand can usually act as dianionic, which is its most common charge, or as a neutral Schiff base, but it has only been described once as a monoanionic donor to date. In its dianionic form, the most

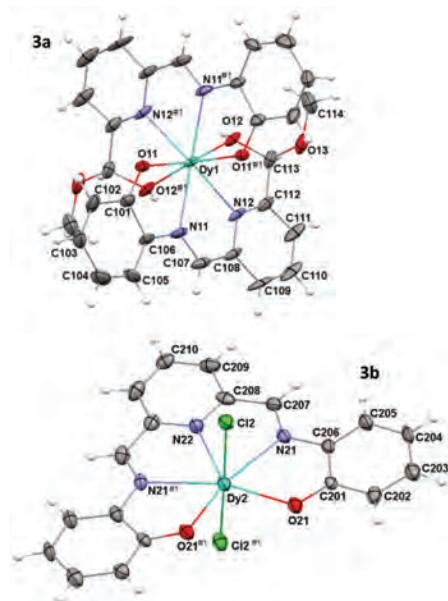


Fig. 3 Ellipsoid (30% probability) diagram for **3**: (top) cation **3a**; (bottom) anion **3b**.

common coordination modes are as a pentadentate μ_2 or μ_4 bridge, or as an N_3O_2 non-bridging chelating donor (Scheme S3†). This latter one is the coordination mode found in all the lanthanoid complexes described herein, and it should be noted that the degree of deprotonation of the ligand found in **1** (monodeprotonated) is unique for H_2L .

Magnetic properties

Direct-current (dc) magnetic susceptibility measurements were recorded for **1**·H₂O, **2**·2H₂O and **3** as a function of the temperature. The plots of $\chi_M T$ vs. T for **1**·H₂O, **2**·2H₂O and **3** are shown in Fig. 4 and Fig. S8, S9,† respectively.

At 300 K, the $\chi_M T$ values are 14.07 cm³ K^{−1} mol^{−1} for **1**·H₂O, 14.13 cm³ K^{−1} mol^{−1} for **2**·2H₂O and 29.3 cm³ K^{−1} mol^{−1} for **3**, values that are very close to those expected for one or two isolated Dy³⁺ ions (14.13 cm³ K^{−1} mol^{−1} per ion). In all cases, the experimental $\chi_M T$ values remain almost constant when the temperature decreases up to 70 K. Below this temperature, the drop in the curves is more pronounced, and the molar susceptibilities reach minimum values of 8.84, 7.83 and 18.01 cm³ K^{−1} mol^{−1} at 2 K for **1**·H₂O, **2**·2H₂O and **3**, respectively. This drop can be mainly ascribed to depopulation of the M_J sublevels of the Dy^{III} ion at low temperatures.

Nevertheless, in the case of **3**, the drop below 13 K is even more marked and maybe the intermolecular interactions through the short hydrogen bonds between the anion and the cation play a role in this strong diminishment of the $\chi_M T$ value.

The reduced magnetisation at 2 K tends to 5.59 $N\mu_B$ for **1**·H₂O, 6.35 $N\mu_B$ for **2**·2H₂O and 10.45 $N\mu_B$ for **3** at maximum applied field of 5 T (Fig. 4, S8 and S9,† inset). These values are considerably smaller than those expected for one or two isolated Dy^{III} centres (10 $N\mu_B$ per Dy³⁺ ion), but comparable with the values reported for many complexes per dysprosium centre,^{39,42–45} what seems to agree with a significant magnetic anisotropy.

The low-temperature magnetic relaxation behaviour of complexes **1**·H₂O–**3** was studied. Thus, alternating current (ac) magnetic susceptibility measurements were initially recorded under a zero external field at a frequency of 1400 Hz. In this case, none of the compounds show out-of-phase ac suscepti-

bilities (χ''_M) peaks. However, it is well known that these molecules can present quantum tunnelling (QTM) relaxation processes,⁴⁶ which prevent to observe the SMM behaviour. This QTM can be due to the intrinsic tunnelling between the states or induced by the dipolar intermolecular interactions. One way to partly or fully suppress this quantum tunnelling is the application of a small static magnetic field,⁴⁷ which should remove the degeneracy of the states, thus enabling observation of the slow relaxation process through the real thermally activated energy barrier.

Consequently, variable temperature ac susceptibilities were measured with the application of different dc fields. Under these conditions, **1**·H₂O shows ac susceptibility frequency and field dependence below 5 K, but without a maximum in its χ''_M curves (Fig. S10†). Nevertheless, **2**·2H₂O and **3** show χ''_M peaks as a function of the temperature at fixed frequencies, the optimal fields being 1500 Oe and 3000 Oe for **2**·2H₂O and **3**, respectively (Fig. S11 and Fig. S12†).

Complex **2**·2H₂O shows frequency and temperature-dependence of the in phase (Fig. S13†) and out-of-phase (Fig. 5) susceptibility under this field of 1500 Oe, with maxima for χ''_M between 4 and 6 K. Besides, it should be noted that χ''_M does not go to zero below the maxima at low temperature (Fig. 5), which indicates that the fast relaxation of the magnetisation by a QTM mechanism has not been fully suppressed by the application of the optimum magnetic field.

In addition, the Cole–Cole plot for **2**·2H₂O (Fig. S14†) displays semicircular shapes with α parameters in the range 0.18–0.08 (Table S8†), which suggests more than one relaxation mechanism at low temperature.

The relaxation dynamics between 4 and 6 K were further analysed by studying the temperature dependence of the relaxation time. The deviation from linearity in the low-temperature region of the Arrhenius plot (Fig. 6) and the α parameter indicate that the curve cannot be reproduced with a simple Orbach model. Taking into account the experimentally observed QTM, attempts were made to fit this plot considering all the possible relaxation processes in addition to QTM (Orbach, Direct and Raman), but eqn (1), which includes quantum tunnelling and Orbach thermal processes, is the one that best simulate this

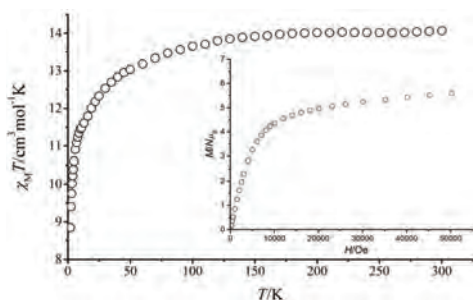


Fig. 4 $\chi_M T$ vs. T for **1**·H₂O. Inset: $M/N\mu_B$ vs. H .

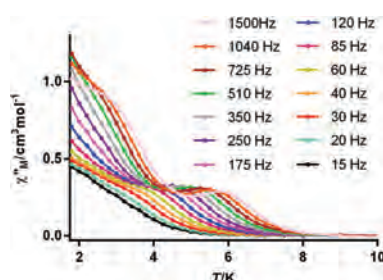


Fig. 5 Temperature dependence of χ''_M for **2**·2H₂O in a dc applied field of 1500 Oe at different frequencies.

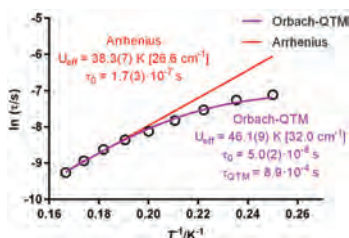


Fig. 6 Arrhenius plot for 2-H₂O in a dc applied field of 1500 Oe. The violet line accounts for the best fit considering Orbach plus QTM relaxation (eq. 1).

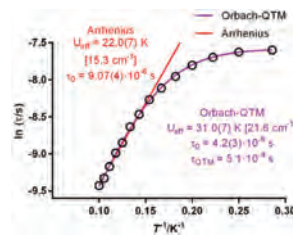


Fig. 8 Arrhenius plot for **3** in a dc applied field of 3000 Oe. The violet line accounts for the best fit considering Orbach plus QTM relaxation (eq. 1).

plot rendering reasonable parameters. This fit yields an effective energy barrier of 46.1(9) K, with a τ_0 factor of $5.0(2) \times 10^{-8}$ s and τ_{QTM} of 0.89 ms.

$$\tau^{-1} = \tau_{\text{QTM}}^{-1} + \tau_0^{-1} e^{-U_{\text{eff}}/k_{\text{B}}T} \quad (1)$$

χ'_M (Fig. S14†) and χ''_M (Fig. 7) for **3** also show temperature and frequency dependence at the optimum external field of 3000 G (Fig. S11†).

The χ''_M plot versus T (Fig. 7) shows that χ''_M presents some peaks at different frequencies and, as in the case of 2-H₂O, it shows same tails at low temperature, also indicating the existence of QTM.

The fit of the Cole–Cole plot to a generalised Debye model gives α parameters between 0.39 and 0.16 (Fig. S15 and Table S8†), which also agree with the presence of more than one relaxation pathways. Thus, Fig. 8 shows that the Arrhenius plot is best fitted with eqn (1) once again, yielding values of U_{eff} of 31.0(7) K, with a τ_0 factor of $4.2(3) \times 10^{-6}$ s, and τ_{QTM} of 0.51 ms. Alternative fits, including Direct and/or Raman processes, do not allow reproducing the curve properly.

As it can be seen in Fig. S10†, 1-H₂O does not show χ''_M peaks as a function of the temperature, but frequency dependence of χ''_M in an external field of 2000 G. This phenomenon might be due to the existence of a very small thermal energy barrier to block the magnetisation above 2 K, and/or owing to the occurrence of a rapid QTM relaxation process, which the

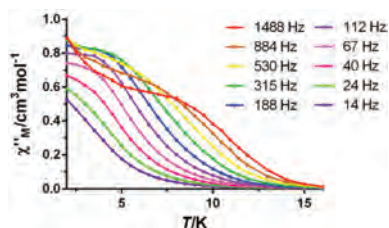


Fig. 7 Temperature dependence of χ''_M for **3** in $H_{\text{dc}} = 3000$ Oe at different frequencies.

dc field is not able to eliminate. Therefore, efforts were made to know the origin of the non-SMM like behaviour for 1-H₂O in the presence of a dc field. As the QTM can be induced by spin-spin interactions, attempts to prepare the diluted yttrium complex [Dy_{0.09}Y_{0.91}(HL)(NO₃)₂] were carried out. However, as it was discussed, these endeavours lead to the isolation of (Et₃NH)[Dy_{0.09}Y_{0.91}(L)(NO₃)₂] (**4**), but the desired compound could not be obtained regardless of the multiple attempts. Besides, the yttrium analogue of 1-H₂O could not also be isolated, as previously discussed.

Likewise, the dynamic magnetic properties of **4** were studied (Fig. S16 and S17†). It should be noted that for **4** χ''_M shows peaks as a function of the temperature and frequency in the absence of an external dc field (Fig. S17†). Nevertheless, the tail of this curve does not tend to zero, indicating that the QTM is still efficient at a zero field, in spite of the diluted nature of the sample. This shows the intrinsic QTM of these complexes, which was confirmed by electronic structure calculations (*vide infra*).

Fitting the Cole–Cole plot to the generalised Debye model gives a series of α parameters below 0.41 (Fig. S18 and Table S8†), suggesting multiple path relaxation processes. Consequently, many attempts were made to fit the Arrhenius plot but, again, the best fit with coherent parameters was found with eqn (1) (Fig. S19†), giving values of $U_{\text{eff}} = 49.1(9)$ K, $\tau_0 = 3.6(3) \times 10^{-8}$ s, and $\tau_{\text{QTM}} = 0.18$ ms.

The ac magnetic susceptibility data for **4** were additionally measured in the presence of an applied field of 1500 Oe, in order to shortcut the quantum tunnelling (Fig. 9 and S16†).

The Arrhenius plot extracted from these data can only be fitted with eqn (2) (Fig. 10), which considers Orbach and Raman effects, and that agrees with the presence of more than one relaxation process suggested by the Cole–Cole plot fitting ($\alpha = 0.18$ –0.14, Fig. S18 and Table S8†).

$$\tau^{-1} = CT^{-n} + \tau_0^{-1} e^{-U_{\text{eff}}/k_{\text{B}}T} \quad (2)$$

The best fit yields basically the same U_{eff} value (50.1(2) K) as in the absence of dc field, with an enhanced relaxation time of $5.1(1) \times 10^{-8}$ s. The n value of 6.6 extracted from this fit is lower than the expected one for Dy^{III} ($n = 9$), but it is

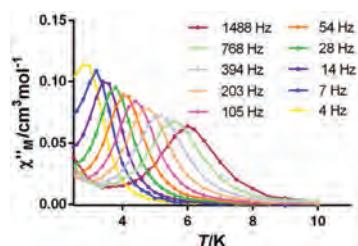


Fig. 9 Temperature dependence of χ''_M for **4** in a dc applied field of 1500 Oe at different frequencies.

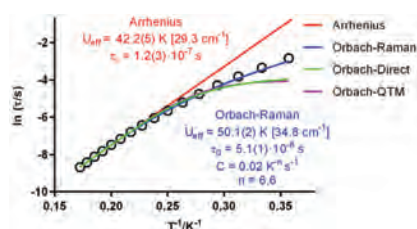


Fig. 10 Arrhenius plot for **4** in a dc applied field of 1500 Oe. The coloured solid lines account for the best fit considering different relaxation processes.

within the typical range of 5–9 found for many other Dy^{III} complexes.⁴⁸

Electronic structure calculations

CASSCF calculations including spin-orbit effects with the RASSI approach (see Computational details section) were employed in order to explain the magnetic properties of the synthesised compounds. Due to the relatively large ionic character of the dysprosium-ligand bonds, and the large number of unpaired electrons, dynamic correlation effects are not crucial to describe such systems.^{49–51} We have considered six molecular structures: **1** with (**1w**) and without (**1wo**) the whole pyridine molecule, **2**, **3** (the **3a** cation and **3b** anion) and **4** (see Fig. 11). The used methodology, which was widely employed to study this kind of system,^{51–53} provides a reasonable agreement with the experimental susceptibility and magnetisation curves (see Fig. S20 and S21†). However, some differences are observed at low temperature, especially for compound **2**. In the case of **2**, a water molecule is directly coordinated to the Dy ion, and the uncertainty generated by the H positions might be the responsible of the differences.⁵⁴

The main calculated parameters for the six systems are collected in Tables 1 and 2. As expected, it can be seen from the calculated g -factors that all these Dy^{III} systems present easy-axis character. The direction of the easy axis is determined by the spatial distribution of the ligands. The oblate shape of the electron density expected for Dy^{III} centre ($^6\text{H}_{15/2}$ $M_J = 15/2$ ground state) is an axially-compressed disc that is accommo-

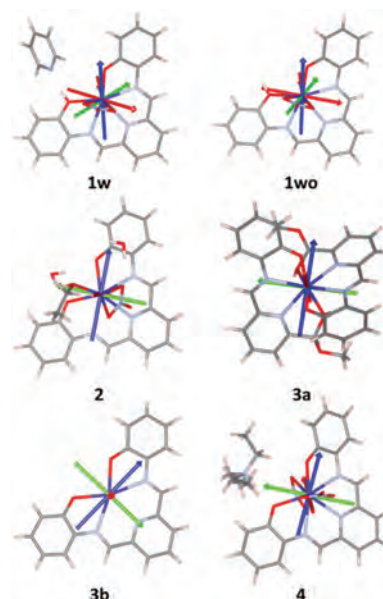


Fig. 11 Representation of the directions of the g components for the six calculated systems. The easy axis direction is represented with the blue arrow. Green and red arrows indicate the direction of the g_y and g_x components.

Table 1 Calculated first and second excitation energies with ($E_{\text{SO-1}}$ and $E_{\text{SO-2}}$) and without (E_1 and E_2) spin-orbit effect (cm^{-1}) and $(E_2 - E_1)/E_1$ parameter for the six studied systems

Compound	E_1	E_2	$(E_2 - E_1)/E_1$	$E_{\text{SO-1}}$	$E_{\text{SO-2}}$
1w	10.4	247.0	22.8	173.2	301.5
1wo	11.1	260.8	22.5	186.3	299.9
2	5.5	100.9	17.3	55.8	195.2
3a	22.0	105.7	3.8	27.5	103.4
3b	7.2	42.0	4.8	107.1	140.9
4	17.3	112.8	5.5	82.2	180.6

Table 2 Calculated g -factors of the ground and first excited states and the angle between their g_z vectors for the six studied systems

Compound	g_x	g_y	g_z	γ (°)
1w	19.650	0.030	0.017	
	17.474	0.368	0.319	22.9
1wo	19.662	0.029	0.013	
	17.373	0.378	0.313	20.9
2	18.627	0.079	0.024	
	16.020	0.060	0.004	12.6
3a	14.722	3.839	0.692	
	12.647	4.343	0.479	16.6
3b	19.448	0.068	0.027	
	13.300	2.376	0.927	2.3
4	18.881	0.137	0.052	
	16.349	0.673	0.566	10.6

Paper

dated in the molecules to reduce the metal–ligand electrostatic repulsion.^{50,51} It is worth noting that both **1w** and **1wo** systems are those showing the largest axial character from the calculated g values. Furthermore, also the energies are consistent with such conclusion. The excitation energies without spin–orbit contribution indicate the degree of mixing of the excited states with the ground state when the spin–orbit coupling is included.

Previously, some of us noticed that the figure of merit of the axiality is $(E_2 - E_1)/E_1$.^{50,51} Large $(E_2 - E_1)/E_1$ values results in large anisotropy because the first excited state has a relatively large axial character, like the ground state, but the second excited state is much less axial (see representation of the beta electron densities in Fig. S22 and S23†). Thus, first excitation energy for complex **1** is similar to that of the other systems while the second excitation energy is almost twice than in the other systems (see Table 1). And this occurs for both **1w** and **1ow**, which have very similar parameters, thus showing that in this case the presence of different solvates does not affect the magnetic results significantly.

3b is slightly different from the other complexes, due to the presence of two chloride anions with weaker ligand field, and furthermore, the pentadentate ligand is almost perfectly flat while in the other complexes such ligand is slightly distorted (see X-ray discussion).

The magnetic properties are closely related with the adopted structures by these compounds. Thus, if there is a shortest metal–ligand bond distance, the oblate density is perpendicular to such bond to reduce the metal–ligand electron repulsion and consequently, the easy axis is approximately aligned with such bond (see Fig. 11, S22 and S23†).

The analysis of the shapes of the beta density of the lowest manifold states at CASSCF level without spin–orbit effect (see Fig. S22 and S23†) gives a qualitative picture of the oblate character of the electron density. A weighted mixing of such spin-free states induced by the spin–orbit coupling will result in the ground state of the system that will determine the magnetic properties. In Fig. 11, the orientations of the g -components are represented for the six systems. For **1**, the shortest metal–ligand bonds are those through the non-protonated phenolic group. Thus, for both **1w** and **1wo**, the easy-axis is almost perfectly aligned with the shortest Dy–O bond (2.240 Å bond distance) of the unique non-protonated phenolic group (see Fig. 11). However, for the other compounds, there are always two non-protonated phenolic groups with the shortest metal–ligand distances, and the O–Dy–O bond angles are close to 90° (95.2, 95.2 and 102.4° for **2**, **3a** and **4**, respectively). Hence, the oblate disc cannot be easily accommodated within these two oxygen atoms with the shortest Dy–O distances, resulting in a decrease of the axial character of the ground state. The **3b** molecule has easy-axis character placed in the plane of the flat equatorial ligand (see Fig. 11), but not aligned with the chloride donors. Accordingly, these auxiliary chloride ligands do not allow aligning the magnetic axis with the apical geometric axis. Besides, in **3b** the oblate electron density (see Fig. S23†) has less metal–ligand repulsion than in the other complexes with more distorted structures. Thus, this system has a larger

axiality than the other molecules with two short Dy–O distances.

As a conclusion of these studies, it can be said that the results show that the presence of only one non-protonated phenolic group, as shown in compound **1**, favours axiality because the electron density is easier to accommodate. However, **1**·H₂O does not show a maximum in χ''_M . Therefore, in order to gain more insight into the relaxation paths of these compounds, their qualitative *ab initio* blocking barriers have been computed (Fig. 12).

In compound **1**, the tunnelling probability between the first excited states is large due to the larger value of its transverse components of the g tensor (g_x and g_y), Table 2, which gives to a faster relaxation than in more axial compounds. This might be the reason for the non-observation of a maximum in χ''_M for this compound. In addition, an analysis of collinearity of the easy axis (Table 2) shows that the ground and first excited

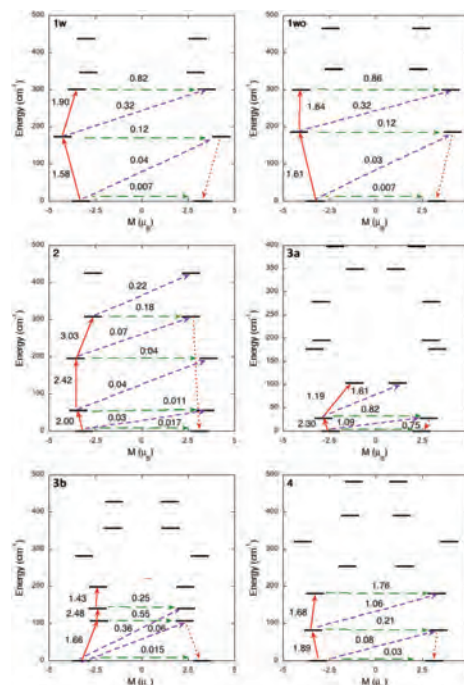


Fig. 12 States energies as a function of their average magnetic moment, M , along the main anisotropy axis for six studied systems. The dashed green arrows correspond to the quantum tunnelling mechanism of ground or excited states, dashed purple arrow shows the hypothetical Orbach relaxation process. The solid red arrow indicates the transition between the ground and excited Kramers doublets and the dashed red arrow the excitation pathway to the ground state with the reversed spin. The values close to the arrows indicate the matrix elements of the transition magnetic moments²⁹ (above 0.1 an efficient spin relaxation mechanism is expected, see Computational details).

states are not collinear and that the relaxation can take place through this state. It is worth noting that the combination of the large QTM through the first excited state showed by the electronic structure calculations in combination with the QTM induced by spin–spin interactions might be the responsible of the lack of maximum in the χ''_M curves even in the presence of an applied external dc field.

In the case of **2**, both ground and first excited states have very small transverse components g_x and g_y (Table 2) and the relaxation takes place through the third excited state situated at more than 300 cm^{-1} . Experimentally, an Orbach process was observed, but with a much smaller energy barrier, although this compound has the largest barrier of the studied non-diluted compounds. In comparison with **1**, maxima in χ''_M were observed for **2**, which indicated a larger energy barrier and/or smaller QTM. And the results from the calculations show both tendencies. However, there is a discrepancy between experimental and calculated energy barriers, and an external magnetic field is needed for the observation of SIM-like behaviour in $2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Both facts might be related to the same reason, the presence of additional relaxation mechanisms, such as QTM in the ground state, induced by dipolar coupling or vibronic coupling, which are not considered in the calculations.

The behaviour of complex **3** is more difficult to rationalise, given that it is formed by two species, **3a** and **3b**. The computational results of both of them individually show an efficient relaxation through the first excited states, which in these cases are relatively close to the ground state. However, the interaction between both complexes can have a very important impact in the relaxation processes, which may explain the different observed experimental behaviour. Besides, compound **4** also shows an efficient relaxation *via* tunneling through the first excited state, with larger transverse components, g_x and g_y .

As a summary, when the data are compared with the experimental results, the same trends are not observed, but this is due to different factors. First of all, the complexity of **3** makes difficult to extract valid correlations from their units **3a** and **3b**. In addition, compound **4** is the only one that is magnetically diluted, thus avoiding dipolar interactions that can suppress the relaxation through tunneling.⁵⁵ However, QTM is still observed when no external field is applied, which is due to this efficient tunnelling through the first excited state that is efficiently removed in this case with the application of the external field. In addition, the computational results can explain the observed differences between **1** and **2**, and these calculations lead to conclude that the lack of maximum in χ''_M for **1**, in spite of its axiality, can be due to the more efficient tunneling relaxation. Accordingly, this study shows that axiality is not the only factor to be taken into account in the search for high effective energy barriers.

Conclusions

This work reports the study of the coordination chemistry of dysprosium(III) nitrate and dysprosium(III) chloride with the

well-known H_2L ligand, showing that this chemistry is greatly influenced by the operational pH of the medium, and/or by the anion present in metal salt. Thus, mixing of dysprosium(III) nitrate with H_2L allows obtaining two different neutral nitrate complexes, crystallographically characterised, where the Schiff base ligand remains intact. By contrast, the reaction with dysprosium(III) chloride leads to isolate an ionic chloride complex **3**, where the cation shows that the ligand has undergone a partial hydrolysis to form a hemiacetal function, a reaction that has been scarcely reported in literature. These complexes constitute the first lanthanoid compounds derived from H_2L , or related ligands, to be crystallographically characterised, while **3** is also the first hemiacetal complex described with a lanthanoid metal. The crystallographic studies show that the Schiff base acts as a nearly flat pentadentate chelating donor in **1** to **3**, as well as in the dilute complex $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Dy}_{0.09}\text{Y}_{0.91}(\text{L})(\text{NO}_3)_2]$ (**4**). Accordingly, this study contributes to the knowledge of the coordination chemistry of lanthanoid complexes with flat polydentate donors. Full magnetic characterisation of $1\cdot\text{H}_2\text{O}$, $2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **3** and **4** reveals that only **4** is a SIM at zero dc field, with an U_{eff} about 50 K. $2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and **3** show field-induced slow relaxation of the magnetisation, the largest effective energy barrier of $46.1(9)\text{ K}$ being achieved by $2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. However, $1\cdot\text{H}_2\text{O}$ only shows frequency dependence of χ''_M in an external field of 2000 Oe, but not field-induced SIM-like behaviour could be demonstrated. This difference in slow relaxation of the magnetisation is explained in light of *ab initio* calculations, which demonstrate more axiality, but also more efficient relaxation pathways through a tunnelling mechanism for **1** compared with **2**. Accordingly, this study clearly demonstrates that axiality is not the only factor that should be considered for obtaining high performance SIMs, and that alternative approaches to remove the quantum tunnelling should be sought.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

Authors thank the Spanish Ministerio de Innovación, Ciencia y Universidades (PGC2018-102052-B-C21, PGC2018-093863-B-C21 and MDM-2017-0767) for financial support. J. C. V thanks Xunta de Galicia for his Ph.D. fellowship. E. R. thanks Generalitat de Catalunya for an ICREA Academia award and for the SGR2017-1289 grant, and S. G. C. for a Beatriu de Pinós grant. The authors acknowledge computer resources, technical expertise and assistance provided by the CSUC.

References

- 1 J. Long, Y. Guari, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos and J. Lariónova, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **363**, 57–70.

- 2 L. Sorace and D. Gatteschi, Electronic Structure and Magnetic Properties of Lanthanide Molecular Complexes, in *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*, ed. R. Layfield and M. Murugesu, John Wiley & Sons, 2015.
- 3 N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara and Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8694–8695.
- 4 J. D. Rinehart and J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 2078–2085.
- 5 A. K. Bar, P. Kalita, M. K. Singh, G. Rajaraman and V. Chandrasekhar, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **367**, 163–216.
- 6 Z. Zhu, M. Guo, X.-L. Li and J. Tang, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **378**, 350–364.
- 7 Y.-C. Chen, J. L. Liu, L. Ungur, J. Liu, Q.-W. Li, L.-F. Wang, Z.-P. Ni, L. F. Chibotaru, X.-M. Chen and M.-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 2829–2837.
- 8 F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkam-ki and R. A. Layfield, *Science*, 2018, **362**, 1400–1403.
- 9 (a) F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkam-ki and R. A. Layfield, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, **56**, 11445–11449; (b) C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton and D. P. Mills, *Nature*, 2017, **548**, 439–442.
- 10 K. R. McClain, C. A. Gould, K. Chakarawet, J. S. Teat, T. J. Groshens, J. R. Long and B. G. Harvey, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 8492–8503.
- 11 P. Evans, D. Reta, G. F. S. Whitehead, N. F. Chilton and D. P. Mills, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 19935–19940.
- 12 (a) J. Liu, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, V. Vieru, L. Ungur, J.-H. Jia, L. F. Chibotaru, Y. Lan, W. Wernsdorfer, S. Gao, X.-M. Chen and M.-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 5441–5450; (b) Y.-C. Chen, J.-L. Liu, Y. Lan, Z.-Q. Zhong, A. Mansikkam-ki, L. Ungur, Q.-W. Li, J.-H. Jia, L. F. Chibotaru, J.-B. Han, W. Wernsdorfer, X.-M. Chen and M.-L. Tong, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 5708–5715; (c) S. Bala, G.-Z. Huang, Z.-Y. Ruan, S.-G. Wu, Y. Liu, L. F. Wang, J.-L. Liu and M.-L. Tong, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 9939–9942; (d) A. B. Canaj, S. Dey, E. R. Mart, C. Wilson, G. Rajaraman and M. Murrie, *Angew. Chem.*, 2019, **131**, 14284–14289.
- 13 A. González, E. Gómez, A. Cortés-Lozada, S. Hernández, T. Ramírez-Apan and A. Nieto-Camacho, *Chem. Pharm. Bull.*, 2009, **57**, 5–15.
- 14 D. C. Liles, M. McPartlin, P. A. Tasker, H. C. Lip and L. F. Lindoy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 549–551.
- 15 K. Potgieter, P. Mayer, T. I. A. Gerber and I. N. Booyesen, *Polyhedron*, 2009, **28**, 2808–2812.
- 16 G. Habarurema, T. I. A. Gerber, E. C. Hosten and R. Z. Betz, *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.*, 2015, **230**, 159–161.
- 17 M. Kose, P. L. Goring and V. McKee, *Inorg. Chim. Acta*, 2015, **435**, 232–238.
- 18 F. F. B. J. Janssen, L. C. J. M. Peters, P. P. J. Schlebos, J. M. M. Smits, R. de Gelder and A. E. Rowan, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 13004–13013.
- 19 X.-X. Sun, C.-M. Qi, S.-L. Ma, H.-B. Huang, W.-X. Zhu and Y.-C. Liu, *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**, 911–914.
- 20 M. Kose, *Inorg. Nano-Met. Chem.*, 2017, **47**, 1711–1717.
- 21 E. Kampert, F. F. B. J. Janssen, D. W. Boukhvalov, J. C. Russcher, J. M. M. Smits, R. de Gelder, B. de Bruin, P. C. M. Christianen, U. Zeitler, M. I. Katsnelson, J. C. Maan and A. E. Rowan, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 11903–11908.
- 22 *SADABS: Area-Detector Absorption Correction*, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI, 1996.
- 23 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112–122.
- 24 P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos and B. Schimmelpfennig, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **357**, 230–240.
- 25 B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov, P.-O. Widmark and A. C. Borin, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 11431–11435.
- 26 B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov and P.-O. Widmark, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 2851–2858.
- 27 P.-O. Widmark, P.-Å. Malmqvist and B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta*, 1990, **77**, 291–306.
- 28 I. F. Galván, M. Vacher, A. Alavi, C. Angeli, F. Aquilante, J. Autschbach, J. J. Bao, S. I. Bokarev, N. A. Bogdanov, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, J. Creutzberg, N. Dattani, M. G. Delcey, S. S. Dong, A. Dreuw, L. Freitag, L. M. Frutos, L. Gagliardi, F. Gendron, A. Giussani, L. González, G. Grell, M. Guo, C. E. Hoyer, M. Johansson, S. Keller, S. Knecht, G. Kovačević, E. Källman, G. Li Manni, M. Lundberg, Y. Ma, S. Mai, J. P. Malhado, P. A. Malmqvist, P. Marquetand, S. A. Mewes, J. Norell, M. Olivucci, M. Oppel, Q. M. Phung, K. Pierloot, F. Plasser, M. Reiher, A. M. Sand, I. Schapiro, P. Sharma, C. J. Stein, L. K. Sørensen, D. G. Truhlar, M. Ugandi, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancioille, V. Veryazov, O. Weser, T. A. Wesolowski, P.-O. Widmark, S. Wouters, A. Zech, J. P. Zobel and R. Lindh, *J. Chem. Theor. Comput.*, 2019, **15**, 5925–5964.
- 29 L. Ungur and L. Chibotaru, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 10043–10056.
- 30 D. Drahonovsky and J.-M. Lehn, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 8428–8432.
- 31 A. M. Guidote Jr., K. Ando, Y. Kurusu, H. Nagao and Y. Masuyama, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **314**, 27–36.
- 32 A. Erxleben, *Inorg. Chim. Acta*, 2009, **362**, 839–844.
- 33 J. G. Malecki and P. Zwiolski, *Polyhedron*, 2012, **39**, 85–90.
- 34 A. Barandov and U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2013, **639**, 2542–2547.
- 35 A. A. Melekhova, A. S. Novikov, N. V. Rostovskii, P. A. Sakharov, T. L. Panikarovskii and N. A. Bokach, *Inorg. Chem. Commun.*, 2017, **79**, 82–85.
- 36 D. Mondal and K. Bhattacharya, *Inorg. Chem. Commun.*, 2017, **84**, 109–112.
- 37 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- 38 (a) M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky and D. D. Avnir, *SHAPE v1.1b*, Barcelona, 2005; (b) A. Ruiz-Martínez, D. Casanova

- and S. Alvarez, *Chem. – Eur. J.*, 2008, **14**, 1291–1303;
- (c) M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany and S. Alvarez, *SHAPE: Program for the stereochemical analysis of molecular fragments by means of continuous shape measures and associated tools*, University of Barcelona, Barcelona, Spain, 2010.
- 39 M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, J. M. Herrera and E. Colacio, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 10100–10110.
- 40 A. K. Bar, P. Kalita, J.-P. Sutter and V. Chandrasekhar, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 2398–2401.
- 41 F. H. Allen, The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 2002, **58**, 380–388.
- 42 S.-Y. Lin, W. Wernsdorfer, L. Ungur, A. K. Powell, Y.-N. Guo, J. Tang, L. Zhao, L. F. Chibotaru and H.-J. Zhang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 12767–12771.
- 43 (a) M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, J. M. Herrera and E. Colacio, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 5646–5656; (b) M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. Herrera-Lanzós, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, J. M. Herrera, E. Colacio and C. Nuñez, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 17000–17009.
- 44 C. Das, A. Upadhyay and M. Shanmugam, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 9002–9011.
- 45 S. Yu, Z. Hu, Z. Chen, B. Li, Y.-Q. Zhang, Y. Liang, D. Liu, D. Yao and F. Liang, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 1191–1200.
- 46 (a) J. R. Friedman, M. P. Sarachick, J. Tejada and R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**, 3830–3833; (b) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli and B. Barbara, *Nature*, 1996, **383**, 145–147.
- 47 J. Ruiz, A. J. Mota, A. Rodríguez-Diéguez, S. Titos, J. M. Herrera, E. Ruiz, E. Cremades, J. P. Costes and E. Colacio, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 7916–7918.
- 48 B. M. Day, F.-S. Guo and R. A. Layfield, *Acc. Chem. Res.*, 2018, **51**, 1880–1889, and references therein.
- 49 N. F. Chilton, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny and A. Soncini, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2551.
- 50 D. Aravena and E. Ruiz, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 13770–13778.
- 51 S. Gomez-Coca, D. Aravena, R. Morales and E. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289**, 379–392.
- 52 M. Atanasov, D. Aravena, E. Suturina, E. Bill, D. Maganas and F. Neese, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289**, 177–214.
- 53 J. P. Malrieu, R. Caballol, C. J. Calzado, C. de Graaf and N. Guihéry, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 429–492.
- 54 G. Cucinotta, M. Perfetti, J. Luzon, M. Etienne, P.-E. Car, A. Caneschi, G. Calvez, K. Bernot and R. Sessoli, *Angew. Chem.*, 2012, **124**, 1638–1642.
- 55 D. Aravena, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**, 5327–5333.

Field-induced slow magnetic relaxation and luminescence thermometry in a mononuclear ytterbium complex

Inorg. Chem. Front., volume 7, páxinas 3019-3029, 2020.
DOI: 10.1039/d0qi00637h

Contribución específica na publicación: Conceptualización, metodoloxía e investigación: Participación na contextualización e completo desenvolvemento dos experimentos de síntese. Caracterización dos compostos: contribución ao estudo dos datos magnéticos e contribución á análise de datos de difracción de RX. Contribución á redacción do manuscrito orixinal.

Índices de calidade: *Inorg. Chem. Front.* presentaba no ano da publicación deste artigo un índice de impacto de 6.563 (2020 Journal Citation Reports), pertencendo ao primeiro cuartil (Q1) na categoría de Química Inorgánica calculado por Journal Citation Reports (3/45 no ano 2020), e por Scimago (SJR 1.421 no ano 2020), cun índice CiteScore de 8.8 (calculado por Scopus para o ano 2020). Realmente este artigo pertence ao primeiro decil (D1) segundo Journal Citation Reports, alcanzando a día 24/11/2021 un total de 19 citas segundo Web of Science.

Autorización da revista: A revista *Inorg. Chem. Front.*, pertencente á editorial Royal Society of Chemistry, onde se publicou parte do Capítulo 8, permite a reutilización do artigo por parte do autor como parte da súa tese: <https://www.rsc.org/journals-books-databases/author-and-reviewer-hub/authors-information/licences-copyright-permissions/#reuserscmaterial>.

Field-induced slow magnetic relaxation and luminescence thermometry in a mononuclear ytterbium complex

M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, M. Amoza, A. M. P. Botas, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos and E. Colacio, *Inorg. Chem. Front.*, 2020, **7**, 3019

DOI: 10.1039/D0QI00637H

If you are not the author of this article and you wish to reproduce material from it in a third party non-RSC publication you must [formally request permission](#) using Copyright Clearance Center. Go to our [Instructions for using Copyright Clearance Center page](#) for details.

Authors contributing to RSC publications (journal articles, books or book chapters) do not need to formally request permission to reproduce material contained in this article provided that the correct acknowledgement is given with the reproduced material.

Reproduced material should be attributed as follows:

- For reproduction of material from NJC:
Reproduced from Ref. XX with permission from the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and The Royal Society of Chemistry.
- For reproduction of material from PCCP:
Reproduced from Ref. XX with permission from the PCCP Owner Societies.
- For reproduction of material from PPS:
Reproduced from Ref. XX with permission from the European Society for Photobiology, the European Photochemistry Association, and The Royal Society of Chemistry.
- For reproduction of material from all other RSC journals and books:
Reproduced from Ref. XX with permission from The Royal Society of Chemistry.

If the material has been adapted instead of reproduced from the original RSC publication "Reproduced from" can be substituted with "Adapted from".

In all cases the Ref. XX is the XXth reference in the list of references.

If you are the author of this article you do not need to formally request permission to reproduce figures, diagrams etc. contained in this article in third party publications or in a thesis or dissertation provided that the correct acknowledgement is given with the reproduced material.

Reproduced material should be attributed as follows:

- For reproduction of material from NJC:
[Original citation] - Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the RSC
- For reproduction of material from PCCP:
[Original citation] - Reproduced by permission of the PCCP Owner Societies
- For reproduction of material from PPS:
[Original citation] - Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the European Society for Photobiology, the European Photochemistry Association, and RSC
- For reproduction of material from all other RSC journals:
[Original citation] - Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry



If you are the author of this article you still need to obtain permission to reproduce the whole article in a third party publication with the exception of reproduction of the whole article in a thesis or dissertation.

Information about reproducing material from RSC articles with different licences is available on our [Permission Requests page](#).

RESEARCH ARTICLE

View Article Online
View Journal | View Issue



Cite this: *Inorg. Chem. Front.*, 2020, 7, 3019

Field-induced slow magnetic relaxation and luminescence thermometry in a mononuclear ytterbium complex†

Matilde Fondo, ^a Julio Corredoira-Vázquez, ^a Ana M. García-Deibe, ^a Jesús Sanmartín-Matalobos, ^a Martín Amoza, ^a Alexandre M. P. Botas, ^b Rute A. S. Ferreira, ^b Luis D. Carlos ^b and Enrique Colacio ^c

The mononuclear complex $[\text{Yb}(\text{H}_3\text{L}^{1,1,4})]\cdot 2\text{MeOH}$ (**1**: 2MeOH), with a new heptadentate N_4O_3 ligand, was isolated and structurally characterised. The opto-magnetic properties of **1**: 2MeOH were investigated, showing that this complex is a bifunctional compound. Accordingly, **1**: 2MeOH reveals two coexisting functionalities: field-induced single molecule magnet behaviour, and Yb^{3+} -centred NIR fluorescence dependent on temperature (25–300 K). The magnetic relaxation in this pentagonal bipyramidal complex does not seem to be of the Orbach type, and this is supported by the discrepancy between the anisotropic energy barrier found by fitting the magnetic data to an Orbach model and by spectroscopic studies. *Ab initio* calculations further validate the magnetic relaxation mechanisms and spectroscopic results.

Received 1st June 2020,
Accepted 10th July 2020
DOI: 10.1039/d0qi00637h
rsc.li/frontiers-inorganic

Introduction

Multifunctional molecular materials belong to a class of compounds that combine several physical or chemical properties into a single molecule. Among different multifunctional systems, a particular emphasis has been made to design magnetic molecular materials with additional capabilities.¹ In this way, the field of molecular magnetism took a turn in its direction with the discovery of the first single ion magnet (SIM) in 2003,² the bis-phthalocyanine terbium complex $[\text{Tb}(\text{Pc})_2]$, and, accordingly, the demonstration that lanthanoid (Ln) ions can show slow relaxation of the magnetization. Besides, trivalent lanthanoid ions (Ln^{3+})-based complexes present specific luminescence that covers a large spectral range, from the visible to the near-infrared (NIR), with some exceptional features ascribed to the intra-4f transitions, such as characteristic narrow line-like emissions (<4 nm), long lifetimes (10^{-6} – 10^{-3} s), or usually high luminescence quantum yields (>80%).³

Despite these advantageous properties of Ln^{3+} ions, and a relatively quick growth of reported Ln^{3+} -based SMMs,^{4–7} the number of these compounds spectroscopically studied is still relatively small.^{8,9} Accordingly, the first work reporting the coexistence of slow relaxation of the magnetization and Ln^{3+} -based luminescence was published in 2009.¹⁰ In the same way, the earliest publication correlating relaxation dynamics and light emission dates from 2012,¹¹ while an inductive effect between the magnetic field and luminescence has only been demonstrated in 2016.¹² Therefore, bi-functional molecular-based materials merging luminescence with magnetic properties have been the target of increasing interest.¹³ The potential applications of lanthanoid-based magneto-luminescent complexes include manufacture of molecular spintronics devices, single molecule detection or quantum read-out.^{12,14}

Among lanthanoid ions, Dy^{3+} is the most used one to design luminescent SMMs.^{8,9} This seems to be due to its Kramers nature, its high *S* and *J* values, its oblate character of the electronic density, and its emission in the visible region of the electronic spectrum. The second most investigated f-ion in magnetic-luminescent materials is Yb^{3+} , but, despite this, few examples of mononuclear Yb single ion magnets (SIMs) were spectroscopically analysed.^{8,9,15–19} Besides, in none of these cases, the temperature dependence of the luminescence properties was determined, although this analysis can be useful in the search for optical sensors for temperature measurements. Recently, a dinuclear ytterbium compound was reported as the first field-induced Yb-SMM luminescent

^aDepartamento de Química Inorgánica, Faculdade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida, 15782 Santiago de Compostela, Spain. E-mail: matilde.fondo@usc.es

^bPhantom-g, CICECO – Aveiro Institute of Materials, Department of Physics, University of Aveiro, 3810-193 – Aveiro, Portugal

^cDepartamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avda Fuentenueva s/n, 18071 Granada, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available: Fig. S1–S10 and Tables S1–S8. CCDC 2006553. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/d0qi00637h

thermometer²⁰ but, as far as we know, no mononuclear Yb SIMs were described to act also as luminescent temperature sensors. With these considerations in mind, and following with our study on the coordination chemistry of lanthanoid ions with polydentate N,O donors and their magnetic analysis,²¹ we decided to study the opto-magnetic properties of a mononuclear Yb complex of a novel heptadentate ligand, and the results achieved are described herein.

Results and discussion

Synthesis

[Yb(H₃L^{1,1,4})]·2MeOH (1·2MeOH) was obtained by a modification of a previously reported method,²² as summarised in Scheme 1. Thus, mixing of Yb(OAc)₃ with the mixture of the products obtained in the reduction of H₃L with NaBH₄ in a methanolic basic medium (NaOH) leads to the formation of copious single crystals of 1·2MeOH and, therefore, this sample has been obtained with high purity. The isolation of this complex containing the [H₃L^{1,1,4}]³⁻ ligand is quite unexpected, as the published synthesis,²² where the reaction conditions are very similar, led to isolate [Yb(H₃L^{1,2,4})] (Scheme 1). Nevertheless, the difference between both compounds can be explained by the different basicity of the medium. In our case study, the operational pH of the reaction medium is higher, given that ytterbium(III) acetate is used instead of the ytterbium

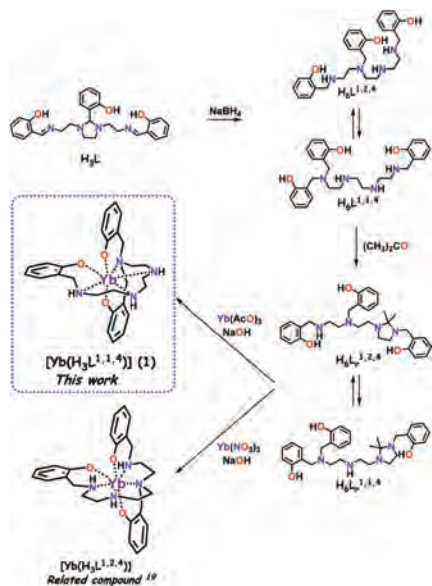
(III) nitrate employed in the related synthesis. Thus, this finding is in agreement with the aforementioned results,²² where the equilibrium between H₆L^{1,2,4} and H₆L^{1,1,4} is reported to be displaced towards the H₆L^{1,1,4} species with increasing pH of the medium, and this shows the high versatility of this chemistry.

In addition, the stability of 1·2MeOH was checked by thermogravimetric analysis (TGA). The thermogram of the complex (Fig. S1†) shows that it loses the methanol solvate between 23 and 160 °C but that the sample is thermally stable up to 292 °C, where it begins to decompose.

Crystal structure of 1·2MeOH

The asymmetric unit of 1·2MeOH comprises two molecules of the neutral complex [Yb(H₃L^{1,1,4})], in addition to methanol as solvate. These neutral molecules are chiral, as the three consecutive protonated amine N atoms of the coordinated ligand are asymmetric. In addition to these two complex units, with (*R,S,R*) and (*S,R,S*) configurations, henceforth called 1.1 and 1.2, respectively (see caption of Fig. 1), two solvated methanol molecules are interacting with each complex molecule.

An ellipsoid diagram of one of the enantiomorphs of 1 is shown in Fig. 1, while selected distances and angles are listed in Table S1.† As commented above, both (*R,S,R*) and (*S,R,S*) enantiomers are present in the asymmetric unit, so the crystal is racemic, but a Flack parameter²³ was calculated (Table S2†), as this orthorhombic crystal structure belongs to the acentric *Pca*2₁ group, and to the *mm*2 crystal class. Although this class



Scheme 1 Reaction scheme for isolation of 1·2MeOH and related [Yb(H₃L^{1,2,4})]²²

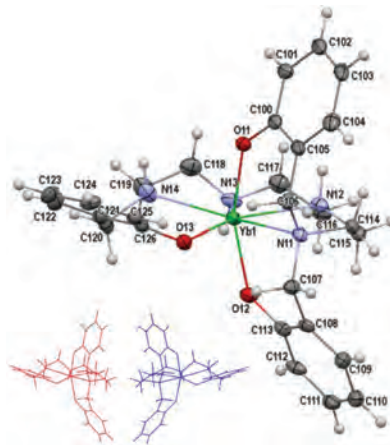


Fig. 1 Ellipsoid diagram (40% probability) of the (*R,S,R*) enantiomer (1.1) of [Yb(H₃L^{1,1,4})] present in the asymmetric unit of 1·2MeOH. Its labelling scheme displays numbers starting with 1, whereas equivalently, that of the other enantiomer (1.2) starts with 2. The 1.1 moiety (red unit) contains three asymmetric N atoms (N12, N13, N14) with configurations *R*, *S*, and *R*, respectively, and consequently, N22, N23, and N24 of unit 1.2 (blue unit) display *S*, *R* and *S* configurations, correspondingly. Additionally, a sticks representation of both enantiomers is shown (bottom left) to illustrate the chirality of the compound.

is not chiral or enantiomorphic, it presents a polar axis direction (z), which means that the unit-cell origin may be arbitrarily placed along this axis.²⁴ In acentric crystals, this Flack parameter determines a correct absolute structure and a closely coincident orientation of the structure concerning this polar axis, but in contrast with homochiral crystals, not the enantiopurity or racemic twinning evaluation. The presence of both (R,S,R) and (S,R,S) enantiomers in the asymmetric unit indicates their crystallographic non-equivalence, although both complex units are chemically equal. In fact, their distances and angles are totally comparable (Table S1†), so this aspect does not deserve further discussion, although the short intermolecular Yb...Yb distance of 7.285(1) Å is rather noticeable.

In both crystallographically non-equivalent $[\text{Yb}(\text{H}_3\text{L}^{1,1,4})]$ molecules, the trianionic amine-phenol ligand $[\text{H}_3\text{L}^{1,1,4}]^{3-}$ acts as heptadentate, with all its nitrogen and oxygen atoms coordinated to the metal centre. This leads to an N_4O_3 environment around the Yb^{III} ions, where the phenolic oxygen atoms OX1 and OX2 ($X = 1$ or 2 for 1.1 or 1.2, respectively) occupy the apical sites of the distorted pentagonal bipyramid. Many of the geometric parameters for this bipyramid, which are listed in Table S1†, are also similar to those reported for $[\text{Yb}(\text{H}_3\text{L}^{1,2,4})]$,²² although some differences deserve to be mentioned. Thus, the axial O–Yb–O angle of the bipyramid is wider in related $[\text{Yb}(\text{H}_3\text{L}^{1,2,4})]$ (169.4(1)° vs. ca. 160° for 1.1 and 1.2). Furthermore, the angles between consecutive donors in the plane are closer to the ideal 72° in the $[\text{Yb}(\text{H}_3\text{L}^{1,2,4})]$ complex, indicating that the presence of two arms bonded to the same nitrogen atom, as it occurs in 1, leads to a higher distortion of the pentagonal bipyramidal geometry. This geometry for 1.1 and 1.2, according to the SHAPE program (Table S3†),²⁵ is distorted towards a capped trigonal prism. The distortion is also supported by the degree of deviation of the N_4O equatorial plane from the mean calculated plane. Accordingly, for 1.1, the maximum deviation of any atom from the least square calculated plane is ca. 0.691 Å, while for 1.2 is ca. 0.373 Å, and both calculated planes form an angle of 50.05°.

Besides, it should be mentioned that there are no intramolecular hydrogen bonds in 1, but a double intermolecular contact, *via* $\text{O}_{\text{methanol}}\text{--H}\cdots\text{O}_{\text{phenol}}$ and $\text{N}_{\text{amine}}\text{--H}\cdots\text{O}_{\text{methanol}}$ bonds, exists between each solvated methanol molecule and a coordinated ligand. Furthermore, C–H $\cdots\pi$ and N–H $\cdots\pi$ interactions, mostly propagated in the b direction, collaborate on the crystal packing.

Moreover, the comparison of the experimental powder X-ray diffractogram of the crystalline product 1.2MeOH with the calculated one from single X-ray diffraction data (Fig. S2†) demonstrates that the product has been obtained with high purity, and that the collected sample and the solved single crystal are the same compound.

Magnetic properties

Direct-current (dc) magnetic susceptibility measurements were recorded for 1.2MeOH as a function of the temperature. The plot of $\chi_{\text{M}}T$ vs. T is shown in Fig. 2.

At 300 K, the $\chi_{\text{M}}T$ value is 2.5 cm³ K mol^{−1}, which is very close to the expected value for one isolated Yb^{3+} ion at room temperature (2.57 cm³ K mol^{−1}). This experimental curve continuously decreases until 2 K, reaching a $\chi_{\text{M}}T$ value of 1.6 cm³ K mol^{−1}. This drop in the curve can be mainly ascribed to the thermal depopulation of the excited M_J sublevels, and to the presence of significant single ion anisotropy. This latter is also confirmed by the dependence of magnetisation with the field (0 to 70 kOe) at 2 K. The reduced magnetisation tends to 1.65 $N\mu_{\text{B}}$ (Fig. 2 inset) at the maximum applied field of 70 kOe, which is significantly lower than the expected value of 4 $N\mu_{\text{B}}$ for one isolated Yb^{III} ion, thus also indicating the existence of magnetic anisotropy. This magnetic anisotropy is likewise confirmed by the not superimposed magnetisation *versus* H curves (Fig. 2, inset) in the temperature range 2–7 K.

To probe the magnetisation relaxation dynamics of 1.2MeOH, ac susceptibility measurements in the absence of an applied dc field were recorded, but 1.2MeOH does not show peaks for out-of-phase susceptibility (χ''_{M}) above 2 K. This can be due to quantum tunnelling (QTM) relaxation processes,²⁶ which prevent to observe the SMM behaviour. Accordingly, attempts were made to suppress this quantum tunnelling with the application of a small static magnetic field.

The optimum field of 1600 Oe (Fig. S3†) was determined, and, therefore, new ac data for 1.2MeOH were recorded under this dc field. In these conditions, 1.2MeOH shows frequency and temperature-dependence of the in phase (Fig. S4†) and out-of-phase (Fig. 3) susceptibility, with maxima for χ''_{M} between 2 and 6 K, and, consequently, field-induced SMM-like behaviour.

The Arrhenius plot (Fig. 4) shows that the data deviate from linearity in the low-temperature region, but that it is linear above 4.5 K. This linearity could indicate an Orbach relaxation process. Thus, assuming that only the Orbach relaxation predominates at high temperatures (above 4.5 K), fitting this region with eqn (1) affords $U_{\text{eff}} = 20.9$ K (14.5 cm^{−1}), with a τ_0 factor of 5.4×10^{-7} s. These parameters are not exceptional and they are within the range of those previously described for field-induced Yb SIMs (Table S4†),^{15–19,27–38} and they are of the

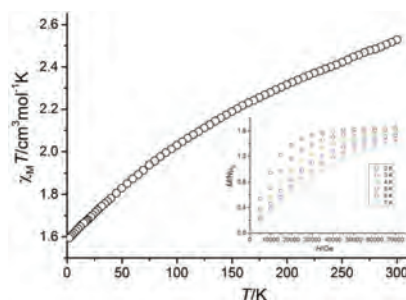


Fig. 2 $\chi_{\text{M}}T$ vs. T for 1.2MeOH under $H_{\text{dc}} = 1000$ Oe. Inset: $M/N\mu_{\text{B}}$ vs. H in the temperature range 2–7 K.

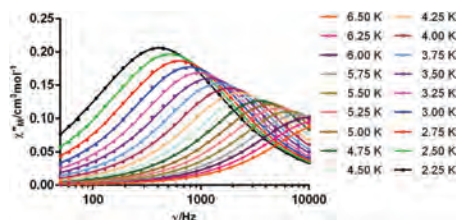


Fig. 3 Frequency dependence of χ''_M for 1:2MeOH ($H_{ac} = 10$ Oe) in a dc applied field of 1600 Oe at different temperatures.

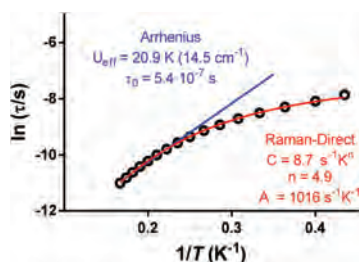


Fig. 4 Arrhenius plot for 1:2MeOH in H_{dc} of 1600 Oe. The solid lines accounts for the best fit considering different relaxation processes.

same order of magnitude as those reported for the only two formerly published pentagonal bipyramidal field-induced Yb SIMs.³²

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} e^{-U_{\text{eff}}/k_B T} \quad (1)$$

Nevertheless, the linearity of the Arrhenius curve is only observed in a small temperature range, and consequently, more relaxation processes must be present. The Cole-Cole plot between 2 and 6 K (Fig. S5†), which displays semicircular shapes with α parameters in the range 0.15–0.10, also suggests more than one relaxation pathway. Accordingly, several models were tried in order to fit the relaxation times in the whole temperature range. These models took into account all the possible relaxation processes. It must be said that incorporating the term accounting for Orbach relaxation failed to yield a good fit. This suggests that the spin-lattice relaxation is not of the Orbach type. Hence, the Orbach relaxation seems irrelevant and should be excluded. Besides, Fig. 3 also indicates that the QTM has been suppressed at 1600 Oe, and, consequently, fittings including the QTM relaxation also failed to reproduce the curve. Thus, the best fit of the data was obtained with eqn (2), which takes into account Raman and Direct processes.

$$\tau^{-1} = AT + CT^n \quad (2)$$

This fit yields the values $A = 1016 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $C = 8.7 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-n}$ and $n = 4.9$. These values are also similar to those reported for Yb SIMs.^{17,30,32} Even though, the n value could seem quite low

because, in general, $n = 7$ for non-Kramers ions and $n = 9$ for Kramers ions. Nevertheless, when optical and acoustic phonons are taken into consideration, depending on the structure of energy levels, values of n ranging from 1 to 6 are reasonable.³⁹ In fact, n values as low as 2.1 have been reported for Yb field-induced SIMs,²⁷ and n values of 3.6 and 5.6 have been published for the only two mononuclear ytterbium field-induced single ion magnets with pentagonal bipyramidal geometry.³²

Besides, the energy barrier between the ground and first excited state was also calculated by spectroscopic and *ab initio* studies (*vide infra*), and these studies also rule out the thermally activated Orbach relaxation pathway. The significant discrepancy between the energy barrier determined from ac measurements, using the Orbach model (14.5 cm^{-1}), from spectroscopic evidence (243 cm^{-1} for 1.1 and 314 cm^{-1} for 1.2), and from *ab initio* calculations (*ca.* 395 cm^{-1}) gives more confidence in a combination of direct and Raman processes, and excludes an Orbach process. As it can be observed in Fig. S6,† the Raman is by far the predominant relaxation process at high temperature (in the 3.5–7 K), while the direct process governs the relaxation of 1:2MeOH below 3 K. Accordingly, this work contributes to understanding the magnetic relaxation mechanisms in the scarcely related Yb-based pentagonal bipyramidal field-induced SIMs.

Luminescence studies

Fig. 5 illustrates the low-temperature emission spectrum of 1:2MeOH revealing the $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ transition ascribed to the

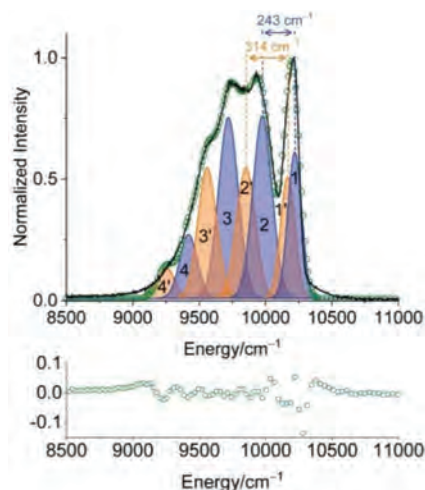


Fig. 5 Emission spectrum (acquired at 11 K, excited at 360 nm) in the region of the $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ transition. Multi-Gaussian functions envelop fit (open circles) and the components (orange/blue shadow Gaussians) arising from the first $^2F_{5/2}$ Stark sublevel to the $^2F_{7/2}$ multiplet. The fit regular residual plot ($r^2 > 0.99$) is shown in the bottom.

presence of the Yb³⁺ ions. The lifetime value is below 0.02 ms, as pointed by time resolved spectroscopy (Fig. S7†). Given the relevance of the emission spectrum for elucidating the magnetic anisotropy of Yb³⁺ ions, this transition was fitted using a sum of Gaussian components, using the following rational. The presence of (*R,S,R*) and (*S,R,S*) enantiomers in the asymmetric unit indicates the Yb³⁺ ions occupy two independent local coordination sites (Fig. 1) with low-symmetry, thus the splitting of the electronic levels into the maximum number of allowed components to (2*J* + 1)/2 Kramers doublets is expected for each enantiomer, leading to 6 and 8 components for ²F_{5/2} and ²F_{7/2}, respectively.

We notice that the presence of “hot bands” arising from the thermally populated high-energy Kramers doublets of the ²F_{5/2} level were neglected. This is a feasible situation since the energy difference between the first doublet and the second one is reported to be between 300–400 cm⁻¹,^{17,40} and 630 cm⁻¹.⁴¹ Thus, at 11 ± 2 K, the probability that the first crystal field Kramers doublet is populated is negligible, considering a classical Boltzmann distribution. This rational was behind the proposed 8-fit components (identified as 1–4 and 1'–4' for the Yb³⁺-local site of 1.1. and 1.2, respectively, Fig. 5), using Gaussian functions, whose energy was constrained by careful analysis of the spectrum considering the experimental error (±5 cm⁻¹) and the full width at half-maximum (fwhm) and relative intensity were free to vary (Table S5†).

The luminescence spectrum gives the first excited doublet at 243 cm⁻¹ for 1.1 and at 314 cm⁻¹ for 1.2 upon the ground-state (Fig. 5 and Tables S5, S6†), an energy barrier that is within the range of those calculated for the scarcely reported mononuclear Yb SIMs spectroscopically analysed (Table 1). In addition, the significant difference of the energy barrier determined from the ac measurements, with respect to luminescence calculations, indicates that the Orbach process can be discarded in favor of a combination of direct and Raman

processes, as suggested for 1-2MeOH based on the ac magnetic study.

Thermometric characterization

The thermometric behaviour of 1-2MeOH was studied by recording the emission spectra from 11 to 300 K, as shown in Fig. 6A.

The relative intensity between the Kramers doublets of the emission spectra depends on the temperature, and a thermometric parameter (Δ) is defined as

$$\Delta = \frac{I_1}{I_2} \quad (3)$$

where *I*₁ and *I*₂ correspond to the integrated intensity of the spectra between 8500–10 080 cm⁻¹ and 10 080–11 000 cm⁻¹ (marked with dashed lines in Fig. 6A), respectively. *I*₁ and *I*₂ are shown in Fig. S8†. The Δ values decrease linearly as the temperature decreases between 300 and 25 K. The dependence of Δ on the temperature can be described by the empirical equation

$$\Delta = (-41 \pm 1) \times 10^{-4} T + (402 \pm 3) \times 10^{-2} \quad (4)$$

as shown in Fig. 6B.

The performance of the thermometer was evaluated by calculating the relative sensibility (Fig. 6C)

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right| \quad (5)$$

A maximum *S_r* value of ≈0.15% K⁻¹ is achieved at 300 K. The minimum temperature uncertainty is defined as:

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \left| \frac{\delta \Delta}{\Delta} \right| \quad (6)$$

where $\frac{\delta \Delta}{\Delta}$ is the relative uncertainty in Δ , considering eqn (S1)†.

δT (Fig. 6D) is always lower than 0.7 K within operation range 25–300 K. The values found for *S_r* and δT are in the same order of magnitude than the previously found for the only example reported for a homonuclear single-molecule magnet Yb-based complex that can operate as thermometer.²⁰ And, as in the previous complex, 1-2MeOH can function as luminescent thermometer or field-induced magnet at different temperatures but, in spite of this, 1-2MeOH adds a new example to the poorly explored field of luminescent thermometer SMMs.

Ab initio calculations

In order to gain further insights into the magnetic anisotropy of the complexes and the magnetic relaxation pathways, we have performed complete-active-space self-consistent field (CASSCF)⁴² calculation on the basis of the single-crystal X-ray determined geometry using OPENMOLCAS.⁴³

The calculated electronic structures for both 1.1 and 1.2 enantiomers are similar, with energy differences no greater than 20 cm⁻¹, and in reasonable agreement with the state energies deduced from the luminescence studies (Table S6†).

Table 1 Related luminescent mononuclear field induced-Yb-SIMs

Yb-SMM ^a	<i>U</i> _{eff} ^b K ^c	H/ Oe	<i>U</i> _{eff} ^b K ^c	Environment/ Geometry	Ref.
[Yb(murex) ₃]	15.6	2000	73	N ₃ O ₆ /spherical capped square antiprism	15
[Yb(tta) ₃ (L ³)]	21	1000	336.7	O ₆ /square antiprism	16
[Yb(trensall)]	54.67	2000	667.6	N ₄ O ₃ /capped trigonal prism	17
[Yb(L ³) ₃]	11.7	1000	nd	N ₉ /spherical capped square antiprism	18
[Yb(depma) ₂ (H ₂ O) ₆ Cl ₃]	28.9	750	nd	N ₂ O ₆ /triangular dodecahedron	19

^a Empirical formulas without solvates. ^b From ac magnetic measurements. ^c From luminescence measurements. Murex = murexide; tta⁻ = 2-thenoyltrifluoroacetate anion; L³ = 4,5-ethylenedioxy-4',5'-bis(2-pyridyl-*N*-oxidemethylthio)tetrathiafulvalene; H₃trensall = 2,2',2''-tris(salicylideneimino)triethylamine; (L³)⁻ anion of 2 (tetrazol-5-yl)-1,10-phenanthroline; depma = 9-diethylphosphonomethylanthracene. nd = not described.



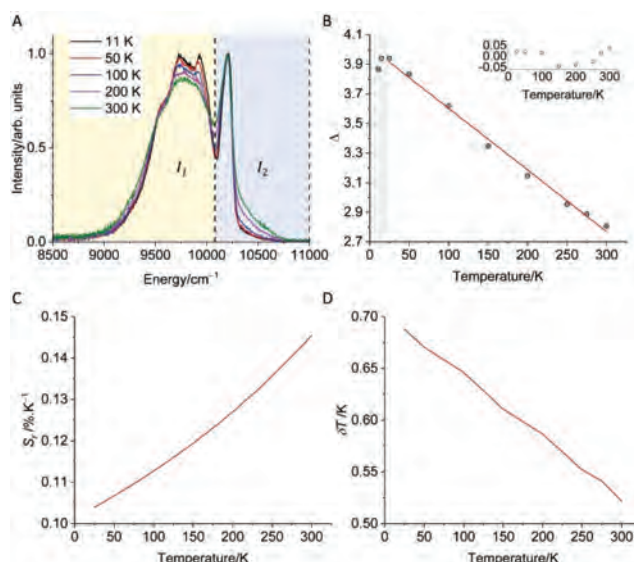


Fig. 6 (A) Emission spectra for selected temperatures. (B) Thermometric parameter value as a function of the temperature. The line represents the best fit ($r^2 > 0.99$) to a linear function. The fit regular residual plot is shown in the inset. The shadowed area marks the region in which the thermometric parameter changes within the error meaning that for these temperatures the thermometer is out of the so-called operating range. Relative thermal sensitivity (C) and temperature uncertainty (D).

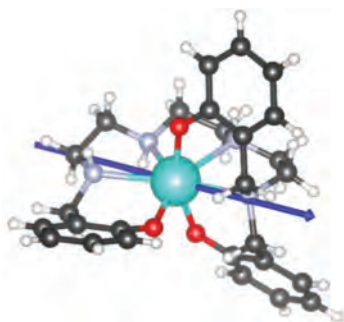


Fig. 7 The orientation of the main magnetic axis (Z) of the ground Kramers doublet on Yb^{III} for 1.1.

Furthermore, the ground states are found to be around $95\% \pm |7/2\rangle$ (Table S7†), which is in agreement with the obtained easy axis anisotropy of the g -tensor due to the prolate shape of the electron density of this state for Yb^{III}.⁴⁴ For 1.1, $g_x = 0.375$, $g_y = 0.752$ and $g_z = 7.582$, while for 1.2, $g_x = 0.310$, $g_y = 0.644$ and $g_z = 7.605$. In both complexes, the orientation of the main magnetic axes of the ground Kramers doublets is almost collinear with one of Yb–N bonds that forms the pentagon of the

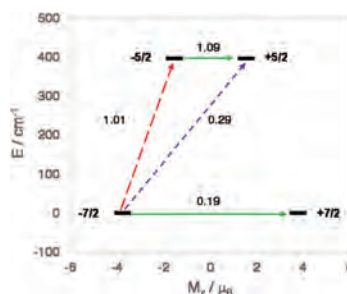


Fig. 8 Estimation of the probability for different relaxation mechanisms of the spin between the two lowest energy KDs (black lines) in 1.1: QTM and TA-QTM (green arrows); spin-phonon relaxation pathways (red and purple arrows). The values close to the arrows indicate the matrix elements of the transition magnetic moments.⁴⁵ When this value is above 0.1 an efficient spin relaxation mechanism is expected.

pentagonal bipyramid Yb^{III} center, and perpendicular to the plane formed by the three O atoms (Fig. 7 and Fig. S9†). This direction of the magnetic axis allows the stabilization of the prolate shape electron density distribution of the $\pm|7/2\rangle$ ground state, with the negatively charged atoms in a perpendicular position.

The predicted magnetic relaxation pathway, based in the averaged absolute value of the transverse magnetic moments between states, for both 1.1 (Fig. 8) and 1.2 (Fig. S10†), shows that QTM *via* ground states is an efficient mechanism. This agrees with the absence of slow relaxation of the magnetization at zero-field. Experimentally, this QTM is quenched when a dc field is applied, leading to the observed slow relaxation of the magnetization.

The calculated energy barrier for the Orbach process is *ca.* 395 cm⁻¹, in quite good agreement with the spectroscopic results, and very far away from the value of 14.5 cm⁻¹ calculated from ac measurements. Accordingly, the *ab initio* studies support the spectroscopic studies, and they also explain the magnetic results: the QTM prevents the observation of SIM behaviour at zero field, and the calculations also suggest that the Orbach process can be discarded in favor of a combination of Raman and direct processes.

Conclusions

The opto-magnetic properties of a mononuclear Yb^{III} complex have been experimentally and theoretically analysed. These studies demonstrate that complex 1-2MeOH shows field-induced slow relaxation of the magnetisation, and Yb³⁺-centred NIR fluorescence dependent on temperature. Accordingly, and as far as we know, 1-2MeOH is the first mononuclear Yb field-induced single molecule magnet luminescent thermometer. The computational studies completely support the magnetic and spectroscopic results. Consequently, *ab initio* calculations give further insights into the magnetic dynamics of the Yb^{III} complex, explaining the existence of QTM in the absence of a magnetic field, and corroborating that the relaxation process does not take place through the first excited doublet state but through a predominant Raman relaxation pathway. Therefore, this study also contributes to increasing the knowledge in the relaxation mechanism of the scarcely explored pentagonal bipyramidal Yb-based field induced SIMs. Thus, this work add a new example to the barely investigated field of SMM luminescence thermometry, at the same time that it deepens in the magnetic relaxation pathways of uncommon pentagonal bipyramidal Yb SIMs.

Experimental

Materials and general methods

All chemical reagents were purchased from commercial sources, and used as received without further purification. Elemental analyses of C, H and N were performed on a Carlo Erba EA 1108 analyser. ¹H NMR spectrum was recorded on a Bruker DPX-250 spectrometer.

Synthesis

The ligand used in this work was obtained from reduction of the previously prepared H₃L Schiff base (Scheme 1),⁴⁶ using a

variation of a reported.²² As indicated in Scheme 1, the resulting crude product is composed by a mixture of H₆L_r^{1,2,4} and H₆L_r^{1,1,4} according to its characterisation by ¹H NMR spectroscopy, which comes from a mixture of H₆L^{1,2,4} and H₆L^{1,1,4} by treatment with acetone. This mixture was obtained as follow: to a suspension of previously prepared H₃L (5.92 g, 12.92 mmol) in methanol (25 mL), sodium borohydride (2.05 g, 45.22 mmol) was added in small portions over a 30 min period, leading to the gradual dissolution of the Schiff base. The obtained solution was stirred at room temperature for 30 min, and then filtered. The solution was rotatory-evaporated until dryness, and the residue obtained was dissolved in a 50 mL saturated aqueous solution of ammonium acetate. This mixture was extracted with chloroform (3 × 100 mL). The corresponding organic fractions were combined and dried over anhydrous magnesium sulphate, and then this suspension was filtered. Concentration of the resulting solution led to an oily product, which was converted into a pale yellow solid by trituration with acetone, to give a mixture of H₆L_r^{1,2,4} and H₆L_r^{1,1,4}. ¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz, δ in ppm): 7.22–6.70 (m, phenyl); 4.1–3.1 (various singlets, benzyl CH₂), 2.98–2.60 (m, NCH₂CH₂N); 1.25–1.18 (three singlets, CH₃).

[Yb(H₃L^{1,1,4})]·2MeOH (1-2MeOH). A solution of NaOH (0.069 g, 1.713 mmol) in methanol (15 mL) was added to a solution of a mixture of H₆L_r^{1,2,4} and H₆L_r^{1,1,4} (0.287 g, 0.571 mmol) in chloroform (20 mL). The resulting solution was mixed with a previously prepared solution of Yb(OAc)₃ (0.200 g, 0.571 mmol) in methanol (20 mL). The resultant solution was stirred at room temperature for 4 h, and subsequently concentrated up to 1/3 of its volume. This concentrated solution was kept in the fridge for 4 days until single crystals of [Yb(H₃L^{1,1,4})]·2MeOH (1-2MeOH), suitable for X-ray diffraction studies, appeared. The crystals were filtered, washed with diethylether and dried in an oven. Yield: 0.195 (49%). M.W.: 698.70. Anal. Calcd for C₂₉H₄₁YbN₈O₉: C 49.80, N 8.01, H 5.87%; found: C 49.47, N 7.91, H 5.82%.

Thermogravimetric analysis

The TGA measurements were performed using a SetSys Evolution 1750 from Setaram with a Type S sensor under N₂ environment at a heating rate of 10 °C min⁻¹ from 23 to 800 °C.

Crystallographic refinement and structure solution

Crystal data and details of refinement are given in Table S2.† Single crystals of 1-2MeOH were obtained as detailed above. Data were collected at 100 K on a Bruker D8 VENTURE PHOTON III-14 diffractometer, employing graphite monochromatised Mo-Kα (λ = 0.71073 Å) radiation. Multi-scan absorption corrections were applied using SADABS.⁴⁷ The structure was solved by standard direct methods, employing SHELXT,⁴⁸ and then refined by full matrix least-squares techniques on F², using SHELXL from the program package SHELX-2018.⁴⁸ All non-hydrogen atoms were anisotropically refined. Hydrogen atoms were typically included in the structure factor calculations in geometrically idealised positions. Hydrogen atoms

attached to nitrogen atoms were mostly located in the corresponding Fourier map, with the intention of revealing the hydrogen bonding scheme. In this case they were refined with thermal parameters derived from the parent atoms.

Powder X-ray diffraction studies

The powder diffractogram of **1** was recorded in a Philips diffractometer with a control unit type "PW1710", a vertical goniometer type "PW1820/00" and a generator type "Enraf Nonius FR590", operating at 40 kV and 30 mA, using monochromatized Cu-K α ($\lambda = 1.5418$ Å) radiation. A scan was performed in the range $2 < 2\theta < 30^\circ$ with $t = 3$ s and $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$. LeBail refinement was obtained with the aid of HighScore Plus Version 3.0d.

Magnetic measurements

Magnetic susceptibility dc and ac measurements for a powder crystalline sample of **1**·2MeOH were carried out with a PPM Quantum Design susceptometer. The dc magnetic susceptibility data were recorded under a magnetic field of 1000 Oe in the range 2–250 K. Magnetization measurements at 2.0 K were recorded under magnetic fields ranging from 0 to 70 000 Oe. Diamagnetic corrections were estimated from Pascal's Tables. Alternating current (ac) susceptibility measurements in an applied external field of 1600 Oe were performed with an oscillating ac field of 10 Oe and ac frequencies ranging from 50 to 10 000 Hz.

Luminescence measurements

The photoluminescence spectra in the NIR spectral range were recorded with a modular double grating excitation spectrofluorimeter with a TRIAX 320 emission monochromator (Fluorolog-3, Horiba Scientific) coupled to a H9170 Hamamatsu photomultiplier, using a front face acquisition mode. The excitation source was a 450 W Xe arc lamp. Time-resolved measurements were performed using a pulsed Xe–Hg lamp (6 μ s pulse at half width and 20–30 μ s tail). The temperature was varied using a helium-closed cycle cryostat, a vacuum system (4×10^{-4} Pa), and an autotuning temperature controller (Lakeshore 330, Lakeshore) with a resistance heater. All the measurements began at least 300 s after temperature indicated in the temperature controller remained constant, thus ensuring the thermalization of the samples and constant temperature during the measurement. The conversion from wavelength to energy units and the Jacobian transformation of the intensity values were performed.⁴⁹

Computational details

Electronic structure calculations were performed on the X-ray structures using the restricted active space self-consistent field (RASSCF)⁴² method with the OPENMOLCAS code.⁴³ The spin-orbit coupling effect was considered perturbatively by using the restricted active space state interaction method (RASSI).⁵⁰ The ANO-RCC^{51–53} basis set was used employing TZV level contractions for all the atoms: Yb {8s7p4d3f2g}, C, N y O

{4s3p2d1f}, H {2s1p}. A (13,7) active space was used for both Yb^{III} centers. The SINGLE_ANISO code included in OPENMOLCAS allow us to calculate the magnetic properties of our complex as the magnetization, susceptibility, crystal field of the Yb^{III}, *g*-tensor and also to compute an estimation of the most probable relaxation path for the relaxation of the magnetization based on the matrix elements of the transition magnetic moments.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

Authors thank the Spanish Ministerio de Innovación, Ciencia y Universidades (PGC2018 102052-B-C21), and the Portuguese Foundation for Science and Technology/MCTES (UIDB/50011/2020 & UIDP/50011/20) for financial support. J. C. V thanks Xunta de Galicia for his Ph.D. fellowship (ED481A-2018/136).

References

- 1 *Molecular magnetic materials: concepts and applications*, ed. B. Sieklucka; and D. Pinkowicz, Wiley-VCH, 2017.
- 2 N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara and Y. Kaizu, Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8694–8695.
- 3 J.-C. G. Bunzli and C. Piguet, Taking advantage of luminescent lanthanide ions, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 1048–1077.
- 4 S. K. Gupta and R. Murugavel, Enriching lanthanide single-ion magnetism through symmetry and axiality, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 3685–3696.
- 5 (a) A. Dey, P. Kalita and V. Chandrasekhar, Lanthanide(III)-Based Single-Ion Magnets, *ACS Omega*, 2018, **3**, 9462–9475; (b) A. K. Bar, P. Kalita, M. K. Singh, G. Rajaraman and V. Chandrasekhar, Low-coordinate mononuclear lanthanide complexes as molecular nanomagnets, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **367**, 163–216.
- 6 Z. Zhu, M. Guo, X.-L. Li and J. Tang, Molecular magnetism of lanthanide: advances and perspectives, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **378**, 350–364.
- 7 F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki and R. A. Layfield, Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet, *Science*, 2018, **362**, 1400–1403.
- 8 J. Long, Y. Guari, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos and J. Lariónova, Recent advances in luminescent lanthanide based single-molecule magnets, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **363**, 57–70.
- 9 J.-H. Jia, Q.-W. Li, Y.-C. Chen, J.-L. Liu and M.-L. Tong, Luminescent single-molecule magnets based on lanthanides: design strategies, recent advances and magneto-

- luminescent studies, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **378**, 365–381.
- 10 Y. Bi, X.-T. Wang, W. Liao, X. Wang, R. Deng, H. Zhang and S. Gao, Thiacalix[4]arene-supported planar Ln_4 ($\text{Ln}=\text{Tb}^{\text{III}}$, Dy^{III}) clusters: toward luminescent and magnetic bifunctional materials, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 11743–11747.
 - 11 G. Cucinotta, M. Perfetti, J. Luzon, M. Etienne, P.-E. Car, A. Caneschi, G. Calvez, K. Bernot and R. Sessoli, Magnetic anisotropy in a dysprosium/DOTA single-molecule magnet: beyond simple magneto-structural correlations, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 1606–1610.
 - 12 Y. Bi, C. Chen, Y.-F. Zhao, Y.-Q. Zhang, S.-D. Jiang, B.-W. Wang, J.-B. Han, J.-L. Sun, Z.-Q. Bian, Z.-M. Wang and S. Gao, Thermostability and photoluminescence of Dy (iii) single-molecule magnets under a magnetic field, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 5020–5031.
 - 13 (a) E. Chelebaeva, J. Larionova, Y. Guari, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, F. A. Almeida-Paz, A. Trifonov and C. Guérin, luminescent and magnetic cyano-bridged coordination polymers containing 4d–4f ions: toward multifunctional materials, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 5983–5995; (b) E. Chelebaeva, J. Long, J. Larionova, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, F. A. Almeida-Paz, J. B. R. Gomes, A. Trifonov, C. Guérin and Y. Guari, Bifunctional mixed-lanthanide cyano-bridged coordination polymers $\text{Ln}_{0.5}\text{Ln}'_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{W}(\text{CN})_6]$ ($\text{Ln}/\text{Ln}'=\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$), *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 9005–9016; (c) X. Feng, Y. Shang, H. Zhang, R. Li, W. Wang, D. Zhang, L. Wang and Z. Li, Enhanced luminescence and tunable magnetic properties of lanthanide coordination polymers based on fluorine substitution and phenanthroline ligand, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 16328–16338.
 - 14 R. Marin, G. Brunet and M. Murugesu, Shining new light on multifunctional lanthanide single-molecule magnets, *Angew. Chem., Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.201910299.
 - 15 X. Yi, K. Bernot, V. Le Corre, G. Calvez, F. Pointillart, O. Cador, B. Le Guennic, J. Jung, O. Maury, V. Placide, Y. Guyot, T. Roisnel, C. Daiguebonne and O. Guillou, Unraveling the crystal structure of lanthanide–murexide complexes: use of an ancient complexometry indicator as a near-infrared-emitting single-ion magnet, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 1569–1576.
 - 16 K. Soussi, J. Jung, F. Pointillart, B. Le Guennic, B. Lefeuvre, S. Golhen, O. Cador, Y. Guyot, O. Maury and L. Ouahab, Magnetic and photo-physical investigations into Dy^{III} and Yb^{III} complexes involving tetrathiafulvalene ligand, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 1105–1117.
 - 17 K. S. Pedersen, J. Dreiser, H. Weihe, R. Sibille, H. V. Johannesen, M. A. Sorensen, B. E. Nielsen, M. Sigrist, H. Mutka, S. Rols, J. Bendix and S. Piligkos, Design of single-molecule magnets: insufficiency of the anisotropy barrier as the sole criterion, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 7600–7606.
 - 18 J.-R. Jiménez, I. F. Díaz-Ortega, E. Ruiz, D. Aravena, S. J. A. Pope, E. Colacio and J. M. Herrera, Lanthanide tetrazolate complexes combining single-molecule magnet and luminescence properties: the effect of the replacement of tetrazolate N_3 by β -diketonate ligands on the anisotropy energy barrier, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 14548–14559.
 - 19 Q. Zou, X.-D. Huang, J.-C. Liu, S.-S. Bao and L.-M. Zheng, Lanthanide anthracene complexes: slow magnetic relaxation and luminescence in Dy^{III} , Er^{III} and Yb^{III} based materials, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 2735–2740.
 - 20 G. Brunet, R. Marin, M.-J. Monk, R.-G. Diogo, A. Gállico, F. A. Sigoli, E. A. Suturina, E. Hemmer and M. Murugesu, Exploring the dual functionality of an ytterbium complex for luminescence thermometry and slow magnetic relaxation, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 6799–6808.
 - 21 (a) M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, J. M. Herrera and E. Colacio, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 5646–5656; (b) M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. M. Herrera-Lanzós, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, J. M. Herrera, E. Colacio and C. Nuñez, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 17000–17009; (c) M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, J. M. Herrera and E. Colacio, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 10100–10110; (d) M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. M. García-Deibe, S. Gómez-Coca, E. Ruiz and J. Sanmartín, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 8389–8401.
 - 22 L.-W. Yang, S. Liu, E. Wong, S. J. Rettig and C. Orvig, Complexes of trivalent metal ions with potentially heptadentate N_4O_3 Schiff base and amine phenol ligands of varying rigidity, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 2164–2178.
 - 23 H. D. Flack, On enantiomorph-polarity estimation, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 1983, **39**, 876–881.
 - 24 P. G. Jones, The determination of absolute structure. III. An ambiguity table for the non-centrosymmetric crystal classes, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 1986, **42**, 57.
 - 25 (a) M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky and D. D. Avnir, *SHAPE v1.1b*, Barcelona, 2005; (b) A. Ruiz-Martínez, D. Casanova and S. Alvarez, Polyhedral structures with an odd number of vertices: nine-coordinate metal compounds, *Chem. – Eur. J.*, 2008, **14**, 1291–1303; (c) M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany and S. Alvarez, *SHAPE: Program for the stereochemical analysis of molecular fragments by means of continuous shape measures and associated tools*, University of Barcelona, Barcelona, Spain, 2010.
 - 26 (a) J. R. Friedman, M. P. Sarachick, J. Tejada and R. Ziolo, Macroscopic measurement of resonant magnetization tunneling in high-spin molecules, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**, 3830–3833; (b) L. Thomas, F. Lionti, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli and B. Barbara, Macroscopic quantum tunneling of magnetization in a single crystal of nanomagnets, *Nature*, 1996, **383**, 145–147.
 - 27 J.-L. Liu, K. Yuan, J.-D. Leng, L. Ungur, W. Wernsdorfer, F.-S. Guo, L. F. Chibotaru and M.-L. Tong, A six-coordinate ytterbium complex exhibiting easy-plane anisotropy and field-induced single-ion magnet behaviour, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 8538–8544.

- 28 M. E. Boulon, G. Cucinotta, J. Luzon, C. Degl'Innocenti, M. Perfetti, K. Bernot, G. Calvez, A. Caneschi and R. Sessoli, Magnetic anisotropy and spin-parity effect along the series of lanthanide complexes with DOTA, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 350–354.
- 29 W. Huang, J. Xu, D. Wu, X. Huang and J. Jiang, Rhodamine-based field-induced single molecule magnets in Yb(III) and Dy(III) series, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 8650–8657.
- 30 A. Lannes and D. Luneau, New family of lanthanide-based complexes with different scorpionate-type ligands: a rare case where dysprosium and ytterbium analogues display single-ion-magnet behaviour, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 6736–6743.
- 31 A. A. Trifonov, B. Shestakov, J. Long, K. Lyssenko, Y. Guari and J. Lariouva, An organoytterbium(III) complex exhibiting field-induced single-ion-magnet behavior, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 7667–7669.
- 32 A. V. Gavrikov, N. N. Efimov, Z. V. Dobrokhotova, A. B. Ilyukhin, P. N. Vasilyev and V. M. Novotortsev, Novel mononuclear Ln complexes with pyrazine-2-carboxylate and acetylacetonate co-ligands: remarkable single molecule magnet behavior of a Yb derivative, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 11806–11816.
- 33 D.-Q. Wu, D. Shao, X.-Q. Wei, F.-X. Shen, L. Shi, Y.-Q. Zhang and X.-Y. Wang, Single-ion magnetism in seven-coordinate Yb^{III} complexes with distorted D_{5h} coordination geometry, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 12884–12892.
- 34 G. Peng, Y.-Y. Zhang, B. Li, X.-F. Sun, H.-L. Cai, D.-J. Li, Z.-G. Gu and G. E. Kostakis, Single molecule magnetic behaviour in lanthanide naphthalenesulfonate complexes, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 17349–17356.
- 35 W. Zhao, H. Cui, X.-Y. Chen, G. Yi, L. Chen, A. Yuan and C.-L. Luo, An eight-coordinate ytterbium complex with a hexagonal bipyramid geometry exhibiting field induced single-ion magnet behaviour, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 5621–5626.
- 36 A. Gorczyński, D. Marcinkowski, M. Kubicki, M. Löffler, M. Korabik, M. Karbowski, P. Wiśniewski, C. Rudowicz and V. Patroniak, New field-induced single ion magnets based on prolate Er(III) and Yb(III) ions: tuning the energy barrier U_{eff} by the choice of counterions within an N3-tridentate Schiff-base scaffold, *Inorg. Chem. Front.*, 2018, **5**, 605–618.
- 37 L. Maxwell, M. Amoza and E. Ruiz, Mononuclear Lanthanide Complexes with 18-Crown-6 Ether: Synthesis, Characterization, Magnetic Properties, and Theoretical Studies, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 13225–13234.
- 38 S. P. Petrosyants, K. A. Babeshkin, A. V. Gavrikov, A. B. Ilyukhin, E. V. Belova and N. N. Efimov, Towards comparative investigation of Er- and Yb-based SMMs: the effect of the coordination environment configuration on the magnetic relaxation in the series of heteroleptic thiocyanate complexes, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 12644–12655.
- 39 (a) A. Singh and K. N. Shrivastava, Optical-acoustic two-phonon relaxation in spin systems, *Phys. Status Solidi B*, 1979, **95**, 273–277; (b) K. N. Shrivastava, Theory of spin-lattice relaxation, *Phys. Status Solidi B*, 1983, **117**, 437–458.
- 40 (a) Q.-W. Li, J.-L. Liu, J.-H. Jia, J.-D. Leng, W.-Q. Lin, Y.-C. Chena and M.-L. Tong, Fluorescent single-ion magnets: molecular hybrid (HNEt₃)[Dy_xYb_{1-x}(bpyda)₂] (x=0.135–1), *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 11262–11270; (b) Q.-W. Li, J.-L. Liu, J.-H. Jia, Y.-C. Chen, J. Liu, L.-F. Wang and M.-L. Tong, “Half-sandwich” Yb^{III} single-ion magnets with metallocrowns, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 10291–10294.
- 41 G. S. Pati, Z. Warren, N. Yu and M. S. Shahriar, Computational studies of light shift in a Raman-Ramsey interference-based atomic clock, *J. Opt. Soc. Am. B*, 2010, **27**, 388–394.
- 42 B. O. Roos, *Accurate Calculations and Calibration. In Lecture notes in quantum chemistry*, ed. B. O. Roos, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1992, p. 177.
- 43 I. Fdez Galván, M. Vacher, A. Alavi, C. Angeli, F. Aquilante, J. Autschbach, J. J. Bao, S. I. Bokarev, N. A. Bogdanov, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, J. Creutzberg, N. Dattani, M. G. Delcey, S. S. Dong, A. Dreuw, L. Freitag, L. M. Frutos, L. Gagliardi, F. Gendron, A. Giussani, L. González, G. Grell, M. Guo, C. E. Hoyer, M. Johansson, S. Keller, S. Knecht, G. Kovačević, E. Källman, G. Li Manni, M. Lundberg, Y. Ma, S. Mai, J. P. Malhado, P. A. Malmqvist, P. Marquetand, S. A. Mewes, J. Norell, M. Olivucci, M. Oppel, Q. M. Phung, K. Pierloot, F. Plasser, M. Reiher, A. M. Sand, I. Schapiro, P. Sharma, C. J. Stein, L. K. Sørensen, D. G. Truhlar, M. Ugandi, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancocillie, V. Veryazov, O. Weser, T. A. Wesolowski, P.-O. Widmark, S. Wouters, A. Zech, J. P. Zobel and R. Lindh, OpenMolcas: from source code to insight, *J. Chem. Theor. Comput.*, 2019, **15**, 5925–5964.
- 44 J. D. Rinehart and J. R. Long, Exploiting single-ion anisotropy in the design of f element single-molecule magnets, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 2078–2085.
- 45 L. Ungur and L. Chibotaru, Strategies toward high-temperature lanthanide-based single-molecule magnets, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 10043–10056.
- 46 M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. R. Bermejo, J. Sanmartín and A. L. Llamas-Saiz, Spontaneous carbon dioxide fixation: a μ_4 -carbonate bridged tetranuclear zinc(II) complex of a heptadentate Schiff base, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 4746–4750.
- 47 G. M. Sheldrick, *SADABS, Area-Detector Absorption Correction*, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI, 2001.
- 48 G. M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3–8.
- 49 J. Mooney and P. Kambhampati, Get the basics right: Jacobian conversion of wavelength and energy scales for quantitative analysis of emission spectra, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 3316–3318.

- 50 P. Å. Malmqvist, B. O. Roos and B. Schimmelpfennig, The restricted active space (RAS) state interaction approach with spin-orbit coupling, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **357**, 230–240.
- 51 B. O. Roos, R. Lindh, P. Å. Malmqvist, V. Veryazov and P.-O. Widmark, Main group atoms and dimers studied with a new relativistic ANO basis set, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 2851–2858.
- 52 P.-O. Widmark, P.-Å. Malmqvist and B. O. Roos, Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions, *Theor. Chim. Acta*, 1990, **77**, 291–306.
- 53 B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov, P.-O. Widmark and A. C. Borin, New relativistic atomic natural orbital basis sets for lanthanide atoms with applications to the Ce diatom and LuF₃, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 11431–11435.

Slow magnetic relaxation in dinuclear dysprosium and holmium phenoxide bridged complexes: a Dy₂ single molecule magnet with a high energy barrier

Inorg. Chem. Front., volume 8, páxinas 2532-2541, 2021.
DOI: 10.1039/d1qi00152c

Contribución específica na publicación: Conceptualización, metodoloxía e investigación: Participación na contextualización e completo desenvolvemento dos experimentos de síntese. Caracterización dos compostos: interpretación de resultados espectroscópicos, contribución ao estudo dos datos magnéticos e contribución á análise de datos de difracción de RX. Contribución á redacción do manuscrito orixinal.

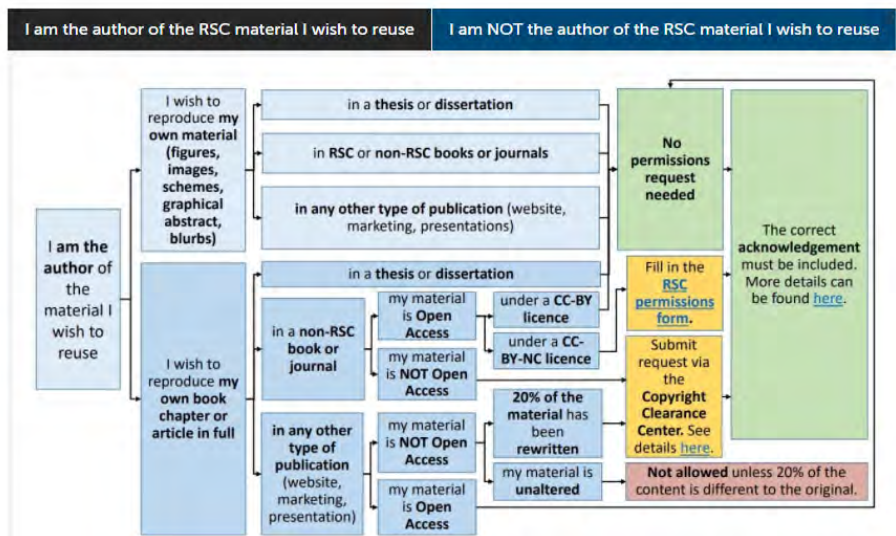
Índices de calidade: *Inorg. Chem. Front.* Presenta no último ano de publicación de indicios de calidade, un índice de impacto de 6.563 (2020 Journal Citation Reports), pertencendo ao primeiro cuartil (Q1) na categoría de Química Inorgánica calculado por Journal Citation Reports (3/45 no ano 2020), e por Scimago (SJR 1.421 no ano 2020), cun índice CiteScore de 9.9 (calculado por Scopus para o 24/11/2021). Realmente este artigo pertence ao primeiro decil (D1) segundo Journal Citation Reports, alcanzando a día 24/11/2021 un total de 2 citas segundo Web of Science.

Autorización da revista: A revista *Inorg. Chem. Front.*, pertencente á editorial Royal Society of Chemistry, onde se publicou parte do Capítulo 8, permite a reutilización do artigo por parte do autor como parte da súa tese: <https://www.rsc.org/journals-books-databases/author-and-reviewer-hub/authors-information/licences-copyright-permissions/>.

Reusing Royal Society of Chemistry material

Reuse permissions requests

Material published by the Royal Society of Chemistry (RSC) and other publishers is subject to all applicable copyright, database protection and other rights. The graphic below outlines the steps to obtain permission to reuse RSC materials, where required:



Slow magnetic relaxation in dinuclear dysprosium and holmium phenoxide bridged complexes: a Dy₂ single molecule magnet with a high energy barrier

M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, S. Gómez-Coca, E. Ruiz and E. Colacio, *Inorg. Chem. Front.*, 2021, **8**, 2532 DOI: 10.1039/D1QI00152C

To request permission to reproduce material from this article, please go to the [Copyright Clearance Center request page](#).

If you are an author contributing to an RSC publication, you do not need to request permission provided correct acknowledgement is given.

If you are the author of this article, you do not need to request permission to reproduce figures and diagrams provided correct acknowledgement is given. If you want to reproduce the whole article in a third-party publication (excluding your thesis/dissertation for which permission is not required) please go to the [Copyright Clearance Center request page](#).

Read more about [how to correctly acknowledge RSC content](#).

RESEARCH ARTICLE



Cite this: *Inorg. Chem. Front.*, 2021, 8, 2532

Slow magnetic relaxation in dinuclear dysprosium and holmium phenoxide bridged complexes: a Dy₂ single molecule magnet with a high energy barrier†

Matilde Fondo, ^a Julio Corredoira-Vázquez, ^a Ana M. García-Deibe, ^a Jesús Sanmartín-Matalobos, ^a Silvia Gómez-Coca, ^b Eliseo Ruiz ^b and Enrique Colacio ^c

Dinuclear [M(H₃L^{1,2,4})]₂ (M = Dy, **Dy₂**; M = Ho, **Ho₂**) complexes were isolated from an heptadentate aminophenol ligand. The crystal structures of **Dy₂**·2THF, and the pyridine adducts **Dy₂**·2Py and **Ho₂**·2Py, show that the complexes are dinuclear, with unsupported double phenoxide bridges, and that the N₄O₄ environment of the Ln^{III} centres is distorted triangular dodecahedral. The magnetic analysis of **Dy₂** and **Ho₂** shows that **Dy₂** is a single molecular magnet (SMM), with a thermal-activated zero-field effective energy barrier (U_{eff}) of 367.7 K, the largest barrier shown by double phenoxide-bridged dinuclear dysprosium complexes to date. **Ho₂** is one of the scarce dinuclear complexes showing frequency-dependence for the out-of-phase component of susceptibility, although it does not even show field-induced SMM behaviour above 2 K. *Ab initio* calculations were performed in order to shed light on the magnetic dynamics of the complexes, and these studies support the experimental magnetic results.

Received 3rd February 2021,
Accepted 12th March 2021

DOI: 10.1039/d1qi00152c

rsc.li/frontiers-inorganic

Introduction

Lanthanoid(III) ions are the most promising candidates for constructing single-molecule magnets (SMMs) with a high anisotropy energy barrier (U_{eff}) and blocking temperature (T_{B}).^{1–9} This is mainly due to the generally large magnetic moment, and huge magnetic anisotropy in lanthanoid ions. Accordingly, in recent years, the search for SMMs with high T_{B} has been directed toward lanthanoid compounds with a single paramagnetic metal centre, *i.e.*, toward the so-called single ion magnets (SIMs).^{6–9} In this strategy, Long's theory¹⁰ plays an important role, and the best results have been achieved with oblate ions in strong axial crystal fields. In particular, two SIM families have achieved the highest U_{eff} barriers and blocking temperatures: the sandwich Dy-biscyclopentadienyl complexes,^{11–13} and mononuclear pentagonal bipyramidal

dysprosium compounds.^{14–16} Accordingly, the current records of blocking temperature and U_{eff} are 80 K and 2217 K,¹³ respectively. Nevertheless, there were also many failures in this field, given that a major drawback in such mononuclear systems is fast zero-field quantum tunnelling of magnetisation (QTM),¹⁷ which prevents the observation of SMM behaviour under zero field. Many strategies have been designed to constrain QTM and enhance magnetic anisotropies, among which optimising the local axial symmetry, as previously stated, or decreasing the intermolecular dipolar interactions by diluting the samples,¹⁸ are efficient ways to promote their functioning as a SMM. Besides, such zero-field loss of magnetisation can sometimes be prevented by intramolecular interactions between spin centres, known as exchange-bias,^{19–23} although this does not necessarily ensure the elimination of the quantum tunnelling in Ln₂ complexes.²⁴ But even so, the understanding of the effect of f–f interactions and uniaxial anisotropy on the magnetic behaviour is still a challenge, and dinuclear lanthanoid complexes provide ideal models to address fundamental concerns regarding single ion behaviour *versus* properties arising from a multinuclear molecular entity.

With these considerations in mind, we describe herein the full characterization and magnetic dynamics of dysprosium and holmium dinuclear complexes with double unsupported phenoxide bridges.

^aDepartamento de Química Inorgánica, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida, 15782 Santiago de Compostela, Spain. E-mail: matilde.fondo@usc.es

^bDepartament de Química Inorgànica i Orgànica, and Institut de Química Teòrica i Computacional, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona, Spain

^cDepartamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avda Fuentenueva s/n, 18071 Granada, Spain

†Electronic supplementary information (ESI) available: Fig. S1–S11 and Tables S1–S7. CCDC 2020902, 2020904 and 2020909. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/d1qi00152c

Results and discussion

Synthesis

Reduction of H_3L with $NaBH_4$,²⁵ does not allow the isolation of a pure ligand but an oil mixture of aminophenols [$H_6L^{1,2,4}$] and [$H_6L^{1,1,4}$]. These are converted into the powdery ring ligands [$H_6L_r^{1,2,4}$] and [$H_6L_r^{1,1,4}$] by trituration with acetone, as previously discussed by Orvig and colleagues,²⁵ and by some of us,²⁶ and as it is summarised in Scheme 1. The dinuclear complexes **Dy₂** and **Ho₂** were isolated from the reaction of the corresponding dysprosium and holmium nitrates with this mixture of ligands (Scheme 1). These reactions lead to the isolation of white powders, which were recrystallised in THF/MeOH. In the case of the dinuclear dysprosium complex, this recrystallisation process led to the formation of single crystals of **Dy₂·2THF**, while for the analogous holmium compound, no single crystals suitable for X-ray diffraction studies could be obtained by this strategy. The crystals of **Dy₂·2THF** lose the THF solvent on drying, to yield a crystalline powder of **Dy₂**, and although these single crystals allowed us to study the complex by single X-ray diffraction methods, their quality was not totally satisfactory. Nevertheless, the recrystallisation of both **Dy₂** and **Ho₂** in pyridine allowed obtaining high quality single crystals of **Dy₂·2Py** and **Ho₂·2Py**, which were suitable for X-ray diffraction studies.

These three crystal structures only contain the organic ligand [$H_3L^{1,2,4}$]^{3−} (Scheme 1). Accordingly, the initial mixtures of both [$H_6L_r^{1,2,4}$] and [$H_6L_r^{1,1,4}$] suffer breaking of the imida-

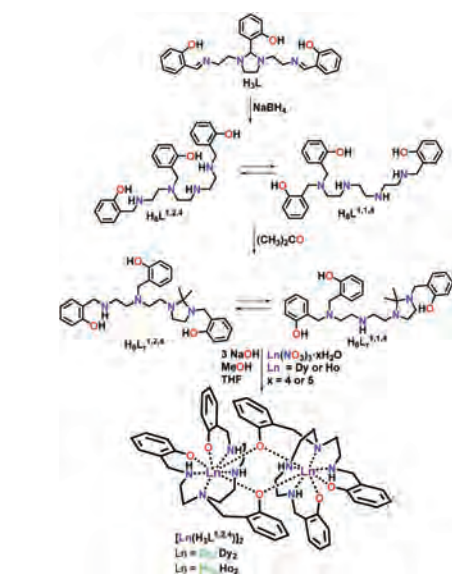
zolidine ring in the presence of a metal ion, giving rise to the chain species, as awaited.^{25,26} In this case, the formed chain ligand is the [$H_6L^{1,2,4}$] one, which is completely consistent with the expected results according to the literature.^{25,26} Thus, only the crystal structures of three metal complexes with this kind of ligand have been reported to date, one derived from [$H_6L^{1,2,4}$]²⁵ and two from [$H_6L^{1,1,4}$].^{25,26} These studies point to the fact that the equilibrium between $H_6L^{1,2,4}$ and $H_6L^{1,1,4}$ shifts towards the $H_6L^{1,1,4}$ species with increasing pH of the medium. Consequently, when a nitrate salt is used as a reactant, and the NaOH base is added in a 3 : 1 molar ratio with the ligand, as in our case study, the complex with an anionic [$H_3L^{1,2,4}$]^{3−} donor is obtained.²⁵ However, if the base is added in a 1 : 4 molar ratio with the ligand,²⁵ or if the basic acetate salt is employed instead of the neutral nitrate one,²⁶ the pH of the medium increases, and the compound with the [$H_3L^{1,1,4}$]^{3−} donor is isolated. Therefore, this work contributes to strengthening the results presented in the scarce previous research dedicated to this type of donor. In addition, it must be noted that these complexes present a significant novelty, as they are the first dinuclear compounds obtained from $H_6L^{1,1,4}$ or $H_6L^{1,2,4}$ donors, given that all related complexes are mononuclear,^{25,26} and, therefore, they contribute to improving the sparse coordination chemistry with these heptadentate isomers.

Dy₂ and **Ho₂** were fully characterized by analytical, spectroscopic and magnetic techniques. Crystals of **Dy₂·2THF**, **Dy₂·2Py** and **Ho₂·2Py**, obtained as described above, were studied by the single crystal X-ray diffraction methods. The IR spectra of the complexes show bands at *ca.* 1560 and 1590 cm^{−1}, and about 3140 and 3270 cm^{−1}, which can be assigned to $\delta(NH)$ and $\nu(NH)$ vibrations,²⁷ respectively, and that agree with the protonation of non-equivalent amine groups.

X-ray diffraction studies

The crystal structures of [**Dy**($H_3L^{1,2,4}$)]₂·2THF (**Dy₂·2THF**), [**Dy**($H_3L^{1,2,4}$)]₂·2Py (**Dy₂·2Py**), and [**Ho**($H_3L^{1,2,4}$)]₂·2Py (**Ho₂·2Py**) are very similar, and they will be discussed together. The main differences among them are the different trapped solvents (THF or pyridine), and that **Dy₂·2THF** belongs to the monoclinic space group *P*2₁/*n* while **Dy₂·2Py** and **Ho₂·2Py** belong to the triclinic *P*1 group. Ellipsoid diagrams for the complexes without the solvate are shown in Fig. 1, S1 and S2,† and main distances and angles are collected in Table S1.†

The unit cell of the complexes contains dinuclear [**M**($H_3L^{1,2,4}$)]₂ (**M** = Dy or Ho) molecules (Fig. 1, S1 and S2†), and THF or pyridine as trapped solvents. The structure of the [**M**($H_3L^{1,2,4}$)]₂ (**M₂**) molecules can be understood as two symmetry related neutral [**M**($H_3L^{1,2,4}$)] blocks joined through two phenoxide oxygen atoms. Thus, in the [**M**($H_3L^{1,2,4}$)] block, the ligand behaves as a trianionic ligand, with all the phenol oxygen atoms deprotonated, while all the secondary amine nitrogen atoms are protonated. This [$H_3L^{1,2,4}$]^{3−} donor acts as a heptadentate donor, using all its oxygen and nitrogen atoms to bind a **M**³⁺ ion. Besides, the phenoxide oxygen atom of the shortest arm of the tertiary amine of one [**M**($H_3L^{1,2,4}$)] subunit



Scheme 1 Reaction scheme for the isolation of **Dy₂** and **Ho₂**.

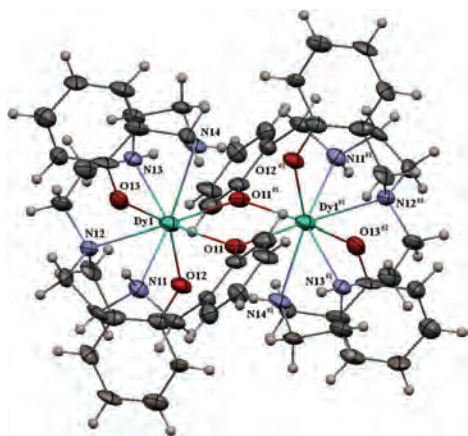


Fig. 1 Ellipsoid (50% probability) diagram for Dy_2 (from $\text{Dy}_2 \cdot 2\text{Py}$).

(O11) binds the M^{III} centre of the second $[\text{M}(\text{H}_3\text{L}^{1,2,4})]$ subunit, and *vice versa*. Accordingly, the aminophenol ligand acts as a heptadentate bridging ligand, a coordination mode hitherto unknown for this kind of donor, which has always been described as terminal heptadentate.^{25,26} This leads to symmetric M_2O_2 rhombic cycles, with $\text{M} \cdots \text{M}$ distances of ca. 3.94 Å and $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ angles of ca. 109° (Table S1†). As a result, the Ln^{III} ions in the $[\text{M}(\text{H}_3\text{L}^{1,2,4})]_2$ molecules are octacoordinated, in N_4O_4 environments. Calculations of the distortion from the ideal MN_4O_4 cores using the SHAPE program²⁸ indicate that the geometry is closer to a triangular dodecahedron, but highly distorted towards a square antiprism in all cases (Table S2†). The main distances and angles around the metal ions agree with those expected for Dy^{III} or Ho^{III} complexes with polydentate N_4O_4 donors,^{29,30} and this aspect does not deserve much discussion. Nevertheless, it should be noted that the phenoxide bridges are non-symmetrical, and that the $\text{M}-\text{O}_{\text{bridging}}$ distances are significantly longer than the $\text{M}-\text{O}_{\text{terminal}}$ ones. In addition, it is worth mentioning that the bond distances and angles in $\text{Dy}_2 \cdot 2\text{THF}$ and $\text{Dy}_2 \cdot 2\text{Py}$ are very similar, if we take into account the standard deviations, thus suggesting that the trapped solvents do not exert a significant influence on the geometric parameters.

Magnetic properties

Direct-current (dc) magnetic susceptibility measurements were recorded for microcrystalline samples of Dy_2 and Ho_2 as a function of temperature. The plots of $\chi_{\text{M}}T$ vs. T are shown in Fig. 2 and S3.† The $\chi_{\text{M}}T$ values for Dy_2 and Ho_2 at 300 K are 27.9 and $28.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, respectively, which are very close to the expected values for two uncoupled Dy^{3+} or Ho^{3+} ions in the free-ion approximation at room temperature ($28.34 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ for two Dy^{3+} ions, and $28.14 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ for two Ho^{3+} ions). The experimental curves continuously decrease until

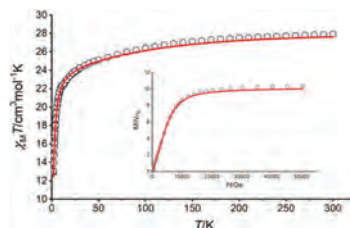


Fig. 2 $\chi_{\text{M}}T$ vs. T for Dy_2 . Inset: $M/N\mu_{\text{B}}$ vs. H . The solid red lines represent the theoretical data obtained from *ab initio* calculations including dipolar interactions.

2 K, reaching $\chi_{\text{M}}T$ values of 12.9 and $11.7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ for Dy_2 and Ho_2 , respectively. This behaviour is mainly due to the depopulation of the M_J sublevels of the Ln^{III} ions, which arise from the splitting of the spin-orbit ground multiplet by the ligand field, as well as Zeeman effects and possible intra-molecular antiferromagnetic or intermolecular dipolar interactions. These latter interactions could be responsible for the sharp decrease in $\chi_{\text{M}}T$ below 5 K.

The field dependence of the magnetisation at 2 K shows that the reduced magnetisation at the maximum applied field tends to be $9.9N\mu_{\text{B}}$ for Dy_2 (Fig. 2, inset), and $10.8N\mu_{\text{B}}$ for Ho_2 (Fig. S3,† inset), values that are far away from the theoretical saturation value anticipated for two isolated Dy^{III} or Ho^{III} ions in the free-ion approximation (of $20N\mu_{\text{B}}$ for both cases), which is because crystal-field effects give rise to significant magnetic anisotropy.

The dynamic magnetic properties of Dy_2 and Ho_2 were also studied. For Dy_2 , in the absence of a dc field, both the in-phase (χ' , Fig. S4†) and out-of-phase (χ'' , Fig. 3) signals of the ac susceptibility feature strong frequency-dependent phenomena, with peaks for χ'' in the temperature range of 13.5–27 K. This behaviour indicates freezing of spins by a rather high thermal energy barrier to relaxation, and the quite efficient suppression of zero-field tunnelling of magnetisation in this complex, which is a SMM.

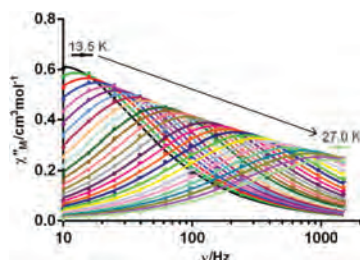


Fig. 3 Frequency dependence of χ''_{M} for Dy_2 in a zero dc field at different temperatures.

Fitting the Cole-Cole plot to the generalised Debye model indicates the presence of more than one relaxation process (α parameters in the range 0.16–0.19, Fig. S5 and Table S3†).

The relaxation time and energy barrier for the Dy_2 SMM were extracted from the Arrhenius plot (Fig. 4). We have tried to fit this plot taking into account all the possible relaxation processes (Direct, Orbach, Raman and/or QTM), but the best fit of the curve was achieved considering Orbach and Raman relaxations processes, according to eqn (1).

$$\tau^{-1} = CT^n + \tau_0^{-1} e^{-U_{\text{eff}}/k_B T} \quad (1)$$

As it can be observed in Fig. S6,† the Orbach is by far the predominant relaxation process at high temperatures, while the Raman process seems to govern the relaxation of the complex below 21 K. This fit yields the parameters $U_{\text{eff}} = 367.7$ K (255.5 cm^{-1}), $\tau_0 = 2.2 \times 10^{-10}$ s, $C = 4.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-n}$ and $n = 5.4$. Notably, as far as we know, this is the highest energy barrier for a double-phenoxide bridged Dy_2 complex.^{24,30,31} Besides, the considerations of both the acoustic and optical phonons in magnetic dynamics cause the deviation of the obtained n value from the predicted value of Kramer's ion ($n = 9$).³²

The low-temperature hysteresis loop for Dy_2 was also recorded in order to test magnetic blocking, with a sweep rate of 200 Oe s^{-1} . A typical butterfly-shaped hysteresis cycle was observed in H_{dc} fields of -5 to 5 kOe up to 4 K (Fig. 5). However, the absence of coercivity for Dy_2 under zero field, suggests the presence of intrinsic fast QTM at low temperatures, as it can also be observed in the χ''_{M} vs. T graph by the low intensity upturn below 5 K (Fig. S7†). The non-superimposed ZFC/FC curves (Fig. S8†) also indicate the SMM nature of Dy_2 , in spite of the fast QTM at very low temperature.

Ho_2 shows frequency dependence of the out of phase ac susceptibility in the absence of a dc magnetic field, but without reaching maxima above 2 K (Fig. 6). This means that magnetic relaxation occurs at faster frequencies than the flipping rate of the ac field above 2 K , although the complex shows a quite slow relaxation of the magnetisation. The absence of SMM behaviour is probably due to a very small energy barrier and/or large quantum tunnelling of magnetisation in this non-Kramer ion (direct QTM is due to an intrinsic

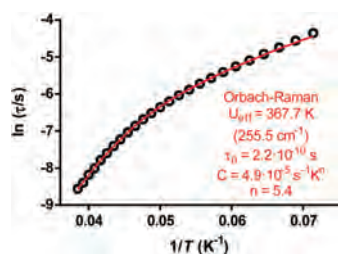


Fig. 4 Arrhenius plot for Dy_2 in zero field. The solid line accounts for the best fit considering Orbach and Raman relaxation processes.

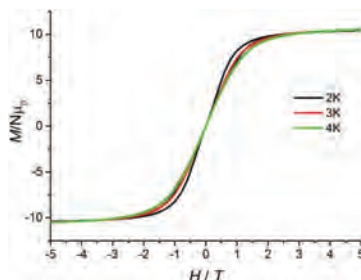


Fig. 5 Hysteresis in the $M(H)$ curve of Dy_2 , collected at temperatures ranging from 2 to 4 K with a 200 Oe s^{-1} sweep rate.

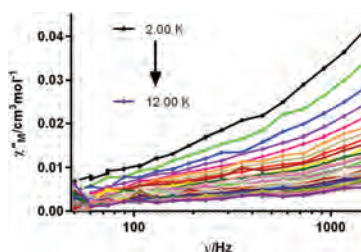


Fig. 6 Frequency dependence of χ''_{M} of Ho_2 in a zero-dc field at different temperatures.

tunnelling gap in the absence of an applied field). Application of a static field did not change this behaviour, and the χ''_{M} vs. ν curves also lack χ''_{M} peaks, but these curves are not superimposed at different magnetic fields (Fig. S9†).

Although Ho_2 does not behave as a SMM, it constitutes a rare example of a Ho_2 complex with frequency dependence of the out of phase susceptibility. As far as we know, among dinuclear holmium complexes, only one was reported to be an SMM in the absence of a dc field at very low temperature (below 0.15 K),³³ another one was reported to be a field induced SMM,³⁴ and a third one was reported to show slow relaxation of magnetisation, but without SMM behaviour above 2 K .³⁵ Among these three compounds, two of them are phenoxide bridged complexes, with Ho_2O_2 cores.^{33,35} Accordingly, this work contributes to increasing the scarce number of Ho_2 complexes with slow relaxation of magnetisation.

Ab initio calculations

To gain more insight into the magnetic properties of the compounds reported herein, *ab initio* calculations were performed based on the single-crystal X-ray data of $\text{Dy}_2\text{-Py}$ and $\text{Ho}_2\text{-Py}$ using software OpenMolcas³⁶ (see Computational details). Each metal has been studied independently by substituting its neighbour with a close shell La^{III} ion.

Table 1 Calculated g components of the ground and first excited states at the CASSCF-RASSI level for the studied systems. Two angles are shown for each compound. The first, θ , is the angle between the g_z vector and the vector connecting both metals in the dinuclear molecule. The second, γ , is the angle between the g_z vectors of the ground and first excited states

Compound	Dy ₂		Ho ₂	
	GS	1 st ES	GS	1 st ES
g_x	0.001	0.059	0.000	0.000
g_y	0.002	0.095	0.000	0.000
g_z	19.765	16.582	18.379	15.333
θ (°)	72.0		83.5	
γ (°)	5.6		34.3	

For Dy₂ the calculated g -factors, collected in Table 1, show a very large axial character. The direction of the easy axis will be determined by the ligands surrounding the metal ion. The oblate shape of the electron density of the Dy^{III} centre (⁶H_{15/2}, $M_J = 15/2$ ground state) will be accommodated between the ligands in a way that reduces the electronic repulsion. In this case each ligand is trianionic and it contributes three phenoxide oxygen atoms. One of the phenoxide oxygen atoms of each ligand is bridging both Dy ions, while the other two phenoxide oxygen atoms of each ligand are coordinated to only one Dy^{III} ion. These latter are the ones showing the shortest Dy–O distance. The oblate electron density of the Dy^{III} centre will avoid these terminal phenolic groups, and consequently, the directions of the g_z component will be closely aligned with those of the Dy–O bonds, as can be seen in Fig. 7.

The calculated lowest energy states are collected in Table S4.† The first excited state is very close in energy (5.1 cm^{−1}) while the second excited state is at more than 300 cm^{−1}. It leads to a large $(E_2 - E_1)/E_1$ value, which is a figure of merit of axiality in mononuclear Dy compounds that some of us have noticed previously.³⁷ The large difference in energy between E_2 and E_1 leads to a large axiality because the ground and first excited states, which are very close in energy, are very axial while the second excited state exhibits less axial character, as can be seen in Fig. S11.†

The analysis of the energies and transition probabilities between the states after the inclusion of the spin orbit effect

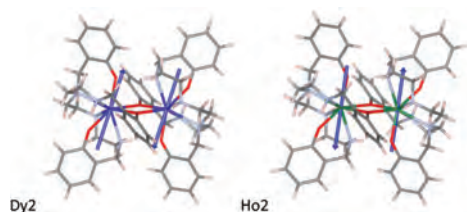


Fig. 7 Representation of the molecular structures of Dy₂ and Ho₂ showing the calculated directions of the g_z components of the Ln^{III} centres in the ground state.

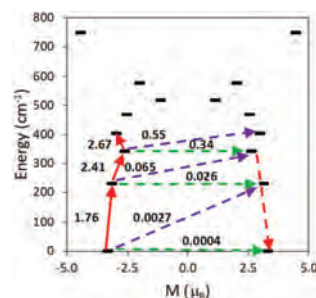


Fig. 8 State energies as a function of their average magnetic moment, M , along the main anisotropy axis for Dy₂. The dashed green arrows correspond to the quantum tunnelling mechanism of ground or excited states, the dashed purple arrow shows the hypothetical Orbach relaxation process. The solid red arrow indicates the transition between the ground and excited Kramer's doublets and the dashed red arrow the excitation pathway to the ground state with reversed spin. The values close to the arrows indicate the matrix elements of the transition magnetic moments (above 0.1 an efficient spin relaxation mechanism is expected, see the Computational details section).

(Fig. 8 and Table S5†) shows that the tunnelling probability in the ground and first excited states is very low, which is in concordance with the low value of the transverse components of the g tensor (g_x and g_y) in Table 1. Looking at the transition probabilities, the relaxation in this case is expected to occur *via* the second excited state, with an energy of 342 cm^{−1}, through QTM, or *via* the third excited state, at 406 cm^{−1}, through an Orbach mechanism. The fact that the angle between the g_z vectors of the ground and first excited state is very small (5.6°) indicates that the relaxation does not take place through the first excited state but through higher excited states. However, the experimentally obtained energy barrier is 255.5 cm^{−1}, which is very close to the energy of the first excited state, 231.6 cm^{−1}. This can be attributed to a faster QTM in the dinuclear compound with respect to the mononuclear model, which seems to be favoured by the intramolecular interaction.²⁴

The interactions between both Dy^{III} centres have also been studied using the POLY_ANISO software and the Lines model implemented in it.³⁸ The simultaneous fit of the susceptibility and magnetization curves (Fig. 2) was performed with and without including the dipolar magnetic coupling. If the magnetic dipolar coupling (J_{dipolar}) is not included, the obtained coupling constant (J) is −0.12 cm^{−1}, while if we consider the dipolar coupling, then the coupling constant value reaches −0.04 cm^{−1}. The exchange interaction leads to an energy difference of 1.4 cm^{−1} between the antiferromagnetic and ferromagnetic states. These results show the antiferromagnetic nature of the coupling, and that it is more related to the dipolar interaction than to the exchange coupling. The dipolar coupling interaction mainly depends on the magnetic moment, the distance between the magnetic centres, and the

relative orientation of the magnetic moments between them. In the simplified case of two parallel interacting moments, as the one shown here, the dipolar interactions (eqn (2)) depend on the angle between the magnetic moment and the vector connecting both magnetic centres. If the angle is smaller than 54.75 the interaction will be ferromagnetic, while for angles larger than 54.75 an antiferromagnetic coupling will be expected. In this case study, the angle is 72°, which is in agreement with the obtained antiferromagnetic interaction.

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

In the case of the **Ho₂** complex, the calculated lowest energy states can be described as the ⁵I₈ ground multiplets of the Ho^{III} centre. They are split by the crystal field in an energy range of 400 cm⁻¹ (Table S6†). The *g* components, Table 1, also show the large axial character of the ground and excited states. However, in this case no peaks for the out of phase susceptibility are observed, probably due to the large QTM in this non-Kramer system. Nevertheless, the strong axiality could justify the slow relaxation of magnetization.

The interactions between Ho^{III} centres have also been studied using the same procedure described for **Dy₂**. When the magnetic dipolar coupling is not considered, the obtained coupling constant is -0.19 cm⁻¹, while the inclusion of the dipolar coupling gives rise to an almost negligible coupling of 0.012 cm⁻¹, showing that in this case only dipolar coupling occurs and no exchange coupling is observed. The dipolar coupling in this case is larger, which is in concordance with the larger value of the angle between the magnetic moment and the vector connecting both magnetic centres, 83.5°.

As a result of these calculations, it seems that the magnetic coupling between the lanthanoid centres does not destroy the quantum channel in any of the cases, but in spite of this, the bridging character of the ligand seems to be critical to the observed magnetic behaviour. Thus, the bridging coordination mode of the ligand leads to two long (*ca.* 2.34 and 2.5 Å) and two short Ln-O (*ca.* 2.26 Å) distances, in contrast to what happens when the ligand acts as a terminal heptadentate ligand, which gives rise to compounds with three very similar Ln-O_{phenol} distances.^{25,26} Accordingly, the bridging character of the aminophenol donor promotes the axiality of the ground and excited states of both complexes, which seems to be responsible for their magnetic behaviour. This supposition is supported by the comparison of the structural parameters of **Dy₂·2THF** and **Dy₂·2Py** with those of more than 30 previously related unsupported double phenoxide bridged dinuclear dysprosium complexes.^{24,30,31} If we compare the Dy-O_{bridge} distances in our complexes (*ca.* 2.34 and 2.5 Å) with the related ones, we can see that they are within the range of those described, as it occurs with the Dy-O-Dy bond angles and intramolecular Dy...Dy distances. Accordingly, it seems that the increased *U*_{eff} found in this complex is due to the elongation of the Dy-O_{phenol} bridge in a complex with a donor with three oxygen atoms, which directs the anisotropy axis towards the other two short Dy-O bonds, as demonstrated by *ab initio*

calculations. And this appears to be the reason for the observed magnetic results, rather than the value of a specific parameter or the effect of the magnetic coupling.

Conclusions

This work describes two dinuclear dysprosium and holmium complexes with a scarcely studied heptadentate aminophenol ligand, which acts in a unique bridging mode. Accordingly, they are the first dinuclear compounds obtained from H₆L^{1,1,4} or H₆L^{1,2,4} donors, and, therefore, this work contributes to improving the knowledge of the sparse coordination chemistry of this ligand. The magnetic properties of **Dy₂** and **Ho₂** are also remarkable, in such a way that the bridging character of this ligand seems to promote the axiality of the ground state and, hence, the magnetic relaxation. Thus, **Dy₂** is an air stable SMM with the highest energy barrier among dinuclear unsupported doubly phenoxide bridged dysprosium complexes, while **Ho₂** constitutes a scarcely related example of a dinuclear holmium complex with slow relaxation of magnetisation. The magnetic results are explained in light of *ab initio* calculations, showing that the spin relaxation of the **Dy₂** system seems to occur through the second excited state. Nevertheless, the experimentally obtained energy barrier of 255.5 cm⁻¹ is smaller than the energy of the second excited state of 342 cm⁻¹. This difference between the calculated and effective energy barrier could be attributed, despite the low transition probability for the QTM in the mononuclear model, to a faster QTM in the dinuclear compound, which seems to be favoured by the intramolecular interactions. The dipolar or exchange intramolecular interactions are rather small, below 0.2 cm⁻¹, and they are principally dipolar in nature. The alignment of the magnetic moments is consistent with an antiferromagnetic coupling between the two metal centres of **Dy₂** and **Ho₂**. The experimental SMM behaviour found only for **Dy₂** is consistent with Kramer's nature of the Dy^{III} centres in comparison with non-Kramer's nature of the Ho^{III} cations.

Experimental

Materials and general methods

All chemical reagents were purchased from commercial sources and used as received without further purification. Elemental analyses of C, H and N were performed on a Carlo Erba EA1108 analyser. Infrared spectra were recorded in the ATR mode on a Varian 670 FT/IR spectrophotometer in the range of 4000–500 cm⁻¹.

Synthesis

The ligand used in this work was obtained from the reduction of the previously prepared H₃L Schiff base (Scheme 1),³⁹ using a variation of a previously described method,²⁵ as formerly reported by us.²⁶

The synthetic procedure to isolate both dinuclear complexes is the same, and it is exemplified by the synthesis of $[\text{Dy}(\text{H}_3\text{L}^{1,2,4})]_2$ (**Dy₂**): To a solution of a mixture of $\text{H}_6\text{L}^{1,1,4}$ and $\text{H}_6\text{L}^{1,2,4}$ (0.25 g, 0.496 mmol) in THF (25 mL), NaOH (0.06 g, 1.488 mmol) and methanol (15 mL) were added. This led to a pale-yellow solution that was mixed with a previously prepared solution of $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.226 g, 0.496 mmol) in methanol (10 mL). The mixture was stirred at room temperature overnight (14 h), and a white solid was formed and separated by centrifugation. Recrystallisation of the entire powdery sample in THF/ CH_3OH and cooling the solution in a fridge, yielded small single crystals of $[\text{Dy}(\text{H}_3\text{L}^{1,2,4})]_2 \cdot 2\text{THF}$ (**Dy₂·2THF**), suitable for single X-ray diffraction studies. The crystals were collected and dried in an oven, leading to the loss of the THF solvent to give rise to **Dy₂**. Yield: 0.185 g (55%). M.W.: 1248.1. Anal. calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{Dy}_2\text{N}_8\text{O}_6$: C 51.96, N 8.98, H 5.33%. Found: C 51.59, N 8.83, H 5.25%. IR (ATR, $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}): 1564, 1592 (δNH); 3146, 3271 (νNH).

Recrystallisation of a small portion of the microcrystalline solid in pyridine/methanol yielded single crystals of $[\text{Dy}(\text{H}_3\text{L}^{1,2,4})]_2 \cdot 2\text{Py}$ (**Dy₂·2Py**), also suitable for X-ray diffraction studies.

$[\text{Ho}(\text{H}_3\text{L}^{1,2,4})]_2$ (**Ho₂**): impure ligand (0.25 g, 0.496 mmol), NaOH (0.06 g, 1.488 mmol) and $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.219 g, 0.496 mmol). The complex was obtained in the form of a white powder. Yield: 0.1 g (30%). M.W.: 1252.98. Anal. calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{Ho}_2\text{N}_8\text{O}_6$: C 51.76, N 8.94, H 5.31%. Found: C 51.65, N 8.93, H 5.20%. IR (ATR, $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}): 1564, 1593 (δNH); 3142, 3272 (νNH).

Recrystallisation of the white solid in pyridine/methanol yielded single crystals of $[\text{Ho}(\text{H}_3\text{L}^{1,2,4})]_2 \cdot 2\text{Py}$ (**Ho₂·2Py**), suitable for X-ray diffraction studies.

X-ray diffraction studies

Crystal data and details of refinement are given in Table S7.† Single crystals of **Dy₂·2THF**, **Dy₂·2Py** and **Ho₂·2Py** could be obtained as detailed above. Data were collected at 100 K on a Bruker D8 VENTURE PHOTON III-14 diffractometer, employing graphite monochromatised $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å) radiation. Multi-scan absorption corrections were applied using the SADABS routine.⁴⁰ The structures were solved by standard direct methods using SHELXT,⁴¹ and then refined by full matrix least-squares techniques on F^2 by using SHELXL, from the program package SHELXL-2018.⁴¹ As a general method, all atoms different from hydrogen were anisotropically refined, while H atoms were typically included in the structure factor calculations in geometrically idealised positions. However, with the intention of revealing the hydrogen bonding scheme, hydrogen atoms attached to amine nitrogen atoms were located in the corresponding Fourier map. In this case, they were refined either freely, or with thermal parameters derived from their parent atoms.

It must be mentioned that crystals of **Dy₂·2THF** presented enough quality to be solved, but their refinement was not fully satisfactory, and the resulting crystal structure presents too high calculated residual densities which cannot be sensibly

assigned to atoms, the highest one being $5.92 \text{ e \AA}^{-3}$ at 0.87 Å from Dy1, while the lowest one ($-2.91 \text{ e \AA}^{-3}$) is 1.06 Å from C108. Owing to this and other problems, the compound was recrystallised in pyridine to avoid these inconveniences and in order to use more accurate crystal results for *ab initio* calculations.

Magnetic measurements

Magnetic susceptibility dc and ac measurements for a microcrystalline sample of **Dy₂** were carried out with a Quantum Design SQUID MPMS-XL susceptometer, and those of **Ho₂** and the hysteresis measurements for **Dy₂** with a PPMS Quantum Design susceptometer. The dc magnetic susceptibility data were recorded under a magnetic field of 3000 Oe in the range of 2–300 K. Magnetisation measurements at 2.0 K were recorded under magnetic fields ranging from 0 to 50 000 Oe or to 70 000 Oe for **Dy₂** and **Ho₂**, respectively. Diamagnetic corrections were estimated from Pascal's Tables. Alternating current (ac) susceptibility measurements under zero dc field were performed with an oscillating ac field of 3.5 Oe (**Dy₂**) or 10 Oe (**Ho₂**) and ac frequencies ranging from 10 to 1500 Hz. For **Ho₂**, alternating current (ac) susceptibility measurements were also recorded at 2.5 K under different fields ranging from 0 to 2000 Oe, and ac frequencies ranging from 50 to 1700 Hz.

Computational details

Multireference calculations were performed using OpenMolcas software⁴² based on the single-crystal X-ray data for **Dy₂·2Py** and **Ho₂·2Py**. The data for **Dy₂·2Py** were chosen and not those of **Dy₂·2THF** because the crystallographic data for the former are better. For each compound, each metal has been studied independently by using the fragment approach, one of the metals was substituted by the close shell La^{3+} ion. Due to the symmetry of the molecules the results for each metal were identical and the data for only one of them are shown.

The state energies without spin-orbit effects were calculated using the CASSCF method and the spin-orbit coupling was included perturbatively in the second step by using the restricted active space state interaction method (RASSI).⁴³ For the studied type of compounds the large ionic character of the Ln–O/N bonds makes the inclusion of the dynamic correlation contributions unnecessary. The MOLCAS ANO-RCC basis set³⁶ was used for all the atoms, which includes the following contractions: Ho [9s8p6d4f3g2h], Dy [9s8p6d4f3g2h], La [9s8p6d4f3g2h], O [4s3p2d1f], N [4s3p2d1f], C [3s2p] and H [2s]. For the Dy and Ho compounds (9,7) and (10,7) active spaces were employed, respectively. For Dy 21 sextets, 128 quadruplets and 98 doublets were considered, while for Ho 35 quintuplets, 57 triplets and 55 singlets were included. The Single_Aniso routine, as implemented in OpenMolcas, was employed to evaluate the magnetic properties of the individual fragments and the simulation of the anisotropic exchange interactions was performed using the Poly_Aniso program.³⁸ To have an estimation of the probability of transition between two different states of the molecules the matrix elements of the transition magnetic moments have been calculated as pro-

posed by Fermi's golden rule, as the integral between the two involved states using a magnetic moment operator.⁴⁴

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors thank the Spanish Ministerio de Innovación, Ciencia y Universidades (PGC2018-102052-B-C21, PGC2018-093863-B-C21 and MDM-2017-0767) for financial support. J. C. V thanks Xunta de Galicia for his Ph.D. fellowship (ED481A-2018/136). E. C. gratefully acknowledges the Junta de Andalucía (FQM-195 and the Project financed by FEDER funds A-FQM-172-UGR18). E. R. thanks Generalitat de Catalunya for an ICREA Academia award and for the SGR2017-1289 grant, and S. G. C. for a Beatriz de Pinós grant. The authors acknowledge computer resources, technical expertise and assistance provided by the CSUC.

References

- 1 R. Sessoli and A. K. Powell, Strategies towards single molecule magnets based on lanthanide ions, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 2328–2341.
- 2 L. Sorace, C. Benelli and D. Gatteschi, Lanthanides in molecular magnetism: old tools in a new field, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **40**, 3092–3104.
- 3 D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny and R. A. Layfield, Lanthanide single-molecule magnets, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 5110–5148.
- 4 J. Tang and P. Zhang, *Lanthanide single molecule magnets*, Springer-Verlag GmbH, Berlin, 2015.
- 5 S. T. Liddle and J. van Slageren, Improving f-element single molecule magnets, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6655–6669.
- 6 S. K. Gupta and R. Murugavel, Enriching lanthanide single-ion magnetism through symmetry and axiality, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 3685–3696.
- 7 (a) A. K. Bar, P. Kalita, M. K. Singh, G. Rajaraman and V. Chandrasekhar, Low-coordinate mononuclear lanthanide complexes as molecular nanomagnets, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **367**, 163–216; (b) A. Dey, P. Kalita and V. Chandrasekhar, Lanthanide(III)-based single-ion magnets, *ACS Omega*, 2018, **3**, 9462–9475.
- 8 Z. Zhu, M. Guo, X.-L. Li and J. Tang, Molecular magnetism of lanthanide: Advances and perspectives, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **378**, 350–364.
- 9 J.-H. Jia, Q.-W. Li, Y.-C. Chen, J.-L. Liu and M.-L. Tong, Luminescent single-molecule magnets based on lanthanides: design strategies, recent advances and magneto-luminescent studies, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **378**, 365–381.
- 10 J. D. Rinehart and J. R. Long, Exploiting single-ion anisotropy in the design of f element single-molecule magnets, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 2078–2085.
- 11 (a) F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki and R. A. Layfield, A dysprosium metallocene single-molecule magnet functioning at the axial limit, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, **56**, 11445–11449; (b) C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton and D. P. Mills, Molecular magnetic hysteresis at 60 kelvin in dysprosocenium, *Nature*, 2017, **548**, 439–442.
- 12 K. R. McClain, C. A. Gould, K. Chakarawet, J. S. Teat, T. J. Groshens, J. R. Long and B. G. Harvey, High-temperature magnetic blocking and magneto-structural correlations in a series of dysprosium(III) metallocenium single-molecule magnets, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 8492–8503.
- 13 F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki and R. A. Layfield, Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet, *Science*, 2018, **362**, 1400–1403.
- 14 Y.-C. Chen, J.-L. Liu, L. Ungur, J. Liu, Q.-W. Li, L.-F. Wang, Z.-P. Ni, L. F. Chibotaru, X.-M. Chen and M.-L. Tong, Symmetry-supported magnetic blocking at 20 K in pentagonal bipyramidal Dy(III) single-ion magnets, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 2829–2837.
- 15 L. Zhu, B. Yin, P. Ma and D. Li, Tuning the equatorial crystal-field in mononuclear Dy^{III} complexes to improve single-molecule magnetic properties, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 16117–16121.
- 16 Y.-S. Ding, N. F. Chilton, R. E. P. Winpenny and Y.-Z. Zheng, On approaching the limit of molecular magnetic anisotropy: a near-perfect pentagonal bipyramidal dysprosium(III) single-molecule magnet, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 16071–16074.
- 17 N. Ishikawa, M. Sugita and W. Wernsdorfer, Quantum tunneling of magnetization in lanthanide single-molecule magnets: bis(phthalocyaninato)terbium and bis(phthalocyaninato)dysprosium anions, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 2931–2935.
- 18 K. R. Meihaus, J. D. Rinehart and J. R. Long, Dilution-induced slow magnetic relaxation and anomalous hysteresis in trigonal prismatic dysprosium(III) and uranium(III) complexes, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 8484–8489.
- 19 S. Sakaue, A. Fuyuhiko, T. Fukuda and N. Ishikawa, Dinuclear single-molecule magnets with porphyrin-phthalocyanine mixed triple-decker ligand systems giving SAP and SP coordination polyhedral, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 5337–5339.
- 20 J. Long, F. Habib, P.-H. Lin, I. Korobkov, G. Enright, L. Ungur, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru and M. Murugesu, Single-molecule magnet behavior for an anti-ferromagnetically superexchange-coupled dinuclear dysprosium(III) complex, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 5319–5328.
- 21 S. Demir, M. I. Gonzalez, L. E. Darago, W. J. Evans and J. R. Long, Giant coercivity and high magnetic blocking temperatures for N₂³⁻ radical-bridged dilanthanide com-

- plexes upon ligand dissociation, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 2144.
- 22 J. Xiong, H.-Y. Ding, Y.-S. Meng, C. Gao, X.-J. Zhang, Z.-S. Meng, Y.-Q. Zhang, W. Shi, B.-W. Wang and S. Gao, Hydroxide-bridged five-coordinate Dy III single-molecule magnet exhibiting the record thermal relaxation barrier of magnetization among lanthanide-only dimers, *Chem. Sci.*, 2017, **8**, 1288–1294.
- 23 L. Zhang, J. Jung, P. Zhang, M. Guo, L. Zhao, J. Tang and B. Le Guennic, Site-resolved two-step relaxation process in an asymmetric Dy₂ single-molecule magnet, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 1392–1398.
- 24 H.-M. Dong, H.-Y. Li, Y.-Q. Zhang, E.-C. Yang and X.-J. Zhao, Magnetic relaxation dynamics of a centrosymmetric Dy₂ single-molecule magnet triggered by magnetic-site dilution and external magnetic field, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 5611–5622, and references therein.
- 25 L.-W. Yang, S. Liu, E. Wong, S. J. Rettig and C. Orvig, Complexes of trivalent metal ions with potentially heptadentate N₄O₃ Schiff base and amine phenol ligands of varying rigidity, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 2164–2178.
- 26 M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, M. Amoa, A. M. P. Botas, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos and E. Colacio, Field-induced slow magnetic relaxation and luminescence thermometry in a mononuclear ytterbium complex, *Inorg. Chem. Front.*, 2020, **7**, 3019–3029.
- 27 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- 28 (a) M. Llinell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky and D. D. Avnir, *SHAPE v1.1b*, Barcelona, 2005; (b) A. Ruiz-Martínez, D. Casanova and S. Alvarez, Polyhedral structures with an odd number of vertices: nine-coordinate metal compounds, *Chem. – Eur. J.*, 2008, **14**, 1291–1303; (c) M. Llinell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany and S. Alvarez, *SHAPE: Program for the stereochemical analysis of molecular fragments by means of continuous shape measures and associated tools*, University of Barcelona, Barcelona, Spain, 2010.
- 29 (a) M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, J. M. Herrera and E. Colacio, Tb₂, Dy₂, and Zn₂Dy₄ complexes showing the unusual versatility of a hydrazone ligand toward lanthanoid ions: a structural and magnetic study, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 10100–10110; (b) M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. M. García-Deibe, S. Gómez-Coca, E. Ruiz and J. Sanmartín-Matalobos, Dysprosium-based complexes with a flat pentadentate donor: a magnetic and *ab initio* study, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 8389–8401.
- 30 H.-H. Chen, D.-F. Wu, Y.-Y. Duan, L. Li, Y.-J. Wang, X.-M. Zhang, J.-Z. Cui and H.-L. Gao, The near-infrared luminescence and magnetism of dinuclear complexes with different local symmetries constructed from a β -diketonate co-ligand and bis-Schiff base ligand, *New J. Chem.*, 2020, **44**, 2561–2570.
- 31 S. Liu, J. Lu, X.-L. Li, Z. Zhua and J. Tang, Counter anions influence the relaxation dynamics of phenoxy-bridged Dy₂ single molecule magnets, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 12372–12379.
- 32 (a) A. Singh and K. N. Shrivastava, Optical-acoustic two-phonon relaxation in spin systems, *Phys. Status Solidi B*, 1979, **95**, 273–277; (b) K. N. Shrivastava, Theory of spin-lattice relaxation, *Phys. Status Solidi B*, 1983, **117**, 437–458.
- 33 M. Viciano-Chumillas, F. Koprowiak, I. Mutikainen, W. Wernsdorfer, T. Mallah and H. Bolvin, Hysteresis in a bimetallic holmium complex: A synergy between electronic and nuclear magnetic interactions, *Phys. Rev. B*, 2017, **96**, 214427.
- 34 J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans and J. R. Long, A N₂³⁻ radical-bridged terbium complex exhibiting magnetic hysteresis at 14 K, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 14236–11239.
- 35 J. Zhang, H. Zhang, Y. Chen, X. Zhang, Y. Li, W. Liu and Y. Dong, A series of dinuclear lanthanide complexes with slow magnetic relaxation for Dy₂ and Ho₂, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 16463–16470.
- 36 (a) B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov, P.-O. Widmark and A. C. Borin, New relativistic atomic natural orbital basis sets for lanthanide atoms with applications to the Ce diatom and LuF₃, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 11431–11435; (b) B. O. Roos, R. Lindh, P. Å. Malmqvist, V. Veryazov and P.-O. Widmark, Main group atoms and dimers studied with a new relativistic ANO basis set, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 2851–2858; (c) P.-O. Widmark, P.-Å. Malmqvist and B. O. Roos, Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions, *Theor. Chim. Acta*, 1990, **77**, 291–306.
- 37 (a) D. Aravena and E. Ruiz, Shedding light on the single-molecule magnet behavior of mononuclear Dy^{III} complexes, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 13770–13778; (b) S. Gómez-Coca, D. Aravena, R. Morales and E. Ruiz, Large magnetic anisotropy in mononuclear metal complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289**, 379–392.
- 38 (a) L. Ungur, W. Van den Heuvel and L. F. Chibotaru, *Ab initio* investigation of the non-collinear magnetic structure and the lowest magnetic excitations in dysprosium triangles, *New J. Chem.*, 2009, **33**, 1224–1230; (b) L. F. Chibotaru, L. Ungur and A. Soncini, The origin of nonmagnetic Kramers doublets in the ground State of dysprosium triangles: evidence for a toroidal magnetic moment, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 4126–4129; (c) L. F. Chibotaru, L. Ungur, C. Aronica, H. Elmol, G. Pilet and D. Luneau, Structure, magnetism, and theoretical study of a mixed-valence Co^{II}₃Co^{III}₄ heptanuclear wheel: lack of SMM behavior despite negative magnetic anisotropy, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12445–12455.
- 39 M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. R. Bermejo, J. Sanmartín and A. L. Llamas-Saiz, Spontaneous carbon dioxide fixation: a μ_4 -carbonate bridged tetranuclear zinc(II) complex

- of a heptadentate Schiff base, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 4746–4750.
- 40 G. M. Sheldrick, *SADABS, Area-Detector Absorption Correction*, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI, 2001.
- 41 G. M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, **C71**, 3–8.
- 42 I. F. Galván, M. Vacher, A. Alavi, C. Angeli, F. Aquilante, J. Autschbach, J. J. Bao, S. I. Bokarev, N. A. Bogdanov, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, J. Creutzberg, N. Dattani, M. G. Delcey, S. S. Dong, A. Dreuw, L. Freitag, L. M. Frutos, L. Gagliardi, F. Gendron, A. Giussani, L. González, G. Grell, M. Guo, C. E. Hoyer, M. Johansson, S. Keller, S. Knecht, G. Kovačević, E. Källman, G. Li Manni, M. Lundberg, Y. Ma, S. Mai, J. P. Malhado, P. Å. Malmqvist, P. Marquetand, S. A. Mewes, J. Norell, M. Olivucci, M. Oppel, Q. M. Phung, K. Pierloot, F. Plasser, M. Reiher, A. M. Sand, I. Schapiro, P. Sharma, C. J. Stein, L. K. Sørensen, D. G. Truhlar, M. Ugandi, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancoillie, V. Veryazov, O. Weser, T. A. Wesolowski, P.-O. Widmark, S. Wouters, A. Zech, J. P. Zobel and R. Lindh, OpenMolcas: From Source Code to Insight, *J. Chem. Theory Comput.*, 2009, **15**, 5925–5964.
- 43 P. Å. Malmqvist, B. O. Roos and B. Schimmelpfennig, The restricted active space (RAS) state interaction approach with spin-orbit coupling, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **357**, 230–240.
- 44 L. Ungur and L. Chibotaru, Strategies toward high-temperature lanthanide-based single-molecule magnets, *Inorg. Chem.*, 2016, **556**, 10043–10056.

Eight coordinated mononuclear dysprosium complexes of heptadentate aminophenol ligands: the influence of the phenol substituents and the ancillary donors on the magnetic relaxation

Dalton Trans., 2021, volume 50, páxinas 15878-15887, 2021.
DOI: 10.1039/D1DT02756E

Contribución específica na publicación: Conceptualización, metodoloxía e investigación: Participación na contextualización e completo desenvolvemento dos experimentos de síntese. Caracterización dos compostos: interpretación de resultados espectroscópicos, contribución á análise dos estudos magnéticos e de datos de RX. Contribución á redacción do manuscrito orixinal.

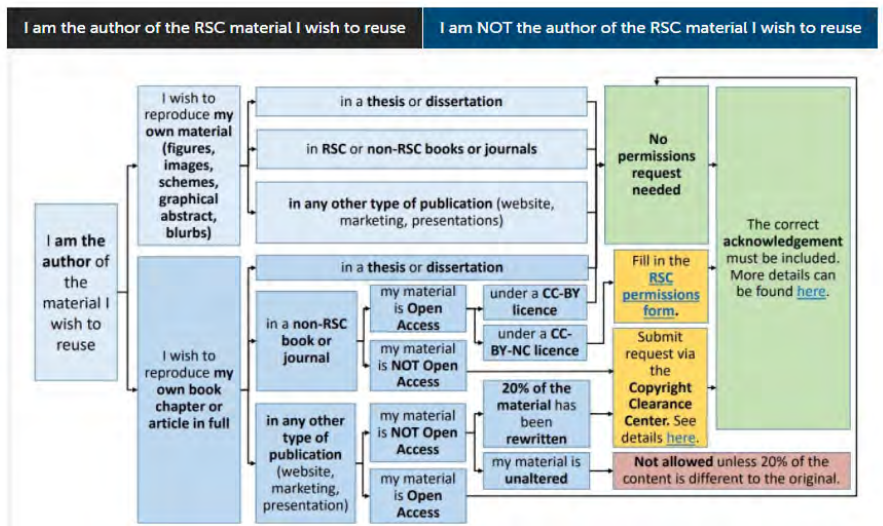
Índices de calidade: *Dalton Trans* presentaba no ano da publicación deste artigo un índice de impacto de 4.390 (2020 Journal Citation Reports), pertencendo ao primeiro cuartil (Q1) na categoría de Química Inorgánica calculado por Journal Citation Reports (8/45 no ano 2020), e por Scimago (SJR 0.980 no ano 2020), cun índice CiteScore de 7.0 (calculado por Scopus para o 24/11/2021). Este artigo foi publicado en novembro do 2021, co cal aínda non ten citas.

Autorización da revista: A revista *Dalton Trans*, pertencente á editorial Royal Society of Chemistry, onde se publicou parte do Capítulo 8, e permite a reutilización do artigo por parte do autor como parte da súa tese: <https://www.rsc.org/journals-books-databases/author-and-reviewer-hub/authors-information/licences-copyright-permissions/>

Reusing Royal Society of Chemistry material

Reuse permissions requests

Material published by the Royal Society of Chemistry (RSC) and other publishers is subject to all applicable copyright, database protection and other rights. The graphic below outlines the steps to obtain permission to reuse RSC materials, where required:



Eight coordinated mononuclear dysprosium complexes of heptadentate aminophenol ligands: the influence of the phenol substituents and the ancillary donors on the magnetic relaxation

M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, D. Reta and E. Colacio, *Dalton Trans.*, 2021, **50**, 15878 DOI: 10.1039/D1DT02756E

To request permission to reproduce material from this article, please go to the [Copyright Clearance Center request page](#).

If you are **an author contributing to an RSC publication, you do not need to request permission** provided correct acknowledgement is given.

If you are **the author of this article, you do not need to request permission to reproduce figures and diagrams** provided correct acknowledgement is given. If you want to reproduce the whole article in a third-party publication (excluding your thesis/dissertation for which permission is not required) please go to the [Copyright Clearance Center request page](#).

Read more about [how to correctly acknowledge RSC content](#).

Cite this: *Dalton Trans.*, 2021, 50,
15878

Eight coordinated mononuclear dysprosium complexes of heptadentate aminophenol ligands: the influence of the phenol substituents and the ancillary donors on the magnetic relaxation†

Matilde Fondo, ^{a*} Julio Corredoira-Vázquez, ^a Ana M. García-Deibe, ^a
Jesús Sanmartín-Matalobos, ^a Daniel Reta ^b and Enrique Colacio ^c

The mononuclear complexes [Dy(3Br,5Cl-H₃L^{1.1.4})(D)]·solvent (D = H₂O, solvent = 0.25MeOH, **1W**·0.25MeOH; D = Py without solvent, **1Py**), and [Dy(3NO₂,5Br-H₃L^{1.1.4})(H₂O)] (**2W**) were isolated. The crystal structures of **1W**·0.25MeOH, **1Py** and **2W**·2CH₃C₆H₅ show that the Dy^{III} ion is octacoordinated, in N₄O₄ or N₅O₃ environments, with distorted geometries, between square antiprism, biaugmented trigonal prism and triangular dodecahedral. A similar environment for the metal ion is shown in the chiral crystals of the diamagnetic yttrium analogue [Y(3Br,5Cl-H₃L^{1.1.4})(MeOH)] (**3M**), which were spontaneously resolved. Magnetic analyses of the three dysprosium complexes, and their diluted analogous **1W@Y**, **1Py@Y** and **2W@Y**, reveal that none of them seem to relax through an Orbach mechanism at $H_{dc} = 0$. However, the three complexes show Orbach relaxation under $H_{dc} = 1000$ Oe, and **1Py** is the in-field SIM with the highest energy barrier among these complexes, with a U_{eff} value of 358 K. Analysis of ac magnetic data shows that the electron-withdrawing substituents on the phenol rings of the aminophenol ligands, as well as the auxiliary oxygen donors from water ligands, reduce the energy barriers of the complexes, which is attributed to a charge reduction in the coordinating atoms of the aminophenol donor. *Ab initio* calculations support the experimental results.

Received 18th August 2021.
Accepted 22nd October 2021
DOI: 10.1039/d1dt02756e

rsc.li/dalton

Introduction

Single ion magnets (SIMs) are a field of increasing importance within the study of molecular magnets. This is because anisotropy is known to be the driving force behind the enhancement of magnetic properties, as exemplified by a steady increase of the reported blocking temperature (T_B),^{1–6} and this parameter is easier to control in mononuclear than in polynuclear complexes. Thus, the charge distribution about the central ion is one of the key factors to enhance the magnetic anisotropy, and, therefore, to achieve high performance SIMs.¹ Currently, the search for SIMs with increasing blocking tem-

peratures is primarily focused on the two families of compounds that have reached the highest energy barriers and blocking temperatures: the pseudo-linear dysprosium bis-cyclopentadienyl family,^{7–9} with record $T_B = 80$ K,⁹ and the pentagonal bipyramidal (pbp) dysprosium compounds,^{10–17} with record hysteresis temperature of 30 K.¹⁶ Nevertheless, all reported metallocenes are unstable in air. In the same way, only a small number of the pbp dysprosium complexes with high blocking temperature were isolated in air.^{10,12,13,16} Accordingly, much research is being done in the field, in an attempt to obtain high performance air stable SIMs. In this way, recently, an air stable dysprosium complex with square antiprism geometry was reported to show an energy barrier of 944 K under zero field.¹⁸ Although square antiprism Dy^{III}-SIMs hardly ever show comparatively competitive properties, this reported study¹⁸ shows that there exist alternative strategies to pseudolinear and pbp geometries that can give rise to improved SIM characteristics.

With the above considerations in mind, as a part of our study on the magnetic properties of complexes with polydentate ligands,^{19–21} we decided to investigate the chemistry of dysprosium with a family of air stable heptadentate aminophenol flexible ligands, bearing a N₄O₃ set of donor atoms.

^aDepartamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain.
E-mail: matilde.fondo@usc.es

^bDepartament de Química Inorgànica i Orgànica, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona, Spain

^cDepartamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available: Fig. S1–S16 and Tables S1–S12. CCDC 2060327 (**1Py**), 2060328 (**3M**-CH₃C₆H₅), 2060329 (**2W**·2CH₃C₆H₅) and 2060330 (**1W**·0.25MeOH). For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/d1dt02756e

This kind of donor has demonstrated that can yield mononuclear pbp Yb complexes,^{20,22} or dinuclear phenoxide-bridged dysprosium and holmium compounds, with distorted triangular dodecahedral geometry and promising magnetic properties.²¹ However, the reactivity of this type of ligand toward lanthanoids is still poorly studied. Thus, in this paper we report three new mononuclear Dy^{III} compounds with two new different N₄O₃ donors, and their magnetic analysis, which allows studying the influence of both the auxiliary donors and the substituents of the aromatic phenol rings on the magnetic behaviour.

Experimental

Materials and general methods

All chemical reagents were purchased from commercial sources, and used as received without further purification. Elemental analyses of C, H and N were performed on a ThermoScientific Flash Smart analyser. Infrared spectra were recorded in the ATR mode on a Varian 670 FT/IR spectrophotometer in the range 4000–500 cm⁻¹. ¹H NMR spectra were recorded on a Varian Inova 400 spectrometer. Micro X-ray fluorescence quantitative analyses of Y and Dy for **1W**@Y, **1Py**@Y and **2W**@Y were recorded on a Bruker TORNADO 4 device.

Syntheses of the ligands

The aminophenol ligands 3Br₅Cl-H₆L^{1,1,4} and 3NO₂,5Br-H₆L^{1,1,4} were obtained from reduction of the Schiff base precursors 3Br₅Cl-H₃L and 3NO₂,5Br-H₃L (Scheme 1). These Schiff bases are original from this work, although similar to others previously described.^{22,23} Both bases were obtained in an analogous manner, exemplified by the isolation of 3Br₅Cl-H₃L: to a methanol (20 mL) solution of 3Br₅Cl-salicylaldehyde (2.028 g, 8.44 mmol), a methanol (20 mL) solution of triethylenetetramine (0.420 g, 2.81 mmol) was added. The mixture was stirred in air for 4 h, and a yellow solid precipitated, being subsequently filtered off, washed with diethylether and dried in an oven. Yield: 1.578 g (70%). Elemental analysis calcd for C₂₇H₂₄N₄O₃Br₃Cl₃ (798.58): C 40.61, N 7.02, H 3.03%. Found: C 40.23, N 7.12, H 2.90%. IR (ATR, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 1633 (C=N_{imine}), 3066 (OH). ¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ in ppm): 2.66–2.77 (m, 4H, 2H1 + 2H2); 2.81–2.93 (m, 2H, H2); 3.40–3.46 (m, 2H, H1); 3.59–3.72 (m, 4H, H3); 4.09 (s, 1H, H17); 7.21 (s, 1H, H11); 7.39 (s, 2H, H8); 7.44 (s, 1H, H13); 7.67 (s, 2H, H6); 8.38 (s, 2H, H4); 11.85 (s, 1H, OH); 14.38 (s, 2H, 2OH).

3NO₂,5Br-H₃L. 5Br,3NO₂-salicylaldehyde (0.500 g, 1.97 mmol); triethylenetetramine (0.100 g, 0.66 mmol). Yield: 0.43 g (78%). Elemental analysis calcd for C₂₇H₂₄N₇O₉Br₃ (830.24): C 39.06, N 11.81, H 2.91%. Found: C 38.98, N 12.05, H 2.82%. IR (ATR, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 1646 (C=N_{imine}), 3075 (OH). ¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ in ppm): 2.72–2.95 (m, 6H, 2H1 + 4H2); 3.40–3.53 (m, 2H, H1); 3.60–4.00 (m, 4H, H3); 4.39 (s, 1H, H17); 7.58 (s, 1H, H11); 7.68 (s, 2H, H6); 7.82 (s, 1H, H13); 8.08 (s, 2H, H8); 8.41 (s, 2H, H_{imine}); 13.99 (s, 2H, 2OH).

3Br₅Cl-H₆L^{1,1,4} and 3NO₂,5Br-H₆L^{1,1,4} were obtained from the reduction of 3Br₅Cl-H₃L and 3NO₂,5Br-H₃L, respectively, using a variation of a previously described method.^{20–22}

3Br₅Cl-H₆L^{1,1,4} was obtained as an impure product, mixed with a small quantity of 3Br₅Cl-H₆L^{1,2,4} (ca. 10% based on ¹H NMR) in agreement with previous results:^{20–22} to a suspension of 3Br₅Cl-H₃L (1.578 g, 1.976 mmol) in methanol (25 mL), NaBH₄ (0.336 g, 8.892 mmol) was added in small portions for 15 min. The mixture was stirred for 12 h, and the obtained solution was concentrated to dryness in a rotary evaporator. The precipitated white solid was mixed with a NH₄CH₃COO (1.20 g, 15.584 mmol) water (15 mL) solution. Then, the mixture was extracted with CHCl₃ (3 × 15 mL). The extracted organic phases were dried with MgSO₄, and then MgSO₄ was removed by filtration. The dried solution was concentrated to dryness, and a pale-yellow solid was recovered, and dried in an oven. Yield: 0.620 g (39%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ in ppm): 2.27–3.26 (m, H_{methylene}); 3.54–4.11 (m, H_{methylene}); 6.73–6.83 (m, H_{aromatic}); 7.25–7.40 (m, H_{aromatic}).

3NO₂,5Br-H₆L^{1,1,4}. To a suspension of 3NO₂,5Br-H₃L (0.420 g, 0.506 mmol) in methanol (25 mL), NaBH₄ (0.115 g, 3.036 mmol) was added in small portions for 15 min. The mixture was stirred for 2 h, and the obtained solution was concentrated up to $\frac{1}{2}$ of its initial volume. The precipitated orange solid was filtered and dried in air. Yield: 0.175 g (41%). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ in ppm): 2.32–2.41 (m, 2H, H3'); 2.80–2.91 (m, 4H); 3.34–3.50 (m, 4H) (2H1 + 2H1' + 2H2 + 2H2'); 3.95 (s, 2H, H4); 4.18 (4H, s, H4'); 7.17 (s, 1H, H6); 7.49 (s, 2H, H11); 7.72 (s, 1H, H8); 7.90 (s, 2H, H13).

Syntheses of the complexes

All the complexes were obtained in a similar way, exemplified by the isolation of [Dy(3Br₅Cl-H₃L^{1,1,4})(H₂O)]·0.25MeOH (**1W-0.25MeOH**): To a solution of impure 3Br₅Cl-H₆L^{1,1,4} (0.200 g, 0.248 mmol) in chloroform (20 mL), a solution of NaOH (0.030 g, 0.750 mmol) in methanol (10 mL) was added. Then, Dy(NO₃)₃·6H₂O (0.113 g, 0.248 mmol) solved in methanol (10 mL) was also added to the basic ligand solution, and the mixture was stirred for 6 h at room temperature. The obtained solution was left to slowly evaporate, until single crystal of **1W-0.25MeOH**, suitable for X-ray diffraction studies, precipitated. The crystals were filtered and dried in an oven. Yield: 0.102 g (41%). Elemental analysis calcd for C_{27.25}H₃₀Br₃Cl₃DyN_{4.25}O_{4.25} (990.13): C 33.0, N 5.66, H 3.05%. Found: C 32.84, N 5.81, H 2.82%.

Recrystallisation of **1W-0.25MeOH** in pyridine gave single crystals of **1Py**, suitable for X-ray diffraction studies.

[Dy(3NO₂,5Br-H₃L^{1,1,4})(H₂O)] (**2W**). 3NO₂,5Br-H₆L^{1,1,4} (0.300 g, 0.359 mmol); NaOH (0.043 g, 1.076 mmol), Dy(NO₃)₃·6H₂O (0.164 g, 0.359 mmol). The solution was concentrated up to 1/2 of its volume, and a yellow solid precipitated. The solid was recrystallized in toluene/MeCN, yielding single crystals of [Dy(3NO₂,5Br-H₃L^{1,1,4})(H₂O)]·2CH₃C₆H₅ (**2W-2CH₃C₆H₅**), suitable for X-ray diffraction studies, which lose the toluene solvate on drying, to give [Dy(3NO₂,5Br-H₃L^{1,1,4})(H₂O)] (**2W**). Yield: 0.276 g (76%). Elemental analysis

calcd for $C_{27}H_{29}Br_3DyN_7O_{10}$ (1013.78): C 31.99, N 9.67, H 2.88%. Found: C 31.81, N 9.51, H 2.78%.

[Y(3Br₅Cl-H₃L^{1,1,4})(CH₃OH)] (3M). 3Br₅Cl-H₆L^{1,1,4} (0.200 g, 0.248 mmol); NaOH (0.030 g, 0.750 mmol); Y(NO₃)₃·6H₂O (0.095 g, 0.248 mmol). The precipitated solid was recrystallised in chloroform/methanol/toluene to yield single crystal of **3M**·CH₃C₆H₅, suitable for X-ray diffraction studies. These crystals lose the toluene solvent on drying, to give **3M**. Yield: 0.095 g (42%). Elemental analysis calcd for C₂₈H₃₁Br₃Cl₃N₄O₄Y (922.52): C 36.42, N 6.07, H 3.39%. Found: C 36.19, N 6.17, H 3.21%.

[Y(3NO₂,5Br-H₃L^{1,1,4})(H₂O)]·H₂O (4W·H₂O). 3NO₂,5Br-H₆L^{1,1,4} (0.100 g, 0.120 mmol); NaOH (0.014, 0.36 mmol); Y(NO₃)₃·6H₂O (0.046 g, 0.120 mmol). The obtained solution was concentrated up to 1/3 of its volume, and a yellow solid precipitated. The solid was recrystallized in toluene, yielding a crystalline powder of **4W**·H₂O. Yield: 0.037 g (32%). Elemental analysis calcd for C₂₇H₃₁Br₃N₇O₁₁Y (958.18): C 33.81, N 10.23, H 3.23%. Found: C 33.25, N 10.26, H 2.92%.

Yttrium diluted magnetic samples of [Dy_{0.1}Y_{0.9}(3Br₅Cl-H₃L^{1,1,4})(CH₃OH)_{0.9}(H₂O)_{0.1}] (**1W**@Y), [Dy_{0.1}Y_{0.9}(3Br₅Cl-H₃L^{1,1,4})(Py)] (**1Py**@Y), and [Dy_{0.1}Y_{0.9}(3NO₂,5Br-H₃L^{1,1,4})(H₂O)] (**2W**@Y) were obtained by dissolving 1:10 mixtures of **1W**·0.25MeOH and **3M** in methanol, **1Py** and **3M** in pyridine, and **2W** and **4W**·H₂O in methanol, respectively, stirring overnight at room temperature, and concentrating and collecting the solids under vacuum.

[Dy_{0.1}Y_{0.9}(3Br₅Cl-H₃L^{1,1,4})(CH₃OH)_{0.9}(H₂O)_{0.1}] (**1W**@Y). Elemental analysis calcd for C_{27.9}H_{30.8}Br₃Cl₃Dy_{0.1}N₄O₄Y_{0.9} (927.95): C 36.08, N 6.03, H 3.32%. Found: C 35.95, N 5.99, H 3.03%. Micro X-ray fluorescence: Dy : Y ratio 0.09 : 0.91.

[Dy_{0.1}Y_{0.9}(3Br₅Cl-H₃L^{1,1,4})(Py)] (**1Py**@Y). Elemental analysis calcd for C₃₂H₃₂Br₃Cl₃Dy_{0.1}N₅O₃Y_{0.9} (976.93): C 39.31, N 7.16, H 3.27%. Found: C 39.38, N 7.17, H 3.23%. Micro X-ray fluorescence: Dy : Y ratio 0.09 : 0.91.

[Dy_{0.1}Y_{0.9}(3NO₂,5Br-H₃L^{1,1,4})(H₂O)] (**2W**@Y). Elemental analysis calcd for C₂₇H₂₉Br₃Dy_{0.1}N₇O₁₀Y_{0.9} (947.51): C 34.19, N 10.34, H 3.06%. Found: C 34.28, N 10.51, H 3.18%. Micro X-ray fluorescence: Dy : Y ratio 0.09 : 0.91.

Crystallographic refinement and structure solution

Crystal data and details of refinement are given in Table S1.† The single crystals of **1W**·0.25MeOH, **1Py**, **2W**·2CH₃C₆H₅ and **3M**·CH₃C₆H₅ could be obtained as detailed above. Data were collected at 100 K on a Bruker D8 VENTURE PHOTON III-14 diffractometer, employing graphite monochromatised Mo-Kα ($\lambda = 0.71073$ Å) radiation. Multiscan absorption corrections were applied using either the SADABS or the TWINABS routine,²⁴ in this latter case for **1W**·0.25MeOH. The structures were solved by standard direct methods employing SHELXT,²⁵ and then refined by full matrix least-squares techniques on F² by use of SHELXL, from the program package SHELX-2018.²⁵ All atoms different of hydrogen were anisotropically refined, with some exceptions related to disordered solvates with low occupation sites, which in some cases also needed some restraints. H atoms were typically included in the structure

factor calculations in geometrically idealized positions. However, with the intention of revealing the hydrogen bonding scheme, hydrogen atoms attached to amine nitrogen atoms or to water molecules were located in the corresponding Fourier maps. In this case, either they were freely refined, or with thermal parameters derived from their parent atoms.

Powder X-ray diffraction studies

The powder diffractogram for **1Py** was recorded on a Philips diffractometer with a control unity type "PW1710", a vertical goniometer type "PW1820/00" and a generator type "Enraf Nonius FR590", operating at 40 kV and 30 mA, using monochromated Cu-Kα ($\lambda = 1.5418$ Å) radiation. A scan was performed in the range $2 < 2\theta < 30^\circ$ with $t = 3$ s and $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$. LeBail refinement was obtained with the aid of HighScore Plus Version 3.0d.

Magnetic measurements

Magnetic susceptibility dc measurements for microcrystalline samples of **1W**·0.25MeOH, **1Py**, and **2W**, and ac measurements for **1W**·0.25MeOH, **1Py**, **2W**, **1W**@Y, **1Py**@Y, and **2W**@Y were carried out with a PPMS Quantum Design susceptibility meter. The dc magnetic susceptibility data were recorded under a magnetic field of 1000 Oe in the range 2–300 K. Magnetisation measurements at 2.0 K were recorded under magnetic fields ranging from 0 to 70 000 Oe. Diamagnetic corrections were estimated from Pascal's Tables. Alternating current (ac) susceptibility measurements for all the undiluted samples were recorded under zero and 1000 Oe dc fields, with an oscillating ac field of 10 Oe, and ac frequencies ranging from 50 to 10 000 Hz. The ac measurements for **1W**@Y, **1Py**@Y, and **2W**@Y were recorded at $H_{dc} = 0$ Oe.

Computational details

OpenMolcas²⁶ was used to perform CASSCF-SO calculations on all complexes to determine their electronic structure. The molecular geometries from the single crystal XRD structure with no optimization were used, taking the largest disorder component only. Basis sets from ANO-RCC library^{27,28} were employed with VTZP quality for Dy atoms, VDZP quality for coordinating atoms (4 nitrogen and 4 oxygen atoms), and VDZ quality for all remaining atoms, employing the second-order DKH transformation. Cholesky decomposition of the two-electron integrals with a threshold of 10^{-8} was performed to save disk space and reduce computational demand. The molecular orbitals (MOs) were optimized in state-averaged CASSCF calculations within each spin manifold, considering 21, 224 and 490 roots for spin sextet, quartet and doublet, respectively – for each spin multiplicity, the number of states mixed by spin orbit coupling are 21, 128 and 130, respectively. The resulting spin-orbit wavefunctions were decomposed into their crystal field (CF) wavefunctions, and the magnetic susceptibility was calculated using SINGLE_ANISO.²⁹ The electronic structure of the non-Gd

lanthanide ions is well described by the standard CF Hamiltonian:

$$\hat{H}_{\text{CF}} = \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^k B_k^q \theta_k \hat{O}_k^q$$

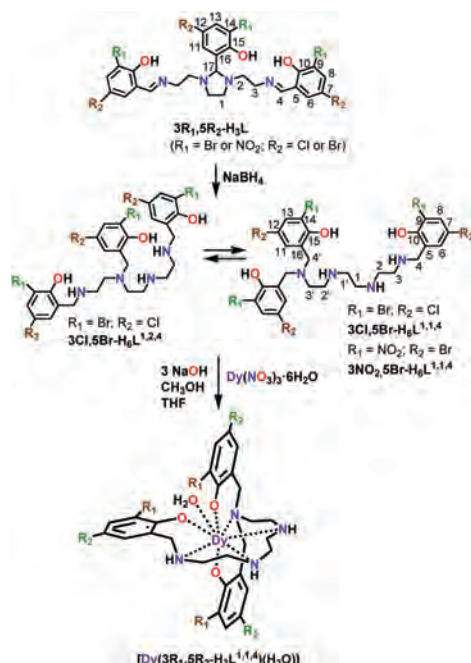
where B_k^q are the CF parameters, θ_k are the operator equivalent factors and $\hat{O}_k^q$ are the extended Steven's operator equivalents.³⁰ To address the effect of structural disorder on the electronic structure of the compounds, we also performed gas-phase geometry optimisations with density functional theory (DFT, see ESI† for details).

Results and discussion

The condensation of 3Br,5Cl-salicylaldehyde or 3NO₂,5Br-salicylaldehyde with triethylenetetramine in 1:3 molar ratio, according to a procedure previously described,^{22,23} yields the new Schiff bases 3Br,5Cl-H₃L and 3NO₂,5Br-H₃L (Scheme 1), respectively, which were satisfactorily characterised by elemental analysis, IR and ¹H NMR spectroscopies. Reduction of these bases with NaBH₄ leads to different results (Scheme 1). Thus, the reduction of 3Br,5Cl-H₃L yields a mixture of both 3Br,5Cl-H₆L^{1,2,4} and 3Br,5Cl-H₆L^{1,1,4} isomers, as it occurs with the non-substituted ligand H₃L,^{20–22} but in this case the equilibrium is shifted towards the 3Br,5Cl-H₆L^{1,1,4} species (*ca.* 90% based on ¹H NMR). By contrast, the reaction of 3NO₂,5Br-H₃L with sodium borohydride only produces pure 3NO₂,5Br-H₆L^{1,1,4} (Scheme 1).

The mixture of 3Br,5Cl-H₆L^{1,2,4} and 3Br,5Cl-H₆L^{1,1,4}, as well as pure 3NO₂,5Br-H₆L^{1,1,4}, react with dysprosium nitrate to yield the corresponding [Dy(3R₁,5R₂-H₃L^{1,1,4})(H₂O)]-*nsolvate* complex (Scheme 1), indicating that the small proportion of 3Br,5Cl-H₆L^{1,2,4} does not longer exist once it is coordinated to the metal ion. This result seems to disagree with those found with H₆L^{1,1,4} and H₆L^{1,2,4} mixtures.^{20–22} In this latter case, where the aromatic rings do not have substituents, the pH of the medium seems to play a fundamental role in the equilibrium, and when the mixture of isomers is mixed with NaOH in 1:3 molar ratio, as in this study, the equilibrium seems to shift towards the H₆L^{1,2,4} species.^{20–22} In our case study, this equilibrium is clearly shifted towards the 3R₁,5R₂-H₆L^{1,1,4} isomer, and this could be maybe related to the presence of electron-withdrawing substituents on the aromatic ring, and/or to the presence of substituents that cause steric hindrance.

[Dy(3Br,5Cl-H₃L^{1,1,4})(H₂O)]·0.25MeOH (**1W**·0.25MeOH) was obtained in the form of single crystals from the reaction mixture, while the isolated solid from the reaction of 3NO₂,5Cl-H₆L^{1,1,4} and dysprosium nitrate precipitates as a yellow powder, whose recrystallisation in toluene/MeCN yields single crystals of [Dy(3NO₂,5Br-H₃L^{1,1,4})(H₂O)]·2CH₃C₆H₅ (**2W**·2CH₃C₆H₅). These crystals lose the toluene solvate on drying, to generate [Dy(3NO₂,5Br-H₃L^{1,1,4})(H₂O)] (**2W**). Likewise, recrystallisation of **1W**·0.25MeOH in pyridine affords [Dy(3Br,5Cl-H₃L^{1,1,4})(Py)] (**1Py**) as single crystals. The compari-



Scheme 1 Reaction scheme for the isolation of the complexes, with numbering schemes for ¹H NMR studies.

son of the experimental powder X-ray diffractogram of the crystalline product **1Py** with the calculated one from single X-ray diffraction data (Fig. S1†) demonstrates that **1Py** has been obtained with high purity, without mixtures, and that the collected sample and the solved single crystal are the same compound.

In addition, diamagnetic yttrium complexes [Y(3Br,5Cl-H₃L^{1,1,4})(MeOH)] (**3M**) and [Y(3NO₂,5Br-H₃L^{1,1,4})(H₂O)]·H₂O (**4W**·H₂O), analogous to the dysprosium compounds **1W** and **2W**, could be isolated in comparable syntheses. Recrystallisation of **3M** in toluene also yields single crystals of **3M**·CH₃C₆H₅, which loses the solvate on drying.

X-ray diffraction studies

The crystal structures of the three dysprosium compounds [Dy(3Br,5Cl-H₃L^{1,1,4})(H₂O)]·0.25MeOH (**1W**·0.25MeOH), [Dy(3Br,5Cl-H₃L^{1,1,4})(Py)] (**1Py**) and [Dy(3NO₂,5Cl-H₃L^{1,1,4})(H₂O)]·2CH₃C₆H₅ (**2W**·2CH₃C₆H₅) are very similar, and they will be discussed together. The unit cells of all of them contain [Dy(3R₁,5R₂-H₃L^{1,1,4})(D)] (R₁ = Br or NO₂, R₂ = Cl or Br, D = H₂O or Py) neutral molecules and, in the case of **1W**·0.25MeOH and **2W**·2CH₃C₆H₅, different solvates. The main differences among these complexes lie in the substituents on the phenol rings of the ligand (3Br,5Cl for **1W** and **1Py**

and $3\text{NO}_2, 5\text{Br}$ for **2W**), in the ancillary D ligand (water in **1W** and **2W**, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, and pyridine in **1Py**), and in the number of chemically equivalent but crystallographically different complex molecules in their asymmetric units: one for **1Py** and two for **1W**-0.25MeOH (namely **1W**-1 and **1W**-2) and **2W**-2 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ (namely **2W**-1 and **2W**-2). It is remarkable that the water ligand in **1W**-2, and the nitro substituent of one of the terminal arms of the aminophenol donor in **2W**-2, are disordered over two sites. Ellipsoids diagrams for **1W**-1, **1Py** and **2W**-2 are shown in Fig. 1, S2 and S3,[†] respectively, and main distances and angles are recorded in Table S2.[†]

In all these complexes, the aminophenol ligands act as trianionic heptadentate donors, using all their nitrogen and oxygen atoms to bind the metal ion, and the coordination sphere around the dysprosium centre is completed by a pyridine (**1Py**) or a water (**1W** and **2W**-2 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$) molecule coming from the solvent of the media. The three protonated secondary amine N atoms of the coordinated ligand (NX2, NX3, NX4, with $X = 1$ or 2) are asymmetric centres, and therefore the $[\text{Dy}(\text{3R}_1, 5\text{R}_2\text{-H}_3\text{L}^{1,1,4})\text{(D)}]$ complexes are chiral. It could be worthy to mention that the two different crystallographic molecules present in the unit cell of **1W** (**1W**-1 and **1W**-2) are enantiomorphs, with (*S,R,R*) and (*R,S,S*) configurations, and, therefore, the crystals are racemic.

In the case of **2W**-2 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, although their crystals are globally racemic, they are forming a conglomerate of both enantiomeric crystals after spontaneous resolution. Curiously, in each crystal, both **2W**-1 and **2W**-2 molecules are the same enantiomer. Thus, in the case of the solved crystal, both complex units show (*R,S,S*) configuration. Regarding to polar crystals of **1Py**, we can indicate that although polar crystals are

racemic, they show a polar direction were only each enantiomer is present.^{31,32}

All the described features lead to DyN_4O_4 (**1W** and **2W**) or DyN_5O_3 (**1Py**) environments for the complexes. Calculations of the distortion from an ideal eight-vertex polyhedron with the SHAPE program³³ indicate that the geometry for these compounds is between square antiprism, biaugmented trigonal prism and triangular dodecahedron (Table S3[†]). The main distances and angles about the metal centres (Table S2[†]) agree with those expected for dysprosium complexes with N,O donors.^{19,21} In spite of this, a difference in the Dy–O_{phenoxide} bond distances is remarkable: in **1Py**, the Dy1–O12 and Dy1–O13 bonds, which form an O–Dy–O angle of *ca.* 148.7°, are the shortest ones, while for **1W** and **2W** there is not such a defined axis. In addition, the Dy1–O12 and Dy1–O13 bond distances in **1Py** are noticeably shorter than the corresponding DyX–OX2 and DyX–OX3 distances in **1W** and **2W** (Table S2[†]). Besides, in general, all the other Dy–N_{aminophenol} and Dy–O_{aminophenol} bonds for **1Py** are shorter than the homologous ones in **1W** and **2W**, and these bonds are in most cases shorter for **1W** than for **2W**. On the contrary, Dy–OX_w bonds in **1W** are longer than in **2W**. Accordingly, these data agree with the greater donor character of the aminophenol with the less electron-withdrawing substituents on the phenol ring ($3\text{Br}, 5\text{Cl-H}_4\text{L}^{1,1,4}$), and with the fact that the presence of a nitrogen auxiliary donor makes the aminophenol donate more charge with respect to an oxygen donor, shortening the Dy–X_{aminophenol} bonds.

The asymmetric unit of $[\text{Y}(\text{3Br}, 5\text{Cl-H}_3\text{L}^{1,1,4})(\text{CH}_3\text{OH})]\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ (**3M**- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$) contains two chemically equivalent but crystallographically different $[\text{Y}(\text{3Br}, 5\text{ClH}_3\text{L}^{1,1,4})(\text{CH}_3\text{OH})]$ neutral molecules, which will be called **3M**-1 and **3M**-2, and toluene as solvate. An ellipsoid diagram for **3M**-1 is shown in Fig. S4,[†] and main distances and angles in Table S4.[†] The structure of **3M** is completely comparable with that of **1W**, and the main difference, in addition to the nature of the central metal ion, is that the water ancillary donor in **1W** has been replaced by a methanol donor in **3M**. Accordingly, the aminophenol ligand is also acting as heptadentate in **3M**, where the methanol ligand completes the YN_4O_4 coordination spheres of the yttrium atoms in both **3M**-1 and **3M**-2. Calculations with the SHAPE program also indicate that the geometry about the Y^{3+} ion in **3M**-2 is between square antiprism and biaugmented trigonal prism, but in **3M**-1 the geometry is closer to a triangular dodecahedron (Table S3[†]). In these polyhedrons, all the distances and angles are in the range of those expected,^{22,34} and do not merit further consideration.

Finally, it is worth mentioning that **3M** is also a case of spontaneous resolution, as both **3M**-1 and **3M**-2 complexes of the solved unit cell are the same (*S,R,R*) enantiomer, and the crystals belong to a Sohnke space group. This contrasts with the racemic character found for the asymmetric unit of **1W**-0.25MeOH.

Magnetic properties

Direct-current (dc) magnetic susceptibility measurements were recorded for **1W**-0.25MeOH, **1Py** and **2W** as a function of the

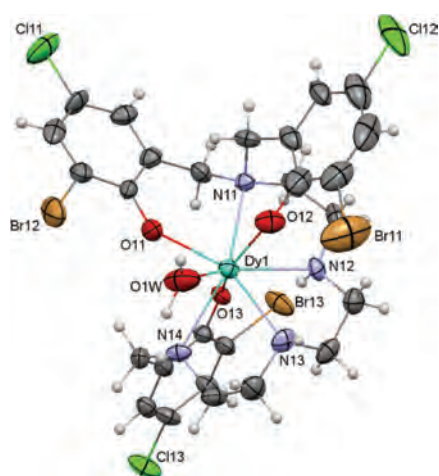


Fig. 1 Ellipsoid (50% probability) diagram for the (*S,R,R*) enantiomorph of **1W**-1.

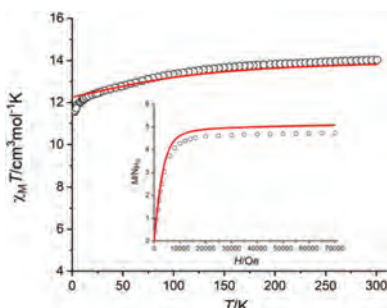


Fig. 2 $\chi_M T$ vs. T for **1Py**. Inset: $M/N\mu_B$ vs. H at 2 K. The solid red lines represent the theoretical data obtained from *ab initio* calculations (with CASSF-SO methodology).

temperature. The plots of $\chi_M T$ vs. T are shown in Fig. 2 and S5.† The $\chi_M T$ values for the complexes at 300 K are in the range 13.5–14.6 cm³ K mol^{−1}, which are very close to the expected ones for one uncoupled Dy³⁺ ion at room temperature (14.17 cm³ K mol^{−1}). The experimental curves continuously decrease until 2 K, reaching $\chi_M T$ values of 9.9, 11.5 and 7.3 cm³ K mol^{−1} for **1W**-0.25MeOH, **1Py** and **2W**, respectively. This drop in the curves can be mainly ascribed to thermal depopulation of the excited Kramers doublets, which arise from the split of the ground ⁶H_{15/2} term by crystal field effects.

The field dependence of the reduced magnetisation at 2 K at the maximum applied field of 70 000 Oe tends to 4.1, 4.7 and 4.9 $N\mu_B$ for **1W**-0.25MeOH, **1Py** and **2W**, respectively (Fig. 2 and S5,† inset), values that are far away from the theoretical saturation one initially anticipated for an isolated Dy^{III} ion (10 $N\mu_B$), but very close to the value of 5 $N\mu_B$ for a highly anisotropic Dy^{III} ion with an Ising-like ground doublet.³⁵

The dynamic magnetic properties of the three mononuclear complexes were also studied, and **1W**-0.25MeOH and **1Py** show peaks for the out-of-phase susceptibility (χ''_M) as a function of the frequency above 2 K (Fig. 3). However, **2W** shows frequency and temperature dependence of χ''_M , but without peaks (Fig. S6†). Thus, these results seem to indicate that **1W**-0.25MeOH and **1Py** are SIMs, while for **2W** either the energy barrier is too small to observe peaks in the χ''_M vs. frequency plot, or the quantum tunnelling of the magnetisation prevents the observation of any other magnetic relaxation process.

The shape of the Arrhenius plots (Fig. S7†) and the α parameters extracted from the Cole–Cole plots using a generalised Debye model (Fig. S8 and Table S5†) for **1W**-0.25MeOH and **1Py** indicate a large distribution of relaxation times. The Arrhenius plots (Fig. S7†) show that the data deviate from linearity in the low-temperature region, but that it is linear above 3.3 K for **1W**-0.25MeOH, and above 10 K for **1Py**. This linearity could indicate an Orbach relaxation process. Thus, assuming that only the Orbach relaxation predominates at high tempera-

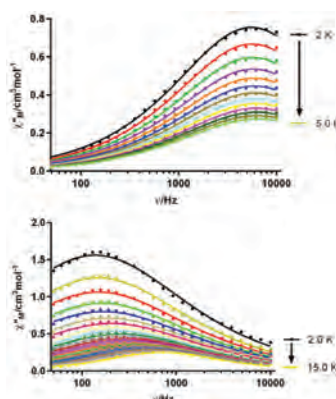


Fig. 3 Frequency dependence of χ''_M at different temperatures in a zero applied field for: (up) **1W**-0.25MeOH; (bottom) **1Py**.

tures, fitting this region with eqn (1) affords $U_{\text{eff}} = 0.8$ K, with $\tau_0 = 5.7 \times 10^{-8}$ s for **1W**-0.25MeOH, and $U_{\text{eff}} = 17.4$ K, with $\tau_0 = 5.9 \times 10^{-8}$ s for **1Py**.

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} e^{-U_{\text{eff}}/k_B T} \quad (1)$$

The energy difference between the ground and first excited state calculated by *ab initio* studies (*vide infra*) strongly disagrees with the effective barrier determined from ac measurements using the Orbach model in the linear region (ca. 300 K vs. less than 18 K, respectively). This discards an Orbach process and suggests a combination of other different relaxation mechanisms, including QTM relaxation, as it can be inferred from χ''_M vs. T graphs (Fig. S9†).

Thus, keeping in mind that the aim of this work is to see the influence of the phenol substituents and the ancillary donors on the relaxation energy barrier, attempts were made to eliminate the quantum channel in order to appreciate the energy gap for the spin reversal. Accordingly, we investigated the dynamical response of the samples under a small static magnetic field. Under an optimised field of 1000 Oe (Fig. S10†), the three complexes show frequency dependence of the out-of-phase susceptibility (Fig. 4), with maxima for χ''_M in all cases.

Once again, the Arrhenius plots (Fig. 5) show that the data deviate from linearity in all cases, and Cole–Cole plots (Fig. S11†) show α values ranging from 0.09 to 0.6 (Table S5†), suggesting the possible existence of more than one relaxation process. Consequently, the Arrhenius plots were fitted taking into account Orbach, Direct, Raman, and QTM processes (eqn (2)).

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} e^{-U_{\text{eff}}/k_B T} + AT + CT^n + \tau_{\text{QTM}}^{-1} \quad (2)$$

For the three complexes, the best fit considering all these processes, individually or grouped, is achieved with Orbach

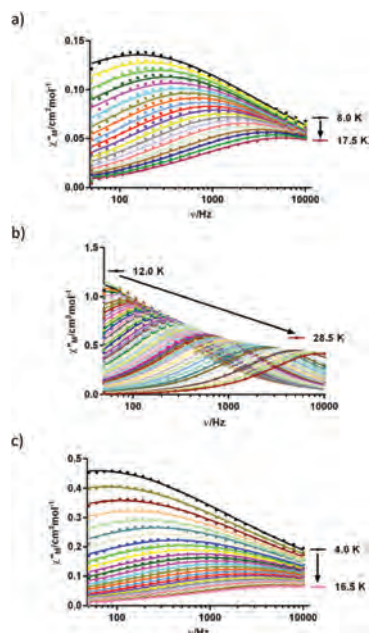


Fig. 4 Frequency dependence of χ''_M at different temperatures in an applied field of 1000 Oe for: (a) 1W-0.25MeOH; (b) 1Py; (c) 2W.

and Raman processes (Table 1), and attempts of fits including QTM relaxation were unsuccessful, despite the tails of χ''_M at low temperatures (Fig. S12†). This may be because χ''_M peaks only appears above 8.0 K for 1W-0.25MeOH, 12 K for 1Py and 4 K for 2W, and probably this effect is not important in these complexes at so high temperatures.

In an attempt to gain more insight into the QTM origin, the influence of intermolecular dipole-dipole interactions was studied by the magnetic site dilution. Accordingly, diluted samples 1W@Y, 1Py@Y and 2W@Y were prepared and new ac measurements in zero dc field recorded (Fig. S13 and S14†), showing peaks for χ''_M vs. ν in all cases. The best fits of the higher temperature regions of the Arrhenius' plots (Fig. S15†) according to eqn (1) renders once more very low U_{eff} values, below 32 K for all the complexes, in disagreement with the calculated zero-field *ab initio* values. Thus, once again, this discards an Orbach relaxation. In addition, the shape of the χ''_M vs. T graphs clearly show that the quantum channel is still present. Consequently, these results seem to indicate that the elimination of the dipolar intermolecular interactions does not quench the QTM process, suggesting the importance of the hyperfine interactions. In addition, it is worth mentioning that, as usual, the effect of the magnetic field in quenching QTM is more important than that provoked by magnetic dilution.

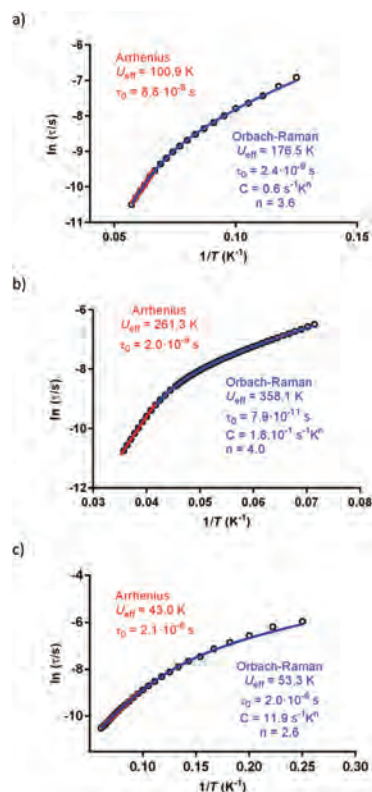


Fig. 5 Arrhenius plot in $H_{\text{dc}} = 1000$ for: (a) 1W-0.25MeOH; (b) 1Py; (c) 2W. The solid lines account for the best fit considering only Orbach relaxation (red) or combined relaxation processes (blue, see text).

Table 1 Fit parameters of the temperature dependence of the relaxation time for 1W-0.25MeOH, 1Py and 2W in $H_{\text{dc}} = 1000$ Oe

Complex	Orbach		Raman n/C ($\text{s}^{-1} \text{K}^{-n}$)
	U_{eff} (K)	τ_0 (10^{-9} s)	
1W-0.25MeOH	176.5	2.4	3.6/0.6
1Py	358.1	0.079	4.0/ 1.8×10^{-1}
2W	53.3	2000	2.6/11.9

As a summary of the ac studies, it must be pointed out that the effective energy barriers, calculated in the presence of a magnetic field, follow the sequence: 1Py > 1W-0.25MeOH > 2W. Given that the main difference between 1Py and 1W-0.25MeOH is the ancillary water ligand (H_2O in 1W and Py in 1Py), this study demonstrates that the introduction of a nitrogen instead of an oxygen donor favours the anisotropy in

distorted square antiprism Dy^{III} complexes. This seems to be related with the $\text{Dy-O}_{\text{phenoxide}}$ distances, as previously discussed. Thus, in the case of **1Py**, the shortest Dy–O bond distances are Dy1–O12 and Dy1–O13, with an O12–Dy1–O13 angle of 148.65(11). These distances are significantly shorter than the remaining Dy–O or Dy–N bonds. This distribution of the shortest Dy–O_{phenoxide} bonds in the Dy^{3+} coordination sphere favours an axial ground state with its anisotropy axis lying close to the O12–Dy–O13 direction. However, in the case of **1W-0.25MeOH**, the $\text{Dy-O}_{\text{phenoxide}}$ distances (Table S2†) are longer than in **1Py**, and there is not so clear two shortest Dy–O bonds. The same occurs for **2W**, and in this case, the worse magnetic behaviour of **2W** respect to **1W-0.25MeOH** could be ascribed to the more electron-withdrawing character of the nitro and bromine substituents on the aromatic rings in comparison with the chlorine and bromine ones. A prominent reduction of U_{eff} by means of electron-withdrawing non coordinating groups was previously reported for pseudo-pentagonal bipyramidal complexes,³⁶ but the influence of these aromatic ring substituents on the magnetic properties is still poorly studied, and it seems to cause opposite effects in mononuclear³⁶ and dinuclear systems.^{37,38}

Electronic structure calculations

CASS-SO calculations (see Computational details section) were performed to determine the electronic structure of the synthesised compounds. We have considered six molecular structures: **1W-1** (without solvent), **1W-2** (without solvent), **1Py**, **2W-1** (without solvent), **2W-1toluene** (with solvent), and **2W-2** (without solvent), and the results are shown in Tables S6, S8 and S10.† The **1W-2** and **2W-2** moieties show disorder in the water molecule, and in one of the nitro groups, respectively, and only the largest disorder component was taken into account.

We find a reasonable agreement with the experimental susceptibility and magnetisation curves (see Fig. 2 and S5†), particularly for **1Py**. The uncertainty generated by the H positions of the water molecule directly coordinated to the Dy ion in **1W** and **2W** might be the responsible for the larger differences observed for these latter compounds compared to **1Py**.³⁹ This is not improved at the gas-phase optimised structures, which present a noticeable different electronic structure (Tables S7, S9 and S11†), despite being similar to the crystal structures (Table S12 and Fig. S16†). We also note that the results do not depend on the initial starting geometry (**1W-1** or **1W-2**, **2W-1** or **2W-2**), as the converged structures are identical. Thus, we hypothesise that the structurally flexible nature of the $[\text{3R}_1, 5\text{R}_2\text{-H}_3\text{L}^{1,1,4}]^{3-}$ ligand is responsible for the very large alpha values from the generalised Debye model.⁴⁰

The CASSCF-SO energy values for the two low-lying Kramers doublets (KDs), as well the respective g tensor values for the six systems, are presented in Table 2. The calculated g -factors indicate an easy-axis character for all compounds (Tables 2, S6, S8 and S10†).

As discussed in the crystallographic section, **1W** and **2W**, present two unique molecules within the unit cell. For **1W**, the

Table 2 Calculated g -factors of the ground and first excited states and the angle between their g_z vectors for the six studied systems obtained from CASSCF-SO at the crystal structure

Compound	E (cm^{-1})	g_x	g_y	g_z	γ ($^\circ$)
1W-1	0.0	0	0	19.80	—
	202.42	0.71	1.62	16.83	47.1
1W-2	0.0	0.01	0.02	19.81	—
	186.84	0.89	1.84	17.54	59.3
1Py	0.0	0.01	0.01	19.80	—
	226.04	0.29	0.41	16.98	15.7
2W-1	0.0	0.02	0.03	19.68	—
	82.42	0.20	0.24	19.52	79.6
2W-2	0.0	0.00	0.00	19.74	—
	168.74	0.77	1.51	18.30	73.8
2W-1toluene	0.0	0.02	0.03	19.68	—
	72.43	0.17	0.21	19.55	79.8

electronic structure of both complexes is quite similar, with a difference between their respective energy gaps (energy difference between the ground and first excited KDs) of *ca.* 15 cm^{-1} (Tables 2 and S6†). For **2W**, the much larger difference (Tables 2 and S10†) could be ascribed to the disordered nitro group in **2W-2**, and the relative angle of the axial water with respect to the central metal ion.³⁹ Besides, the calculations for **2W-1** with and without the toluene solvent yield quite similar parameters, indicating that the trapped solvates do not seem to play an important role in the electronic structure and magnetic properties of these compounds.

Thus, the comparison of the calculated barriers and those obtained by *ab initio* studies shows that the energy barriers follow the same sequence: **1Py** > **1W** > **2W**, and that the theoretical calculated (226 cm^{-1}) and experimentally obtained (248.9 cm^{-1}) barriers for **1Py** are very similar. However, for **1W** and **2W** the experimental and theoretical data differ more than for **1Py**. In these two cases, there is a water molecule coordinated to the metal ion, and the uncertainty of the positions of the hydrogen atoms can contribute to this fact,^{19c,39} as well as the uncertainty in the position of the nitro groups (**2W-2**). Besides, it should be noted that the crystallographic data indicate that the water molecules establish intermolecular interactions, which are not considered in the calculations. Despite this, the *ab initio* data clearly support the experimental results, given that the tendency in the energy of the barriers is the same.

Conclusions

Three new mononuclear Dy^{III} complexes of two unreported heptadentate aminophenol ligands were fully characterised, showing that the presence of the electron-withdrawing or sterically hindered substituents on the phenol rings favours the isolation of compounds containing the $[\text{3R}_1, 5\text{R}_2\text{-H}_3\text{L}^{1,1,4}]^{3-}$ isomer. Thus, these complexes contribute to understanding the coordination chemistry of Ln with this scarcely reported kind of ligand. The magnetic properties of the three mononuclear distorted octacoordinated Dy^{III} complexes have been

studied, both experimentally and theoretically. These studies show that 1-0.25MeOH and **1Py** are SIMs, while **2W** only shows SIM-like behaviour in the presence of a dc field. This external field removes at least partially the quantum channel of the magnetisation, which allows to observe energy barriers as high as 358 K for **1Py**. The magnetic analysis of diluted **1W@Y**, **1Py@Y** and **2W@Y** indicates that the elimination of dipolar interactions does not favour Orbach relaxation. Comparison of the U_{eff} values for the three complexes (**1Py** > **1W**-0.25MeOH > **2W**) shows that the energy gap diminishes when the electron-withdrawing character of the substituents on the phenol rings increases, as well as when the ancillary pyridine nitrogen donor is replaced by a water oxygen donor in the distorted square antiprism environment of the dysprosium atom. All these results are supported by *ab initio* calculations. Accordingly, this study delves into the factors that influence the energy barriers in lanthanoid SIMs, and, therefore, it represents a new contribution to the parameters to be considered when designing high performance SIMs.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

Authors thank the Spanish Ministerio de Innovación, Ciencia y Universidades (PGC2018 102052-B-C21) and Xunta de Galicia for financial support. J. C. V also thanks Xunta de Galicia for his Ph.D. fellowship. The authors acknowledge computer resources, technical expertise and assistance provided by the CESGA.

References

- J. D. Rinehart and J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 2078–2085.
- S. T. Liddle and J. van Slageren, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6655–6669.
- S. Gomez-Coca, D. Aravena, R. Morales and E. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289**, 379–392.
- S. K. Gupta and R. Murugavel, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 3685–3696.
- Z. Zhu, M. Guo, X.-L. Li and J. Tang, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **378**, 350–364.
- A. Zabala-Lekuona, J. M. Seco and E. Colacio, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, **441**, 213984–214020.
- (a) F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkam-ki and R. A. Layfield, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, **56**, 11445–11449; (b) C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton and D. P. Mills, *Nature*, 2017, **548**, 439–442.
- K. R. McClain, C. A. Gould, K. Chakarawet, J. S. Teat, T. J. Groshens, J. R. Long and B. G. Harvey, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 8492–8503.
- F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkam-ki and R. A. Layfield, *Science*, 2018, **362**, 1400–1403.
- Y.-C. Chen, J.-L. Liu, L. Ungur, J. Liu, Q.-W. Li, L.-F. Wang, Z.-P. Ni, L. F. Chibotaru, X.-M. Chen and M.-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 2829–2837.
- Y.-S. Ding, N. F. Chilton, R. E. P. Winpenny and Y.-Z. Zheng, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 16071–16074.
- J. Liu, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, V. Vieru, L. Ungur, J.-H. Jia, L. F. Chibotaru, Y. Lan, W. Wernsdorfer, S. Gao, X.-M. Chen and M.-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 5441–5450.
- A. B. Canaj, M. K. Singh, C. Wilson, G. Rajaraman and M. Murrie, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 8273–8276.
- Y.-S. Ding, T. Han, Y.-Q. Zhai, D. Reta, N. F. Chilton, R. E. P. Winpenny and Y.-Z. Zheng, *Chem. – Eur. J.*, 2020, **26**, 5893–5902.
- K.-X. Yu, J. G. C. Kragsskow, Y.-S. Ding, Y.-Q. Zhai, D. Reta, N. F. Chilton and Y.-Z. Zheng, *Chem*, 2020, **6**, 1777–1793.
- L. Zhu, B. Yin, P. Ma and D. Li, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 16117–16121.
- P. Kalita, J. Acharya and V. Chandrasekhar, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2020, **498**, 166098.
- S. Bala, G.-Z. Huang, Z.-Y. Ruan, S.-G. Wu, Y. Liu, L.-F. Wang, J.-L. Liu and M.-L. Tong, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 9939–9942.
- (a) M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, J. M. Herrera and E. Colacio, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 5646–5656; (b) M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. Herrera-Lanzós, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, J. M. Herrera, E. Colacio and C. Nuñez, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 17000–17009; (c) M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. M. García-Deibe, S. Gómez-Coca, E. Ruiz and J. Sanmartín-Matalobos, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 8389–8401.
- M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, M. Amoza, A. M. P. Botas, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos and E. Colacio, *Inorg. Chem. Front.*, 2020, **7**, 3019–3029.
- M. Fondo, J. Corredoira-Vázquez, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, S. Gómez-Coca, E. Ruiz and E. Colacio, *Inorg. Chem. Front.*, 2021, **8**, 2532–2541.
- L.-W. Yang, S. Liu, E. Wong, S. J. Rettig and C. Orvig, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 2164–2178.
- M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. Corbella, M. R. Bermejo and J. Sanmartín, *Dalton Trans.*, 2005, 3785–3794.
- (a) G. M. Sheldrick, *SADABS, Area-Detector Absorption Correction*, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI, 2001; (b) G. M. Sheldrick, *TWINABS 2012/1*, Bruker, Madison, Wisconsin, USA, 2012.
- (a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, 2015, **71**, 3–8; (b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3–8.

- 26 I. F. Galván, M. Vacher, A. Alavi, C. Angeli, F. Aquilante, J. Autschbach, J. J. Bao, S. I. Bokarev, N. A. Bogdanov, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, J. Creutzberg, N. Dattani, M. G. Delcey, S. S. Dong, A. Dreuw, L. Freitag, L. M. Frutos, L. Gagliardi, F. Gendron, A. Giussani, L. González, G. Grell, M. Guo, C. E. Hoyer, M. Johansson, S. Keller, S. Knecht, G. Kovačević, E. Källman, G. Li Manni, M. Lundberg, Y. Ma, S. Mai, J. P. Malhado, P. A. Malmqvist, P. Marquetand, S. A. Mewes, J. Norell, M. Olivucci, M. Oppel, Q. M. Phung, K. Pierloot, F. Plasser, M. Reiher, A. M. Sand, I. Schapiro, P. Sharma, C. J. Stein, L. K. Sørensen, D. G. Truhlar, M. Ugandi, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancoillie, V. Veryazov, O. Weser, T. A. Wesolowski, P.-O. Widmark, S. Wouters, A. Zech, J. P. Zobel and R. Lindh, *J. Chem. Theor. Comput.*, 2019, **15**, 5925–5964.
- 27 B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov and P.-O. Widmark, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 2851–2858.
- 28 B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov and P.-O. Widmark, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 6575–6579.
- 29 L. Ungur and L. F. Chibotaru, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 3708–3718.
- 30 A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford University Press, 1970.
- 31 P. G. Jones, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 1986, **42**, 57.
- 32 J. Sanmartín, A. M. García-Deibe, M. R. Bermejo, F. Novio, D. Navarro and M. Fondo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 3905–3913.
- 33 (a) M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky and D. D. Avnir, *SHAPE v1.1b*, Barcelona, 2005; (b) A. Ruiz-Martínez, D. Casanova and S. Alvarez, *Chem. – Eur. J.*, 2008, **14**, 1291–1303; (c) M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany and S. Alvarez, *SHAPE: Program for the stereochemical analysis of molecular fragments by means of continuous shape measures and associated tools*, University of Barcelona, Barcelona, Spain, 2010.
- 34 A. Raya-Barón, I. Oyarzabal, F. M. Arrabal-Campos, J. M. Seco, A. Rodríguez-Diéguez and I. Fernández, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 8768–8775.
- 35 J.-L. Liu, Y.-C. Chen and M.-L. Tong, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 2431–2453.
- 36 Z.-H. Li, Y.-Q. Zhai, W.-P. Chen, Q.-C. Luo, T. Han and Y.-Z. Zheng, *Inorg. Chem. Front.*, 2020, **7**, 4367–4376.
- 37 X.-W. Liu, Z. Wu, J.-T. Chen, L. Li, P. Chen and W.-B. Sun, *Inorg. Chem. Front.*, 2020, **7**, 1229–1238.
- 38 L. Zhang, H. Ma, Z.-Q. Wang, Y.-M. Tian, Y.-Q. Zhang and W.-B. Sun, *J. Mol. Struct.*, 2019, **1175**, 686–697.
- 39 G. Cucinotta, M. Perfetti, J. Luzon, M. Etienne, P.-E. Car, A. Caneschi, G. Calvez, K. Bernot and R. Sessoli, *Angew. Chem.*, 2012, **124**, 1638–1642.
- 40 D. Reta and N. F. Chilton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 23567–23575.

Declaracións: conflito de intereses e uso de imaxes

Conflito de intereses

O doutorando declara non ter ningún conflito de interese en relación coa tese doutoral.

Dereitos e permisos para o uso de imaxes

O uso daquelas imaxes que non son de autoría propia ao longo desta obra, está autorizado polas correspondentes editoriais, e referenciado no texto segundo as recomendacións das mesmas.

Figura 1.3. Representación esquemática de: (a) ciclo de histérese; (b) medidas Zero-Field-Cooled (ZFC) e Field-Cooled (FC).

Rightslink® by Copyright Clearance Center



[Home](#)
[Help](#)
[Live Chat](#)
[Julio Corredoira Vázquez](#)



Magnetic Axiality: Design Principles from Molecules to Materials

Author: Katie L.M. Harriman, Dylan Errulat, Muralee Murugesu

Publication: Trends in Chemistry

Publisher: Elsevier

Date: July 2019

© 2019 Elsevier Inc. All rights reserved.

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between USC -- Julio Corredoira Vázquez ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

License Number 5143710978181

License date Sep 07, 2021

[Printable Details](#)

Licensed Content		Order Details	
Licensed Content Publisher	Elsevier	Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Licensed Content Publication	Trends in Chemistry	Portion	figures/tables/illustrations
Licensed Content Title	Magnetic Axiality: Design Principles from Molecules to Materials	Number of figures/tables/illustrations	1
Licensed Content Author	Katie L.M. Harriman, Dylan Errulat, Muralee Murugesu	Format	both print and electronic
Licensed Content Date	Jul 1, 2019	Are you the author of this Elsevier article?	No
Licensed Content Volume	1	Will you be translating?	No
Licensed Content Issue	4		
Licensed Content Pages	15		

About Your Work		Additional Data	
Title	Complejos de lantanoides como potenciales moléculas imán	Portions	Box 1 (Figure I)
Institution name	Universidade de Santiago de Compostela		
Expected presentation date	Dec 2021		

Requestor Location		Tax Details	
	USC A Cernada N°1-Aguasantas	Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Requestor Location	Palas de Rey, Lugo 27205 Spain Attn: USC		

Figura 1.5. Representación esquemática dos procesos de relaxación spin-rede.

Rightslink® by Copyright Clearance Center



[Home](#)
[Help](#)
[Live Chat](#)
[Julio Corredoira Vázquez](#)



Chapter: Chapter 1 Magnetic Relaxation of Lanthanide-Based Molecular Magnets

Book: Handbook of Magnetic Materials

Author: Elena Bartolomé, Ana Arauzo, Javier Luzón, Juan Bartolomé, Fernando Bartolomé

Publisher: Elsevier

Date: 2017

Copyright © 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between USC – Julio Corredoira Vázquez ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

License Number 5143720854149

License date Sep 07, 2021

[Printable Details](#)

☒ Licensed Content	☐ Order Details
Licensed Content Publisher Elsevier	Type of Use reuse in a thesis/dissertation
Licensed Content Publication Elsevier Books	Portion figures/tables/illustrations
Licensed Content Title Handbook of Magnetic Materials	Number of figures/tables/illustrations 1
Licensed Content Author Elena Bartolomé, Ana Arauzo, Javier Luzón, Juan Bartolomé, Fernando Bartolomé	Format both print and electronic
Licensed Content Date Jan 1, 2017	Are you the author of this Elsevier chapter? No
Licensed Content Volume 26	Will you be translating? No
Licensed Content Issue n/a	
Licensed Content Pages 289	

☐ Requestor Location	☐ Tax Details
Requestor Location USC A Cernada N°1-Aguasantas	Publisher Tax ID GB 494 6272 12
Requestor Location Palas de Rey, Lugo 27205 Spain Attn: USC	

Figura 1.8. Ciclos de histérese entre 0.04 e 4 K para $[\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{valdien})_2(\text{NO}_3)_2]$ ($\text{H}_2\text{valdien}$ = N1,N3-bis(3-metoxisaliciliden)dietilenetriammina).

Rightslink® by Copyright Clearance Center



[Home](#)
[Help](#)
[Live Chat](#)
[Julio Corredoira Vázquez](#)

Single-Molecule Magnet Behavior for an Antiferromagnetically Superexchange-Coupled Dinuclear Dysprosium(III) Complex

Author: Jérôme Long, Fatemah Habib, Po-Heng Lin, et al

Publication: Journal of the American Chemical Society

Publisher: American Chemical Society

Date: Apr 1, 2011

Copyright © 2011, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)
[CLOSE WINDOW](#)

© 2021 Copyright - All Rights Reserved | [Copyright Clearance Center, Inc.](#) | [Privacy statement](#) | [Terms and Conditions](#)

Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customer@copyright.com



Figura 1.9. (a) Diagrama de bolas para $[(\text{LZnBrDy}(\text{ovan}))(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ coa dirección do eixo de anisotropía magnética principal (g_{zz}) obtido por cálculos ab initio; (b) Mecanismos de relaxación obtidos mediante cálculos ab initio para $[(\text{LZnBrDy}(\text{ovan}))(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{H}_2\text{L} = \text{N}, \text{N}'\text{-2,2-dimetilpropilendi(3-metoxisalicilidenimina)}$).

Rightslink® by Copyright Clearance Center



[Home](#)
[Help](#)
[Live Chat](#)
Julio Corredoira Vázquez



Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Effect of Ligand Substitution around the DyIII on the SMM Properties of Dual-Luminescent Zn-Dy and Zn-Dy-Zn Complexes with Large Anisotropy Energy Barriers: A Combined Theoretical and Experimental Magnetostructural Study

Author: Jean Pierre Costes, Silvia Titos-Padilla, Itziar Oyarzabal, et al

Publication: Inorganic Chemistry

Publisher: American Chemical Society

Date: May 1, 2016

Copyright © 2016, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)
[CLOSE WINDOW](#)

© 2021 Copyright - All Rights Reserved | [Copyright Clearance Center, Inc.](#) | [Privacy statement](#) | [Terms and Conditions](#)

Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com



UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Figura 1.10. Estrutura cristalina para $[\text{hqH}_2][\text{Dy}_2(\text{hq})_4(\text{NO}_3)_3]$, amosando a dirección dos eixes de anisotropía.

Rightslink® by Copyright Clearance Center



Home

? Help

Live Chat

Julio Corredoira Vázquez



Direct measurement of dysprosium(III)···dysprosium(III) interactions in a single-molecule magnet

Author: Eufemio Moreno Pineda et al

Publication: Nature Communications

Publisher: Springer Nature

Date: Oct 13, 2014

Copyright © 2014, Nature Publishing Group, a division of Macmillan Publishers Limited. All Rights Reserved.

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between USC – Julio Corredoira Vázquez ("You") and Springer Nature ("Springer Nature") consists of your license details and the terms and conditions provided by Springer Nature and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

License Number 5143731400825

License date Sep 07, 2021

[Printable Details](#)

Licensed Content		Order Details	
Licensed Content Publisher	Springer Nature	Type of Use	Thesis/Dissertation
Licensed Content Publication	Nature Communications	Requestor type	academic/university or research institute
Licensed Content Title	Direct measurement of dysprosium(III)···dysprosium(III) interactions in a single-molecule magnet	Format	print and electronic
Licensed Content Author	Eufemio Moreno Pineda et al	Portion	figures/tables/illustrations
Licensed Content Date	Oct 13, 2014	Number of figures/tables/illustrations	1
		High-res required	no
		Will you be translating?	no
		Circulation/distribution	1 - 29
		Author of this Springer Nature content	no

About Your Work		Additional Data	
Title	Complexos de lantanoides como potenciais moléculas imán	Portions	Figure 1a
Institution name	Universidade de Santiago de Compostela		
Expected presentation date	Dec 2021		



Figura 1.13. Exemplo de gráfica Cole-Cole para un derivado tetranuclear de Dy^{III}.



This is a License Agreement between Julio Corredoira Vázquez (USC) ("User") and Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the Rightsholder identified in the order details below. The license consists of the order details, the CCC Terms and Conditions below, and any Rightsholder Terms and Conditions which are included below. All payments must be made in full to CCC in accordance with the CCC Terms and Conditions below.

Order Date	07-Sep-2021	Type of Use	Republish in a thesis/dissertation
Order License ID	1146087-1	Publisher	ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY
ISSN	1477-9234	Portion	Image/photo/illustration

LICENSED CONTENT

Publication Title	Dalton transactions	Rightsholder	Royal Society of Chemistry
Article Title	Single-molecule magnet behaviour in a tetranuclear DyIII complex formed from a novel tetrazine-centered hydrazone Schiff base ligand.	Publication Type	e-Journal
		Start Page	2471
		End Page	2478
		Issue	8
		Volume	46
Author/Editor	Royal Society of Chemistry (Great Britain)		
Date	01/01/2003		
Language	English		
Country	United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland		

REQUEST DETAILS

Portion Type	Image/photo/illustration	Distribution	Worldwide
Number of images / photos / illustrations	1	Translation	Original language of publication
Format (select all that apply)	Print, Electronic	Copies for the disabled?	No
Who will republish the content?	Academic institution	Minor editing privileges?	No
Duration of Use	Life of current edition	Incidental promotional use?	No
Lifetime Unit Quantity	Up to 499	Currency	EUR
Rights Requested	Main product		

NEW WORK DETAILS

Title	Complexos de lantanoides como potenciais moléculas imán	Institution name	Universidade de Santiago de Compostela
Instructor name	Julio Corredoira Vázquez	Expected presentation date	2021-12-03

REUSE CONTENT DETAILS

Title, description or numeric reference of the portion(s)	Figure 6	Title of the article/chapter the portion is from	Single-molecule magnet behaviour in a tetranuclear DyIII complex formed from a novel tetrazine-centered hydrazone Schiff base ligand.
Editor of portion(s)	Lacelle, T; Brunet, G; Pialat, A; Holmberg, R J; Lan, Y; Gabidullin, B; Korobkov, I; Wernsdorfer, W; Murugesu, M	Author of portion(s)	Lacelle, T; Brunet, G; Pialat, A; Holmberg, R J; Lan, Y; Gabidullin, B; Korobkov, I; Wernsdorfer, W; Murugesu, M
Volume of serial or monograph	46		
Page or page range of portion	2471-2478	Issue, if republishing an article from a serial	8
		Publication date of portion	2017-02-21



UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Figura 1.14. Variación de U_{eff} en función do número de centros metálicos para unha serie de complexos de Mn.



This is a License Agreement between Julio Corredoira Vázquez (USC) ("User") and Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the Rightsholder identified in the order details below. The license consists of the order details, the CCC Terms and Conditions below, and any Rightsholder Terms and Conditions which are included below.

All payments must be made in full to CCC in accordance with the CCC Terms and Conditions below.

Order Date	07-Sep-2021	Type of Use	Republish in a thesis/dissertation
Order License ID	1146089-1	Publisher	Royal Society of Chemistry
ISSN	2052-1553	Portion	Image/photo/illustration

LICENSED CONTENT

Publication Title	Inorganic Chemistry Frontiers	Rightsholder	Royal Society of Chemistry
Article Title	Nanoscopic molecular magnets	Publication Type	e-Journal
Author/Editor	Beijing da xue,, Zhongguo hua xue hui (Beijing, China),, Royal Society of Chemistry (Great Britain),	Start Page	687
		End Page	712
		Issue	8
		Volume	2
Date	01/01/2014		
Language	English		
Country	United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland		

REQUEST DETAILS

Portion Type	Image/photo/illustration	Distribution	Worldwide
Number of images / photos / illustrations	1	Translation	Original language of publication
Format (select all that apply)	Print, Electronic	Copies for the disabled?	No
Who will republish the content?	Academic institution	Minor editing privileges?	No
Duration of Use	Life of current edition	Incidental promotional use?	No
Lifetime Unit Quantity	Up to 499	Currency	EUR
Rights Requested	Main product		

NEW WORK DETAILS

Title	Complexos de lantanoides como potenciais moléculas imán	Institution name	Universidade de Santiago de Compostela
Instructor name	Julio Corredoira Vázquez	Expected presentation date	2021-12-03

REUSE CONTENT DETAILS

Title, description or numeric reference of the portion(s)	Fig 2	Title of the article/chapter the portion is from	Nanoscopic molecular magnets
Editor of portion(s)	Goswami, Soumyabrata; Mondal, Amit Kumar; Konar, Sanjit	Author of portion(s)	Goswami, Soumyabrata; Mondal, Amit Kumar; Konar, Sanjit
Volume of serial or monograph	2	Issue, if republishing an article from a serial	8
Page or page range of portion	687-712	Publication date of portion	2015-01-01

Figura 1.15. (a) Representación gráfica de χ_M'/χ_M e χ_M''/χ_M a distintas frecuencias fronte á temperatura para [TBA][Pc₂Tb]. (b) Representación do anión [Pc₂Tb]⁻.

Rightslink® by Copyright Clearance Center



[Home](#)
[Help](#)
[Live Chat](#)
[Julio Corredoira Vázquez](#)



Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level

Author: Naoto Ishikawa, Miki Sugita, Tadahiko Ishikawa, et al

Publication: Journal of the American Chemical Society

Publisher: American Chemical Society

Date: Jul 1, 2003

Copyright © 2003, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)
[CLOSE WINDOW](#)



Figura 1.16. Interaccións nos orbitais de valencia dos ións Ln^{3+} e as súas magnitudes típicas, amosando as débiles perturbacións que resultan no desdobramento dos estados dexenerados. Asíumese un campo magnético de 1 T.

Rightslink® by Copyright Clearance Center

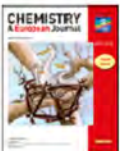


?

Help

🗨️

Live Chat



Mononuclear Dysprosium Alkoxide and Aryloxide Single-Molecule Magnets

Author: Vijay S. Parmar, David P. Mills, Richard E. P. Winpenny
Publication: Chemistry - A European Journal
Publisher: John Wiley and Sons
Date: Mar 24, 2021
Copyright © 2021, John Wiley and Sons

Open Access Article

This is an open access article distributed under the terms of the [Creative Commons CC BY](#) license, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

You are not required to obtain permission to reuse this article.

For an understanding of what is meant by the terms of the Creative Commons License, please refer to [Wiley's Open Access Terms and Conditions](#).

Permission is not required for this type of reuse.

Wiley offers a professional reprint service for high quality reproduction of articles from over 1400 scientific and medical journals. Wiley's reprint service offers:

- Peer reviewed research or reviews
- Tailored collections of articles
- A professional high quality finish
- Glossy journal style color covers
- Company or brand customisation
- Language translations
- Prompt turnaround times and delivery directly to your office, warehouse or congress.

Please contact our Reprints department for a quotation. Email corporatesaleseurope@wiley.com or corporatesalesusa@wiley.com or corporatesalesDE@wiley.com.



USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Figura 1.17. Distribución da nube electrónica para os diferentes ións Ln^{III} (cadro verde, ións oblato; cadro azul, ións prolato, cadro vermello, ións isotrópicos) Para europio non aparece representación xa que ten un estado fundamental $J = 0$.

Figura 1.18. Representacións das configuracións de baixa e alta enerxía do orbital f con respecto ao entorno do campo cristalino para un ión $4f$ de densidade electrónica oblata (esquerda) e prolata (dereita). A frecha verde representa a orientación do momento angular de espín acoplado ao momento orbital.

CCC Marketplace™

This is a License Agreement between Julio Corredoira Vázquez (USC) ("User") and Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the Rightsholder identified in the order details below. The license consists of the order details, the CCC Terms and Conditions below, and any Rightsholder Terms and Conditions which are included below. All payments must be made in full to CCC in accordance with the CCC Terms and Conditions below.

Order Date	07-Sep-2021	Type of Use	Republish in a thesis/dissertation
Order License ID	1146091-1		Royal Society of Chemistry
ISSN	2041-6539	Publisher Portion	Image/photo/illustration

LICENSED CONTENT

Publication Title	Chemical science	Rightsholder	Royal Society of Chemistry
Article Title	Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets	Publication Type	e-Journal
		Start Page	2078
		Issue	11
Author/Editor	Royal Society of Chemistry (Great Britain)	Volume	2
Date	01/01/2010	URL	http://www.rsc.org/Publishing/Journals/SC/Index.asp
Language	English		
Country	United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland		

REQUEST DETAILS

Portion Type	Image/photo/illustration	Distribution	Worldwide
Number of images / photos / illustrations	2	Translation	Original language of publication
Format (select all that apply)	Print, Electronic	Copies for the disabled?	No
Who will republish the content?	Academic institution	Minor editing privileges?	No
Duration of Use	Life of current edition	Incidental promotional use?	No
Lifetime Unit Quantity	Up to 499	Currency	EUR
Rights Requested	Main product		

NEW WORK DETAILS

Title	Complexos de lantanoides como potenciais moléculas imán	Institution name	Universidade de Santiago de Compostela
Instructor name	Julio Corredoira Vazquez	Expected presentation date	2021-12-03

REUSE CONTENT DETAILS

Title, description or numeric reference of the portion(s)	Figure 4 and Figure 5	Title of the article/chapter the portion is from	Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets
Editor of portion(s)	Rinehart, Jeffrey D.; Long, Jeffrey R.	Author of portion(s)	Rinehart, Jeffrey D.; Long, Jeffrey R.
Volume of serial or monograph	2	Issue, if republishing an article from a serial	11
Page or page range of portion	2078	Publication date of portion	2011-10-11

Figura 1.19. Estrutura de $\{(Pc)Tb\{Pc[N(C_4H_9)_2]_8\}\}$.

Rightslink® by Copyright Clearance Center



Home

Help ▾

Live Chat

Julio Corredoira Vázquez ▾



A New Bis(phthalocyaninato) Terbium Single-Ion Magnet with an Overall Excellent Magnetic Performance

Author: Yuxiang Chen, Fang Ma, Xiaoxiang Chen, et al

Publication: Inorganic Chemistry

Publisher: American Chemical Society

Date: Nov 1, 2017

Copyright © 2017, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK
CLOSE WINDOW



Figura 1.20. Estrutura cristalina de $\{[\text{Dy}(\text{Cy}_3\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5](\text{Br})_3\}$ (Cy_3PO = óxido de triciclohexilfosfina). Os átomos de H e contraíóns Br^- omítense para maior claridade. Dy^{III} : azul, P: morado, O: vermello, C: gris; liñas vermella e azul: eixes de anisotropía para os dobretes de Kramers do estado fundamental e estado excitado, respectivamente.

Rightslink® by Copyright Clearance Center



Home
Help ▾
Live Chat
Julio Corredoira Vázquez ▾

Symmetry-Supported Magnetic Blocking at 20 K in Pentagonal Bipyramidal Dy(III) Single-Ion Magnets

Author: Yan-Cong Chen, Jun-Liang Liu, Livia Ungur, et al
 Publication: Journal of the American Chemical Society
 Publisher: American Chemical Society
 Date: Mar 1, 2016
 Copyright © 2016, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK
CLOSE WINDOW

Figura 1.21. Estrutura cristalina do catión $[\text{Dy}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{py})_5]^+$.



[Home](#)
[Help](#)
[Live Chat](#)
[Julio Corredoira Vázquez](#)



On Approaching the Limit of Molecular Magnetic Anisotropy: A Near-Perfect Pentagonal Bipyramidal Dysprosium(III) Single-Molecule Magnet
 Author: You-Song Ding, Nicholas F. Chilton, Richard E. P. Winpenny, et al
 Publication: Angewandte Chemie International Edition
 Publisher: John Wiley and Sons
 Date: Nov 22, 2016
 Copyright © 2016, John Wiley and Sons

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between USC – Julio Corredoira Vázquez ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

License Number: 5144160677555 [Printable Details](#)

License date: Sep 08, 2021

Licensed Content		Order Details	
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons	Type of use	Dissertation/Thesis
Licensed Content Publication	Angewandte Chemie International Edition	Requestor type	University/Academic
Licensed Content Title	On Approaching the Limit of Molecular Magnetic Anisotropy: A Near-Perfect Pentagonal Bipyramidal Dysprosium(III) Single-Molecule Magnet	Format	Print and electronic
Licensed Content Author	You-Song Ding, Nicholas F. Chilton, Richard E. P. Winpenny, et al	Portion	Figure/table
Licensed Content Date	Nov 22, 2016	Number of figures/tables	1
Licensed Content Pages	10	Will you be translating?	No

About Your Work		Additional Data	
Title	Complexos de lantanoides como potenciais moléculas imán	Portions	Figure 1
Institution name	Universidade de Santiago de Compostela		
Expected presentation date	Dec 2021		



Figura 1.22. Ciclo de histérese magnética para $[(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2\text{Dy}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ medido empregando unha velocidade de barrido media para o campo de 3.9 mTs^{-1} . Recadro superior: Estrutura cristalina do catión $[(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2\text{Dy}]^+$.



[Home](#)
[Help](#)
[Live Chat](#)
[Julio Corredoira Vázquez](#)



A Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet Functioning at the Axial Limit

Author: Richard A. Layfield, Akseli Mansikkamäki, Ming-Liang Tong, et al
 Publication: Angewandte Chemie International Edition
 Publisher: John Wiley and Sons
 Date: Jul 13, 2017

Copyright © 2017, John Wiley and Sons

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between USC – Julio Corredoira Vázquez ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

License Number	5144160447575	Printable Details	
License date	Sep 08, 2021		
Licensed Content		Order Details	
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons	Type of use	Dissertation/Thesis
Licensed Content Publication	Angewandte Chemie International Edition	Requestor type	University/Academic
Licensed Content Title	A Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet Functioning at the Axial Limit	Format	Print and electronic
Licensed Content Author	Richard A. Layfield, Akseli Mansikkamäki, Ming-Liang Tong, et al	Portion	Figure/table
Licensed Content Date	Jul 13, 2017	Number of figures/tables	1
Licensed Content Pages	10	Will you be translating?	No
About Your Work		Additional Data	
Title	Complexos de lantanoides como potenciais moléculas imán	Portions	Graphical Abstrat
Institution name	Universidade de Santiago de Compostela		
Expected presentation date	Dec 2021		



UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Figura 1.24. Estrutura cristalina do isómero Λ do aniión $[\text{Dy}(\text{L})_2(\text{py})_5]$ (HL = (S)-(-)-1-feniletanol). Dy, fucsia; O, vermello; N, azul; C, negro.

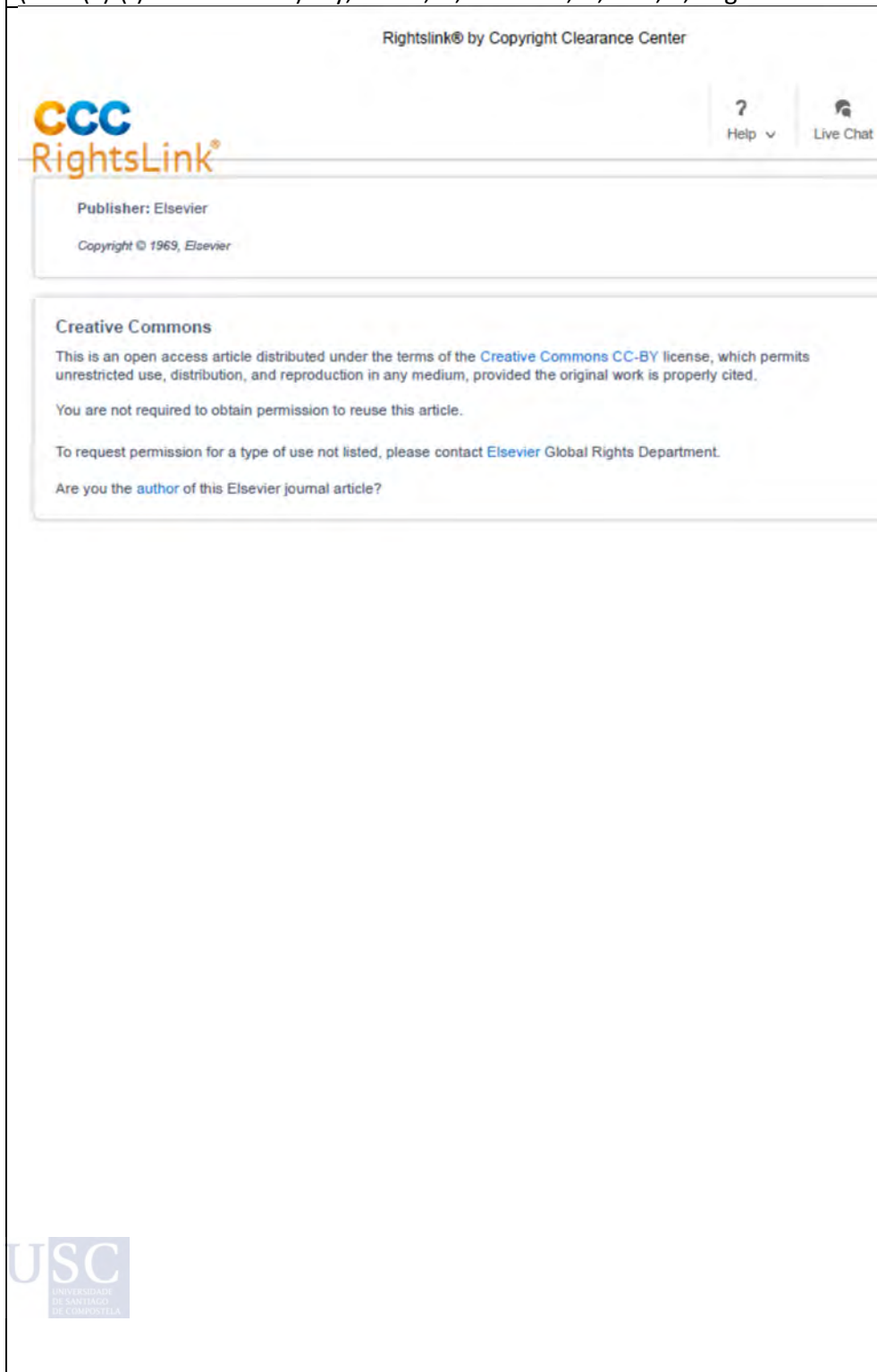


Figura 1.25. Estrutura cristalina para Dy(bbpen-F)Br]. Dy, amarelo; Br, violeta; O, vermelho; N, azul; C, gris.

Rightslink® by Copyright Clearance Center



Home
Help ▾
Live Chat
Julio Corredoira Vázquez



Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Tuning the Equatorial Crystal-Field in Mononuclear DyIII Complexes to Improve Single-Molecule Magnetic Properties

Author: Li Zhu, Bing Yin, Pengtao Ma, et al

Publication: Inorganic Chemistry

Publisher: American Chemical Society

Date: Nov 1, 2020

Copyright © 2020, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK
CLOSE WINDOW



Figura 1.26. (a) Estrutura cristalina para o catión $[\text{Dy}(\text{O}^t\text{Bu})_2(4\text{-Phpy})_4]^+$ en $\text{Na}\{[\text{Dy}(\text{O}^t\text{Bu})_2(4\text{-Phpy})_4][\text{BPh}_4]_2\}$. (b) Esfera de coordinación do catión, amosando o ambiente Oh.

Rightslink® by Copyright Clearance Center




Home


Help ▾


Live Chat


Julio Corredoira Vázquez



Publication: Chemistry - A European Journal

Publisher: John Wiley and Sons

Date: Dec 31, 1969

Copyright © 1969, John Wiley and Sons

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between USC – Julio Corredoira Vázquez ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

License Number 5144180989647

License date Sep 08, 2021

[Printable Details](#)

📁 Licensed Content		📁 Order Details	
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons	Type of use	Dissertation/Thesis
Licensed Content Publication	Chemistry - A European Journal	Requestor type	University/Academic
Licensed Content Date	Dec 31, 1969	Format	Print and electronic
Licensed Content Pages	10	Portion	Figure/table
		Number of figures/tables	1
		Will you be translating?	No

📁 About Your Work		📁 Additional Data	
Title	Complexos de lantanoides como potenciais moléculas imán	Portions	Figure 1
Institution name	Universidade de Santiago de Compostela		
Expected presentation date	Dec 2021		



USC

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Figura 1.28. Resumo dos ións Ln^{III} máis relevantes na preparación de SMMs luminescentes, amosando as súas características máis interesantes dende o punta de vista magnético e luminescente.



[Home](#)
[Help](#)
[Live Chat](#)
[Julio Corredoira Vázquez](#)



Shining New Light on Multifunctional Lanthanide Single-Molecule Magnets

Author: Riccardo Marin, Gabriel Brunet, Muralee Murugesu
 Publication: Angewandte Chemie International Edition
 Publisher: John Wiley and Sons
 Date: Sep 15, 2020
 Copyright © 2020, John Wiley and Sons

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between USC – Julio Corredoira Vázquez ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

License Number: 5144181315763 [Printable Details](#)

License date: Sep 08, 2021

Licensed Content		Order Details	
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons	Type of use	Dissertation/Thesis
Licensed Content Publication	Angewandte Chemie International Edition	Requestor type	University/Academic
Licensed Content Title	Shining New Light on Multifunctional Lanthanide Single-Molecule Magnets	Format	Print and electronic
Licensed Content Author	Riccardo Marin, Gabriel Brunet, Muralee Murugesu	Portion	Figure/table
Licensed Content Date	Sep 15, 2020	Number of figures/tables	1
Licensed Content Pages	10	Will you be translating?	No

About Your Work		Additional Data	
Title	Complexos de lantanoides como potenciais moléculas imán	Portions	Figure 7
Institution name	Universidade de Santiago de Compostela		
Expected presentation date	Dec 2021		



A presente Tese Doutoral enmárcase no campo do magnetismo molecular. Esta é unha área en continua expansión debido ás potenciais aplicacións dos imáns moleculares (SMMs) en almacenamento magnético de alta densidade, espintrónica molecular e na xeración de qubits para a mellora da computación cuántica. O obxectivo deste traballo é a obtención de novos SMMs de lantanoides con barreiras enerxéticas e temperaturas de bloqueo elevadas. Nel descríbese o traballo realizado para a obtención de diversas series de complexos metálicos de lantanoides con potencial comportamento de SMM, a súa caracterización estrutural, análise magnética e, nalgúns casos, estudos de luminescencia e cálculos teóricos *ab initio*. Con esta investigación preténdese, ademais, xerar correlacións magneto-estruturais que permitan obter SMMs con propiedades melloradas.