

**UNIVERSIDAD DE CHILE**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS**



***ESTUDIO DE PROPIEDADES ÓPTICAS Y MAGNÉTICAS DE  
NUEVOS COMPUESTOS BASADOS EN DISPROSIO (III)***

Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado de  
Doctor en Química por:

***YOLIMAR GIL SÁNCHEZ***

**Directores de Tesis:**

**Dra. Evgenia Spodine Spiridonova**

**Dr. Daniel Aravena Ponce**

**Santiago-CHILE**

**Marzo 2021**

**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS**

**INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE DOCTORADO**

Se informa a la Dirección de la Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Doctorado presentada por la candidata

**YOLIMAR GIL SÁNCHEZ**

Ha sido aprobada por la Comisión Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen público rendido el día

---

**Directores de Tesis:**

**Dra. Evgenia Spodine Spiridonova** \_\_\_\_\_

**Dr. Daniel Aravena Ponce** \_\_\_\_\_

**Comisión Evaluadora de Tesis:**

**Dr. Antonio Galdámez** \_\_\_\_\_

**Dr. Pablo Jaque** \_\_\_\_\_

**Dra. Nancy Pizarro** \_\_\_\_\_

**Dr. Carlos Kremer** \_\_\_\_\_

*Dedico este trabajo a la memoria de  
mi papá **GONZALO GIL OJEDA**  
Q.E.P.D. 27/03/1942-18/12/2020*

## Agradecimientos

Primeramente, agradezco a Dios por siempre guiar mis pasos y darme fortaleza en tiempos adversos. A mis directores de tesis Profesores Evgenia Spodine y Daniel Aravena, quienes con mucha paciencia me han enseñado, orientado y brindado todas las herramientas para llevar a cabo este trabajo. A Pablo Fuentealba, quien además de guiarme y enseñarme, me ha brindado una bonita amistad. A mis compañeros de laboratorio Cata, Jeannette, Danae, Lusho, Juliana y Patricio, por todos sus aportes y buenos momentos que hacían agradable la jornada. A la profesora Nuria Aliaga y Dra. Arántzazu González, por su orientación y enseñanzas durante mi estadía doctoral. A Raquel Gimeno, que además de enseñarme con mucha paciencia, me brindo su ayuda y amistad. Al grupo de Functional Nanomaterials & Surfaces del Institut de Ciència de Materials de Barcelona, por el apoyo y momentos agradables. Al profesor Ricardo Costa de Santana, quien ha sido un colaborador fundamental en mi trabajo, quien siempre ha estado pendiente ayudándome y guiándome. Al profesor Jorge Manzur, por sus consejos, enseñanzas y momentos agradables. Al profesor Andrés Vega, Poldie Oyarzun y Andrés Ibáñez, por el apoyo con las mediciones de difracción de rayos X. Al profesor Antonio Galdámez, por sus enseñanzas y consejos. A todos los miembros de la Comisión Evaluadora, por sus sugerencias y orientación durante el desarrollo de este trabajo. A Francisca Moraga por toda su ayuda y colaboración.

A mis padres Gonzalo Gil y Olga Sánchez, por siempre apoyarme en todas mis decisiones, aconsejarme, guiarme, animarme y por todo su amor. A mi esposo Antonio Matamoros, por su gran apoyo, comprensión, por siempre creer en mí y darle color a mis días grises. A mi hija Vicky, por su amor incondicional, por la gran paciencia y entendimiento que ha tenido para sobrellevar mis ausencias durante este trabajo. A mis hermanos Jhonny y Raul, y a mi tía Elcida Gil, por siempre estar allí cuando los necesité y darme su apoyo y cariño. A Meira Ballesteros, porque en la distancia, me brindo siempre su apoyo y comprensión. A mi suegro Nino por siempre tratarme como una hija más, por sus consejos y cariño.

A todos muchas gracias.

## **Financiamiento**

Esta investigación fue realizada gracias al otorgamiento de becas y financiamiento de proyectos de investigación nacionales:

- Beca Doctorado Nacional año 2017, N° 21170520, ANID.
- Beneficio de Gastos Operacionales de Tesis Doctoral, N° 21170520, ANID.
- Proyectos FONDECYT N° 1160106 y 1170524.
- Proyecto Anillo ACT 1404.
- Financiamiento Basal; Proyecto FB0807 y AFB180001 (CEDENNA)

## **Colaboraciones**

Agradezco al grupo de Materiales Físicos del Instituto de Física de la Universidad Federal de Goiás, Goiânia, Brasil, por las mediciones de emisión a bajas temperaturas.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Andrés Bello y de la Universidad de Chile, por las mediciones de difracción de rayos X de monocristal y polvo, respectivamente.

Al grupo Funcional Nanomaterials & Surfaces del Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), España, por la colaboración en la deposición de los complejos en superficies sólidas, y su caracterización.

Esta investigación fue parcialmente apoyada por la infraestructura de supercomputo del NLHPC (ECM-02).

## Publicaciones

- “Control of Magnetic Anisotropy by Macrocyclic Ligand Distortion in a Family of Dy<sup>III</sup> and Er<sup>III</sup> Single Molecule Magnets”  
**Yolimar Gil**, Pablo Fuentealba, Andrés Vega, Evgenia Spodine y Daniel Aravena.  
*Dalton Trans.*, 2020, 49, 17709-17718.
- “Effect of Second-Sphere Interactions on the Magnetic Anisotropy of Lanthanide Single-Molecule Magnets: Electrostatic Interactions and Supramolecular Contacts”  
**Yolimar Gil**, Leonel Llanos, Patricio Cancino, Pablo Fuentealba, Andrés Vega, Evgenia Spodine y Daniel Aravena.  
*J. Phys. Chem. C* 2020, 124, 5308–5320.
- “High Performance Single-Molecule Magnets, Orbach or Raman Relaxation Suppression?”  
Alejandro Castro-Alvarez, **Yolimar Gil**, Leonel Llanos y Daniel Aravena.  
*Inorg. Chem. Front.*, 2020, 7, 2478-2486.

## Presentaciones en Congresos

- The Multifunctional Materials Based on Strategic Metals Meeting. “*A novel dysprosium thiocyanate complex encapsulated between 18-Corona-6: Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties*”. Septiembre 2018. Santiago, Chile.
- XVII Encuentro de Química Inorgánica. “*Síntesis, caracterización y propiedades físicas de tres nuevos complejos de Disproseo(III) encapsulados entre éteres corona*”. Octubre 2018. Los Andes, Chile.  
Reconocimiento por estar entre los tres mejores trabajos (modalidad poster).

- 7th European Conference on Molecular Magnetism. “*Ligand Field Perturbation by Corona Ether Encapsulation in Dy<sup>III</sup> field induced Single-Molecule Magnets*”. Septiembre 2019. Florencia, Italia.

### **Pasantía Doctoral**

Desde el 15 de octubre de 2019 al 15 de febrero de 2020, se realizó la pasantía doctoral en el grupo Functional Nanomaterials & Surfaces (FunNanoSurf) del Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), España, bajo la supervisión de la Profesora Nuria Aliaga-Alcalde y la Dra. Arántzazu González-Campo.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

	<b>Pág.</b>
<b>1. Revisión Bibliográfica.....</b>	1
<b>2. Hipótesis y Objetivos.....</b>	24
<b>3. Técnicas Utilizadas para la Caracterización de los Complejos de Dy<sup>III</sup>.....</b>	25
<b>4. Complejos Poliéter-macrocíclicos de Dy<sup>III</sup>.....</b>	30
<b>4.1. Métodos Experimentales.....</b>	30
<b>4.2. Resultados y Discusión.....</b>	30
<b>4.2.1. Descripción Estructural.....</b>	30
<b>4.2.2. Estudios de Propiedades Magnéticas.....</b>	36
<b>4.2.3. Estudios Computacionales de las Propiedades Magnéticas: Cálculos de Estructura Electrónica (CASSCF).....</b>	41
<b>4.2.4. Estudios de Propiedades Ópticas.....</b>	58
<b>4.3. Conclusiones.....</b>	61
<b>5. Complejos Hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup>.....</b>	63
<b>5.1. Métodos Experimentales.....</b>	63
<b>5.1.1. Síntesis de Complejos Hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup> conteniendo Ligandos Tiocianato.....</b>	63
<b>5.1.2. Síntesis de Complejos Hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup> conteniendo Ligandos Nitrato.....</b>	64
<b>5.2. Resultados y Discusión.....</b>	65
<b>5.2.1. Descripción Estructural. Complejos Hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup> conteniendo Ligandos Tiocianato.....</b>	65
<b>5.2.2. Descripción Estructural. Complejos Hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup> conteniendo Ligandos Nitrato.....</b>	67
<b>5.2.3. Estudios de Propiedades Magnéticas.....</b>	73
<b>5.2.4. Estudios Computacionales de las Propiedades Magnéticas: Cálculos de Estructura Electrónica (CASSCF).....</b>	79
<b>5.2.5. Estudios de Propiedades Ópticas.....</b>	88
<b>5.3. Conclusiones.....</b>	105

<b>6. Deposición de complejos Hexaazamacrocíclicos sobre Superficies Sólidas.....</b>	<b>108</b>
<b>6.1. Formación de SAMs sobre Superficies de Vidrio y SiO<sub>x</sub>.....</b>	<b>108</b>
<b>6.1.1. Métodos Experimentales.....</b>	<b>108</b>
<b>6.1.2. Resultados y Discusión.....</b>	<b>111</b>
<b>6.2. Deposición sobre Superficies de Oro (111).....</b>	<b>126</b>
<b>6.2.1. Métodos Experimentales.....</b>	<b>126</b>
<b>6.2.2. Resultados y Discusión.....</b>	<b>126</b>
<b>6.3. Conclusiones.....</b>	<b>132</b>
<b>Referencias Bibliográficas.....</b>	<b>134</b>
<b>Material Suplementario.....</b>	<b>150</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representación de la estructura electrónica de un ion de lantánido trivalente al incluir perturbaciones de repulsión electrónica, acoplamiento espín-orbita, campo cristalino y magnético. ....	3
<b>Figura 2.</b> Modelo de doble pozo de potencial para la descripción de SMMs: a) A campo magnético cero, ambos lados de la barrera están igualmente poblados, b) La introducción de un campo magnético conduce a la población preferencial del estado fundamental del lado derecho de la barrera, c) Camino para el mecanismo de relajación de la magnetización, d) Relajación vía túnel cuántico. <sup>14</sup> .....	4
<b>Figura 3.</b> Esquema de los mecanismos de relajación que pueden ocurrir en SMMs basados en lantánidos. Para mayor claridad, solo se muestran el doblete fundamental y los dos primeros dobletes excitados <sup>3</sup> . ....	5
<b>Figura 4.</b> Representación esquemática de los desplazamientos de Stokes y bandas de emisión para un compuesto orgánico (izquierda) y un ion lantánido (derecha). ....	7
<b>Figura 5.</b> Representación esquemática del efecto antena en complejos lantánidos trivalentes. A: absorción; F: fluorescencia; P: fosforescencia; L: luminiscencia; ISC: cruce entre sistemas; ET: transferencia de energía; S: singlete; T: triplete. Las líneas verticales indican transiciones radiativas. ....	9
<b>Figura 6.</b> Estructuras moleculares de los complejos pseudosandwich [Dy(15-corona-5)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·(15-corona-5)·H <sub>2</sub> O ( <b>I</b> ) <sup>31</sup> , y la unidad asimétrica {[Dy-(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> OH)]·(15-corona-5)} <sub>n</sub> ( <b>II</b> ) <sup>32</sup> . ....	12
<b>Figura 7.</b> Espectros de emisión del complejo <b>I</b> (λ <sub>exc</sub> = 280 y 350 nm) a 14 y 300 K (izquierda), y del complejo <b>II</b> (λ <sub>exc</sub> =365 nm) a 300 K (derecha). ....	12
<b>Figura 8.</b> Mecanismo para la formación de una base de Schiff. ....	13
<b>Figura 9.</b> Síntesis “template” de complejos macrocíclicos de base de Schiff [1+1] y [2+2]. ....	14
<b>Figura 10.</b> Estructuras moleculares de los macrociclos L <sub>1</sub> , L <sub>2</sub> y L <sub>3</sub> empleados por Gavey y col. <sup>49</sup> .....	15
<b>Figura 11.</b> Arriba: Esquema de síntesis para la obtención de los complejos macrocíclicos [EuL <sup>n</sup> H <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> (iones nitrato y moléculas de agua han sido omitidas para mayor claridad). Abajo: Modelos de las estructuras moleculares para (a) Eu-DAP. (b) Eu-EDA y (c) Eu-OPDA. Código de color: Eu (verde); O (rojo); N (azul); C (azul claro) y H (blanco). ....	16
<b>Figura 12.</b> Estructura molecular de los complejos hexaazamacrocíclicos de Ln <sup>III</sup> . ....	17
<b>Figura 13.</b> Estructura molecular de los complejos [Dy(HAM)(2,4-di- <sup>t</sup> Bu-PhO) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) ( <b>III</b> ), [Dy(HAM)(Ph <sub>3</sub> SiO) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) ( <b>IV</b> ) y [Dy(HAM)(Ph <sub>3</sub> SiO) <sub>2</sub> ](BPh <sub>4</sub> ) ( <b>V</b> ). ....	18

- Figura 14.** Vista superior de las estructuras moleculares de  $[\text{Tb}(\text{Pc})_2]^-$  (izquierda) y del  $[\text{Tb}\{(\text{Pc}'(\text{SR})_8)_2\}]$ , con  $\text{R} = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$  (derecha). Código de color: Tb (rosado), O (azul), S(amarillo), C(gris). ..... 20
- Figura 15.** Esquema para la inmovilización del complejo (5-amino-1,10-fenantrolina)tris-(dibenzometano)europio(III) en superficies de Si(100). La superficie funcionalizada con el ácido 10-undecanoico reacciona con N-hidroxisuccinimida (NHS), seguidamente el complejo de  $\text{Eu}^{\text{III}}$  reacciona con esta superficie modificada. .... 21
- Figura 16.** Izquierda: (a) Formula estructural del ciclohexil isotiocianato (CHIT), (b) Modelo de la monocapa de CHIT en la superficie de oro<sup>75</sup>. Derecha: Representación esquemática de la reacción entre la monocapa amino terminal en superficies de vidrio u óxido de silicio con el 1,4-fenilediisotiocianato<sup>74</sup>. .... 22
- Figura 17.** Estructura molecular de los complejos de  $\text{Dy}^{\text{III}}$ : a)  $[\text{Dy}(\text{N-NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_5]$  (**1**), b)  $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{N-NCS})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  (**2**) y c)  $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  (**3**). .... 31
- Figura 18.** Vista del empaquetamiento a lo largo de  $[100]$ ,  $[001]$  y  $[001]$  para las estructuras: a)  $[\text{Dy}(\text{N-NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 0.45(\text{KNCS}) \cdot (18\text{-corona-6})$  (**1**), b)  $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{N-NCS})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_4)_2 \cdot 2(18\text{C}6)$  (**2**), y c)  $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (18\text{C}6)$  (**3**), respectivamente. Colores de átomos: Dy (verde), S (amarillo), O (rojo), N (azul), K (morado), C (gris) y H (blanco). .... 32
- Figura 19.** Vista del empaquetamiento para la estructura  $[\text{Dy}(\text{N-NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 0.45(\text{KNCS}) \cdot (18\text{-corona-6})$  (**1**). **a.-** Vista a lo largo de  $[010]$ , omitiendo moléculas de éter corona. **b.-** Vista aproximada  $[100]$  de las cadenas definidas por unidades  $[\text{Dy}(\text{N-NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_5]$  y iones potasio intersticiales. **c.-** Vista a lo largo de  $[010]$ . Colores de átomos: Dy: verde, N: azul oscuro, S, amarillo, O: rojo, K: azul, C: gris. .... 33
- Figura 20.** Diagramas NCI 2D (izquierda) y 3D (derecha) para **1**, evaluando las interacciones a  $r = 2\text{Å}$  alrededor del átomo O3. Las regiones azules representan interacciones atractivas fuertes (enlaces de hidrógeno, EH), las regiones verdes denotan interacciones débiles, y las regiones rojas corresponden a interacciones repulsivas (repulsión estérica, RE). Las superficies azules entre los átomos conectados por líneas punteadas indican la presencia de enlaces de hidrógeno. Colores de átomos: Dy: verde, N: azul oscuro, S, amarillo, O: rojo, K: azul, C: gris. .... 35
- Figura 21.** Izquierda: Dependencia de  $(\chi_{\text{MT}})$  con la temperatura a un campo estático de 3 KOe. Derecha: Dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado a 2 K, para **1** (negro), **2** (rojo) y **3** (azul). .... 37
- Figura 22.** Curvas de susceptibilidad magnética ac para **1** (a-b), **2** (c-d) y **3** (e-f).  $\chi_{\text{m}}'$  (izquierda) y  $\chi_{\text{m}}''$  (derecha). Código de color para los campos dc: 0 Oe (negro), 500 Oe (rosado), 1000 Oe (rojo), 1500 Oe (azul) y 2000 Oe (verde). Las mediciones fueron realizadas a  $T = 3,5$  K para **1** y **3**, y 3 K para **2**. .... 38

<b>Figura 23.</b> Arriba: Gráficas Cole-Cole para <b>1</b> (izquierda) y <b>2</b> (derecha). Los rangos de temperatura son 1.8-9 K para <b>1</b> y 1.8-11K para <b>2</b> . Las menores temperaturas están representadas en azul, y las mayores temperaturas en rojo. Las curvas ajustadas están representadas como líneas negras. Abajo: Gráficas de $\ln(\tau)$ vs. $1/T$ para <b>1</b> (izquierda) y <b>2</b> (derecha). .....	39
<b>Figura 24.</b> Arriba: Estructura molecular de los modelos ‘pequeño’ (izquierda) y ‘grande’ (derecha) para <b>1</b> . Colores de átomos: N: azul oscuro, S, amarillo, O: rojo, C: gris, H: blanco. El vector $g_z$ para el estado fundamental está representado por una línea negra, y la densidad electrónica beta del estado fundamental CASSCF se representa como una superficie rosada. Abajo: energías de estados ab initio, valores $m_j$ y tiempos de relajación por túnel para los ocho dobletes de Kramers de <b>1</b> . Las barras azules indican energías, las líneas naranjas indican las vías de túnel, mientras que los valores en negro son el logaritmo del tiempo de relajación por túnel ( $\tau_{QTM}$ ) para cada doblete de Kramers.....	43
<b>Figura 25.</b> Estructura molecular de los modelos ‘pequeño’ (izquierda) y para <b>2</b> . Colores de átomos: N: azul oscuro, S, amarillo, O: rojo, C: gris, H: blanco. El vector $g_z$ para el estado fundamental está representado por una línea negra, y la densidad electrónica beta del estado fundamental CASSCF se representa como una superficie rosada. Derecha: energías de estados ab initio, valores $m_j$ y tiempos de relajación por túnel para los ocho dobletes de Kramers de <b>2</b> . Las barras azules indican energías, las líneas naranjas indican las vías de túnel, mientras que los valores en negro son el logaritmo del tiempo de relajación por túnel ( $\tau_{QTM}$ ) para cada doblete de Kramers.....	45
<b>Figura 26.</b> Arriba: Estructura molecular de los modelos ‘pequeño’ (izquierda) y ‘grande’ (derecha) para <b>3</b> . Colores de átomos: N: azul oscuro, S, amarillo, O: rojo, C: gris, H: blanco. El vector $g_z$ para el estado fundamental está representado por una línea negra, y la densidad electrónica beta del estado fundamental CASSCF se representa como una superficie rosada. Abajo: energías de estados ab initio, valores $m_j$ y tiempos de relajación por túnel para los ocho dobletes de Kramers de <b>3</b> . Las barras azules indican energías, las líneas naranjas indican las vías de túnel, mientras que los valores en negro son el logaritmo del tiempo de relajación por túnel ( $\tau_{QTM}$ ) para cada doblete de Kramers.....	46
<b>Figura 27.</b> (a) Ángulos entre ligandos tiocianatos y (b) ángulos $SCN^*-Dy-OH_2$ respecto al tiocianato remanente al considerar un eje entre los tiocianatos que están a un ángulo de $142^\circ$ . .....	49
<b>Figura 28.</b> Enlaces de hidrógeno entre los ligandos agua coordinados en el complejo <b>3</b> con las moléculas de éter corona. Las moléculas de agua se denotan de acuerdo a la Tabla 3.....	51
<b>Figura 29.</b> Orientación de momento magnético (línea negra) para modelos simplificados del complejo <b>3</b> . .....	53

<b>Figura 30.</b> Variación de la orientación del momento magnético (línea negra) al rotar el fragmento de dimetiléter asociado con el ligando agua magnéticamente relevante W2. Luego de 40°, la dirección del momento magnético permanece apuntando en la misma dirección. ....	54
<b>Figura 31.</b> Izquierda: Estructura molecular de <b>3</b> . Los planos de los éteres corona se muestran como superficies grises y el eje C <sub>2</sub> está representado con una línea negra. Derecha: Vista a lo largo del eje C <sub>2</sub> en <b>3</b> (arriba) y <b>1</b> (abajo). En el caso de <b>1</b> , el eje C <sub>2</sub> es aproximado ya que ambas moléculas de éter corona no están relacionadas por simetría. ....	57
<b>Figura 32.</b> Espectro de excitación monitoreando la banda de emisión de 484 nm (línea roja) y espectro de emisión (línea negra) para los complejos <b>1(a)</b> , <b>2(b)</b> y <b>3(c)</b> , excitando a 351, 366 y 386 nm, respectivamente. ....	59
<b>Figura 33.</b> Diagrama de niveles de energía para el Dy <sup>III</sup> donde se muestran las bandas de absorción (rojo) y emisión (negro). ....	59
<b>Figura 34.</b> Esquema de síntesis “template” para la obtención de los complejos hexaazamacrociclos conteniendo ligandos tiocianatos, donde L <sup>n</sup> corresponde al macrociclo según el espaciador. ....	63
<b>Figura 35.</b> Esquema de síntesis “template” para la obtención de los complejos hexaazamacrociclos conteniendo ligandos nitrato, donde L <sup>n</sup> corresponde al macrociclo según el espaciador. ....	64
<b>Figura 36.</b> Representación ORTEP (elipses al 50% de probabilidad) de las estructuras moleculares de los complejos <b>4</b> , <b>5</b> y <b>6</b> . ....	66
<b>Figura 37.</b> Representación ORTEP (elipses al 50% de probabilidad) de la estructura molecular de los complejos <b>7</b> (arriba) y <b>8</b> (abajo). ....	67
<b>Figura 38.</b> Formas ideales para las estructuras “muffin”, “hula hoop”, esfenocorona y tetradecaedro (2:6:2). ....	69
<b>Figura 39.</b> Distorsión de la estructura del macrociclo en los complejos <b>4</b> , <b>5</b> , <b>6</b> y <b>8</b> . ....	70
<b>Figura 40.</b> Desviación de los complejos nonacoordinados ( <b>4-6</b> ) y decacoordinados ( <b>7-8</b> ) de la geometría ideal “hula hoop” (rosado) y tetradecaedro (2:6:2) (burdeo), respectivamente. Código de color: Dy (verde). N (azul), S (amarillo), O (rojo), C (gris), H (blanco). ....	71
<b>Figura 41.</b> Izquierda: Susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura a un campo estático de 3 KOe. Derecha: Dependencia de la magnetización con el campo registrado a 2 K, para <b>4</b> (negro), <b>5</b> (rojo), <b>6</b> (azul), y <b>7</b> (verde). ....	73
<b>Figura 42.</b> Dependencia de la susceptibilidad fuera de fase ( $\chi_m''$ ) con la frecuencia a diferentes campos estáticos para <b>4</b> (a) y <b>5</b> (b) registrado a 2,7 K, <b>6</b> (c) y <b>7</b> (d) a 2 K, y <b>8</b> (e) a 8 K. ....	76
<b>Figura 43.</b> Izquierda: Gráficas Cole-Cole para <b>4</b> (a), <b>5</b> (c) y <b>8</b> (e). Los rangos de temperatura son 1,8-6 K para <b>4-5</b> y 2-16 K para <b>8</b> . Las curvas ajustadas están representadas como líneas negras. Derecha: Gráficas de ln( $\tau$ ) vs. 1/T para <b>4</b> (b),	

5 (d) y 8 (f). Las líneas rojas representan el ajuste usando la ecuación 1, las cual considera ambos procesos de relajación, Orbach y Raman. ....	77
<b>Figura 44.</b> Izquierda: Estructura molecular de los complejos <b>4-6</b> y <b>8</b> . Colores de átomos: Dy: verde, N: azul oscuro, S, amarillo, O: rojo, C: gris, H: blanco. El vector $g_z$ para el estado fundamental está representado por una línea negra. Derecha: Energías de estados ab initio, valores $m_j$ y tiempos de relajación por túnel para los ocho dobletes de Kramers. Las barras azules indican energías, las líneas naranjas indican las vías de túnel, mientras que los valores en negro son el logaritmo del tiempo de relajación por túnel ( $\tau_{QTM}$ ) para cada doblete de Kramers. ....	80
<b>Figura 45.</b> Vista superior de la estructura molecular del complejo <b>8</b> : modelo simple sin el vector $g_z$ , (izquierda), y con el vector $g_z$ y los ligandos nitrato confrontados entre sí (derecha). ....	82
<b>Figura 46.</b> Modelo de la interacción dipolar entre dos centros de Dy con momentos magnéticos paralelos. F (ferromagnética) y AF (antiferromagnética). ....	84
<b>Figura 47.</b> Modelo de interacción dipolar de un centro de Dy1 y 14 vecinos para <b>4</b> y <b>5</b> (izquierda) y <b>6</b> (derecha). La orientación del componente $g_z$ del momento magnético se indica con una flecha negra. Los vecinos que presentan interacción ferromagnética, antiferromagnética y débil con Dy1, se indican con color azul, rojo y amarillo, respectivamente. En <b>6</b> los centros no colineales se indican con color verde claro. Los enlaces destacados en color indican distancias $< 10 \text{ \AA}$ . ....	85
<b>Figura 48.</b> Espectro de absorción UV-visible en solución (DMSO) de los complejos derivados de etilendiamina. Izquierda: ligandos isotiocianato, <b>4</b> (negro) y <b>4a</b> (rojo). Derecha: ligandos nitrato, <b>7</b> (azul) y <b>7a</b> (verde). ....	89
<b>Figura 49.</b> Espectro de absorción UV-visible en solución (DMSO) de los complejos derivados de 1,3-diaminopropano. Izquierda: ligandos isotiocianato <b>5</b> (negro) y <b>5a</b> (rojo). Derecha: ligandos nitrato <b>8</b> (azul) y <b>8a</b> (verde). ....	90
<b>Figura 50.</b> Espectro de absorción UV-visible en solución (DMSO) de los complejos derivados de o-fenilendiamina. Izquierda: ligandos isotiocianato <b>6</b> (negro) y <b>6a</b> (rojo). Derecha: ligandos nitrato <b>9</b> (azul) y <b>9a</b> (verde). ....	91
<b>Figura 51.</b> Comparación de los espectros de absorción UV-visible en sólido para los complejos hexaazamacrocíclicos de Dy <sup>III</sup> conteniendo ligandos isotiocianato, <b>4</b> (negro), <b>5</b> (rojo) y <b>6</b> (azul). ....	91
<b>Figura 52.</b> Espectro de excitación ( $\lambda_{em}=483 \text{ nm}$ ) (izquierda) y emisión ( $\lambda_{exc}=315 \text{ nm}$ ) (derecha) en estado sólido de los complejos de Dy <sup>III</sup> derivados de etilendiamina con ligandos isotiocianato, <b>4</b> (rojo) y ligandos nitrato, <b>7</b> (azul). ....	93
<b>Figura 53.</b> Espectro de excitación ( $\lambda_{em}=483 \text{ nm}$ ) (izquierda) y emisión ( $\lambda_{exc}=315 \text{ nm}$ ) (derecha) en estado sólido de los complejos de Dy <sup>III</sup> derivados de 1,3-diaminopropano con ligandos isotiocianato, <b>5</b> (verde) y ligandos nitrato, <b>8</b> (rosado). ....	95

<b>Figura 54.</b> Espectro de emisión ( $\lambda_{exc}= 315$ nm) de los complejos de Dy <sup>III</sup> derivados de etilendiamina, <b>4</b> (a) y <b>7</b> (b), y derivados de 1,3-diaminopropano, <b>5</b> (c) y <b>8</b> (d), registrados en un rango de temperatura entre 18-300 K ( <b>4</b> ) y 17-310 K ( <b>5</b> , <b>7</b> , y <b>8</b> ), respectivamente. ....	97
<b>Figura 55.</b> Espectro de emisión ( $\lambda_{exc}= 315$ nm) de los complejos de Dy <sup>III</sup> derivados de 1,3-diaminopropano, <b>5</b> (izquierda) y <b>8</b> (derecha), registrados en un rango de temperatura entre 17-310 K y en un rango de longitud de onda de 650-850 nm. ....	98
<b>Figura 56.</b> Variación del área integrada de la intensidad de las bandas de emisión del Dy <sup>III</sup> con la temperatura: (a) para la transición $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (B) y (b) $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (Y), y (c) relación (Y/B) en función de la temperatura, para los complejos <b>4</b> (rojo), <b>5</b> (verde), <b>7</b> (azul) y <b>8</b> (rosado). ....	99
<b>Figura 57.</b> Representación esquemática del proceso de cruce entre sistemas (ISC) y de transferencia de energía (ET) para los complejos derivados de etilendiamina (rosado), 1,3-diaminopropano (verde), y o-fenilendiamina (morado). ....	101
<b>Figura 58.</b> Diagrama de coordenadas de cromaticidad (CIE) en función de la temperatura para los complejos <b>4</b> , <b>5</b> , <b>7</b> y <b>8</b> . Las flechas indican la dirección en la que aumenta la temperatura. ....	102
<b>Figura 59.</b> Metodología general utilizada para la formación de patrones de monocapas autoensambladas de complejos de Dy <sup>III</sup> . R= NH <sub>2</sub> . ....	109
<b>Figura 60.</b> Funcionalización de las superficies de vidrio y SiO <sub>x</sub> con TPEDA (N-[3(trimetoxisilil)-propil]-etilendiamina). ....	110
<b>Figura 61.</b> Estructura del PDMS después del proceso de curado. ....	110
<b>Figura 62.</b> Izquierda: Reacción de la NH <sub>2</sub> -SAM con la RITC. Derecha: Imagen de microscopio óptico de fluorescencia del control con RITC (líneas de 5 $\mu$ m, apertura de 8 y aumentos x20). ....	112
<b>Figura 63.</b> Reacción de la NH <sub>2</sub> -SAM con el complejo de Dy <sup>III</sup> en el proceso de impresión por microcontacto. ....	113
<b>Figura 64.</b> Imágenes de microscopio óptico de fluorescencia del complejo <b>4</b> inmovilizado sobre la NH <sub>2</sub> -SAM empleando en la $\mu$ CP sellos de PDMS con líneas de 5 $\mu$ m oxidados con <b>A</b> ) Plasma de oxígeno durante 1 minuto. <b>B</b> ) Plasma de ozono durante 15 minutos. Inserto: imágenes con ajuste de color. ....	115
<b>Figura 65.</b> Imagen de microscopio óptico de fluorescencia del complejo <b>4</b> inmovilizado sobre la NH <sub>2</sub> -SAM utilizando 1mM del complejo en DMF como solvente y sellos de PDMS con líneas de 5 $\mu$ m oxidados con plasma de oxígeno durante 1 minuto. Peso de 10 g en la $\mu$ CP. Inserto: imágenes con ajuste de color. ....	117
<b>Figura 66.</b> Imagen de microscopio óptico de fluorescencia del complejo <b>5</b> inmovilizado sobre la NH <sub>2</sub> -SAM utilizando 1mM del complejo en DMF como solvente, sellos de PDMS con líneas de 5 $\mu$ m oxidados con plasma de oxígeno	

durante 1 minuto, y sin ejercer presión en la $\mu$ CP. Inserto: imágenes con ajuste de color. ....	118
<b>Figura 67.</b> Comparación del ángulo de contacto en las superficies de $\text{SiO}_x$ con tratamiento ácido y básico, funcionalizadas con TPEDA y con los complejos de disprosio <b>4</b> , <b>5</b> y <b>6</b> .....	119
<b>Figura 68.</b> Espectro de absorción de reflexión infrarroja (IRRAS) para las Dy-SAMs. Ángulo de incidencia $75^\circ$ y acumulación de 100 scans.....	122
<b>Figura 69.</b> Imágenes topográficas de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (arriba) y perfiles de altura (abajo) para A) <b>4</b> -SAM, B) <b>5</b> -SAM, y C) <b>6</b> -SAM. ....	123
<b>Figura 70.</b> Espectros de emisión obtenidos por microscopía confocal de las SAMs del complejo <b>4</b> a) excitando a 405 nm y b) 488 nm. ....	125
<b>Figura 71.</b> Representación de la formación de SAMs de complejos de disprosio (III) en superficies de oro (111). <b>A</b> ) Enlace formado a través de dos ligandos $\text{SCN}^-$ adyacentes, <b>B</b> ) por un ligando $\text{SCN}^-$ y <b>C</b> ) por una mezcla de ellos. Código de color: Dy (verde), N (azul), S (amarillo), C (gris), H (blanco).....	127
<b>Figura 72.</b> Comparación del ángulo de contacto en las superficies de Au(111) y las SAMs formadas con los complejos de disprosio <b>4</b> , <b>5</b> y <b>6</b> . ....	127
<b>Figura 73.</b> Imágenes topográficas de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (izquierda) y perfiles de altura (derecha) para A) <b>4</b> -Au, B) <b>5</b> -Au, y C) <b>6</b> -Au.....	131

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Parámetros ab initio de primera energía de excitación ( $E_1$ ) y Tensor-g para todos los modelos estructurales. ....	42
<b>Tabla 2.</b> Tiempos de relajación en el régimen de túnel a campo magnético cero ( $\tau_{QTM}$ ) calculados para todos los modelos estructurales. ....	47
<b>Tabla 3.</b> Cargas atómicas naturales para diferentes fragmentos de los modelos ‘pequeño’ y ‘grande’ de <b>1</b> y <b>3</b> . ....	51
<b>Tabla 4.</b> Parámetros CASSCF espín-Hamiltoniano para modelos simplificados de <b>3</b> . ....	53
<b>Tabla 5.</b> Variación de los valores del vector g del estado fundamental al rotar el fragmento de dimetiléter asociado con el ligando agua magnéticamente relevante W2 .....	55
<b>Tabla 6.</b> Distancias Dy-N (Å) para <b>4</b> , <b>5</b> , <b>6</b> y <b>8</b> y Dy-O para <b>8</b> . ....	70
<b>Tabla 7.</b> Parámetros obtenidos del ajuste de la dependencia de la susceptibilidad ac con la temperatura para los complejos hexaazamacrocíclicos de Dy <sup>III</sup> . ....	78
<b>Tabla 8.</b> Parámetros obtenidos por cálculos de estructura electrónica (CASSCF) para los complejos <b>4-6</b> y <b>8</b> . ....	79
<b>Tabla 9.</b> Distancias entre centros Dy-Dy, ángulos entre el momento magnético calculado del estado fundamental y el vector que conecta los dos iones Dy ( $\theta$ ) y entre los momentos magnéticos ( $\mu_z$ ), y el tipo de interacción magnética para los complejos de Dy <sup>III</sup> . En el caso de momentos magnéticos no colineales, hay dos ángulos $\theta$ cada uno corresponde a un centro magnético diferente. La numeración de los centros magnéticos corresponde a la Figura 47. Los contactos con una distancia Dy-Dy menor a 10 Å se destacan en negrita. ....	86
<b>Tabla 10.</b> Máximos de absorción y coeficiente de absorción molar ( $\epsilon$ ) para los complejos hexaazamacrocíclicos de Dy <sup>III</sup> y sus correspondientes blancos de Y <sup>III</sup> . ....	89
<b>Tabla 11.</b> Valores de las coordenadas CIE (x,y) para los complejos hexaazamacrocíclicos de Dy <sup>III</sup> . ....	103
<b>Tabla 12.</b> Tiempos de vida experimental $\tau$ de las curvas de decaimiento ajustadas para los complejos <b>4</b> , <b>5</b> , <b>7</b> y <b>8</b> . ....	104
<b>Tabla 13.</b> Datos XPS de las SAMs formadas a partir de los complejos <b>4</b> , <b>5</b> y <b>6</b> . ....	120
<b>Tabla 14.</b> Comparación de la altura (nm) para los perfiles de las diferentes Dy-SAMs graficados la Figura 68. ....	124
<b>Tabla 15.</b> Datos XPS de las superficies de oro (111) funcionalizadas con los complejos <b>4</b> , <b>5</b> y <b>6</b> . ....	129

## RESUMEN

Se sintetizaron y caracterizaron complejos poliéter- y hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup>, y se estudiaron sus propiedades ópticas y magnéticas. Para los complejos poliétermacrocíclicos se utilizó el 18-corona-6 y diferentes sales de tiocianato, dando lugar a tres complejos donde en todos los casos el ion Dy<sup>III</sup> permanece fuera de la cavidad del éter corona. Dos de estos complejos, [Dy(*N*-NCS)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]·0.45(KNCS)·(18-corona-6) (**1**) y [Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·(18-corona-6) (**3**), se encuentran encapsulados por dos moléculas de éter corona, mientras que en el tercer sistema, [Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(*N*-NCS)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]·(H<sub>2</sub>O)(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>2(18-corona-6) (**2**), no se observa este ordenamiento. Los cálculos ab initio indicaron que el encapsulamiento entre las moléculas de éter corona deteriora la anisotropía magnética. Se determinó que este efecto es debido en mayor grado a interacciones por enlaces de hidrógeno. Estos complejos exhibieron luminiscencia a temperatura ambiente por excitación directa en las transiciones *f-f* del Dy<sup>III</sup>. Por otro lado, los complejos hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup> fueron obtenidos a partir del 2,6-piridindicarbaldehído con diferentes diaminas que sirvieron de espaciadores laterales, los cuales consisten en cadenas alifáticas de dos (L<sup>1</sup>) y tres carbonos (L<sup>2</sup>), y un anillo aromático (L<sup>3</sup>). Además de esta variante, se utilizaron dos diferentes sales de disprosio(III), dando lugar a dos familias de complejos hexaazamacrocíclicos con diferentes ligandos auxiliares (nitrato e isotiocianato). Los estudios ópticos y magnéticos de estos sistemas demostraron que existe una correlación de estas propiedades con la estructura, específicamente con la distorsión conformacional en el plano ecuatorial que los espaciadores confieren al complejo, y con los ligandos auxiliares. Tres de estos complejos demostraron tener propiedades de imán unimolecular inducido por campo y a su vez exhibieron luminiscencia del Dy<sup>III</sup> a través del efecto antena. De esta forma, el uso de ligandos macrocíclicos poliéter y hexaaza permitieron obtener complejos de Dy<sup>III</sup> con propiedades duales magneto-ópticas, por lo que pueden ser considerados como materiales multifuncionales. Finalmente, se realizó la deposición y caracterización de los complejos hexaazamacrocíclicos conteniendo ligandos isotiocianato sobre superficies de óxido de silicio modificadas, y oro(111). En el primer caso, se demostró que los complejos mantienen sus propiedades luminiscentes, mientras que la deposición de los complejos sobre la superficie de oro(111), posibilita la continuidad de este trabajo en el campo de la espintrónica.

## ABSTRACT

Dy<sup>III</sup> polyether- and hexaazamacrocyclic complexes were synthesized and characterized, and their optical and magnetic properties were studied. For the polyethermacrocylic complexes, 18-crown-6 and different thiocyanate salts were used, giving rise to three complexes. For all cases, the Dy<sup>III</sup> ion remains outside the corona ether cavity. Two of these complexes, [Dy(*N*-NCS)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>] $\cdot$ 0.45(KNCS) $\cdot$ (18-crown-6) (**1**) and [Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] $\cdot$ (18-crown-6) (**3**), are encapsulated by two crown ether molecules, while this ordering is not observed for the third complex, [Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(*N*-NCS)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] $\cdot$ (H<sub>2</sub>O)(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>2(18-crown-6) (**2**). Ab initio calculations indicate that encapsulation between crown ether molecules is detrimental for magnetic anisotropy. This effect is mainly due to hydrogen bond interactions. These complexes showed luminescence at room temperature by direct excitation in *f-f* transitions of Dy<sup>III</sup> ion. On a second study, Dy<sup>III</sup> hexaazamacrocyclic complexes were obtained from 2,6-pyridinedicarboxaldehyde and different diamines working as lateral spacers, which consist of aliphatic chains of two (L<sup>1</sup>) and three carbons (L<sup>2</sup>), and an aromatic ring (L<sup>3</sup>). In addition to this variant, two different dysprosium(III) salts were used, giving rise to two families of hexaazamacrocyclic complexes with different auxiliary ligands (nitrate and isothiocyanate). Magnetic and optical studies of these systems revealed a correlation of these properties with the structure, modulated by the conformational distortion in the equatorial plane that lateral spacers confer on the complex and the auxiliary ligands. Three of the studied complexes showed a field-induced Single-Molecule Magnet (SMM) behavior and also exhibited Dy<sup>III</sup> luminescence due to the antenna effect. In this way, the use of polyether- and hexaaxamacrocyclic ligands allowed to obtain multifunctional materials based on Dy<sup>III</sup>, featuring dual magneto-optical properties. Finally, the hexaaxamacrocyclic complexes containing isothiocyanate ligands were deposited on modified silicon oxide and gold(111) surfaces, and their characterization was carried out. Complexes retain their luminescent properties in the silicon oxide surface, while deposition of the complexes on gold(111) surfaces, enables continuity of this work in the field of spintronics.

## 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Los materiales moleculares multifuncionales que combinan al menos dos propiedades físicas diferentes han sido ampliamente estudiados durante más de una década, no solo por sus aspectos fundamentales, sino también por sus potenciales aplicaciones tecnológicas<sup>1,2</sup>. Recientemente, los estudios de estos sistemas se han enfocado en el diseño de materiales moleculares que combinen propiedades magnéticas y luminiscentes<sup>3</sup>.

Un tipo de materiales multifuncionales son los imanes unimoleculares-luminiscentes, o más conocidos como “Single Molecule Magnets” (SMMs) luminiscentes. Estos son una clase de compuestos que presentan un comportamiento magnético de origen puramente molecular con largos tiempos de relajación, y que a su vez presentan emisión de luz al ser estimulados por una fuente de radiación electromagnética<sup>4</sup>.

Una estrategia sintética para obtener materiales magneto-luminiscentes consiste en combinar las propiedades físicas únicas que presentan los iones lantánidos. Por un lado, los iones lantánidos trivalentes pueden exhibir luminiscencia de largos tiempos de vida, con bandas de emisión estrechas y de amplio rango (IR cercano al UV-visible)<sup>5</sup>. Por otra parte, el alto momento magnético de espín y la fuerte anisotropía magnética que presentan algunos lantánidos, los hacen muy atractivos para el diseño de materiales magnéticos, incluyendo los SMMs<sup>6</sup>. Estos compuestos han dado lugar a la amplia gama de aplicaciones, por ejemplo, como agentes de contraste para imágenes de resonancia magnética<sup>7</sup>, sondas de luminiscencia<sup>8</sup>, y materiales magnéticos<sup>9</sup>, entre otras.

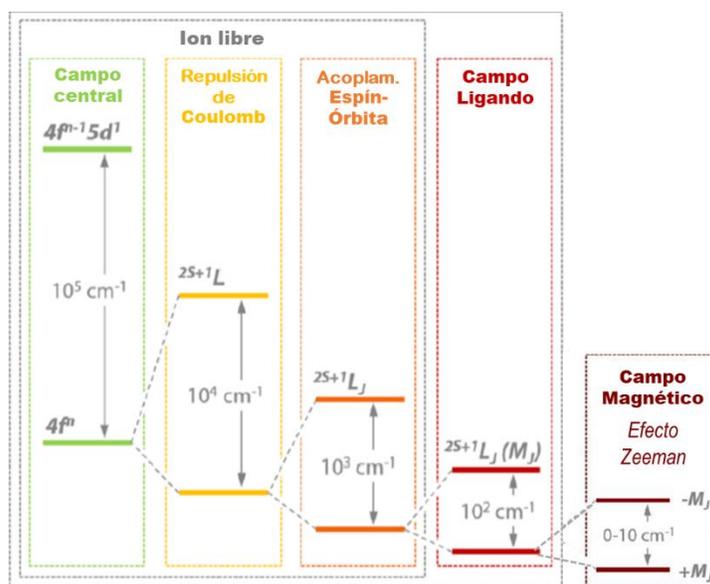
Aunque el desarrollo de SMMs basados en lantánidos trivalentes ha sido relativamente rápido, sólo un bajo porcentaje de esos compuestos reportados exhiben una combinación de relajación lenta de la magnetización y luminiscencia<sup>3</sup>. Para obtener este tipo de materiales bifuncionales es importante realizar un adecuado diseño molecular, ya que las propiedades ópticas y magnéticas de este tipo de complejos dependen tanto del centro metálico como de los ligandos<sup>10</sup>. En este sentido, es necesario entender las propiedades de los iones lantánidos ya que estas dictarán las estrategias en el diseño de estos materiales.

## Propiedades Generales de los iones Lantánidos

Los lantánidos son un grupo de elementos que forman parte del periodo 6 de la tabla periódica y están integrados por 15 elementos que van desde el lantano (La) al lutecio (Lu). En su forma metálica, los lantánidos tienen una configuración electrónica del tipo  $[\text{Xe}]6s^24f^{n+1}$ , a excepción del cerio, gadolinio y lutecio, donde un orbital  $5d$  está ocupado por un electrón. Los lantánidos tienden a perder tres electrones y exhiben un estado de oxidación +3 en los complejos de coordinación. La configuración electrónica de los iones lantánidos trivalentes corresponde a  $[\text{Xe}] 4f^n$ , donde  $n$  varía desde 0 ( $\text{La}^{\text{III}}$ ) a 14 ( $\text{Lu}^{\text{III}}$ )<sup>11</sup>. Aunque la forma iónica trivalente ( $\text{Ln}^{\text{III}}$ ) es la más estable y común entre los lantánidos, algunos pueden exhibir estados de oxidación +2 y +4, lo cual dependerá de cuán cerca estén de alcanzar una situación donde la capa  $4f$  se encuentre vacía, medio llena o llena<sup>12</sup>. Un ejemplo de esto son los iones  $\text{Eu}^{\text{II}}$ <sup>13</sup> y  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ <sup>14</sup>, los cuales han sido muy estudiados debido a sus interesantes propiedades fisicoquímicas.

El punto inicial para entender las propiedades de los iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$  es el análisis del esquema de niveles de energía de los orbitales  $4f$ . Estos niveles pueden ser determinados a partir de una suma de las interacciones del ion libre con el campo ligando, las cuales son tratadas generalmente como perturbaciones del Hamiltoniano de campo central. Entre estas interacciones se encuentran las repulsiones de Coulomb (entre electrones), el acoplamiento espín-orbita y los efectos del campo ligando. Debido a que los electrones  $4f$  se encuentran apantallados por los orbitales  $5s$  y  $5p$  de la interacción con el entorno, el campo eléctrico generado por la coordinación de los ligandos (campo ligando) es la perturbación menos intensa de las anteriormente mencionadas<sup>3</sup>. El campo ligando es responsable de remover la degeneración de los niveles electrónicos  $^{2S+1}L_J$ , donde  $L$  y  $S$  son el momento angular total orbital y de espín, respectivamente, y  $J$  es el momento angular total para el cual se cumple la condición  $|L-S| \leq J \leq L+S$ . Cada nivel  $^{2S+1}L_J$  se desdobra dando lugar a los subniveles  $m_j$ , conocidos como subniveles de Stark, donde  $m_j = -J, -J+1, \dots, +J$ . El campo ligando no remueve completamente la degeneración de los niveles  $^{2S+1}L_J$  para las configuraciones electrónicas impares (e.g.  $\text{Dy}^{\text{III}}$ ,  $\text{Er}^{\text{III}}$ ,  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ), resultando en que cada subnivel de Stark permanece al menos doblemente degenerado (doblete de Kramers). Solo la aplicación de un

campo magnético es capaz de inducir un desdoblamiento de estos subniveles, lo cual es conocido como el efecto Zeeman<sup>3</sup>. En la Figura 1 se presenta una representación esquemática de las interacciones intra-atómicas, de campo cristalino y magnético (incluyendo sus órdenes de magnitud típicos)<sup>12</sup>. El desdoblamiento de Stark del estado fundamental y su interacción con el efecto Zeeman, es primordial en la descripción del funcionamiento de un imán unimolecular, como se muestra a continuación.



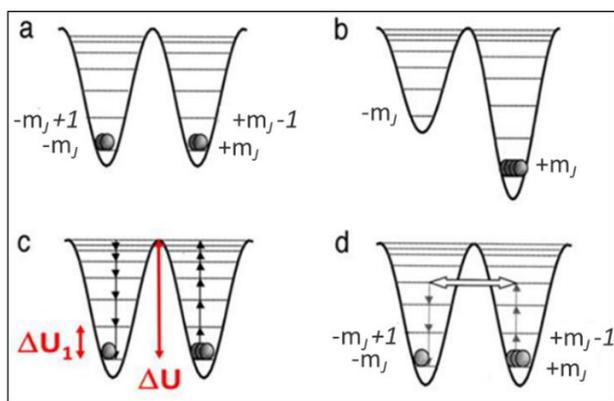
**Figura 1.** Representación de la estructura electrónica de un ion de lantánido trivalente al incluir perturbaciones de repulsión electrónica, acoplamiento espín-orbita, campo cristalino y magnético.

### Imanes Unimoleculares basados en Iones Lantánidos Trivalentes

En la última década, los iones lantánidos como el Tb<sup>III</sup>, Dy<sup>III</sup>, Ho<sup>III</sup> y Er<sup>III</sup> han sido crecientemente explotados para la síntesis de complejos con propiedades de imanes unimoleculares<sup>15</sup>. Estos iones presentan características ideales para SMMs ya que los orbitales 4f de los lantánidos se caracterizan por su elevado acoplamiento espín-orbita, asociado a una alta anisotropía magnética. La interacción entre el desdoblamiento de campo cristalino y el efecto Zeeman, origina una barrera de energía anisótropa ( $\Delta U$ ), la cual separa las dos direcciones opuestas ( $\pm m_J$ ) del momento magnético; permitiendo la aparición de

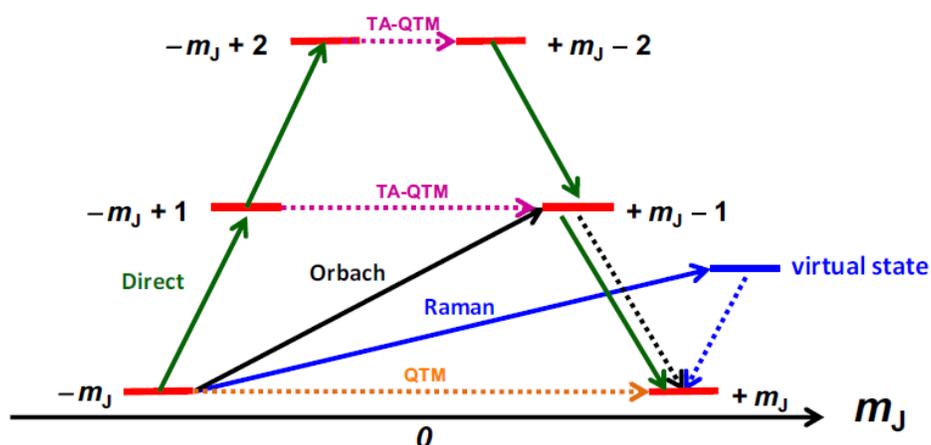
biestabilidad magnética y la relajación lenta de la magnetización observada en los SMMs. Cuando la anisotropía magnética es elevada y de tipo axial, se pueden obtener altas barreras de energía para la relajación de la magnetización. Este es un requisito fundamental para la obtención de compuestos con relajación lenta de la magnetización<sup>11</sup>.

El esquema que conceptualiza el fenómeno de relajación de la magnetización es el modelo de potencial de doble pozo descrito en la Figura 2. En ausencia de un campo magnético externo, ambos pozos están igualmente poblados. La aplicación de un campo magnético conducirá a la población preferente de uno de los lados de la barrera, generando una dirección de magnetización definida. Los SMMs pueden retener esta orientación incluso después de remover el campo magnético, debido a la lenta relajación de la magnetización a través de la barrera térmica. Al retirar el campo, los compuestos paramagnéticos comunes relajarán rápidamente a un estado en que su momento magnético no estará orientado en una dirección preferente. Experimentalmente, se ha observado que no es necesario alcanzar el estado más alto del pozo de potencial para poblar un estado del lado contrario ya que existe una probabilidad de transitar al estado resonante por efecto túnel cuántico. Este proceso puede ocurrir en el estado fundamental (QTM) y en estados excitados, al cual se le denomina “túnel cuántico asistido térmicamente” (TA-QTM, por sus siglas en inglés) (Figura 2d)<sup>16</sup>.



**Figura 2.** Modelo de doble pozo de potencial para la descripción de SMMs: a) A campo magnético cero, ambos lados de la barrera están igualmente poblados, b) La introducción de un campo magnético conduce a la población preferencial del estado fundamental del lado derecho de la barrera, c) Camino para el mecanismo de relajación de la magnetización, d) Relajación vía túnel cuántico.<sup>16</sup>

Además de las transiciones por efecto túnel, existen otros mecanismos físicos que contribuyen a la relajación de la magnetización (Figura 3). Estos mecanismos son producidos por interacciones entre el espín electrónico y las vibraciones de la red cristalina (fonones). Específicamente, existen tres tipos de mecanismos de relajación espín-red cristalina: (i) procesos directos que involucran la relajación desde estados  $-m_J$  a  $+m_J$  con emisión de un fonón, (ii) procesos Orbach que implican la absorción de un fonón que lleva a un estado excitado  $m_J$ , seguido por la relajación al estado fundamental con la emisión de un fonón, y (iii) el proceso Raman, el cual es análogo al mecanismo Orbach con la diferencia que la relajación ocurre desde un estado virtual excitado o intermediario<sup>17</sup>.



**Figura 3.** Esquema de los mecanismos de relajación que pueden ocurrir en SMMs basados en lantánidos. Para mayor claridad, solo se muestran el doblete fundamental y los dos primeros dobletes excitados<sup>3</sup>.

En un principio se podría pensar que obtener SMMs con altas barreras de energía ( $\Delta U$ ) es lo esencial. Sin embargo, los procesos de relajación QTM y de espín-red cristalina, ofrecen atajos en la relajación de la magnetización. Por lo tanto, se hace importante suprimir estos procesos de relajación para obtener SMMs más eficientes.

En SMMs basados en lantánidos, el proceso QTM depende de diferentes parámetros como interacciones dipolares, acoplamiento hiperfino, interacciones de intercambio magnético y distorsiones estructurales respecto a formas de alta simetría<sup>18,19</sup>. En el último caso, un control preciso de la esfera de coordinación del lantánido, basado en la teoría de campo cristalino

puede utilizarse para minimizar las transiciones por efecto túnel (QTM)<sup>3</sup>. En 2011, Rinehart y Long<sup>20</sup> propusieron un modelo electrostático simple para explicar las propiedades magnéticas de los SMMs basados en lantánidos trivalentes, el cual consiste en clasificar los iones Ln<sup>III</sup> en dos categorías a partir de la dependencia angular de la distribución de densidad electrónica. Una densidad electrónica tipo oblato (ecuatorialmente expandida, observada para el Nd<sup>III</sup>, Tb<sup>III</sup> o Dy<sup>III</sup>), será eficientemente estabilizada por un campo cristalino axial, mientras que una densidad electrónica tipo prolato (axialmente elongada, observada para iones como el Er<sup>III</sup>) requiere de un campo cristalino concentrado en el plano ecuatorial. De esta forma, este modelo puede ser usado para maximizar la anisotropía magnética y favorecer las propiedades de SMMs de un sistema, mediante el diseño de un entorno de coordinación adecuado alrededor del ion lantánido.

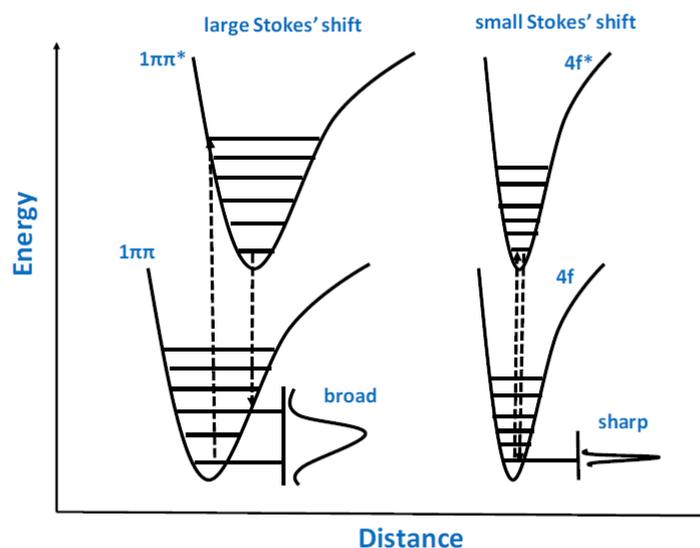
Además del carácter oblato/prolato, otras características relacionadas a la naturaleza del ion Ln<sup>III</sup> influyen en la relajación de magnetización. Los iones Ln<sup>III</sup> que presentan grandes valores  $m_J$  en el estado fundamental tienden a generar un alto momento magnético. Por otro lado, para que tenga lugar el proceso de relajación de la magnetización es necesaria la existencia de un estado fundamental degenerado en un doblete  $\pm m_J$ . Los iones con un valor de  $S$  semientero siempre cumplen con esta condición debido a la degeneración de Kramers. En el caso de iones con valores de  $S$  enteros, la multiplicidad del estado fundamental dependerá de la simetría del sistema y será mucho más sensible a pequeños cambios en el entorno de coordinación<sup>3</sup>.

El ion Dy<sup>III</sup> es ideal para el diseño de SMMs ya que es un ion Kramers; presenta un alto valor de  $J$  ( $J=15/2$ ) y su densidad electrónica es de tipo oblato, la cual puede ser estabilizada usando ligandos de coordinación convencionales. Por otro lado, los iones tipo oblato usualmente presentan un desdoblamiento de campo cristalino más fuerte que los iones que exhiben una densidad electrónica tipo prolato, lo cual es muy deseable en el diseño de SMMs<sup>18</sup>. Más específicamente, el ion Dy<sup>III</sup> tiene una configuración electrónica  $4f^9$ , lo que genera un alto acoplamiento espín-orbita ( $S = 5/2$ ,  $L = 5$ ,  $J = 15/2$ ), y da lugar al estado fundamental  ${}^6H_{15/2}$  ( ${}^{2S+1}L_J$ ) con una degeneración igual a 16 ( $2J + 1$ ). El campo cristalino puede eliminar esta degeneración y dar lugar a una nueva estructura de subniveles caracterizada por  $m_J = \pm 15/2$ ,

$\pm 13/2, \pm 11/2, \pm 9/2, \pm 7/2, \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$  (subniveles de Stark). Un campo cristalino adecuado puede producir una apreciable separación entre el estado fundamental ( $\pm 15/2$ ) y otros estados  $m_J$ , proporcionando así una alta barrera para la relajación de la magnetización<sup>21</sup>.

### Luminiscencia de los iones Lantánidos

La luminiscencia de los iones lantánidos trivalentes se origina de las transiciones electrónicas de los orbitales  $4f^n$  parcialmente llenos. Debido a que los electrones  $4f$  se encuentran apantallados por los orbitales  $5s$  y  $5p$ , las transiciones  $4f$  son débilmente afectadas por el entorno químico local del ion lantánido. Consecuentemente, las distancias internucleares entre el estado fundamental y los estados excitados permanecen casi iguales, dando lugar a bandas estrechas y desplazamientos de Stokes pequeños, a diferencia de las bandas anchas observadas en los compuestos orgánicos (Figura 4)<sup>22</sup>.



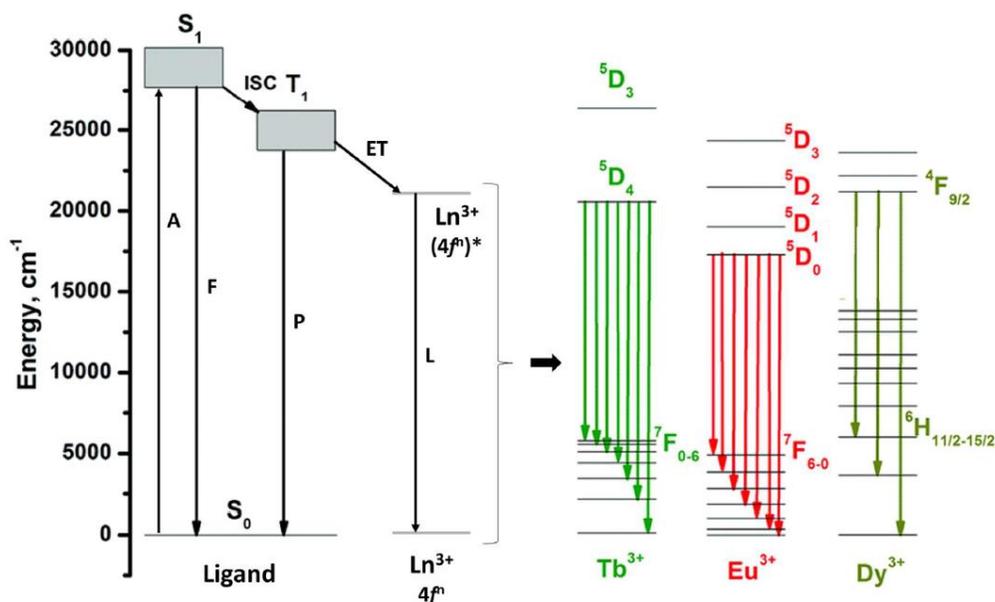
**Figura 4.** Representación esquemática de los desplazamientos de Stokes y bandas de emisión para un compuesto orgánico (izquierda) y un ion lantánido (derecha)<sup>22</sup>.

Las transiciones electrónicas  $4f-4f$  están prohibidas por paridad según las reglas de selección de Laporte. Estas transiciones pueden ocurrir debido a que los orbitales  $4f$  se mezclan parcialmente con configuraciones de paridad opuesta, (e.g  $4f^{n-1}5d$ ). Esta mezcla de estados

se logra introduciendo el ion  $\text{Ln}^{\text{III}}$  en un entorno de coordinación no centrosimétrico. Además, las vibraciones térmicas del sistema pueden inducir cambios temporales en la simetría, incrementando la posibilidad de que ocurra la transición<sup>12</sup>. Debido al carácter prohibido de las transiciones  $4f$ , estas exhiben bajos coeficientes de absorción molar ( $<10 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), por lo que la excitación directa en las transiciones  $4f\text{-}4f$ , raramente da lugar a materiales con alta luminiscencia. De esta forma, para potenciar su capacidad de absorción es necesario la excitación indirecta a través de ligandos cromóforos coordinados al ion lantánido, lo que permite intensificar su emisión y es conocido como “*sensibilización de la luminiscencia*” o “*efecto antena*”<sup>23</sup>. El mecanismo del efecto antena puede resumirse en tres pasos: la luz es absorbida por el ligando orgánico (cromóforo); la energía es transferida desde el ligando orgánico a uno o varios estados excitados del ion lantánido para finalmente volver al estado fundamental en un proceso radiativo centrado en el lantánido<sup>23</sup>.

El mecanismo más ampliamente utilizado para describir la transferencia de energía desde el ligando orgánico al ion lantánido fue propuesto por Crosby y Whan<sup>24</sup> y puede ser descrito usando el diagrama de Jablonski presentado en la Figura 5. El diagrama representa las transiciones electrónicas de los niveles de energía para un sistema molecular producidas por la absorción de un fotón desde el estado fundamental de energía a estados excitados. Tras la absorción de un fotón, los ligandos orgánicos del complejo se excitan a un estado singlete excitado ( $S_0 \rightarrow S_1$ ). El estado singlete excitado puede desactivarse radiativamente al estado fundamental ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) dando lugar a la fluorescencia molecular, o puede evolucionar temporalmente al estado triplete  $T_1$  mediante un cruce entre sistemas. Posteriormente, el estado triplete puede desactivarse radiativamente al estado fundamental ( $T_1 \rightarrow S_0$ ), dando como resultado la fosforescencia. Alternativamente, el complejo puede experimentar una transición no radiativa desde el estado triplete del ligando a un estado excitado del ion lantánido. Después de esta excitación indirecta por transferencia de energía, el ion lantánido puede experimentar una transición radiativa a un estado  $4f$  inferior mediante fotoluminiscencia o puede desactivarse por procesos no radiativos<sup>21</sup>. La emisión que se observe será dependiente de los niveles energéticos del centro lantánido presente. Los iones trivalentes  $\text{Sm}^{\text{III}}$ ,  $\text{Eu}^{\text{III}}$ ,  $\text{Tb}^{\text{III}}$  y  $\text{Dy}^{\text{III}}$  presentan luminiscencia en la región visible,  $\text{Gd}^{\text{III}}$  en la

región UV, mientras que  $\text{Pr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Nd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ho}^{\text{III}}$ ,  $\text{Er}^{\text{III}}$  y  $\text{Yb}^{\text{III}}$  presentan luminiscencia en la región IR-cercano<sup>25</sup>.



**Figura 5.** Representación esquemática del efecto antena en complejos lantánidos trivalentes. A: absorción; F: fluorescencia; P: fosforescencia; L: luminiscencia; ISC: cruce entre sistemas; ET: transferencia de energía; S: singlete; T: triplete. Las líneas verticales indican transiciones radiativas

Dependiendo del ion  $\text{Ln}^{\text{III}}$ , existen rangos de diferencias de energía óptimos entre el estado triplete de menor energía del ligando y el estado emisor del lantánido, que permiten maximizar la luminiscencia de estos iones. Estos valores limitan la posibilidad de la transferencia de energía inversa (“back transfer”) desde el lantánido al ligando, lo cual afecta la luminiscencia del lantánido. Por lo tanto, es de gran importancia seleccionar o diseñar ligandos orgánicos que tengan niveles apropiados para maximizar la luminiscencia del ion metálico en el complejo<sup>23</sup>. También es importante diseñar una esfera de coordinación saturada, para evitar la coordinación de moléculas de agua, ya que estas producen una atenuación de la luminiscencia<sup>26</sup>.

En base a las propiedades ópticas y magnéticas de los iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$ , se puede establecer que el primer paso en el diseño de un material SMM-luminiscente, es la selección del ion lantánido,

ya que esto determinará la elección de un entorno de coordinación adecuado que permita generar un comportamiento dual magneto-óptico<sup>12</sup>.

El Dy<sup>III</sup> es uno de los iones lantánidos más utilizados en el diseño de SMMs-luminiscentes<sup>3,27,28</sup>, ya que, como se mencionó anteriormente, presenta excelentes propiedades magnéticas y en cuanto a las propiedades ópticas, este ion presenta emisión en la parte visible de espectro electrónico, específicamente tres bandas características ubicadas en 480, 573 y 662 nm, correspondientes a las transiciones  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  y  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ , respectivamente<sup>29</sup> (Figura 5).

Una vez escogido el ion lantánido se debe considerar la distribución de la densidad electrónica del ion y la energía de su estado emisor. Esto nos lleva a la selección de los ligandos, los cuales deben generar un campo ligando que establezca la densidad oblató/prolató del ion Ln<sup>III</sup>. Además, el estado triplete excitado del ligando debe estar separado del estado emisor del lantánido por una barrera de energía que permita la población del estado emisor del Ln<sup>III</sup>, y que a su vez limite la transferencia de energía inversa<sup>12</sup>.

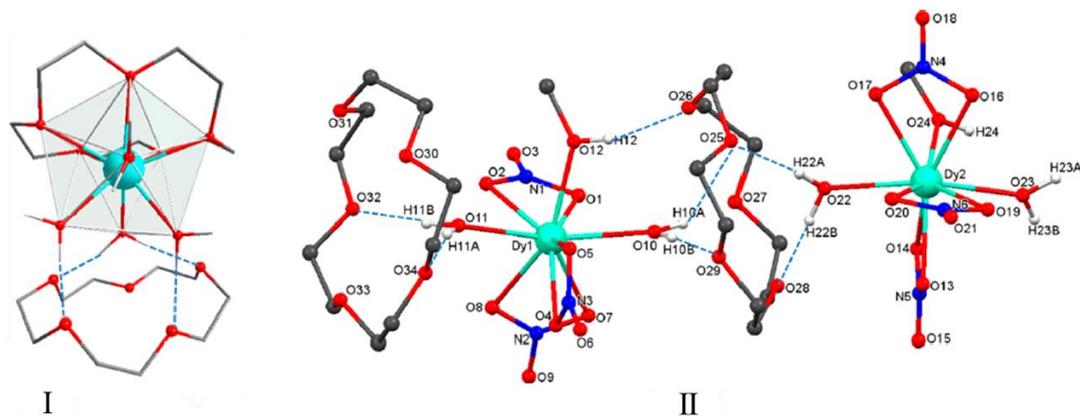
### Ligandos Macrocíclicos en el Diseño de SMM-Luminiscentes basados en Dy<sup>III</sup>

Según las estrategias de diseño descritas para la obtención de SMM-luminiscentes, los ligandos macrocíclicos pueden dar lugar a complejos de Dy<sup>III</sup> con propiedades duales magneto-luminiscentes. Por la parte magnética, estos ligandos pueden propiciar la simetría axial requerida por la densidad oblató de los iones Dy<sup>III</sup>, ya que, aunque se ubican en el plano ecuatorial, coordinan a través de átomos dadores neutros con distancias metal-ligando relativamente largas, lo cual reduce la repulsión electrostática. Además, estos macrociclos permiten un buen control plano-eje que favorece la simetría axial, y por ende la anisotropía magnética. Por otro lado, los macrociclos generan estabilidad termodinámica en el complejo, dado a que sus átomos dadores están dispuestos en posiciones fijas, disminuyendo el efecto entrópico de enlace<sup>29</sup>. La polidentidad de este tipo de ligandos favorece la formación de complejos de lantánidos con elevados números de coordinación, que en el caso del Dy<sup>III</sup> este número comúnmente oscila entre 8 y 10<sup>30</sup>. La esfera de coordinación de este catión en

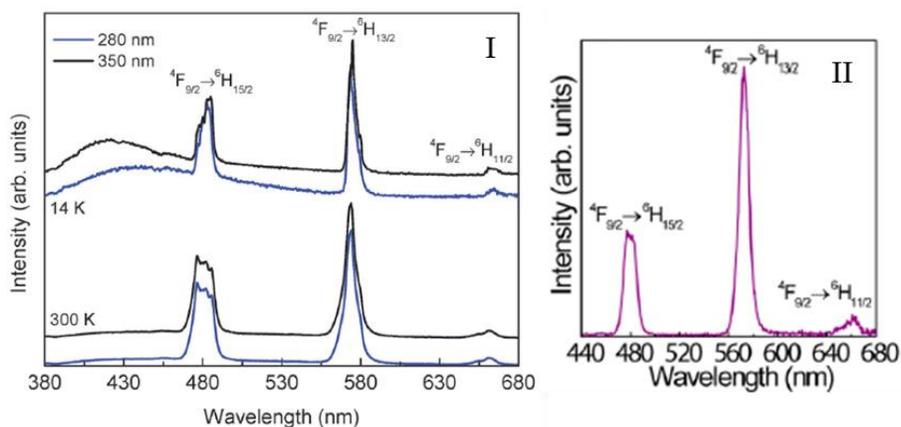
complejos macrocíclicos hexadentados puede ser completada por contraniones mono- y/o bidentados. De esta manera, se limita la coordinación de ligandos adicionales como moléculas de solvente o agua, las cuales pueden propiciar procesos de desactivación vibracional y atenuar la luminiscencia del centro metálico<sup>31</sup>.

Un tipo de ligandos macrocíclicos que han sido utilizados para formar complejos de lantánidos con propiedades luminiscentes o magnéticas son los éteres corona<sup>32,33</sup>. Estos ligandos permiten gran variabilidad química mediante la modificación de los átomos dadores y el tamaño de cavidad. Respecto a los iones lantánidos, es posible diseñar entornos favorables para los iones pesados o livianos ajustando el diámetro del éter corona. Es importante resaltar que, en algunos casos, el catión lantánido permanece fuera de la cavidad central del éter corona, resultando en un complejo tipo sándwich si el metal se encuentra entre dos éteres corona; mientras que si otros ligandos están coordinados al metal se obtendrá un complejo semisándwich<sup>34-36</sup>.

A pesar del número de variantes disponibles, son escasos los estudios sobre complejos de Dy<sup>III</sup> con éteres corona enfocados en propiedades duales magneto-ópticas<sup>34-36</sup>. Estos estudios se han realizado con los 12-corona-4 y 15-corona-5, donde en todos los casos el metal se encuentra fuera de la cavidad del éter corona. En la Figura 6, se presentan dos de las estructuras obtenidas en estos estudios; en ambos casos se observan interacciones por enlace de hidrógeno entre los átomos de oxígeno de los éteres corona no coordinados y los ligandos acuo enlazados al ion Dy<sup>III</sup>, propiciando en el caso de **II**, la formación de cadenas supramoleculares<sup>35</sup>. Para ambos complejos fue necesario aplicar un campo directo a la medición de susceptibilidad *ac* para observar un comportamiento de imán unimolecular, lo que corresponde a un SMM inducido por campo. A temperatura ambiente ambos complejos exhibieron las bandas de emisión características del Dy<sup>III</sup> pertenecientes a las transiciones  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2-11/2}$ , esto cuando se excitó directamente en las transiciones *f-f* del ion Dy<sup>III</sup> (Figura 7). Para **I**, dichas bandas también fueron registradas excitando a la longitud de onda a la que absorbe el éter corona (280 nm), evidenciando que este ligando puede actuar como antena en el proceso de transferencia de energía hacia el ion Dy<sup>III</sup><sup>34</sup>.



**Figura 6.** Estructuras moleculares de los complejos pseudosandwich  $[\text{Dy}(\text{15-corona-5})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_3 \cdot (\text{15-corona-5}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**I**)<sup>34</sup>, y la unidad asimétrica  $\{[\text{Dy}-(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot (\text{15-corona-5})\}_n$  (**II**)<sup>35</sup>.

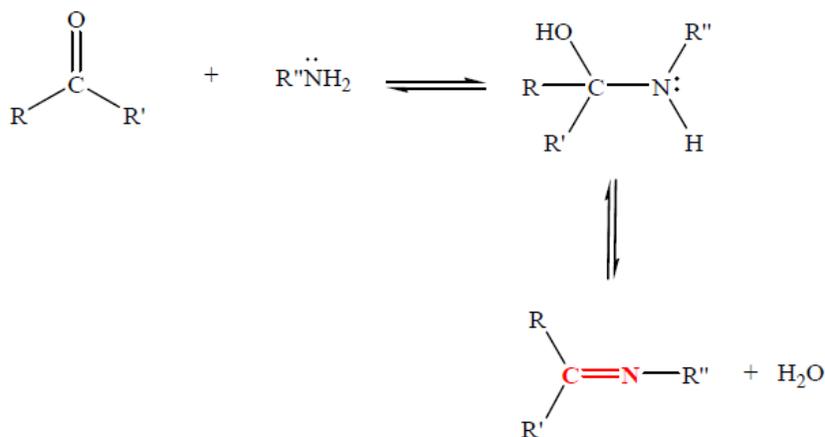


**Figura 7.** Espectros de emisión del complejo **I** ( $\lambda_{\text{exc}} = 280$  y  $350$  nm) a  $14$  y  $300$  K (izquierda), y del complejo **II** ( $\lambda_{\text{exc}} = 365$  nm) a  $300$  K (derecha)<sup>34</sup>.

Por otro lado, éteres corona con cavidades más grandes, como el 18-corona-6, han sido utilizados para obtener complejos de disprosio (**III**), donde el metal se introduce dentro de la cavidad del éter corona<sup>15,33,37</sup>. Los complejos obtenidos en estos estudios,  $[\text{Dy}(\text{18-corona-6})(\text{NO}_3)_2]\text{X}$  (X:  $\text{BPh}_4$ ,  $\text{ClO}_4$ )<sup>15</sup>,  $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{18-corona-6})](\text{ClO}_4)_3$ <sup>33</sup>, y  $[\text{Dy}(\text{18-corona-6})(\text{X}_4\text{Cat})(\text{NO}_3)] \cdot \text{MeCN}$  ( $\text{X}_4\text{Cat}^{2-}$ : tetrahalocatecolato, X: Cl, Br)<sup>37</sup>, han sido caracterizados como SMMs inducidos por campo. El ligando 18-corona-6 también puede conducir a complejos donde el ion  $\text{Ln}^{\text{III}}$  queda fuera de la cavidad del éter corona, como es el caso de los complejos

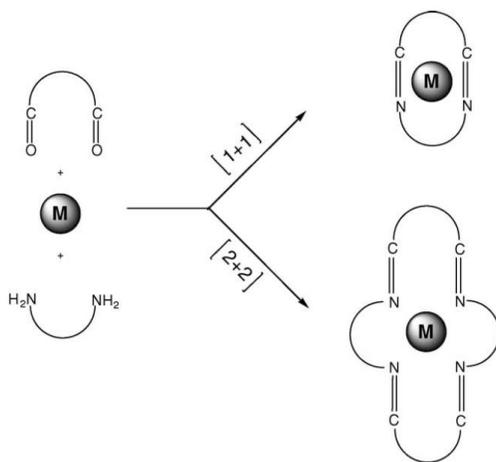
$[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (18\text{-corona-6})$  (Ln: Er, Dy) informados recientemente por Herchel y col.<sup>38</sup> En este trabajo se estudiaron las propiedades magnéticas de estos compuestos resultando que ambos presentan un comportamiento de SMMs inducidos por campo. Por su parte, estudios donde se evalúen simultáneamente las propiedades ópticas y magnéticas de complejos de  $\text{Dy}^{\text{III}}$  con 18-corona-6, donde el metal se encuentre ya sea dentro o fuera de la cavidad del éter corona, no han sido publicados. De esta forma, se hace importante realizar estudios de las propiedades duales magneto-ópticas de este tipo de complejos macrocíclicos.

Otro tipo de importante de ligandos orgánicos que pueden dar lugar a una variedad de sistemas macrocíclicos son los ligandos “base de Schiff”. Estos presentan grupos imino en su estructura y se obtienen mediante la condensación de una amina primaria y un grupo carbonilo (Figura 8). Idealmente el complejo macrocíclico se obtiene por la adición del ion metálico al ligando macrocíclico preformado. Sin embargo, la síntesis directa de estos ligandos, a partir de reactivos dicarbonílicos y diaminas, a menudo resulta en bajos rendimientos del producto deseado, ya que se pueden obtener especies iminoamino en lugar de los grupos imino deseados<sup>39</sup>, o también existe la posibilidad de la formación de oligómeros<sup>40</sup>.



**Figura 8.** Esquema para la formación de una base de Schiff.

Un método efectivo en la síntesis de complejos macrocíclicos “base de Schiff”, conocido como síntesis “template”, consiste en la reacción de condensación de los reactivos dicarbonílicos y diaminas en presencia de un ion metálico, el cual orienta los grupos reactantes de los sustratos en la conformación deseada para lograr la ciclación<sup>41</sup>. Este proceso puede dar lugar a productos macrocíclicos [1+1] o [2+2] (Figura 9), lo que dependerá de la proporción relativa de los sustratos, la naturaleza del catión y los reactantes (longitud de la cadena, número y posición de los potenciales átomos donores), y la relación entre el radio iónico del metal y la cavidad<sup>42</sup>.



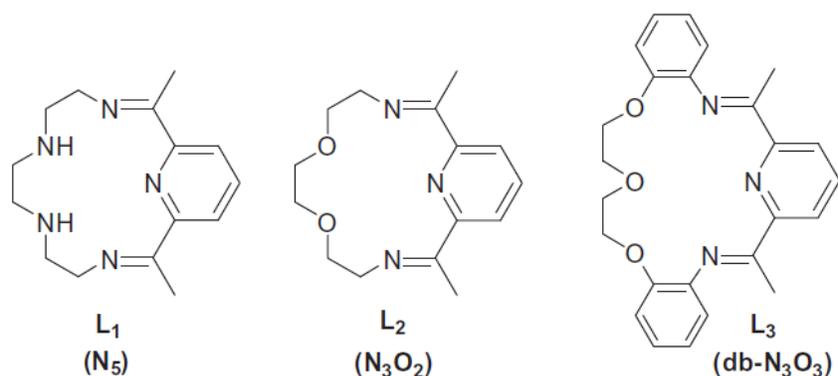
**Figura 9.** Síntesis “template” de complejos macrocíclicos de base de Schiff [1+1] y [2+2].

Los lantánidos trivalentes tienen la habilidad de promover la condensación de diaminas y precursores dicarbonílicos para formar complejos macrocíclicos. La síntesis de estos complejos vía “template” permite gran versatilidad en su diseño, ya que es posible variar diferentes aspectos en el espaciador de la diamina o del precursor dicarbonílico, así como también obtener especies simétricas o asimétricas (e.g [2+2] y [1+1]). De esta forma, los lantánidos trivalentes han sido utilizados en la síntesis de una variedad de complejos poliazas y polioxazamacrocíclicos<sup>42-49</sup>.

Se han reportado complejos macrocíclicos “base de Schiff” de Ln<sup>III</sup> que exhiben un comportamiento de SMM<sup>46,50-54</sup> y propiedades luminiscentes<sup>55-57</sup>. Sin embargo, no existen

trabajos publicados donde se estudien simultáneamente las propiedades ópticas y magnéticas de este tipo de complejos.

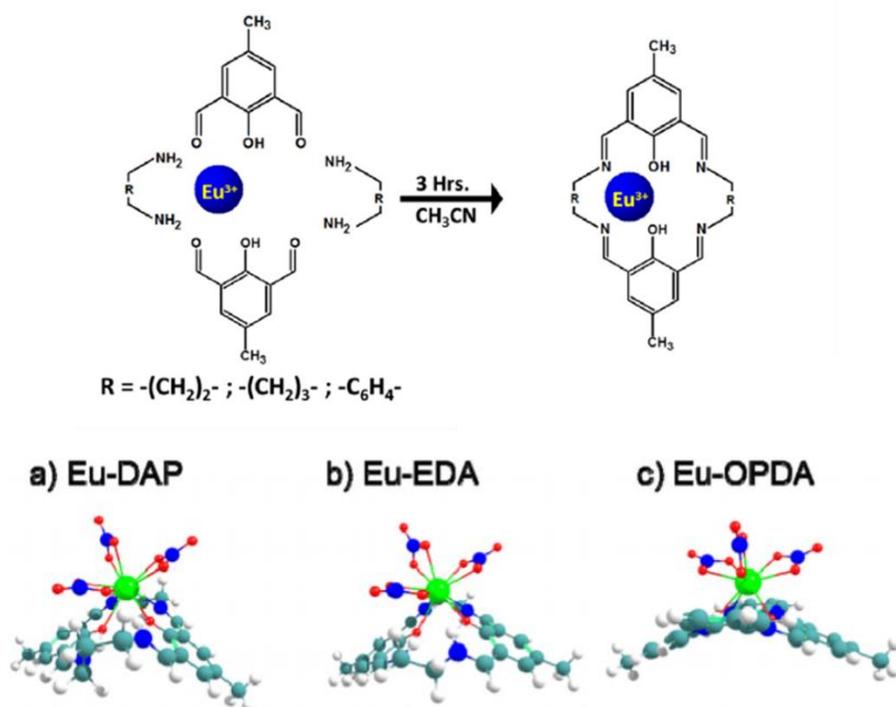
Gavey y col.<sup>52</sup>, sintetizaron tres complejos macrocíclicos de Dy<sup>III</sup>: DyCl<sub>3</sub>(L<sub>1</sub>)·4H<sub>2</sub>O, DyCl<sub>3</sub>(L<sub>2</sub>)·6H<sub>2</sub>O y DyCl<sub>3</sub>(L<sub>3</sub>)·6H<sub>2</sub>O, donde los macrociclos “base de Schiff”, L<sub>1</sub> a L<sub>3</sub> (Figura 10), se obtuvieron mediante la condensación [1+1] del 2,6-diacetilpiridina con las diaminas apropiadas en presencia de DyCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Aun cuando no se lograron obtener las estructuras cristalinas de estos complejos, los autores determinaron mediante análisis termogravimétrico, mediciones de conductancia, espectroscopia Raman e infrarrojo lejano, que los macrociclos L<sub>1</sub> y L<sub>2</sub> se encuentran ecuatorialmente coordinados al ion Dy<sup>III</sup>. Las mediciones magnéticas para estos complejos muestran que sólo el sistema con L<sub>1</sub> exhibe un máximo claro en la componente fuera de fase ( $\chi''$ ) de la susceptibilidad *ac*, esto cuando es aplicado un campo directo de 5 KOe a la medición, indicando que este complejo presenta un comportamiento de SMM inducido por campo.



**Figura 10.** Estructuras moleculares de los macrociclos L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> y L<sub>3</sub> empleados por Gavey y col.<sup>52</sup>

Por otro lado, De Santana y col.<sup>56</sup> obtuvieron tres complejos macrocíclicos mononucleares de europio(III), [EuL<sup>n</sup>H<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>, mediante la condensación [2+2] de 2,6-diformil-4-metilfenol con tres diferentes diaminas: 1,3-diaminopropano (Eu-DAP), etilendiamina (Eu-EDA) y *o*-fenilendiamina (Eu-OPDA), en presencia de Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Figura 11). Las propiedades ópticas de estos complejos mostraron que solo Eu-EDA y Eu-DAP presentan las bandas de luminiscencia características del ion Eu<sup>III</sup>, lo cual sugiere que el espaciador lateral del macrociclo influye en las propiedades luminiscentes de estos sistemas. Siguiendo un

esquema de síntesis similar, Gao y col.<sup>53</sup> reportaron una serie de complejos macrocíclicos dinucleares con fórmula  $[(\text{acac})_4\text{Ln}_2(\text{L})]$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{y Gd}^{3+}$ ), donde L es el macrociclo derivado del 1,3-diaminopropano en el esquema de la Figura 11. Al igual que en el complejo Eu-DAP, el ion  $\text{Ln}^{\text{III}}$  queda en todos los casos fuera de la cavidad del macrociclo. Las mediciones de susceptibilidad *ac*, indicaron que el complejo correspondiente al  $\text{Dy}^{\text{III}}$  exhibe un comportamiento de SMM inducido por campo, mientras que los demás complejos no presentaron propiedades de imán unimolecular.

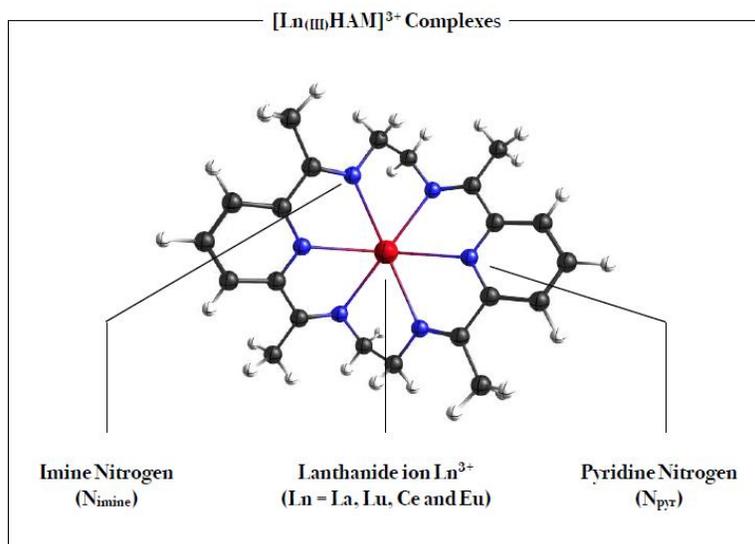


**Figura 11.** Arriba: Esquema de síntesis para la obtención de los complejos macrocíclicos  $[\text{EuL}^n\text{H}_2(\text{NO}_3)_3](\text{H}_2\text{O})_x$  (iones nitrato y moléculas de agua han sido omitidas para mayor claridad). Abajo: Modelos de las estructuras moleculares para (a) Eu-DAP. (b) Eu-EDA y (c) Eu-OPDA. Código de color: Eu (verde); O (rojo); N (azul); C (azul claro) y H (blanco)<sup>56</sup>.

La condensación [2+2] de precursores dicarbonílicos con espaciadores piridina y diferentes diaminas ha dado lugar a una variedad de complejos hexaazamacrocíclicos de  $\text{Ln}^{\text{III}}$  <sup>45,47–50,55,58–60</sup>. Los estudios publicados de estos complejos son principalmente sobre caracterización y análisis estructural, siendo pocos los estudios relacionados con sus

propiedades ópticas o magnéticas, y no existen trabajos donde ambas propiedades sean evaluadas.

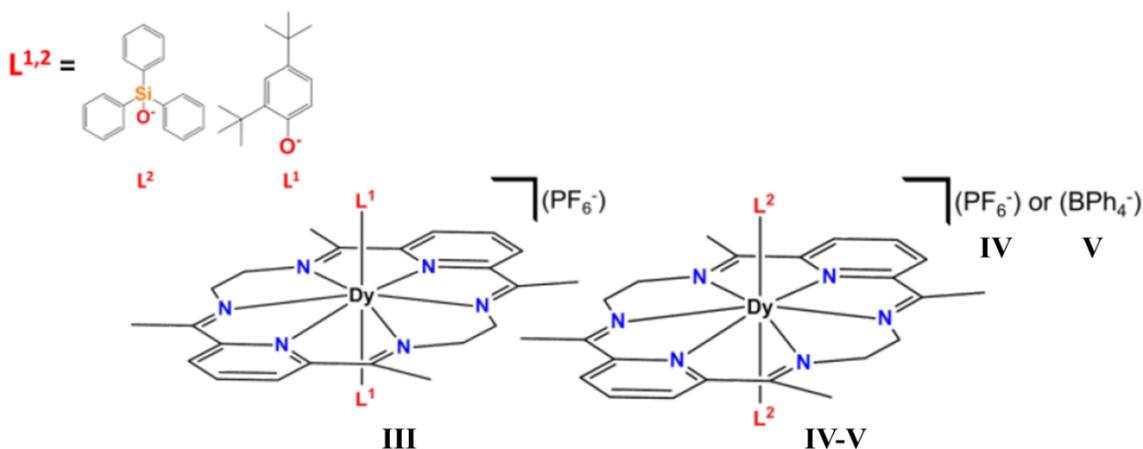
Rabanal y col.<sup>59</sup>, realizaron un estudio computacional de la estructura electrónica y las propiedades ópticas de una serie de complejos hexaazamacrocíclicos,  $[\text{Ln}^{\text{III}}\text{HAM}]^{3+}$ , donde  $\text{Ln}^{\text{III}}$ :  $\text{La}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ce}^{\text{III}}$ ,  $\text{Eu}^{\text{III}}$  y  $\text{Lu}^{\text{III}}$ , mientras que “HAM” es el ligando macrocíclico neutro  $[\text{C}_{22}\text{N}_6\text{H}_{26}]$  (Figura 12). Estos complejos exhibieron bandas de transferencia de carga del ligando al metal (LMCT) en la región ultravioleta y visible, y transiciones electrónicas  $f-f$  en la región del infrarrojo cercano, para los complejos de  $\text{Ce}^{\text{III}}$  y  $\text{Eu}^{\text{III}}$ . A partir de estos resultados, los autores sugieren que estos ligandos hexaazamacrocíclicos pueden promover la sensibilización de la luminiscencia de diferentes iones lantánidos.



**Figura 12.** Estructura molecular de los complejos hexaazamacrocíclicos de  $\text{Ln}^{\text{III}}$ <sup>59</sup>.

Teniendo en cuenta las estrategias de diseño de SMMs, estos sistemas podrían además propiciar la simetría axial requerida por la densidad oblato de los iones  $\text{Dy}^{\text{III}}$ , ya el macrociclo se coordina ecuatorialmente al ion  $\text{Ln}^{\text{III}}$ , a diferencia de los complejos derivados del precursor 2,6-diformil-4-metilfenol, donde el ion  $\text{Ln}^{\text{III}}$  queda fuera de la cavidad del macrociclo (Figura 11). Además, los átomos de nitrógeno del ligando que se coordinan al metal son neutros, haciendo que el campo ligando en el plano ecuatorial sea débil.

En el año 2019, durante el desarrollo de este trabajo, Canaj y col.<sup>50</sup> publicaron un estudio de las propiedades magnéticas de tres complejos de Dy<sup>III</sup> con este tipo de ligandos hexaazamacrocíclicos: [Dy(HAM)(2,4-di-<sup>t</sup>Bu-PhO)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) (**III**), [Dy(HAM)(Ph<sub>3</sub>SiO)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) (**IV**) y [Dy(HAM)(Ph<sub>3</sub>SiO)<sub>2</sub>](BPh<sub>4</sub>) (**V**) (Figura 13). La presencia del 2,4-di-<sup>t</sup>Bu-PhO<sup>-</sup> (L<sup>1</sup>) y Ph<sub>3</sub>SiO<sup>-</sup> (L<sup>2</sup>) perpendiculares al plano ecuatorial, combinados con el débil campo ligando del macrociclo, propicia un campo ligando uniaxial, lo cual permitió observar un comportamiento SMM en los tres complejos. Los cálculos ab initio realizados predicen que la barrera de desmagnetización dominante de estos complejos se expande hasta el tercer doblete de Kramers, indicando la excepcional anisotropía magnética uniaxial que se puede alcanzar incluso con los seis átomos donores en posición ecuatorial.



**Figura 13.** Estructura molecular de los complejos [Dy(HAM)(2,4-di-<sup>t</sup>Bu-PhO)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) (**III**), [Dy(HAM)(Ph<sub>3</sub>SiO)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) (**IV**) y [Dy(HAM)(Ph<sub>3</sub>SiO)<sub>2</sub>](BPh<sub>4</sub>) (**V**)<sup>50</sup>.

Según lo anteriormente descrito, se hace interesante realizar estudios de propiedades duales magneto-ópticas de complejos hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup>. Además, incluir en este estudio una variación en los espaciadores laterales del macrociclo, como el realizado por De Santana y col.<sup>56</sup>, con el fin de evaluar como esto influye en las propiedades ópticas y magnéticas de los complejos.

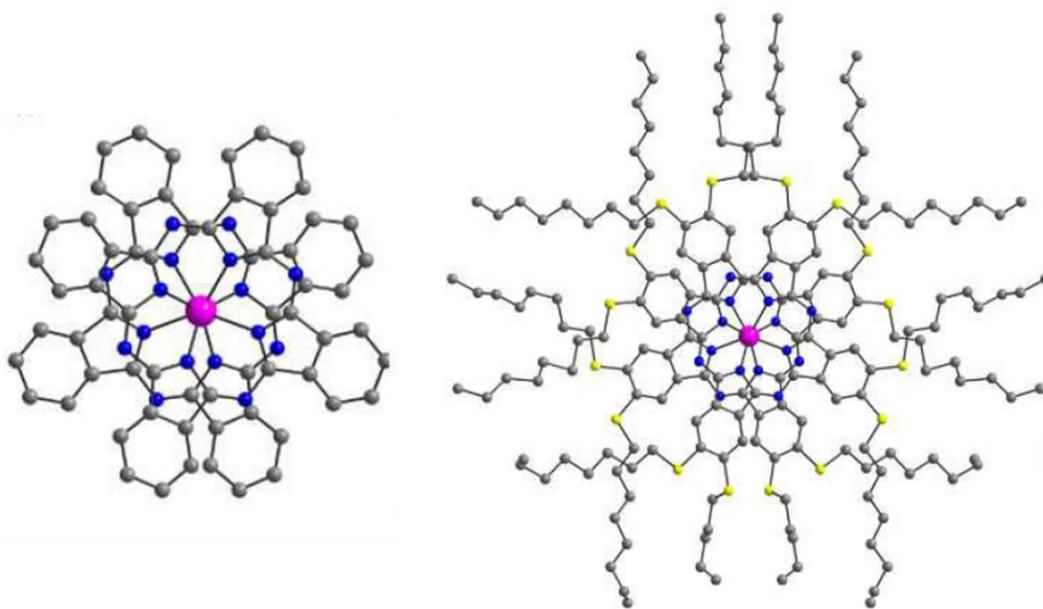
Dentro del diseño de estos sistemas se pensó también en una adecuada selección de los ligandos auxiliares. Según las estrategias de diseño de SMMs basados en iones  $Dy^{III}$ , estos ligandos deben presentar un campo ligando más fuerte en relación al campo generado por el plano ecuatorial (macrociclo), para así propiciar una anisotropía axial que satisfaga la densidad electrónica oblató del ion  $Dy^{III}$ . Por otro lado, ciertos ligandos o grupos funcionales presentes en estos ligandos auxiliares, pueden propiciar la formación de enlaces con superficies sólidas, con lo cual es posible inmovilizar o depositar los complejos en superficies.

### Inmovilización de Compuestos sobre Superficies Sólidas

Como se mencionó al principio de este capítulo, los SMMs-luminiscentes enfocan sus futuras aplicaciones en el área tecnológica<sup>3,61</sup>. Por lo tanto, se hace necesario determinar si estos materiales mantienen sus propiedades ópticas y/o magnéticas en entornos compatibles con la fabricación de dispositivos electrónicos, como lo son las superficies de oro y óxido de silicio. De esta forma, algunos grupos de investigación se han enfocado en la inmovilización y organización de SMMs en superficies de oro<sup>62-66</sup>. Comúnmente, la funcionalización química de estas superficies es llevada a cabo mediante compuestos organosulfuros, donde el azufre permite crear un enlace con el oro, lo cual conduce a la formación de monocapas autoensambladas (SAMs, por sus siglas en inglés)<sup>67</sup>. Las SAMs son un ordenamiento espontáneo de moléculas, las cuales forman una única capa sobre una superficie, ya sea por afinidad o mediante reacciones químicas. Las interacciones entre el sustrato (superficie) y el adsorbato (molécula que se desea inmovilizar) dependerán de la naturaleza de ambas, pudiendo ser de tipo covalente, electroestáticas, o fuerzas de Van Der Waals<sup>68</sup>.

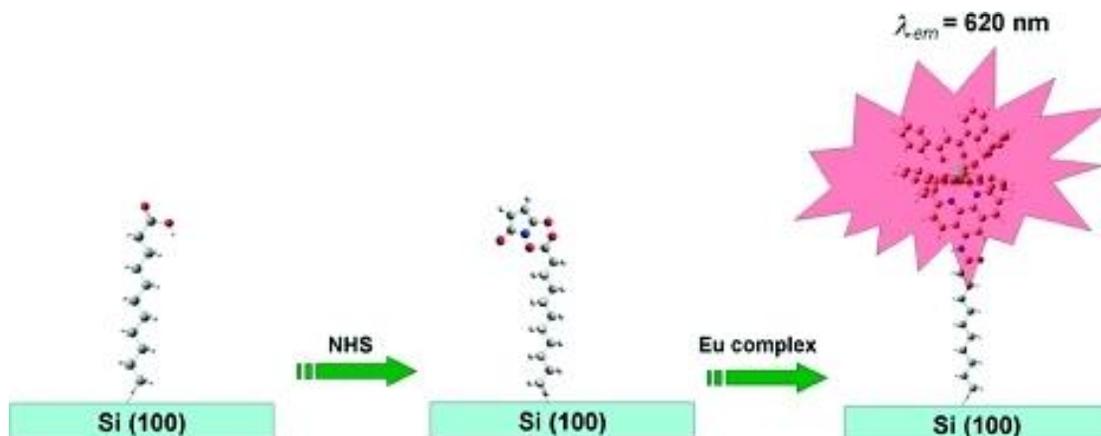
Una manera de formar monocapas de SMMs en superficies de oro es conocida como deposición directa, la cual implica la funcionalización del o los ligandos del SMM con grupos terminales que permitan la interacción con el sustrato nativo de oro<sup>63</sup>. En este sentido, una gran parte de los trabajos publicados en esta área involucran SMMs cuyos ligandos han sido funcionalizados con grupos azufrados terminales. Por ejemplo, se han incorporado grupos tior<sup>62</sup>, tioacetato<sup>62</sup>, tioéter<sup>69</sup> y tiofeno<sup>64</sup>, en la estructura del reconocido imán unimolecular

$\text{Mn}_{12}$ -acetato<sup>70</sup>, los cuales han permitido depositar este complejo en superficies de Au(111) mediante un proceso directo de inmersión del sustrato en una solución diluida del complejo durante varias horas. Otro importante SMM que ha sido modificado para depositarse directamente en superficies de oro, es el complejo tipo sandwich bis(ftalocianato) de terbio(III),  $[\text{Tb}(\text{Pc})_2]^{-71}$ . En este caso, cadenas tioalquilo fueron sustituidas en los ligandos ftalocianato, formándose los complejos  $[\text{Tb}\{(\text{Pc}'(\text{SR})_8\}_2]$ , con  $\text{R} = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$  y  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ <sup>72</sup> (Figura 14). Las mediciones magnéticas de estos complejos (previo a la deposición) mostraron que ambos presentan un comportamiento de SMMs con barreras de energía efectiva significativamente mayores que la obtenida para el  $[\text{Tb}(\text{Pc})_2]$ . Una vez depositados en la superficies de Au(111), las monocapas fueron caracterizadas por XPS, NEXAFS y AFM. Desafortunadamente, no se evaluaron las propiedades magnéticas luego de la deposición.



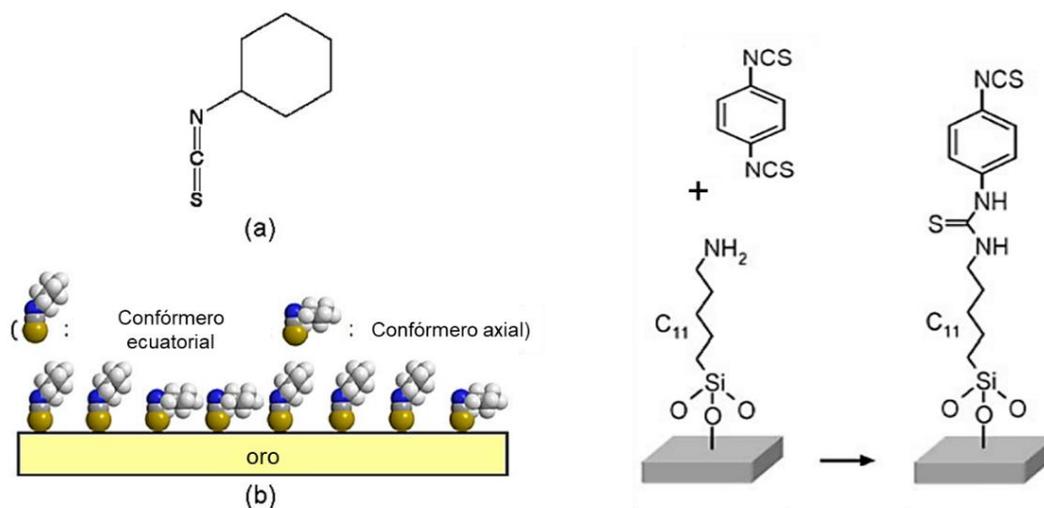
**Figura 14.** Vista superior de las estructuras moleculares de  $[\text{Tb}(\text{Pc})_2]$  (izquierda) y del  $[\text{Tb}\{(\text{Pc}'(\text{SR})_8\}_2]$ , con  $\text{R} = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$  (derecha). Código de color: Tb(rosado), O (azul), S(amarillo), C(gris)<sup>72</sup>.

Aunque la deposición de compuestos organosulfuros en oro ha sido mayormente estudiada, debido probablemente a su preparación directa, el uso de las monocapas de organosilanos en superficies de óxido de silicio ( $\text{SiO}_x$ ) presenta algunas ventajas. Estas monocapas forman enlaces covalentes con la superficie  $\text{SiO}_x$ , lo que produce una modificación permanente del sustrato, y por lo tanto mayor estabilidad. Esto permite realizar modificaciones de la monocapa sin deteriorarla<sup>73</sup>. Además, los sustratos de  $\text{SiO}_x$  permiten estudiar las propiedades ópticas de los compuestos depositados, a diferencia de las superficies de oro, las cuales pueden provocar el apagamiento de la luminiscencia<sup>74</sup>. De esta forma, se han estudiado las propiedades luminiscentes de complejos de  $\text{Ln}^{\text{III}}$  depositados en sustratos de  $\text{SiO}_x$ <sup>75,76</sup>. Condorelli y col.<sup>75</sup>, reportaron la inmovilización de moléculas de (5-amino-1,10-fenantrolina)tris(dibenzometano)europio(III) en superficies de Si(100), mediante la funcionalización previa de la superficie con cadenas alquílicas con grupos ácido carboxílicos activados, los cuales en un último paso reaccionan con el grupo amino del complejo de  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , formándose un enlace amida que conecta el complejo a la superficie (Figura 15). Las mediciones ópticas demostraron que las propiedades luminiscentes se mantienen en el complejo inmovilizado.



**Figura 15.** Esquema para la inmovilización del complejo (5-amino-1,10-fenantrolina)tris(dibenzometano)europio(III) en superficies de Si(100). La superficie funcionalizada con el ácido 10-undecanoico reacciona con N-hidroxisuccinimida (NHS), seguidamente el complejo de  $\text{Eu}^{\text{III}}$  reacciona con esta superficie modificada<sup>75</sup>.

Como se observa en la Figura 15, los grupos funcionales terminales de la SAM pueden reaccionar con otras moléculas, lo que hace posible depositar en la superficie de óxido de silicio compuestos con grupos diferentes a alquilsilanos<sup>77</sup>. Por ejemplo, los compuestos con grupos isotiocianatos (R-NCS) pueden reaccionar con grupos amino terminales (R-NH<sub>2</sub>) presentes en monocapas formadas sobre óxido de silicio, con lo cual se forma un enlace tiourea que permite inmovilizar estos compuestos sobre la superficie<sup>77</sup>(Figura 16-derecha). Por otro lado, los grupos isotiocianato han sido utilizados en la deposición de compuestos en superficies de oro<sup>78,79</sup> (Figura 16-izquierda), y son considerados como una excelente alternativa a procedimientos con grupos tioles, los cuales pueden oxidarse durante la formación de la monocapa en solución<sup>80</sup>. De esta forma, los grupos isotiocianato pueden ser utilizados como ligandos para depositar complejos, ya sea directamente sobre superficies de oro, o en superficies de óxido de silicio previamente modificadas con grupos amino terminales.



**Figura 16.** Izquierda: (a) Fórmula estructural del ciclohexil isotiocianato (CHIT), (b) Modelo de la monocapa de CHIT en la superficie de oro<sup>78</sup>. Derecha: Representación esquemática de la reacción entre la monocapa amino terminal en superficies de vidrio u óxido de silicio con el 1,4-fenilediisotiocianato<sup>77</sup>.

Según lo descrito anteriormente, se propone la síntesis de complejos poliaza- y poliéter-macrocíclicos de Dy<sup>III</sup>, con el fin de estudiar sus propiedades ópticas y magnéticas. En el caso de los complejos poliazamacrocíclicos, se modificarán los espaciadores laterales del macrociclo para determinar cómo esto afecta las propiedades estudiadas. Por otro lado, se incorporará a estos sistemas ligandos isotiocianato con el fin de estudiar en una última etapa, la inmovilización de los complejos de Dy<sup>III</sup> sobre superficies de oro, y superficies de vidrio y óxido de silicio previamente modificadas con monocapas amino terminales. La inmovilización de los complejos en estos últimos sustratos, permitirá determinar si se mantienen las propiedades ópticas de estos sistemas en las superficies.

## 2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

La presente tesis doctoral está basada en las siguientes hipótesis:

- Los ligandos macrocíclicos poliaza (tipo base de Schiff) y poliéter permitirán obtener complejos de Dy<sup>III</sup> donde se favorezca la simetría axial, y por ende sus propiedades de SMMs. Además, estos ligandos pueden incrementar la luminiscencia del ion Dy<sup>III</sup> en los respectivos complejos. Por lo tanto, se espera que complejos de Dy<sup>III</sup> con tales ligandos presenten propiedades luminiscentes y de SMMs.
- La modificación en las cadenas laterales de los macrociclos poliaza permitirá obtener complejos de Dy<sup>III</sup> con propiedades ópticas y magnéticas diferentes.
- La incorporación de ligandos isotiocianato a los complejos poliazamacrocíclicos permitirá inmovilizar estos complejos en superficies de oro y óxido de silicio. El estudio de las propiedades ópticas de las superficies de óxido de silicio funcionalizadas con los complejos, determinará si estos mantienen sus propiedades en entornos compatibles con la fabricación de dispositivos electrónicos.

Para poder comprobar las hipótesis planteadas, se han propuesto los siguientes objetivos:

- Sintetizar y caracterizar complejos macrocíclicos poliéter y poliaza de Dy<sup>III</sup>.
- Caracterizar ópticamente los complejos macrocíclicos de Dy<sup>III</sup> con espectroscopia de absorción y emisión.
- Realizar la caracterización magnética de los complejos.
- Analizar las propiedades magnéticas de los complejos de Dy<sup>III</sup> mediante estudios computacionales, basados en métodos de estructura electrónica.
- Inmovilizar y caracterizar los complejos poliazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup> conteniendo ligandos isotiocianato, en superficies de oro y óxido de silicio.
- Realizar la caracterización óptica de las superficies de óxido de silicio funcionalizadas con los complejos poliazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup>.

### **3. TÉCNICAS UTILIZADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE Dy<sup>III</sup>**

#### **3.1. Caracterización de los complejos macrocíclicos de Dy<sup>III</sup>**

##### **Espectroscopia infrarroja (FTIR)**

Los espectros FTIR fueron registrados usando un espectrómetro infrarrojo FTIR Thermo Scientific Nicolet IS5 con accesorio de ATR, software OMNIC®. Esta técnica se utilizó para identificar las bandas principales de los complejos sintetizados, con el fin de observar las bandas típicas que aseguraran la formación del macrociclo.

##### **Análisis Termogravimétrico (TGA)**

Los análisis termogravimétricos fueron realizados en un equipo marca NETZSCH TG 209 F1 Iris. El programa de temperatura usado fue de 10°C/min, en un rango de 25°C a 900°C. Esta técnica se utilizó para determinar la estabilidad térmica de los complejos.

##### **Análisis Elemental (AE)**

El análisis elemental de la composición de los complejos obtenidos se llevó a cabo en London Metropolitan University, con E.A. Thermo Carlo Erba Flash 2000. Los datos se obtuvieron con el programa JASPER 2.0. Con esta técnica fue posible la cuantificación de los elementos nitrógeno (N), carbono (C) e hidrógeno (H) presentes en los complejos en estudio, con el fin de corroborar las estequiometrías propuestas.

##### **Difracción de Rayos X**

La difracción de rayos-X de monocristales se realizó en la Universidad Andrés Bello (UNAB), en un equipo Bruker SMART-APEX II CCD, lo cual permitió obtener la estructura de los complejos sintetizados. Una vez obtenidos los CIF (crystallographic information files) de cada complejo se calculó el patrón del difractograma de polvo, el cual se comparó con el difractograma obtenido de los cristales molidos. La comparación se realizó para tener completa seguridad de que la muestra en polvo que se utilizaría para las medidas de propiedades físicas era idéntica al cristal utilizado para la determinación de la estructura del

complejo. Estos difractogramas de polvo fueron registrados en un equipo Bruker D-8 Advance, con radiación de Cu  $K\alpha 1$ . Por su parte, el análisis de la geometría de coordinación de las estructuras obtenidas se realizó mediante el programa SHAPE.

### **Susceptibilidad Magnética**

Las mediciones de susceptibilidad magnética de corriente directa (*dc*) y alterna (*ac*) fueron realizadas en un magnetómetro Quantum Design SQUID MPMS, ubicado en la Universidad de Barcelona (UB). Las medidas *dc* se realizaron en un rango de temperatura de 2-300K, con un campo magnético externo de 3 KOe. El análisis de los datos se realizó mediante dos gráficas típicas: dependencia de ( $\chi_M T$ ) con la temperatura y la dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado<sup>11</sup>. Las mediciones de susceptibilidad *ac* se realizaron para determinar las propiedades de SMMs de cada complejo. En este caso, se utilizó un campo magnético oscilante de 4Oe, con frecuencia de 1 a 1500Hz. El análisis de los datos fue llevado a cabo mediante las medidas de susceptibilidad en fase ( $\chi'$ ) y fuera de fase ( $\chi''$ )<sup>6</sup>.

### **Espectroscopia UV-vis de absorción y emisión**

Las propiedades ópticas de los complejos macrocíclicos fueron estudiadas por espectroscopia UV-Vis de absorción, utilizando un equipo UV-Visible LAMBDATM 265 UV/Vis, Perkin Elmer, software UV Lab®. Los espectros de emisión en solución fueron registrados mediante un espectrómetro de fluorescencia LS 55, Perkin Elmer, software FL WinLab®, ubicado en la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile. Por su parte, los espectros de emisión en sólido fueron medidos en un espectrofluorímetro Horiba-Jobin Yvon, modelo Fluorolog-3 (FL3-221), excitando con una lámpara de Xe de 450 W y un detector de fotones de picosegundos Horiba PPD-850 en la región del UV-VIS. Los espectros a baja temperatura fueron obtenidos usando un criostato de ciclo cerrado, modelo CS202AI-X15 (ARS Cryo), monitoreando la temperatura con un controlador Lake Shore modelo 332. Estos equipos se encuentran ubicados en el Instituto de Física de la Universidad Federal de Goiás, Goiânia, Brasil. Con estas técnicas se estudiaron los complejos macrocíclicos, logrando identificar las diferentes transiciones electrónicas presentes en cada sistema.

### **3.2. Caracterización de las Superficies Sólidas Funcionalizadas con los Complejos Macro-cíclicos de Dy<sup>III</sup>**

#### **Microscopía Óptica de Fluorescencia**

El microscopio óptico de fluorescencia empleado fue Olympus RXSITRF con lámpara de mercurio USH-1030L y una cámara 4-CMAD3 para adquirir las imágenes, disponible en el ICMAB. Los filtros empleados son: Excitación en la región azul ( $450 \text{ nm} < \lambda_{\text{ex}} < 480 \text{ nm}$ ) con emisión en el verde  $\lambda_{\text{em}} \geq 515 \text{ nm}$  por otro lado, excitación en el verde ( $510 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{ex}} \leq 550 \text{ nm}$ ) con emisión en el rojo  $\lambda_{\text{em}} \geq 590 \text{ nm}$ . Las imágenes fueron estudiadas con ImageJ.

#### **Microscopía Confocal**

Las imágenes por microscopía confocal se obtuvieron con el equipo Confocal TCS SP2 (Leica) disponible en el servicio de microscopía de la Universidad Autónoma de Barcelona (UAB). Se utilizó una resolución de 200 nm y un láser Diodo UV 405 nm. El estudio de las imágenes se realizó mediante el programa ImageJ.

#### **Ángulo de Contacto**

Las medidas por ángulo de contacto se realizaron en la Plataforma Nanoquim del ICMAB, en un equipo DSA 100. Las gotas de agua mili-Q se depositaron sobre las superficies sólidas funcionalizadas, a través de un sistema automático controlado por ordenador. Volumen de gota de 3,0  $\mu\text{L}$  y velocidad de deposición de 899,9  $\mu\text{L}/\text{min}$ .

#### **Espectros de Absorción de Reflexión Infrarroja (IRRAS)**

Los espectros de absorción de reflexión infrarroja (IRRAS) en superficies de óxido de silicio funcionalizadas, se registraron con IR-Spectrometer Vertex 70 de Bruker, disponible en la Plataforma Nanoquim del ICMAB. Se midió la reflectancia especular con un ángulo de incidencia de 70 y 75° en la región de 4000-250  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **Espectroscopia Foelectrónica de Rayos X (XPS)**

Los espectros XPS fueron realizados en el Instituto Catalán de Nanociencia y Nanotecnología (ICN2), mediante un equipo SPECS Phoibos 150 hemispherical energy analyser. Se operó con un haz de luz de 3,5 mm a 1486,6 eV y 300W. Los datos fueron recolectados en 3 áreas

de superficies de óxido de silicio de 1 cm x 1 cm. Se empleó una energía de 1 eV para el escaneo general y escaneos de alta resolución a 0,5 eV en las regiones de interés en 5 ciclos. Los datos se analizaron con el programa CasaXPS.

### **Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)**

Las imágenes topográficas de las superficies sólidas fueron realizadas en el ICMAB, mediante un microscopio de fuerza atómica Keysight 5100, en modo de contacto, utilizando una punta modelo FORT. A partir de las imágenes obtenidas se midieron los perfiles de altura usando el programa Gwyddion.

### **Oxidación de los Sellos PDMS**

La oxidación con plasma de O<sub>2</sub> de los sellos de PDMS fue realizada en la Plataforma Nanoquim del ICMAB, mediante un Plasma Cleaner Zepto M2 de Diener Electronics.

## **3.3. Detalles Computacionales**

Los cálculos de estructura electrónica fueron realizados usando el programa ORCA 4.0.1.2<sup>81</sup>. Todos los cálculos se realizaron a partir de las coordenadas de los átomos de la estructura cristalina, obtenida por difracción de rayos-X (archivos CIF). El átomo de disprosio fue descrito por la base SARC2-QZVP<sup>82</sup> y los demás átomos fueron descritos por la base Def2-TZVP<sup>83</sup>. Los efectos relativistas fueron incluidos mediante el Hamiltoniano DKH2<sup>84-86</sup>.

Los cálculos de estructura electrónica para SMMs se basaron en métodos *ab initio* multireferenciales. En concreto, se utilizó el método CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field)<sup>87</sup> para determinar la energía del estado fundamental y primeros estados excitados, además de los parámetros del Hamiltoniano de espín correspondientes. El método CASSCF es la aproximación estándar para tratar sistemas SMM, ya que incorpora el efecto del acoplamiento espín órbita sobre los multipletes correspondientes a las configuraciones formadas por los electrones de la capa *f* del lantánido. Los cálculos CASSCF (9,7) incluyen los siete orbitales 4*f* del ion Dy<sup>III</sup> con

21, 224 y 490 raíces sextetos, cuartetos y dobletes, respectivamente. Después de converger las energías del CASSCF, se incluyeron efectos de acoplamiento espín-orbita, mediante un paso posterior QDPT (Quasi-Degenerate Perturbation Theory), con lo cual se pudo calcular el tensor  $g$  del doblete de Kramers fundamental. Las cargas atómicas que representan el potencial electrostático fueron calculadas por el método CHELPG<sup>88</sup> a partir de la distribución electrónica obtenida por cálculos Hartree-Fock<sup>89,90</sup>, considerando solo los fragmentos de éter corona. Las cargas atómicas correspondientes a los átomos de hidrógeno fueron condensados a sus carbonos enlazados. Se utilizó este método en lugar de DFT, ya que se hace la comparación con cálculos CASSCF, donde los orbitales asociados con los fragmentos de éter corona se encuentran fuera del espacio activo. Para evitar la presencia de orbitales excitados bajos centrados en el metal, los cálculos MP2 fueron realizados reemplazando Dy<sup>III</sup> por Y<sup>III</sup>, donde la base para este elemento fue x2c-TZVPall<sup>91</sup>. Las cargas atómicas naturales fueron calculadas usando el programa NBO 7.0<sup>92</sup>. Se utilizó el programa NCIPLLOT<sup>93</sup> para identificar y visualizar las interacciones no covalentes de los complejos poliéter. Los cálculos de energía fueron llevados a cabo utilizando el funcional B3LYP<sup>94</sup> y la base def2-TZVP junto a la corrección de dispersión D3BJ<sup>95</sup>, y reemplazando el Dy<sup>III</sup> por Y<sup>III</sup>. A partir de los diagramas NCI 2D se seleccionó el valor de “cutoff” en la densidad para visualizar las interacciones débiles, este valor fue en todos los casos 0.05 ua. Todas las superficies fueron representadas a partir de un isovalor  $s = 0.5$  ua, con una escala de color azul-verde-rojo de acuerdo a los valores del signo  $(\lambda_2)\rho$  en el rango de -0.035 a 0.035 ua. La visualización de los diagramas NCI 2D y 3D se obtuvieron mediante los programas Gnuplot<sup>96</sup> y VMD<sup>97</sup>, respectivamente. Los tiempos de relajación por efecto túnel fueron calculados mediante el programa UandTau<sup>98</sup>, y el input para esta metodología utiliza los archivos de información cristalográfica (CIF) y el tensor  $g$  del doblete de Kramers fundamental calculado por CASSCF(9,7)/QDPT.

## 4. COMPLEJOS POLIÉTER-MACROCÍCLICOS DE Dy<sup>III</sup>

### 4.1. Métodos experimentales

Todos los solventes y reactivos fueron obtenidos comercialmente y fueron utilizados sin purificación previa.

#### 4.1.1. Síntesis de Complejos Poliéter-macrocíclicos de Dy<sup>III</sup>

La síntesis de los complejos poliéter-macrocíclicos de Dy<sup>III</sup> se basó en la metodología reportada por Bünzli y Wessner<sup>99</sup>, la cual consiste en la reacción de Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (1 < x < 5) en acetonitrilo con una solución del éter corona 18-corona-6 en el mismo solvente, en una proporción 1:1. Esta metodología se modificó, añadiendo un paso preliminar en el cual se hace reaccionar la sal de Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O con diferentes sales de tiocianato (KSCN, NH<sub>4</sub>SCN, Bu<sub>4</sub>NSCN) para dar lugar a los complejos **1**, **2** y **3**, respectivamente. Los detalles de las síntesis se encuentran en el material suplementario (Anexo 1, Sección 1).

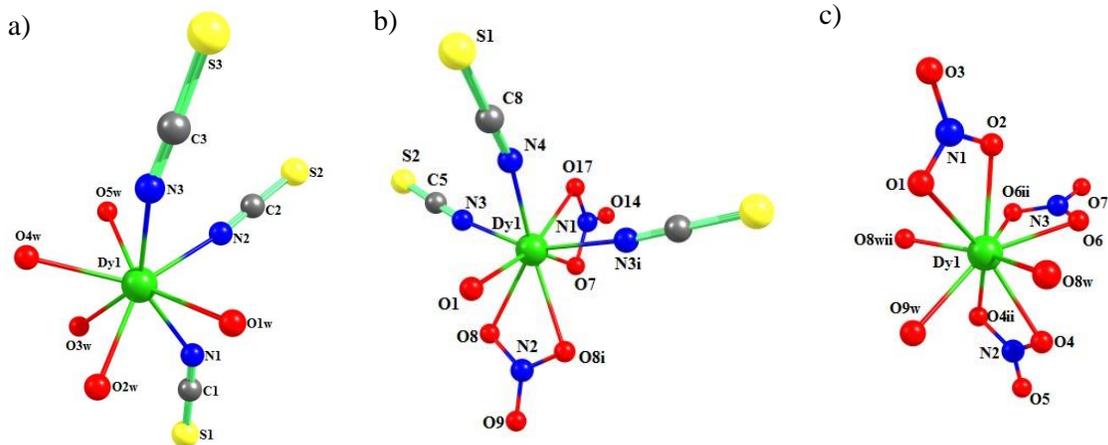
### 4.2. Resultados y Discusión

#### 4.2.1 Descripción Estructural

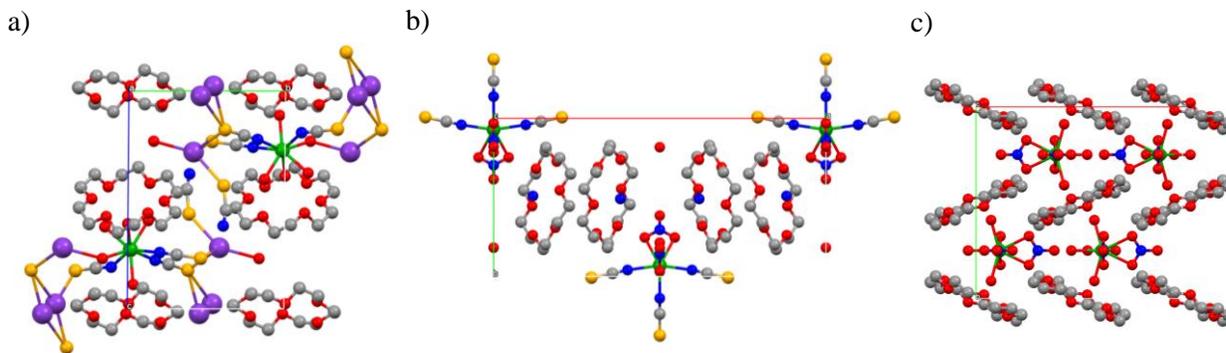
Debido a que se ha reportado que cationes como el potasio y amonio pueden introducirse en la cavidad del éter corona 18-corona-6<sup>100-103</sup>, se varió el tamaño del catión (K<sup>+</sup> < NH<sub>4</sub><sup>+</sup> < Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) en la sal de tiocianato. Esta variante en la reacción de Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O con el éter corona 18-corona-6, dio lugar a tres diferentes complejos de Dy<sup>III</sup> para los cuales se obtuvo las estructuras cristalinas. La difracción de rayos X indica que **1** cristaliza en un grupo espacial *P*-1 (triclínico), mientras **2** y **3** cristalizan en grupos espaciales ortorrómbicos, *Pmn*2<sub>1</sub> y *Pnma*, respectivamente. En la Tabla S1 se detallan los datos cristalográficos. En estos complejos el centro metálico se coordina a ligandos tiocianatos (**1**), nitratos (**3**) y una mezcla de ambos ligandos (**2**) (Figura 17). En todos los casos, el complejo queda fuera de la cavidad del éter corona, y el ion de disprosio(III) en estos complejos presenta ligandos agua coordinados (Figura 18). La diferencia en la primera esfera de coordinación de estos

complejos se puede relacionar con el tamaño del catión de la sal de tiocianato. Al utilizar KSCN, el menor tamaño del catión permite una reacción de intercambio completa entre los iones nitrato y tiocianato. Al aumentar el tamaño del catión del tiocianato, la reacción de intercambio se hace menos eficiente, siendo incompleta al utilizar  $\text{NH}_4\text{SCN}$  y nula con la sal más voluminosa  $\text{Bu}_4\text{NSCN}$ . Por otro lado, se tiene una diferencia en las solubilidades de las sales de nitrato formadas en la reacción. Solo al utilizar KSCN se forma una sal de nitrato insoluble ( $\text{KNO}_3$ ), la cual es separada de la mezcla de reacción.

La estructura cristalina de **1** y **2** contiene KSCN y  $\text{NH}_4^+$ , respectivamente; mientras que en **3** los cationes  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  no están presentes. La proporción y orientación relativa de los complejos y las moléculas de éter corona también es diferente: **1** y **3** presentan una relación 1:1 entre el 18-corona-6 y el correspondiente complejo de  $\text{Dy}^{\text{III}}$ , donde ambos fragmentos se alternan formando un arreglo tipo sándwich. En el caso de **2**, la relación  $\text{Dy}^{\text{III}}$ /18-corona-6 es 1:2, sin un orden alternado (Figura 18).



**Figura 17.** Estructura molecular de los complejos de  $\text{Dy}^{\text{III}}$ : a)  $[\text{Dy}(\text{N-NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_5]$  (**1**), b)  $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{N-NCS})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  (**2**) y c)  $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  (**3**).



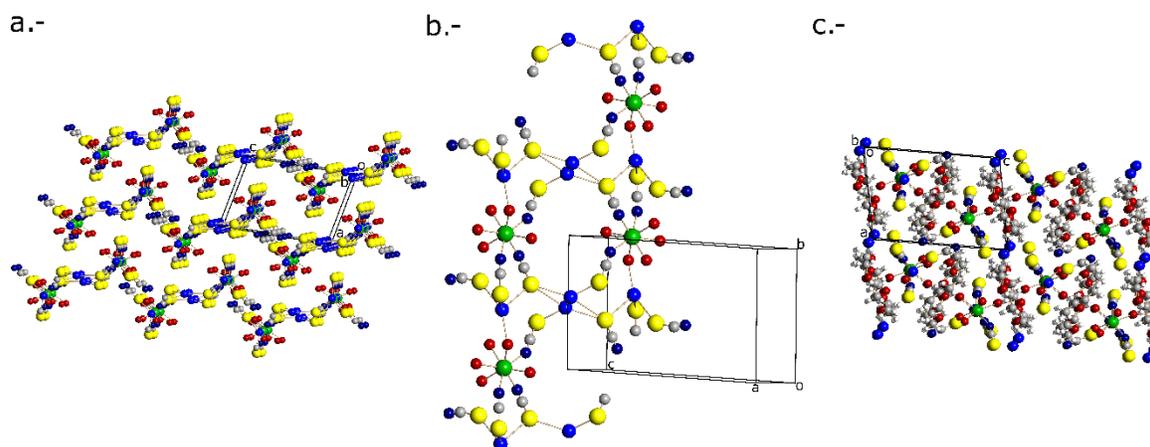
**Figura 18.** Vista del empaquetamiento a lo largo de [100], [001] y [010] para las estructuras: a)  $[\text{Dy}(\text{N-NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 0.45(\text{KNCS}) \cdot (18\text{-corona-6})$  (**1**), b)  $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{N-NCS})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_4)_2 2(18\text{-corona-6})$  (**2**), y c)  $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (18\text{-corona-6})$  (**3**), respectivamente. Colores de átomos: Dy (verde), S (amarillo), O (rojo), N (azul), K (morado), C (gris) y H (blanco).

En la Figura 17, se presentan la primera esfera de coordinación de los complejos neutros  $[\text{Dy}(\text{N-NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_5]$  y  $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  para **1** y **3**, respectivamente, y aniónico  $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{N-NCS})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  para **2**. En la Tabla S2 se resumen las principales distancias y ángulos para cada complejo. Los complejos (**1**) y (**2**) presentan un centro de  $\text{Dy}^{\text{III}}$  octacoordinado, donde tres de las posiciones coordinadas corresponden a aniones *N*-tiocianato monodentados, mientras que las cinco posiciones restantes están ocupadas por moléculas de agua en **1**, o dos grupos *O,O'*-nitrato y una molécula de agua en **2**. Por otra parte, (**3**) tiene un centro de  $\text{Dy}^{\text{III}}$  nonacoordinado, con seis posiciones ocupadas por tres grupos *O,O'*-nitrato y tres moléculas de agua.

El análisis de la geometría de coordinación usando el software SHAPE<sup>104</sup> indica que **1** puede ser descrito como un antiprisma cuadrado, mientras que **2** se describe como un dodecaedro triangular. Finalmente, para **3** se encontró una geometría de coordinación de “muffin”. Las medidas de forma continua (CShM, por sus siglas en inglés) permiten evaluar numéricamente en qué medida una estructura particular se desvía de una forma ideal. Los valores obtenidos de CShM para los tres complejos se encuentran en la Tabla S3.

Para **1** y **2**, los átomos azufre de los aniones tiocianatos no coordinados muestran interacciones intermoleculares. En la estructura cristalina de **1**, las unidades de  $[\text{Dy}(\text{N-NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_5]$  se alternan con los cationes potasio (Figura 19a-b), definiendo una disposición en forma de cadena, mientras que las moléculas de 18-corona-6 ocupan el espacio entre éstos (Figura 19c). Por su parte, las Figuras 18b y 18c muestran el empaquetamiento para **2** y **3**, respectivamente. De esta forma, se observa claramente que los complejos **1** y **3** se encuentran encapsulados por moléculas de 18-corona-6, mientras que en **2** no se observa este ordenamiento.

La existencia de complejos tipo Werner de  $\text{Dy}^{\text{III}}$  co-cristalizados con moléculas de 18-corona-6 y aniones o cationes dentro del empaquetamiento cristalino de cada uno de los compuestos hace que las distancias metal-metal sean largas. Los menores valores son  $8.273(1) \text{ \AA}$  ( $\text{Dy}1 \cdots \text{Dy}1 \text{ } 1-x, -y, 2-z$ ),  $8.490(4) \text{ \AA}$  ( $\text{Dy}1 \cdots \text{Dy}1 \text{ } x, y, 2+z$ ) y  $7.611(1) \text{ \AA}$  ( $\text{Dy}1 \cdots \text{Dy}1 \text{ } 1-x, -y, -z$ ) para **1**, **2** y **3**, respectivamente.



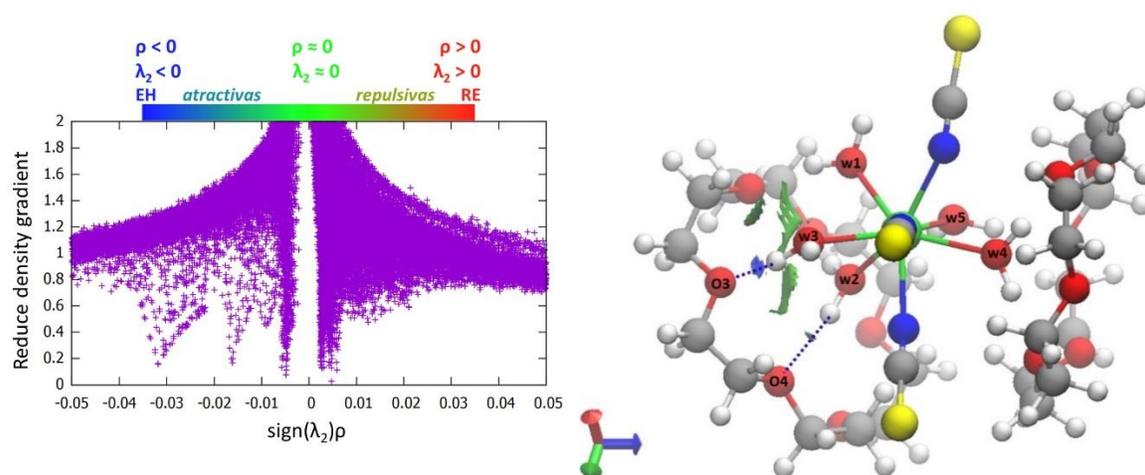
**Figura 19.** Vista del empaquetamiento para la estructura  $[\text{Dy}(\text{N-NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 0.45(\text{KNCS}) \cdot (18\text{-corona-6})$  (**1**). **a.-** Vista a lo largo de  $[010]$ , omitiendo moléculas de éter corona. **b.-** Vista aproximada  $[100]$  de las cadenas definidas por unidades  $[\text{Dy}(\text{N-NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_5]$  e iones potasio intersticiales. **c.-** Vista a lo largo de  $[010]$ . Colores de átomos: Dy: verde, N: azul oscuro, S, amarillo, O: rojo, K: azul, C: gris.

En los complejos **2** y **3**, existen enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua coordinadas al disprosio y el agua de cristalización (**2**), o con la molécula de 18-corona-6 en (**3**), como se muestra en la Tabla S4 y en la Figuras S1 y S2. En el caso del complejo **1**, existen contactos cortos entre las aguas coordinadas y átomos de oxígeno del éter, lo que sugiere la existencia de enlaces de hidrógeno (Figura S3). A pesar de los esfuerzos, los átomos de hidrógeno del agua no fueron localizados con exactitud en el mapa de Diferencias de Fourier.

Para visualizar e identificar las interacciones no covalentes, se utilizó el programa NCIPLOT<sup>93</sup>, el cual analiza la gradiente de densidad reducida ( $s$ ) vs la densidad  $\rho(r)$ . La región de interacciones no covalentes se presenta a valores de gradiente de densidad reducida cercanos a cero, y valores de densidad menores a 0.05 ua. Para identificar el tipo de interacción no covalente se utiliza el signo del segundo eigenvalor del Hessiano ( $\lambda_2$ ), el cual puede ser positivo o negativo dependiendo del tipo de interacción. De esta manera, se analizaron los gráficos de la gradiente de densidad reducida ( $s$ ) vs signo ( $\lambda_2$ ) $\rho(r)$ . Las superficies con valores de densidad cercanos a cero (i.e,  $\rho < 0.005$  ua) y con  $\lambda_2$  negativo o positivo, generalmente corresponden a interacciones débiles no covalentes, tales como  $\pi$ - $\pi$  stacking e interacciones de Van der Waals (vdW). Superficies con valores de densidad ligeramente mayores (i.e  $0.005 < \rho < 0.05$  au) se asignan a interacciones no covalentes mas fuertes, incluyendo interacciones atractivas de enlaces de hidrógeno ( $\lambda_2 < 0$ ) y repulsión estérica ( $\lambda_2 > 0$ )<sup>105</sup>. Para visualizar la ubicación de estas interacciones en la molécula, se asigna un color a la superficies según el valor del signo ( $\lambda_2$ ) $\rho(r)$ . Las regiones de color azul indican la presencia de interacciones no covalentes atractivas fuertes, tales como enlaces de hidrógeno o interacciones dipolo-dipolo. Las regiones verdes representan interacciones débiles, mientras que las regiones rojas corresponden a interacciones repulsivas.

Para determinar el tipo de interacción no covalente entre las aguas coordinadas y los éteres corona en los complejos encapsulados **1** y **3**, se emplearon diagramas NCI 2D (gradiente de densidad reducida como una función de la densidad electrónica,

orientada por el signo de  $\lambda_2$ ) y NCI 3D (isosuperficies). Para una mejor visualización de las superficies, este análisis se realizó evaluando por separado las interacciones a un radio  $r = 2\text{\AA}$  alrededor de diferentes átomos de oxígeno de los éteres corona. En la Figura 20, se muestran los diagramas NCI 2D (izquierda) y 3D (derecha) de las interacciones alrededor del átomo de oxígeno O3 del éter corona en complejo **1**. En el diagrama NCI 2D las interacciones atractivas de enlaces de hidrógeno se observan a valores de  $\rho < -0.006$  ua. La fuerza del enlace de hidrógeno se incrementa hacia valores más negativos de densidad y el color de la superficie se desplaza del azul verdoso al azul. En el diagrama NCI 3D se presenta una región azul entre O3 y átomo de hidrógeno del agua coordinada w3, y una región azul verdoso entre O4 y el hidrógeno de w2, que corresponden a enlaces de hidrógeno. La diferencia entre la fuerza de estas interacciones se relaciona con la distancia entre los contactos  $\text{O}\cdots\text{H}$ , la cual es  $1,79\text{\AA}$  y  $2,07\text{\AA}$ , respectivamente. Además de estas interacciones no covalentes, existen interacciones débiles atractivas ( $-0.006 < \rho < -0.003$  ua) y repulsivas ( $0.006 > \rho > 0.002$  ua), las cuales se representan en color verde.



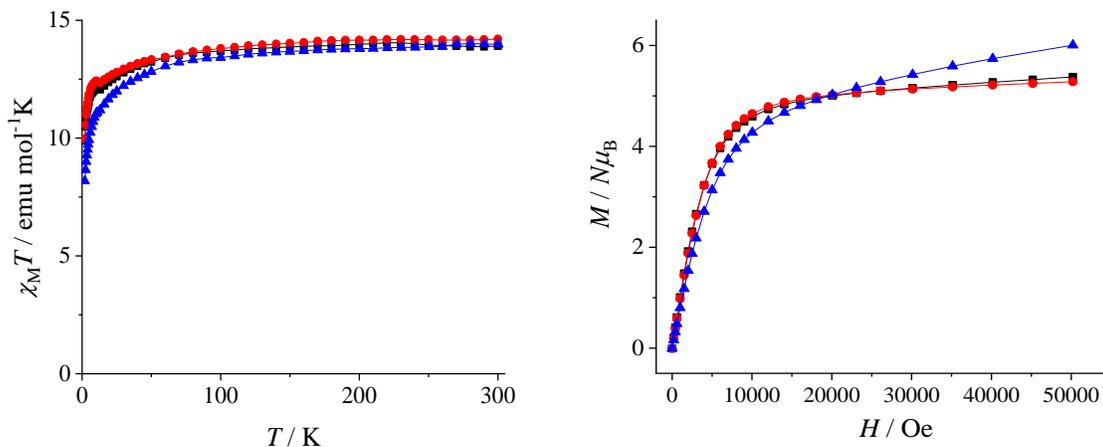
**Figura 20.** Diagramas NCI 2D (izquierda) y 3D (derecha) para **1**, evaluando las interacciones a  $r = 2\text{\AA}$  alrededor del átomo O3. Las regiones azules representan interacciones atractivas fuertes (enlaces de hidrógeno, EH), las regiones verdes denotan interacciones débiles, y las regiones rojas corresponden a interacciones repulsivas (repulsión estérica, RE). Las superficies azules entre los átomos conectados por líneas punteadas indican la presencia de enlaces de hidrógeno. Colores de átomos: Dy: verde, N: azul oscuro, S, amarillo, O: rojo, K: azul, C: gris.

En la Figura S4 se presentan los diagramas NCI 2D y 3D de las interacciones alrededor de los diferentes átomos de oxígeno de los éteres corona para **1**. Estos diagramas demuestran que los contactos cortos descritos anteriormente para este complejo (ver Figura S3) corresponden a enlaces de hidrógeno. De la misma forma, se evaluaron las interacciones no covalentes para **3** (Figura S5), con lo cual se determinó que existen enlaces de hidrógeno entre las tres moléculas de agua coordinadas y diferentes átomos de oxígeno de los éteres corona encapsulantes. En este caso, los átomos de hidrógeno del agua coordinada denotada como w2 en la Figura S5, presentan enlaces de hidrógeno con átomos de oxígeno de ambas moléculas de éter corona. La simetría que presenta este complejo hace que las interacciones de w1 con una de las moléculas de éter corona se replique entre w3 y el otro éter corona, así como las interacciones de w2 con ambos macrociclos (ver Figura S5).

#### 4.2.2 Estudio de las Propiedades Magnéticas

##### Estudios de Susceptibilidad Magnética (*dc*)

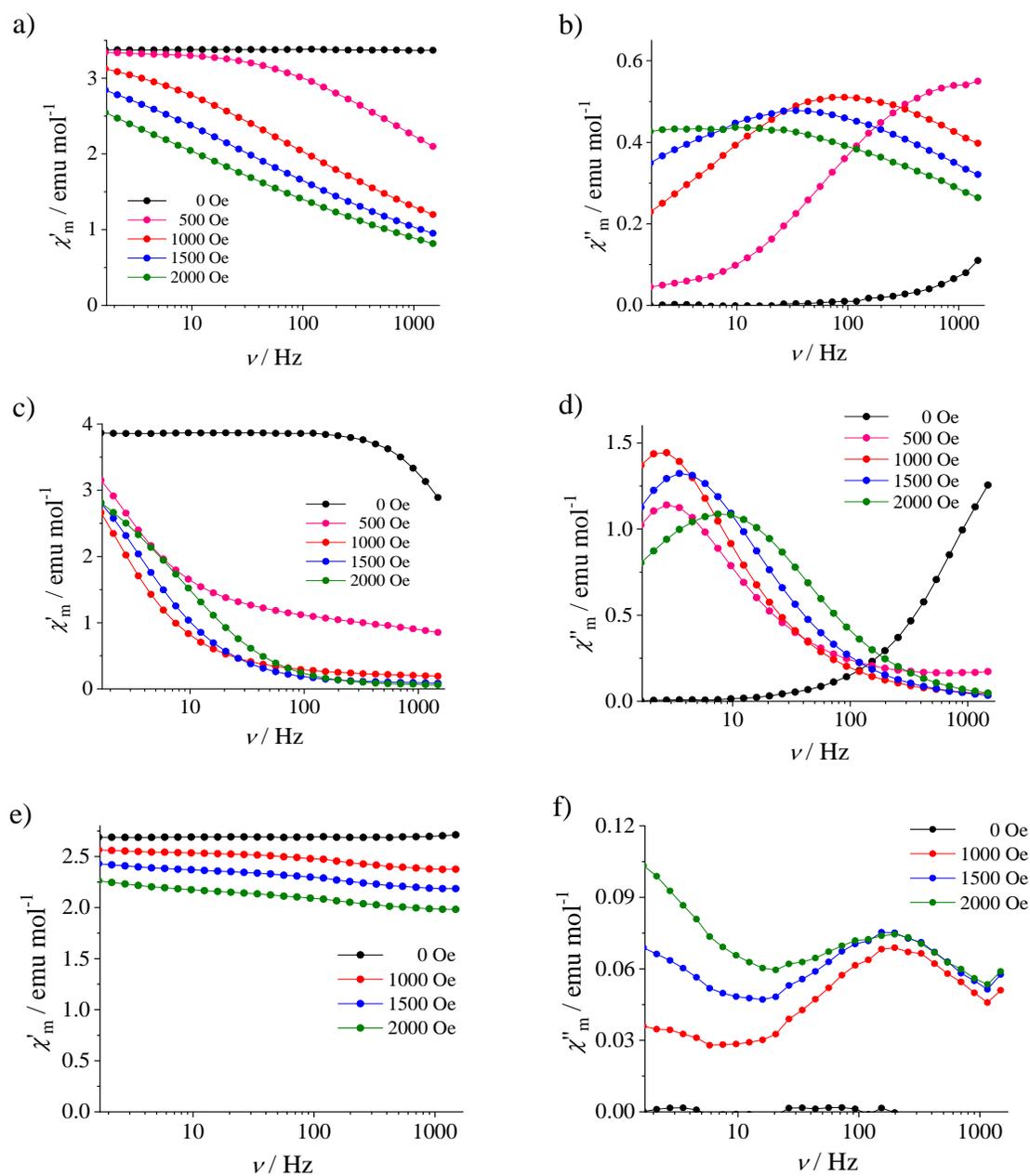
El producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura ( $\chi_{MT}$ ) para **1**, **2** y **3** a un campo constante de 3 KOe en un rango de temperatura entre 2-300 K se presenta en la Figura 21 (izquierda). Como es esperado, el valor de  $\chi_{MT}$  a altas temperaturas para los tres complejos es cercano al valor del ion libre para un centro de Dy<sup>III</sup> (14,17 emu mol<sup>-1</sup> K). Por debajo de 100 K,  $\chi_{MT}$  decrece suavemente a valores alrededor de 10 emu mol<sup>-1</sup> K a 2 K, debido a la despoblación de los estados excitados pertenecientes al multiplete fundamental <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>. La dependencia de la magnetización con el campo medida a 2 K (Figura 21, derecha), muestra un rápido incremento de la magnetización con el aumento del campo por debajo de 10 KOe, y luego un incremento lineal lento hasta alcanzar valores de 5.4 N $\mu$ B (**1**), 5.3 N $\mu$ B (**2**) y 6.0 N $\mu$ B (**3**) a 50 KOe. Estos valores son menores que el valor de saturación esperado de 9.84 N $\mu$ B para el ion Dy<sup>III</sup>, lo cual puede indicar la presencia de anisotropía magnética y/o la población de estados excitados bajos<sup>11</sup>.



**Figura 21.** Izquierda: Dependencia de  $(\chi_M T)$  con la temperatura a un campo estático de 3 KOe. Derecha: Dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado a 2 K, para **1** (negro), **2** (rojo) y **3** (azul).

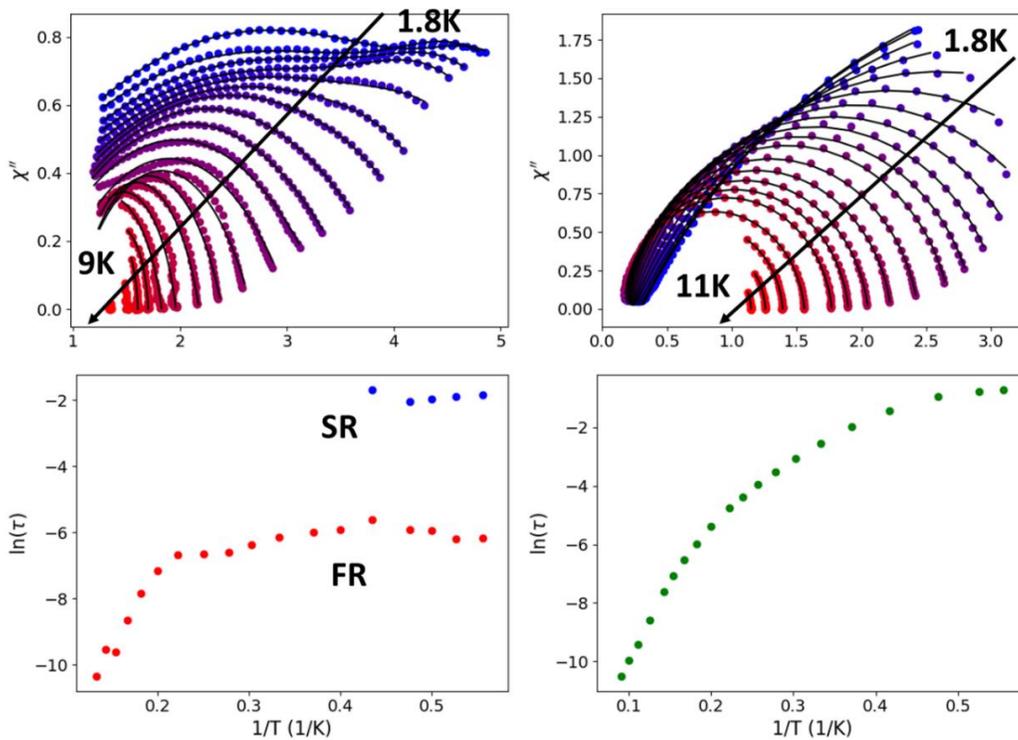
### Estudios de Susceptibilidad Magnética (*ac*)

Las curvas de susceptibilidad *ac* dependiente del campo para los complejos **1**, **2** y **3** se muestran en la Figura 22. A campo magnético cero, la susceptibilidad fuera de fase  $\chi''$  fue siempre cercana a cero y presentó sólo una débil dependencia de la frecuencia en el rango de 1-1500 Hz. La inclusión de un campo magnético estático (*dc*) en el rango de 500-2000 Oe permitió observar un máximo. Se escogió 1000 Oe (**1**, **2**) y 1500 Oe (**3**) como campos (*dc*) convenientes para medir la dependencia de la susceptibilidad con la temperatura y frecuencia. De esta forma, los tres complejos entran en la categoría de SMMs inducidos por campo. En el caso del compuesto **3**, la señales de  $\chi''$  fueron muy débiles, incluso en presencia de un campo magnético estático relativamente elevado (hasta 2500 Oe). De este modo, la relajación magnética de este compuesto es muy rápida, lo que impide observar una respuesta de  $\chi''$  de mayor magnitud.



**Figura 22.** Curvas de susceptibilidad magnética  $ac$  para **1** (a-b), **2** (c-d) y **3** (e-f).  $\chi'_m$  (izquierda) y  $\chi''_m$  (derecha). Código de color para los campos  $dc$ : 0 Oe (negro), 500 Oe (rosado), 1000 Oe (rojo), 1500 Oe (azul) y 2000 Oe (verde). Las mediciones fueron realizadas a  $T = 3,5$  K para **1** y **3**, y 3 K para **2**.

Las gráficas Cole-Cole para **1** y **2** se presentan en la Figura 23. En el caso de **1** (Figura 23, izquierda), se observa un solo proceso de relajación a mayores temperaturas (9-3 K), mientras que las curvas a menores temperaturas (2.7-1.8 K) muestran la presencia de un segundo máximo que aparece como un semicírculo ancho, que se superpone con la primera señal. A bajas temperaturas (curvas de color azul en la gráfica Cole-Cole, Figura 23, izquierda), se observan claramente dos picos, que corresponden a dos procesos de relajación paralelos.



**Figura 23.** Arriba: Gráficas Cole-Cole para **1** (izquierda) y **2** (derecha). Los rangos de temperatura son 1.8-9 K para **1** y 1.8-11K para **2**. Las menores temperaturas están representadas en azul, y las mayores temperaturas en rojo. Las curvas ajustadas están representadas como líneas negras. Abajo: Gráficas de  $\ln(\tau)$  vs.  $1/T$  para **1** (izquierda) y **2** (derecha).

En la Figura 23(abajo) se muestran las gráficas de  $\ln(\tau)$  vs  $1/T$ , las cuales se obtuvieron mediante el ajuste de los datos de susceptibilidad  $ac$  en el régimen de Cole-Cole, usando el programa CC-FIT<sup>106</sup>. La relación de  $\tau$  con la temperatura está dada por la ecuación  $\tau = \tau_0 \exp(\Delta U/kT)$  (donde  $\tau$  es el tiempo de relajación,  $\tau_0$  se relaciona con la velocidad de termalización del sistema,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura en Kelvin). Esta ecuación sigue la ley de Arrhenius y puede utilizarse para determinar la barrera de anisotropía ( $\Delta U$ ), a partir de la pendiente de la gráfica  $\ln(\tau)$  vs  $1/T$ . Para un proceso térmicamente activado, la dependencia con la temperatura en esta gráfica es lineal y puede ser descrito por un proceso Orbach<sup>6</sup>. En la gráfica  $\ln(\tau)$  vs  $1/T$  para **1** (Figura 23, izquierda), se observa un solo proceso de relajación a altas temperatura (9-3K), mientras que a baja temperatura (2,7-1,8K) se observa la presencia de un segundo máximo que aparece como un semicírculo ancho, el cual se solapa con la primera señal. Los tiempos de relajación para los procesos de relajación lento y rápido (denotados con las siglas SR y FR, por “slow relaxation” y “fast relaxation”) fueron ajustados a dos funciones de Debye modificadas. Los parámetros óptimos para todo el rango de temperatura se encuentran en la Tabla S5. El proceso SR es independiente de la temperatura en el rango de bajas temperaturas, luego se solapa con el semicírculo correspondiente al proceso FR. A altas temperaturas solo prevalece el proceso FR mostrando un comportamiento más estable. Este último proceso presenta un “plateau” a bajas temperaturas y luego una dependencia lineal respecto a  $1/T$  (Figura 23, izquierda). Esto sugiere la presencia de una relajación térmicamente activada (Orbach) con una barrera energética estimada de 47 K ( $32 \text{ cm}^{-1}$ ). Este valor es pequeño y es consistente con los cálculos ab initio (vide infra). Por su parte, la gráfica Cole-Cole para el complejo **2** (Figura 23, derecha) presenta un solo proceso de relajación. La dependencia del tiempo de relajación con la temperatura no muestra un comportamiento Arrhenius, ya que se observa una desviación de la linealidad, lo cual es comúnmente atribuido a la relajación Raman<sup>16</sup>. El ajuste del inverso del tiempo de relajación a una suma de términos de túnel ( $1/\tau_{QT}$ ), Raman ( $CT^n$ ), y Orbach ( $\exp(-U_{eff}/T)/\tau_0$ ) da lugar a los parámetros  $\tau_0 = 1,2 \times 10^{-7} \text{ s}$ ;  $U_{eff} = 65,9 \text{ K}$ ;  $C = 0,022 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-5,67}$ ;  $n = 5,67$  y  $\tau_{QT} = 0,58 \text{ s}$  (Figura S6).

De acuerdo al modelo clásico de relajación Raman de dos fonones<sup>107</sup>,  $n$  debería ser 7 para el proceso de primer orden en un ion Kramers. Las desviaciones de este comportamiento ideal son usualmente atribuidas a procesos de termalización dinámicos<sup>37</sup>. Por su parte, la barrera efectiva de desmagnetización es pequeña pero mayor que en **1**, lo que coincide nuevamente con los resultados teóricos.

Finalmente, para el complejo **3** se presenta una débil señal de susceptibilidad fuera de fase sin un máximo claro (ver Figura 22f), impidiendo la extracción de tiempos de relajación confiables.

#### **4.2.3 Estudios computacionales de las Propiedades Magnéticas: Cálculos de Estructura Electrónica**

Los cálculos “Complete Active Space Self-Consistent Field” (CASSCF) fueron realizados para los tres complejos. Los parámetros magnéticos calculados se presentan en la Tabla 1. En el caso de **1** y **3** se construyeron tres modelos: uno del complejo considerando solo la primera esfera de coordinación (‘pequeño’), otro considerando dos moléculas de éter corona encapsulando al complejo (‘grande’), y un tercer modelo donde los átomos pertenecientes a las moléculas de éteres corona son reemplazados por cargas atómicas (‘ESP’). Estos cálculos se realizaron con el fin de estudiar la influencia que tiene el encapsulamiento de los complejos entre los éteres corona en sus propiedades SMM. Los modelos ‘pequeños’ y ‘grandes’ se muestran en las Figuras 23-25.

En la mayoría de los compuestos lantánidos mononucleares, la barrera energética para la relajación de la magnetización corresponde a la energía del primer doblete excitado<sup>108</sup>. De esta forma, la primera energía de excitación es un parámetro importante para el estudio de propiedades SMMs, en este caso muy útil para comparar estas propiedades entre los modelos construidos. Otro parámetro de gran importancia en la Tabla 1, son las orientaciones calculadas del eje magnético o *tensor g*. La determinación teórica del tensor  $g$  ayuda a determinar la magnitud de la anisotropía

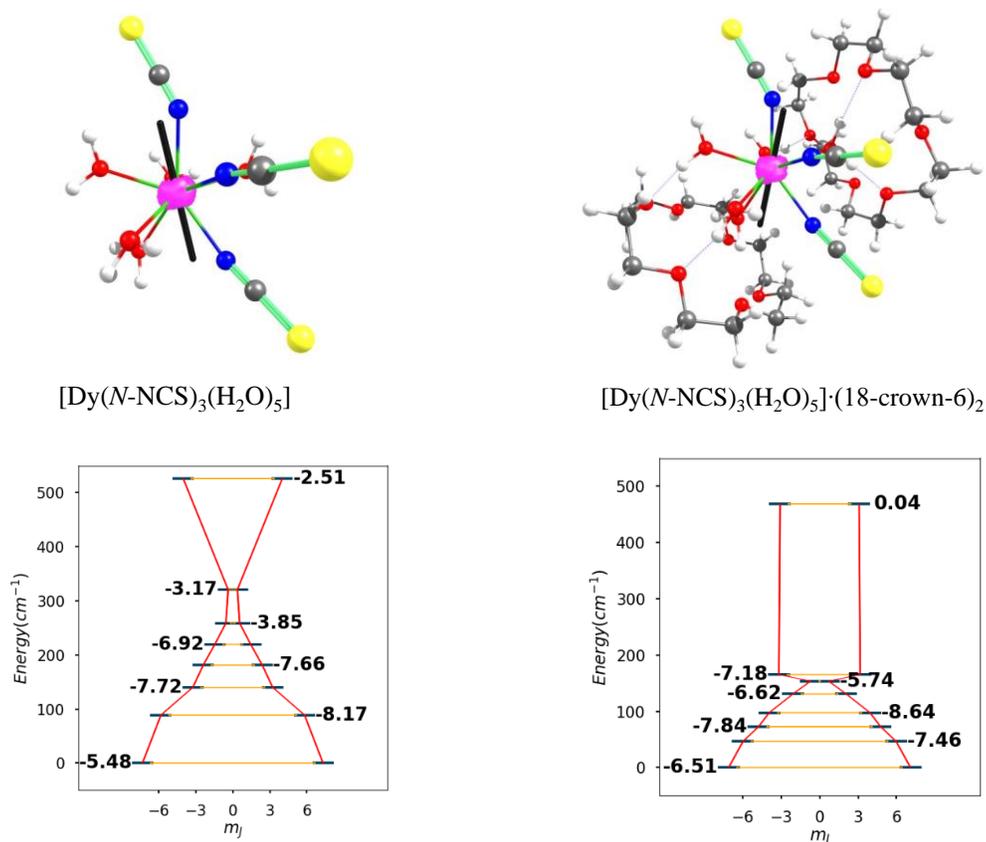
magnética del doblete fundamental y la importancia del proceso QTM entre los dos estados que componen el doblete fundamental. Un estado doblete con una alta anisotropía magnética corresponde a un elevado momento magnético a lo largo de uno de los ejes principales (siendo eje z por convención y llamado eje fácil) el cual es mucho mayor que a lo largo de los otros dos ejes (x, y), lo que implica que  $g_z \gg g_x, g_y$ . Para un ion Kramers, los valores pequeños de  $g_x$  y  $g_y$  favorecen la anisotropía magnética axial, y reducen el QTM. En el caso del  $Dy^{III}$ , los valores ideales de tensor g para obtener un SMM con alta anisotropía magnética y supresión de procesos de relajación por QTM corresponden a  $g_x = 0, g_y = 0, g_z = 20^{109}$ .

**Tabla 1.** Parámetros ab initio de primera energía de excitación ( $E_1$ ) y Tensor-g para todos los modelos estructurales.

		$E_1$	Tensor-g		
			$g_x$	$g_y$	$g_z$
<b>1</b>	pequeño	88,9	0,049	0,097	19,439
	grande	46,4	0,200	0,342	18,870
	ESP	67,4	0,101	0,115	19,239
<b>2</b>	pequeño	124,8	0,042	0,089	19,508
<b>3</b>	pequeño	85,4	0,052	0,121	19,457
	grande	43,2	0,135	2,521	16,193
	ESP	27,1	0,395	0,906	18,429

Los resultados para el modelo ‘pequeño’ de **1** (Figura 24) indican una primera energía de excitación moderada después de la inclusión de acoplamiento de espín-orbita, la cual fue de  $88,9 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que el multiplete fundamental  ${}^6H_{15/2}$ , que contiene los ocho dobletes de Kramers, se encuentra desdoblado por  $525,6 \text{ cm}^{-1}$ . Este desdoblamiento es consistente con el campo ligando débil asociado a los complejos de coordinación basados en lantánidos. El doblete de Kramers fundamental presenta un eje de anisotropía magnética fácil ( $g_z = 19,49$ ) con componentes transversos pequeños, pero no despreciables ( $g_y = 0,097$  y  $g_x = 0,049$ ). Comparado con otros SMMs de disprosio mononucleares<sup>110</sup>, estos valores son consistentes con una relajación de la magnetización inducida por campo. El segundo doblete de Kramers

tiene componentes transversos más elevados ( $g_x = 1,108$  y  $g_y = 2,132$ ) y un rápido tiempo de desmagnetización por túnel ( $10^{-8,17}$  s). Los cálculos de las vías de desmagnetización indican que el segundo estado excitado domina la relajación por túnel cuántico térmicamente asistido (Figura S7).

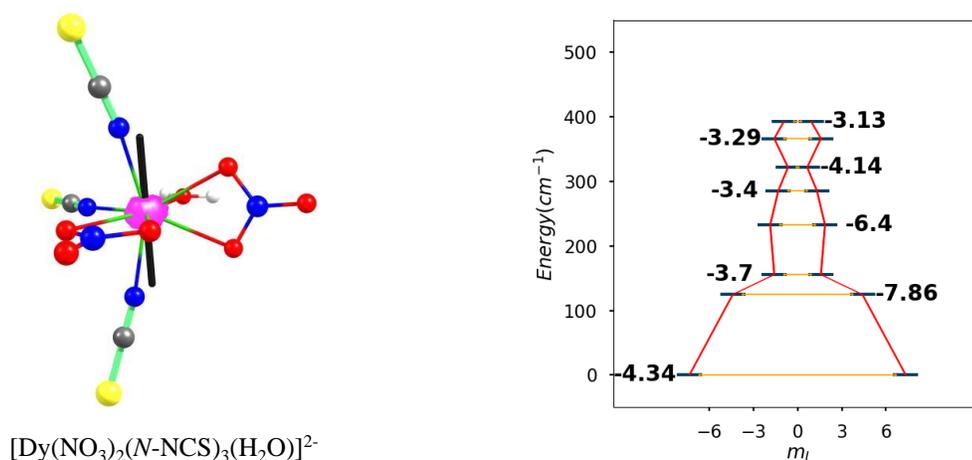


**Figura 24.** Arriba: Estructura molecular de los modelos ‘pequeño’ (izquierda) y ‘grande’ (derecha) para **1**. Colores de átomos: N: azul oscuro, S, amarillo, O: rojo, C: gris, H: blanco. El vector  $g_z$  para el estado fundamental está representado por una línea negra, y la densidad electrónica beta del estado fundamental CASSCF se representa como una superficie rosada. Abajo: energías de estados ab initio, valores  $m_j$  y tiempos de relajación por túnel para los ocho dobletes de Kramers de **1**. Las barras azules indican energías, las líneas naranjas indican las vías de túnel, mientras que los valores en negro son el logaritmo del tiempo de relajación por túnel ( $\tau_{QTM}$ ) para cada doblete de Kramers.

Como se observa en la Figura 24, la inclusión de moléculas éter corona encapsulantes afecta las propiedades magnéticas del sistema, ya que la primera energía de excitación disminuye a  $46,4 \text{ cm}^{-1}$  para el modelo ‘grande’. Además, el doblete de Kramers fundamental pierde axialidad ( $g_x = 0,200$ ;  $g_y = 0,342$ ;  $g_z = 18,870$ ) y el desdoblamiento total del multiplete de Kramers fundamental  ${}^6\text{H}_{15/2}$  disminuye a  $468,3 \text{ cm}^{-1}$ . Consecuentemente, el tiempo de relajación por túnel para el estado fundamental del modelo ‘grande’ ( $10^{-6,51} \text{ s}$ ) es menor que en el modelo ‘pequeño’ ( $10^{-5,48} \text{ s}$ ). Así el proceso es más rápido para el modelo “grande”. Como los estados excitados están más comprimidos en este caso, el segundo, tercero y cuarto estado excitado contribuyen a la relajación por túnel cuántico térmicamente asistido (Figura S7). En resumen, estos cálculos indican que el encapsulamiento de los complejos perjudica las propiedades SMMs del sistema. Para el modelo ‘pequeño’ de **1**, la dirección del vector  $g_z$  está orientada hacia los ligandos  $\text{SCN}^-$  que se encuentran dispuestos entre sí en posición trans, con un ángulo SCN-Dy-NCS de  $142,4^\circ$ . Esta orientación del momento magnético sugiere que los ligandos  $\text{SCN}^-$  están asociados a un campo ligando más fuerte que las moléculas de agua. En este sentido, la densidad electrónica de los electrones  $4f$  intentará evitar el eje donde están los ligandos  $\text{SCN}^-$ , concentrándose en el plano perpendicular y orientando el momento angular orbital hacia el eje más repulsivo. La inclusión de las moléculas éter corona encapsulantes no varía esta orientación general, aunque se observa un pequeño desplazamiento del vector de  $25^\circ$ . Para corroborar este análisis, se graficó la densidad electrónica de los dos electrones beta para cada modelo (superficie rosada en las Figuras 23-25). En todos los casos la densidad mostró fuertes desviaciones de la forma oblato, lo cual es consistente con los significantes componentes transversos observados para el vector  $g$ .

En el caso de **2**,  $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{N-NCS})_3\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  (Figura 25), las moléculas de éteres corona cristalizan en filas separadas, por lo que no hay encapsulamiento en esta estructura. De esta forma, solo el modelo ‘pequeño’ fue calculado. El complejo **2** es más axial que **1**, con una primera energía de excitación de  $124,8 \text{ cm}^{-1}$  y valores de  $g_x = 0,042$ ;  $g_y = 0,089$  y  $g_z = 19,508$ . Esto es consistente con el comportamiento de SMM

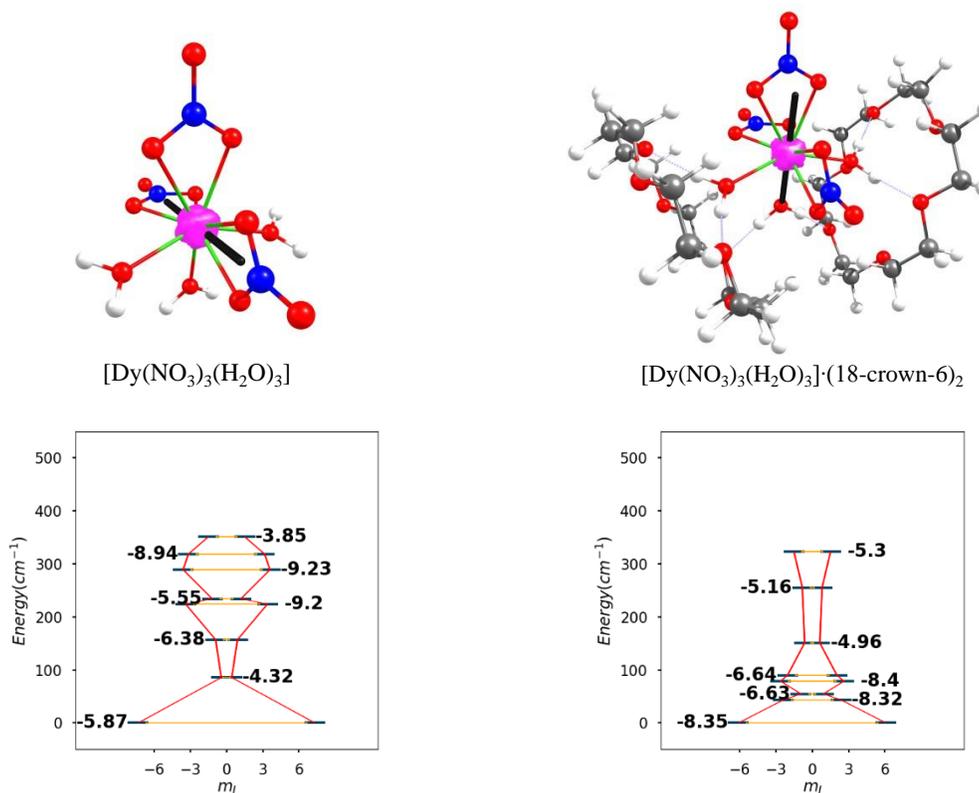
inducido por campo. El multiplete fundamental  ${}^6H_{15/2}$  es débilmente desdoblado por  $393,3\text{ cm}^{-1}$ , y  $g_z$  se alinea con el eje formado por los ligandos  $\text{SCN}^-$  en posición *trans*, de acuerdo a lo esperado al considerar el mayor campo ligando originado por estos ligandos. En este caso, el primer estado excitado presenta la relajación por túnel cuántico más rápida y domina en el proceso de túnel térmicamente asistido (Figura S7).



**Figura 25.** Estructura molecular de los modelos ‘pequeño’ (izquierda) y para **2**. Colores de átomos: N: azul oscuro, S, amarillo, O: rojo, C: gris, H: blanco. El vector  $g_z$  para el estado fundamental está representado por una línea negra, y la densidad electrónica beta del estado fundamental CASSCF se representa como una superficie rosada. Derecha: energías de estados ab initio, valores  $m_j$  y tiempos de relajación por túnel para los ocho dobletes de Kramers de **2**. Las barras azules indican energías, las líneas naranjas indican las vías de túnel, mientras que los valores en negro son el logaritmo del tiempo de relajación por túnel ( $\tau_{QTM}$ ) para cada doblete de Kramers.

Por su parte, el modelo encapsulado (‘grande’) del complejo **3**,  $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ , presenta componentes transversos de  $g$  relativamente grandes, dificultando la posibilidad de observar una relajación lenta de la magnetización para este caso ( $g_x = 0,135$ ;  $g_y = 2,521$ ;  $g_z = 16,193$ ). Además, se observa que la primera energía de excitación es muy pequeña ( $43,2\text{ cm}^{-1}$ ). El desdoblamiento del multiplete  ${}^6H_{15/2}$  es similar al de los otros sistemas ( $322,4\text{ cm}^{-1}$ ). Una vez más, el efecto de los éteres de corona parece ser perjudicial para la anisotropía magnética axial. El modelo ‘pequeño’ muestra vectores  $g$  significativamente más axiales ( $g_x = 0,052$ ;

$g_y = 0,121$ ;  $g_z = 19,457$ ), compatible con propiedades SMMs de campo inducido. Además, la primera energía de excitación es mayor al eliminar los éteres corona ( $85,4 \text{ cm}^{-1}$ ). Interesantemente, la dirección del momento magnético es fuertemente distorsionada por el encapsulamiento (Figura 26). Cabe resaltar que en el año 2019, durante el desarrollo de este trabajo, Herchel y col.<sup>38</sup> informaron la obtención del complejo **3**. Los autores realizaron cálculos ab initio que demostraron al igual que en este estudio, que el encapsulamiento del complejo entre las moléculas de éter corona producen un deterioro de la anisotropía magnética.



**Figura 26.** Arriba: Estructura molecular de los modelos ‘pequeño’ (izquierda) y ‘grande’ (derecha) para **3**. Colores de átomos: N: azul oscuro, S, amarillo, O: rojo, C: gris, H: blanco. El vector  $g_z$  para el estado fundamental está representado por una línea negra, y la densidad electrónica beta del estado fundamental CASSCF se representa como una superficie rosada. Abajo: energías de estados ab initio, valores  $m_j$  y tiempos de relajación por túnel para los ocho dobletes de Kramers de **3**. Las barras azules indican energías, las líneas naranjas indican las vías de túnel, mientras que los valores en negro son el logaritmo del tiempo de relajación por túnel ( $\tau_{QTM}$ ) para cada doblete de Kramers.

Los tiempos de relajación por efecto túnel fueron calculados de acuerdo a un modelo reciente<sup>98</sup> y se resumen en la Tabla 2. Como este modelo está diseñado para calcular tiempos de relajación en el régimen de túnel a campo magnético cero, y en este trabajo se está tratando con SMMs inducidos por campo, los tiempos de relajación calculados deberían estar asociadas con frecuencias mayores a las del límite de la ventana en la medida de la susceptibilidad  $ac$ , por lo cual no se puede realizar una comparación directa con los datos experimentales. Sin embargo, pueden obtenerse tendencias relativas razonables con este modelo. Considerando los tiempos de relajación por túnel para los modelos ‘pequeños’, se predice que el complejo **2** presentará el proceso de túnel más lento ( $4,5 \times 10^{-5}$  s), seguido del complejo **1** ( $3,3 \times 10^{-6}$  s), mientras que **3** presenta la relajación más rápida ( $1,3 \times 10^{-6}$  s). Esto es consistente con el comportamiento magnético observado. Comparando los tiempos de relajación para los modelos ‘pequeño’ y ‘grande’, se estima que el encapsulamiento incrementa significativamente la relajación por túnel para **1** y **3** por uno o tres órdenes de magnitud, con valores de  $\tau = 3,1 \times 10^{-7}$  s y  $4,4 \times 10^{-9}$  s, respectivamente. Como se mencionó anteriormente, los valores de componentes transversos pequeños reducen los procesos de relajación por túnel. En el caso de **3**,  $g_x$  y  $g_y$  disminuyen marcadamente al remover los éteres corona (ver Tabla 1), por lo cual la variación de los tiempos de relajación entre ambos modelos es más importante para este complejo.

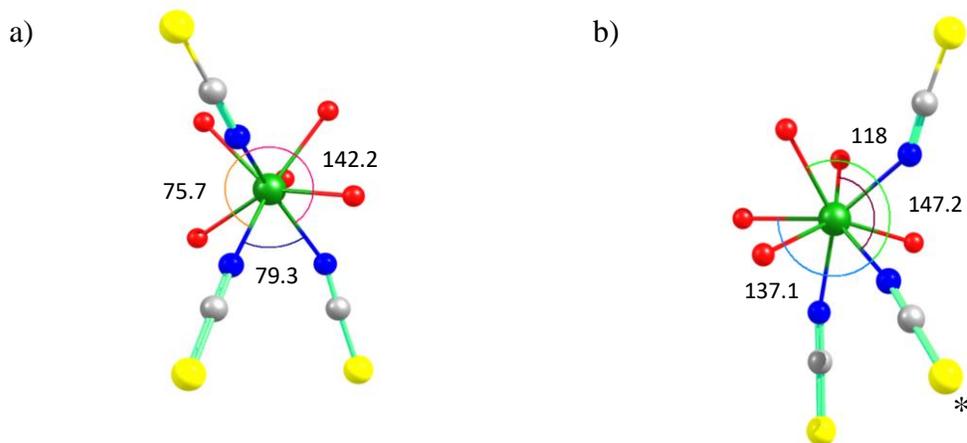
**Tabla 2.** Tiempos de relajación en el régimen de túnel a campo magnético cero ( $\tau_{QTM}$ ) calculados para todos los modelos estructurales.

Complejo	$\tau_{QTM}$ (s)	
	‘pequeño’	“grande”
<b>1</b>	$3,3 \times 10^{-6}$	$3,1 \times 10^{-7}$
<b>2</b>	$4,5 \times 10^{-5}$	-
<b>3</b>	$1,3 \times 10^{-6}$	$4,4 \times 10^{-9}$

Para el complejo **3**, el ángulo entre los vectores del momento magnético para el modelo ‘pequeño’ y ‘grande’ es de 78,54 °. Para el modelo ‘pequeño’,  $g_z$  apunta hacia los dos ligandos  $\text{NO}_3^-$  dispuestos en conformación *trans*. El plano difícil está compuesto por tres moléculas de agua y el ligando  $\text{NO}_3^-$  restante. Esto es consistente con que los ligandos  $\text{NO}_3^-$  ejercen un mayor desdoblamiento que los ligandos agua. De esta forma, la densidad electrónica oblató prefiere orientarse hacia las moléculas de agua, direccionando el momento magnético en el eje perpendicular. En contraste, en el modelo ‘grande’ el momento magnético apunta a uno de los ligandos agua y a un ligando  $\text{NO}_3^-$ , mientras que el plano difícil está compuesto por dos ligandos agua y dos  $\text{NO}_3^-$ . Cualitativamente, se podría pensar que las aguas se hacen más repulsivas debido a la interacción con los éteres corona, y que pueden ahora competir con los grupos  $\text{NO}_3^-$ , reorientando el momento magnético. Como es de esperar, al remover las moléculas de éter corona, se produce un cambio abrupto en la orientación de  $g_z$  y se distorsiona fuertemente la densidad electrónica beta.

La fuerte reorientación del momento magnético observado en **3** fue significativamente menor para **1** (79° y 25°, respectivamente). Esta diferencia puede ser explicada analizando la simetría de la esfera de coordinación. En el caso de **3**, los ligandos  $\text{NO}_3^-$  y agua están organizados como si estuviesen en los vértices de un octaedro. De esta forma, tres ejes se definen claramente: uno con dos ligandos  $\text{NO}_3^-$ , los cuales se espera sean los más repulsivos, otro con dos ligandos agua (más débiles), y un eje con ligandos  $\text{NO}_3^-$  y agua (intermedio). Las interacciones por enlace de hidrógeno pueden afectar diferentemente estos ejes, cambiando el balance entre sus efectos de campo ligando y permitiendo una fuerte reorientación del momento magnético. Por lo contrario, para **1** no existen claramente ejes repulsivos, ya que cinco moléculas de agua y tres ligandos tiocianato se coordinan en una geometría próxima a un antiprisma cuadrado. Los ángulos entre ligandos tiocianato son 76°, 79° y 142° (Figura 27a), estando este último valor lejos de describir ligandos en posición opuesta. Aun si esos tiocianatos formaran un eje repulsivo, el ligando  $\text{SCN}^-$  remanente no tendría un ligando agua opuesto, donde los mayores ángulos  $\text{SCN-Dy-OH}_2$  son 147°, 137° y 118°

(Figura 27b). De esta forma, la anisotropía magnética de **1** estará afectada por el encapsulamiento, ya que están presentes interacciones de enlace de hidrógeno importantes en este complejo. Sin embargo, tales interacciones carecen de la direccionalidad necesaria para provocar una fuerte reorientación del momento magnético.



**Figura 27.** (a) Ángulos entre ligandos tiocianatos y (b) ángulos SCN\*-Dy-OH<sub>2</sub> respecto al tiocianato remanente al considerar un eje entre los tiocianatos que están a un ángulo de 142°.

Como se mencionó en el análisis estructural, existen varias interacciones por enlace de hidrógeno entre los complejos de Dy<sup>III</sup> y las moléculas de éter corona. Se espera que estas interacciones influyan en la anisotropía magnética, ya que afectan la densidad electrónica de los ligandos agua enlazados al centro magnético. Al mismo tiempo, el campo electrostático de los éteres corona debería también modular la anisotropía magnética<sup>111</sup>. En la práctica, ambos efectos deberían actuar simultáneamente y ser imposibles de distinguir. De esta forma, se emplearon cálculos de estructura electrónica para analizar interacciones electrostáticas y por enlace de hidrógeno en los sistemas modelo, tratando de enfocarnos en ellos de una manera más separada.

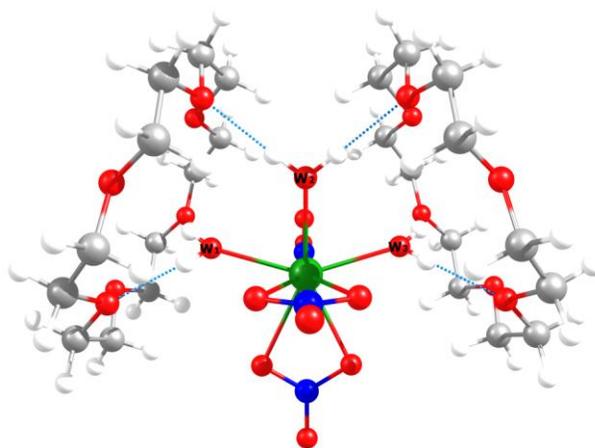
Primero, los cálculos CASSCF para los modelos ‘grande’ de **1** y **3** fueron modificados al reemplazar las moléculas de éter corona por cargas atómicas, ajustadas para asemejarse al potencial electrostático (modelos ESP). La Tabla 1 muestra que la anisotropía magnética para los modelos ‘ESP’ es intermedia entre los modelos ‘pequeño’ y ‘grande’. A pesar de este efecto marcado, la orientación de  $g_z$  no fue alterada en comparación al modelo ‘pequeño’, no siguiendo la fuerte reorientación observada para el modelo ‘grande’ en **3**. De esta forma, el potencial electrostático es al menos parcialmente responsable por la menor axialidad de los modelos encapsulados. Así, se puede decir que la reorientación del momento magnético debe estar relacionada con efectos más allá de solo la interacción electrostática.

Dado esto, luego se hizo un enfoque en interacciones débiles entre los complejos  $Dy^{III}$  y los éteres corona. Se realizaron cálculos MP2 donde los iones  $Dy^{III}$  se reemplazaron por  $Y^{III}$  para evitar la presencia de orbitales virtuales metálicos bajos debido a la combinación del campo ligando débil, típico de los iones lantánidos, y una función de onda de referencia. Estos orbitales son irrelevantes en las interacciones supramoleculares, pero pueden dificultar la convergencia y afectar el tratamiento perturbativo MP2. En la Tabla 3 se presentan las cargas atómicas naturales de los ligandos agua en los modelos ‘pequeño’ y ‘grande’. Para ambos **1** y **3**, existe una transferencia de carga relativamente pequeña desde el éter corona a la molécula (0,11 e- y 0,14 e-, respectivamente). Esta densidad adicional de electrones no se distribuye uniformemente en el complejo y se concentra en los átomos de oxígeno de los ligandos agua, los cuales incrementan su carga en 0,036; 0,050 y 0,036 e- para el complejo **3**. Otros fragmentos moleculares como el ion  $Y^{III}$  o los ligandos  $NO_3^-$  varían su carga en menos de 0,01e- en todos los casos. El ligando agua con el mayor cambio en su carga molecular cuando se comparan los modelos ‘pequeño’ y ‘grande’, es aquel que tiene interacción por enlaces de hidrógeno con ambas moléculas de éter corona al mismo tiempo, denotado como W2 en la Figura 28. Este ligando es particularmente importante ya que ocupa una posición donde el momento magnético se reorienta después del encapsulamiento con éteres corona. Para el complejo **1**, los ligandos agua

tienden a concentrar la transferencia de carga, pero la magnitud del efecto es menor que en **3**. Esto puede estar relacionado con una mejor orientación de los ligandos agua en la formación de enlaces de hidrógeno en **3**.

**Tabla 3.** Cargas atómicas naturales para diferentes fragmentos de los modelos ‘pequeño’ y ‘grande’ de **1** y **3**.

	<b>1</b>			<b>3</b>	
	‘grande’	‘pequeño’		‘grande’	‘pequeño’
Y	1,976	1,971	Y	1,848	1,856
SCN	-0,839	-0,829	NO <sub>3</sub>	-0,736	-0,737
SCN	-0,830	-0,824	NO <sub>3</sub>	-0,735	-0,733
SCN	-0,833	-0,827	NO <sub>3</sub>	-0,741	-0,732
H <sub>2</sub> O	0,082	0,103	H <sub>2</sub> O (W1)	0,080	0,116
H <sub>2</sub> O	0,084	0,096	H <sub>2</sub> O (W2)	0,063	0,113
H <sub>2</sub> O	0,081	0,102	H <sub>2</sub> O (W3)	0,080	0,116
H <sub>2</sub> O	0,087	0,106			
H <sub>2</sub> O	0,083	0,101			
2 C <sub>12</sub> O <sub>6</sub> H <sub>24</sub>	0,108	-	2 C <sub>12</sub> O <sub>6</sub> H <sub>24</sub>	0,141	-



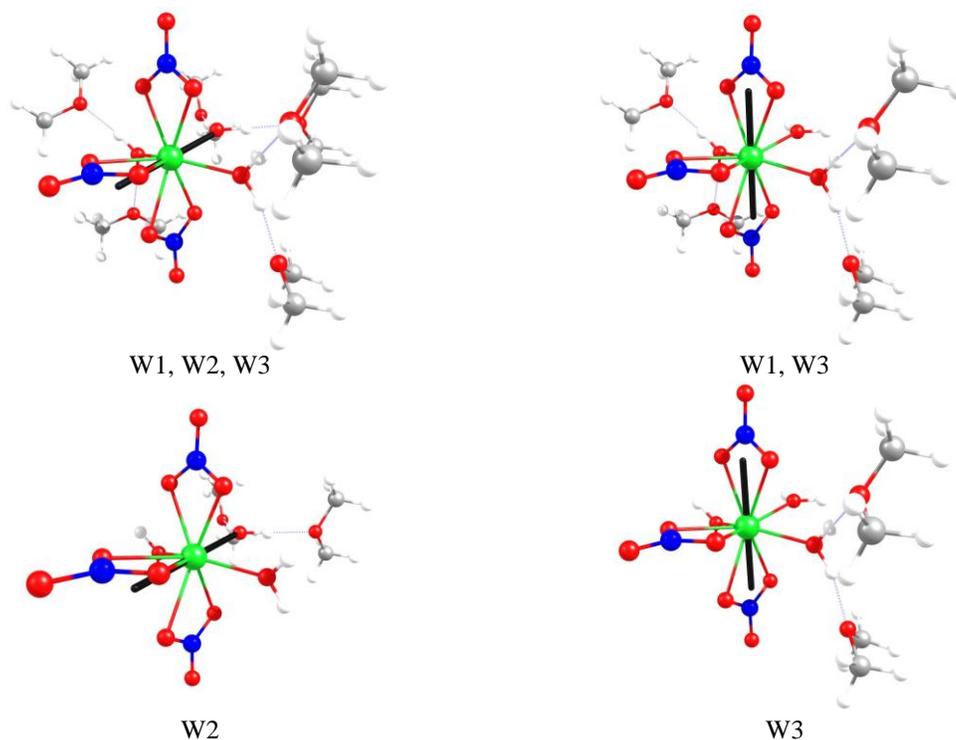
**Figura 28.** Enlaces de hidrógeno entre los ligandos agua coordinados en el complejo **3** con las moléculas de éter corona. Las moléculas de agua se denotan de acuerdo a la Tabla 3.

En resumen, los resultados de los modelos de cargas electrostáticas puntuales y el análisis MP2 de interacciones débiles, muestran que las interacciones electrostáticas y supramoleculares afectan la anisotropía magnética de forma simultánea. En el trabajo de Herchel y col.<sup>38</sup>, se relacionó el deterioro de la anisotropía magnética del complejo **3** con sólo interacciones electrostáticas. Sin embargo, en el presente trabajo se demuestra que la reorientación de momento magnético en **3** se relaciona más con interacciones de enlace de hidrógeno específicas que con el efecto electrostático, el cual parece ser efectivo reduciendo la anisotropía magnética total, pero no induce una reorientación significativa del momento magnético.

Para comprobar el efecto de las interacciones por enlace de hidrógeno, se construyó un modelo simplificado para **3** donde los éteres corona fueron fragmentados en moléculas de dimetiléter (Figura 29). Cada molécula de éter corona fue fragmentada en tres secciones, conservando todos los átomos de oxígeno involucrados en los enlaces de hidrógeno (W1, W2, W3 en la Figura 28). Luego, diferentes combinaciones de los fragmentos de dimetiléter fueron eliminados para estudiar cómo cada enlace de hidrógeno específico afecta la axialidad magnética. Si todos los enlaces de hidrógeno se eliminan, se obtiene el modelo ‘pequeño’ y los valores del vector  $g$  para este modelo son intermedios entre los modelos ‘pequeño’ y ‘grande’, lo que sugiere que las interacciones por enlaces de hidrógeno explican en parte el deterioro debido al encapsulamiento, pero que la interacción electrostática también juega un rol en este efecto.

La Tabla 4 presenta los valores del vector  $g$  para los modelos con diferente número de interacciones por enlace de hidrógeno. Interesantemente, el enlace de hidrógeno a uno de los ligandos agua (W2) parece explicar la mayor parte del efecto de segunda esfera. La magnitud de los componentes transversos de  $g$  ( $\sqrt{g_x^2 + g_y^2}$ ) disminuye desde 0,473 a 0,121 cuando se eliminan las interacciones por enlace de hidrógeno con W2. El cambio en el vector  $g$  cuando se eliminan interacciones de enlace de hidrógeno con otros ligandos de agua es menor (0,364 y 0,370 para W1 y W3, respectivamente). La misma tendencia se observa si dos ligandos de agua no poseen enlace de hidrógeno. Solo el modelo W2 tiene una componente transversa de  $g$  grande (0,269), mientras que en los otros modelos es menor (0,137 y 0,139). En

consistencia con los cálculos MP2, W2 es el ligando agua que recibe la mayor transferencia de carga desde los fragmentos de éter corona.

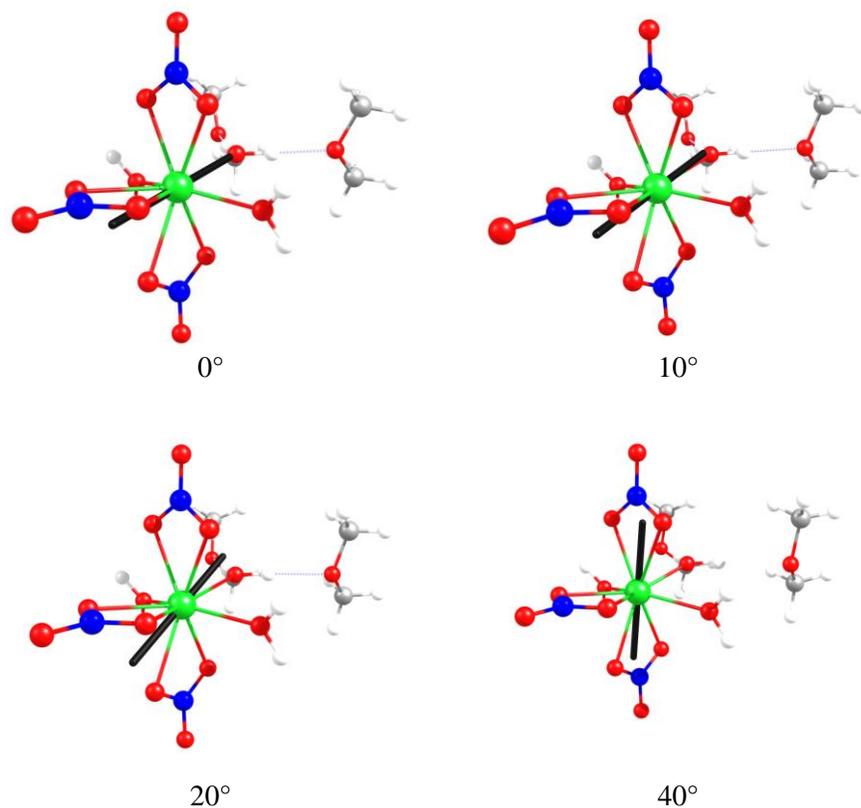


**Figura 29.** Orientación de momento magnético (línea negra) para modelos simplificados del complejo **3**.

**Tabla 4.** Parámetros CASSCF espín-Hamiltoniano para modelos simplificados de **3**.

Interacción por enlace de hidrógeno	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$\sqrt{g_x^2 + g_y^2}$
W1, W2, W3	0,097	0,463	18,089	0,473
W1, W2	0,014	0,369	18,440	0,370
W1, W3	0,046	0,112	19,172	0,121
W2, W3	0,012	0,364	18,442	0,364
W1	0,068	0,119	19,382	0,137
W2	0,035	0,266	18,534	0,269
W3	0,069	0,120	19,379	0,139
ninguno	0,052	0,121	19,457	0,132

La dirección del momento magnético destaca el rol de W2 en el control de la anisotropía magnética, ya que todos los modelos que incluyen interacciones de enlace de hidrógeno con este ligando muestran un momento magnético alineado con el eje  $\text{NO}_3\text{-Dy-OH}_2$ , mientras que los modelos que carecen de estas interacciones alinean su momento magnético como en el modelo ‘pequeño’ para **3** (Ver Figura 29). Para probar esta idea, se consideró un modelo donde los planos  $\text{OC}_2$  de los fragmentos dimetil éter correspondientes al ligando agua W2 fueran rotados cada  $10^\circ$  hasta completar  $90^\circ$ , rompiendo el contacto  $\text{HO-H}\cdots\text{OMe}_2$  sin eliminar el fragmento. De esta forma, la interacción química se rompe, pero el potencial electrostático en la posición  $\text{Dy}^{\text{III}}$  no es fuertemente afectado, ya que la rotación no desplaza el fragmento éter de la segunda esfera en forma drástica (Figura 30).



**Figura 30.** Variación de la orientación del momento magnético (línea negra) al rotar el fragmento de dimetiléter asociado con el ligando agua magnéticamente relevante W2. Luego de  $40^\circ$ , la dirección del momento magnético permanece apuntando en la misma dirección.

La Tabla 5 presenta el cambio en los valores del vector g luego de la rotación. A ángulos pequeños (10°-30°) la axialidad disminuye marcadamente, alcanzando un máximo  $\sqrt{g_x^2 + g_y^2}$  de 1,8 a 30°. A ángulos mayores, la axialidad se restaura e incluso sobrepasa el valor inicial. La drástica variación de los valores g se acompaña con una reorientación de la dirección del momento magnético, tal como cuando las moléculas de éter corona son removidas del modelo ‘grande’.

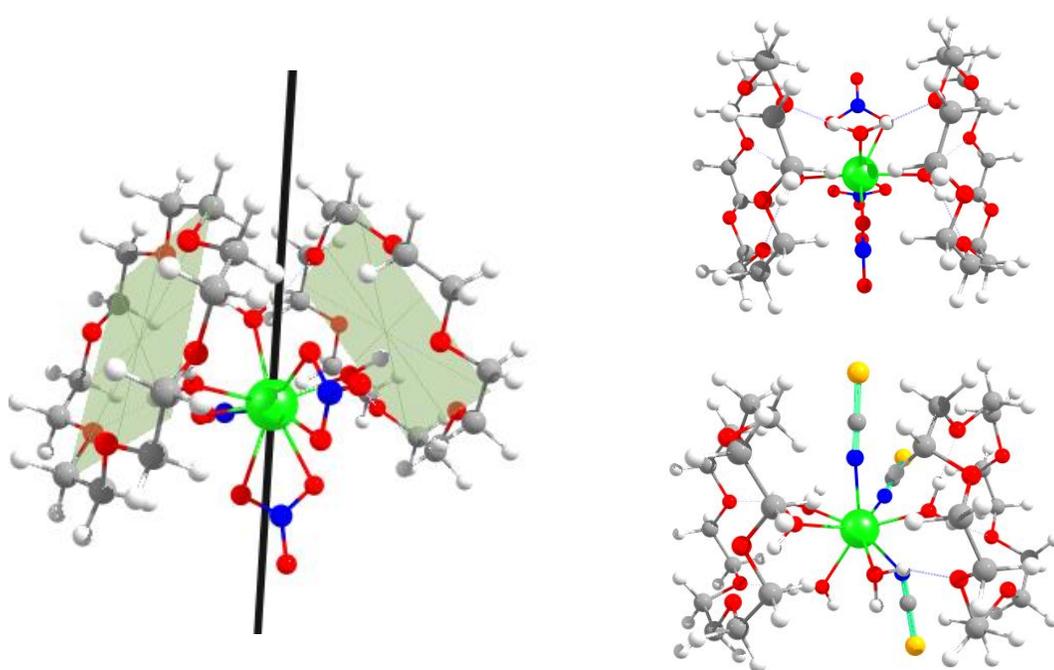
**Tabla 5.** Variación de los valores del vector g del estado fundamental al rotar el fragmento de dimetiléter asociado con el ligando agua magnéticamente relevante W2

Ángulo de rotación (°)	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$\sqrt{g_x^2 + g_y^2}$
0	0,035	0,266	18,534	0,269
10	0,106	0,641	17,720	0,649
20	0,266	1,766	15,768	1,786
30	0,321	1,770	16,417	1,799
40	0,213	0,793	18,342	0,821
50	0,143	0,428	18,979	0,451
60	0,108	0,290	19,199	0,310
70	0,092	0,233	19,287	0,250
80	0,084	0,210	19,321	0,226
90	0,081	0,204	19,330	0,219

Considerando que las interacciones por enlace de hidrógeno en grupos acuo directamente coordinados al ion magnético resultaran en un incremento de la carga negativa de estos ligandos, el efecto neto de este contacto dependerá de la posición del agua respecto al eje del momento magnético. Para un ion oblató, un incremento en la repulsión de un ligando será beneficioso siempre que este se encuentre orientado a lo largo del eje fácil. Lo contrario sucederá si el ligando se encuentra en el plano ecuatorial. En sistemas con elevada axialidad, los ligandos más repulsivos están orientados a lo largo del eje fácil, mientras que los ligandos débiles se ubican en el plano. El agua es un ligando relativamente débil en comparación con otros grupos comunes en SMMs basados en lantánidos. Por tanto, se espera que los ligandos acuo estén ubicados más en el plano ecuatorial que en el eje fácil en entornos SMM

favorables. Consecuentemente, las interacciones por enlaces de hidrógeno en ligandos agua tenderán a perjudicar las propiedades SMM en la mayoría de los casos, tal como se observó en los ejemplos presentados. Un ejemplo del rol clave de la segunda esfera de coordinación en el control del momento magnético y la barrera de magnetización ( $U_{\text{cal}}$ ) fue reportada por Murrie y col.<sup>112</sup> Estos autores calcularon diferentes modelos creados paso a paso por la eliminación de cada fragmento de dos complejos de Dy<sup>III</sup>. Ellos demostraron que se producía una disminución de las cargas en la región ecuatorial alrededor de ion Dy<sup>III</sup> al remover aniones/moléculas de la segunda esfera de coordinación, los cuales presentaban interacciones por enlace de hidrógeno con las moléculas de agua ecuatorialmente coordinadas. De este modo, aumentó la axialidad y mejoraron los valores calculados de  $U_{\text{cal}}$ .

De esta forma, el estudio se centró ahora en ajustar las interacciones electrostáticas con el objetivo de mejorar la axialidad magnética. A partir del análisis de las estructuras cristalográficas de **1** y **3**, se observó que los planos de ambos éteres corona no son paralelos, formando un ángulo de 37° y 50°, respectivamente. Una disposición paralela (‘sandwich’) de dos moléculas planares (por decir, pertenecientes a un grupo puntual  $D_{nh}$ ) generará  $n$  ejes  $C_2$  en el plano intermedio de las dos moléculas. Si ambos planos no son paralelos (pareciéndose más a un ‘kebab’), solo uno de los ejes  $C_2$  permanecerá, determinando la orientación axial de este fragmento (ver Figura 31). La dependencia de la simetría total en términos de la simetría de sus fragmentos y su orientación relativa es llamada simetría concurrente<sup>113</sup>. Al observar a través de este eje  $C_2$  aproximado, se aprecia que la disposición de **3** es más simétrica que en **1**, ya que los átomos de oxígeno y carbono están confrontados en la primera estructura, pero están ‘torcidos’ en la segunda (ver Figura 31). La mayor simetría de **3** permite la comparación del eje de simetría de los fragmentos del éter corona y el eje magnético de este complejo. Interesantemente, el eje  $C_2$  del éter corona es intermedio entre los ejes de anisotropía de los modelos ‘pequeño’ y ‘grande’. A partir del modelo ESP de **3**, se reorientó el potencial electrostático en 59,3° para alinear el eje  $C_2$  de los éteres corona con el eje NO<sub>3</sub>-Dy-NO<sub>3</sub>.



**Figura 31.** Izquierda: Estructura molecular de **3**. Los planos de los éteres corona se muestran como superficies grises y el eje  $C_2$  está representado con una línea negra. Derecha: Vista a lo largo del eje  $C_2$  en **3** (arriba) y **1** (abajo). En el caso de **1**, el eje  $C_2$  es aproximado ya que ambas moléculas de éter corona no están relacionadas por simetría.

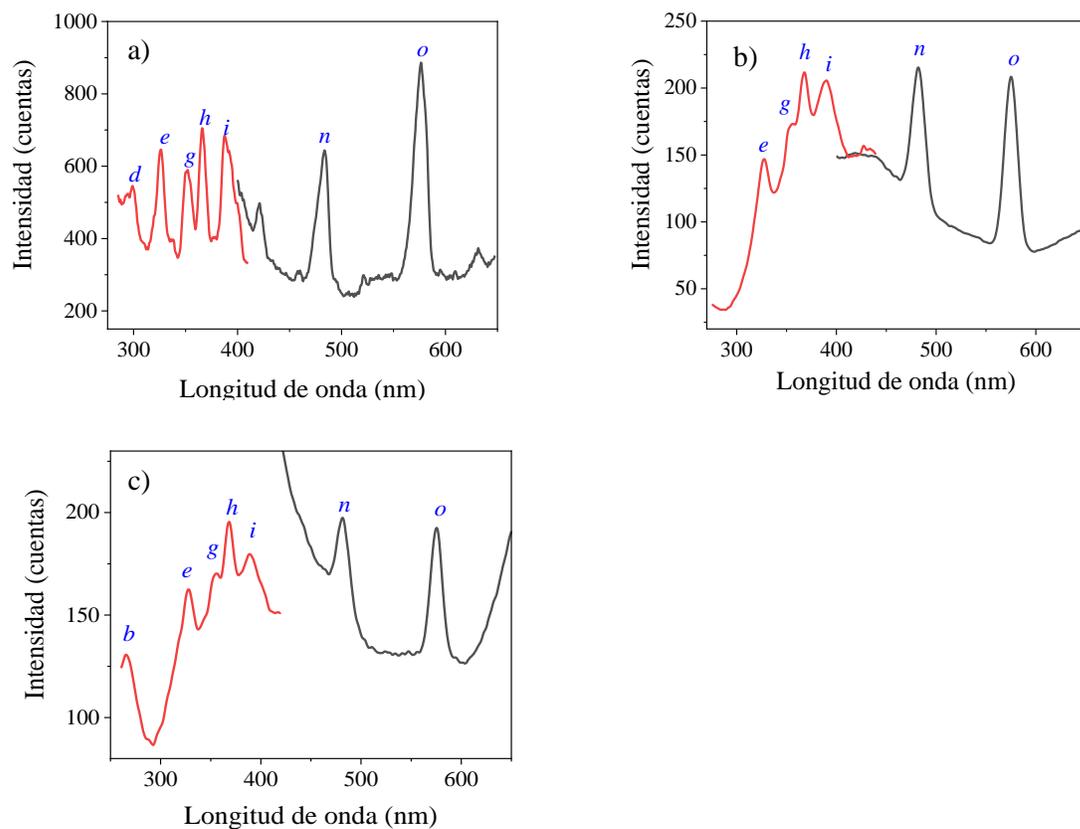
Cuando el potencial electrostático es alineado con el eje de los ligandos  $\text{NO}_3^-$ , la anisotropía magnética es más axial que en el caso del modelo ‘pequeño’ ( $g_x = 0,030$ ;  $g_y = 0,064$  y  $g_z = 19,422$ ). De esta forma, el alineamiento del eje de simetría del potencial electrostático con el eje de anisotropía del sistema favorece la anisotropía magnética del sistema.

En resumen, los cálculos teóricos permitieron identificar las interacciones de segunda esfera y demuestran cómo estas pueden afectar la axialidad magnética en los complejos y, por tanto, las propiedades SMM.

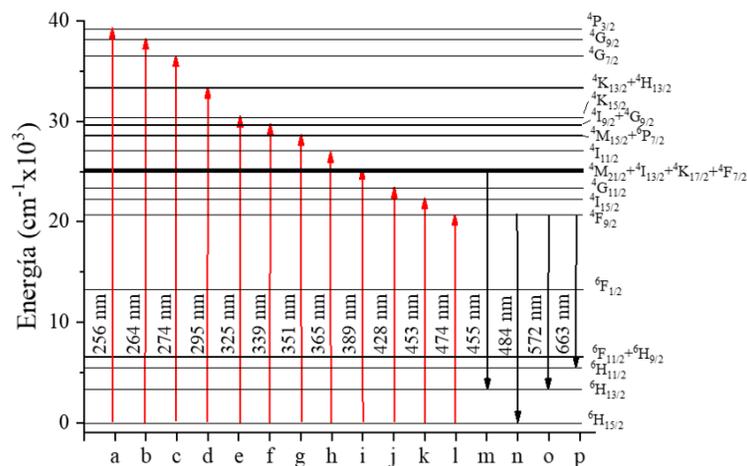
#### 4.2.4 Estudio de las Propiedades Ópticas

Las propiedades luminiscentes de los complejos poliéter-macrocíclicos fueron estudiados mediante espectroscopia de emisión y excitación en estado sólido a temperatura ambiente. En la Figura 32 se presentan los espectros de emisión y excitación para los complejos **1**, **2** y **3**, mientras que en la Figura 33 se muestra un diagrama de niveles de energía con las transiciones de absorción y emisión características para el Dy<sup>III</sup> denotadas desde la letra (a) a la (o)<sup>114</sup>. Debido a que no se obtuvieron los complejos macrocíclicos deseados, donde el ion Dy<sup>III</sup> se coordinara a los átomos oxígeno del éter corona, no se espera que este pueda transferir energía al ion lantánido mediante el efecto antena. De esta forma, los espectros de emisión fueron registrados utilizando diferentes longitudes de onda de excitación a las que absorbe el ion Dy<sup>III</sup>. En la Figura 32 se presentan los espectros de emisión de los complejos **1**, **2** y **3**, los cuales fueron registrados excitando a 351, 366 y 386 nm, respectivamente; ya que con estas longitudes de onda se obtuvo la mejor visibilidad de las bandas de emisión del disprosio(III).

Para todos los complejos se observaron las bandas de emisión características del Dy<sup>III</sup> en 484 nm y 576 nm, correspondientes a las transiciones  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  (n) y  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  (o), respectivamente. Para el espectro de emisión de **1** y **2**, además de las bandas características del Dy<sup>III</sup>, se muestra una banda en 421 nm la cual podría ser asignada a la emisión intraligando del ligando tiocianato<sup>115</sup>. Por su parte, los espectros de excitación se realizaron monitoreando la banda de emisión en 484 nm. Para el complejo **1**, el espectro de excitación muestra una serie de bandas asociadas a las transiciones *f-f* del Dy<sup>III</sup> desde el estado fundamental  ${}^6H_{15/2}$  hacia los estados  ${}^4K_{13/2} + {}^4H_{13/2}$  (d),  ${}^4K_{15/2}$  (e),  ${}^4M_{15/2} + {}^5P_{7/2}$  (g),  ${}^4I_{11/2}$  (h),  ${}^4M_{21/2} + {}^4I_{13/2} + {}^4K_{17/2} + {}^4F_{7/2}$  (i) (ver Figura 32a). Debido a la menor intensidad en los espectros de los complejos **2** y **3**, estas transiciones son menos definidas, observándose las bandas (e), (g), (h) y (i). En **3** además de estas señales, se observa una banda correspondiente a la transición  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$  (b).



**Figura 32.** Espectro de excitación monitoreando la banda de emisión de 484 nm (línea roja) y espectro de emisión (línea negra) para los complejos **1**(a), **2**(b) y **3**(c), excitando a 351, 366 y 386 nm, respectivamente.



**Figura 33.** Diagrama de niveles de energía para el  $\text{Dy}^{\text{III}}$  donde se muestran las bandas de absorción (rojo) y emisión (negro)<sup>114</sup>.

Como se observa en los espectros de excitación de los complejos, no se muestran bandas de absorción de los ligandos involucrados. De esta forma, las bandas de emisión características del ion Dy<sup>III</sup> en los complejos **1**, **2** y **3** se obtienen por excitación directa en las transiciones *f-f* del lantánido.

La transición  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  del ion Dy<sup>III</sup> corresponde a una transición de dipolo eléctrico (ED), la cual es es hipersensitiva a la simetría del campo cristalino alrededor del ion Dy<sup>III</sup>. Cuanto mayor es la asimetría, mayor será la intensidad de la transición ED en relación a la transición de dipolo magnético (MD),  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ <sup>116-118</sup>. Al comparar cualitativamente los espectros de emisión se puede observar que en el complejo **1** la intensidad de la banda en 576 nm es mayor que la de la banda en 484 nm, mientras que en los complejos **2** y **3** las intensidades de ambas bandas son similares. Esto sugiere que el entorno local del ion Dy<sup>III</sup> es más asimétrico en **1** en comparación con los demás complejos.

A partir de la Figura 32 se puede observar, que para **1** las bandas de emisión del Dy<sup>III</sup> son más definidas en relación a **2** y **3**. Interesantemente, el complejo **1** presenta cinco moléculas de agua en la primera esfera de coordinación, mientras que **2** y **3** presentan una y tres moléculas de agua, respectivamente. De esta forma, no existe una correlación de la atenuación de la luminiscencia con procesos de desactivación vibracional a partir de los osciladores O-H del agua<sup>119</sup>. Por otro lado, el encapsulamiento de los complejos entre las moléculas de éter corona debería afectar la luminiscencia del Dy<sup>III</sup>, siempre que las interacciones por enlaces de hidrógeno entre las aguas coordinadas y los átomos de oxígeno de los éteres corona favorecieran los procesos de desactivación vibracional. Sin embargo, no se observa una tendencia clara a partir de los espectros de emisión. Un estudio más detallado de las propiedades ópticas de estos compuestos no fue realizado en este trabajo, ya que no se obtuvieron los complejos macrocíclicos deseados, para los cuales se esperaba que el éter corona funcionara como antena en el proceso de transferencia de energía al ion Dy<sup>III</sup>.

### 4.3 Conclusiones

- El uso de sales de tiocinanto con diferentes cationes permitió obtener tres complejos de Dy<sup>III</sup> que poseen una primera y segunda esfera de coordinación diferente.
- Estos complejos mononucleares fueron caracterizados como imanes unimoleculares inducidos por campo (SMMs).
- Los cálculos teóricos son consistentes con el comportamiento magnético observado, obteniéndose una rápida relajación por túnel cuántico, debido a la presencia de una significativa anisotropía transversa en el estado fundamental.
- Los cálculos muestran que el encapsulamiento por éteres corona perjudica las propiedades SMM, ya que las interacciones de la segunda esfera de coordinación tienden a disminuir la axialidad en estos casos.
- El origen de este efecto se atribuye a una combinación de efectos electrostáticos e interacciones por enlace de hidrógeno, los cuales aumentan el desdoblamiento del campo ligando asociado con los ligandos agua.
- En el caso del complejo **3**, los resultados teóricos indican que se obtiene una fuerte reorientación del momento magnético del estado fundamental, debido a la presencia de moléculas de éter corona encapsulantes.
- Se determinó que la fuerte reorientación del momento magnético en **3** se relaciona más con interacciones de enlace de hidrógeno específicas, que con el efecto electrostático de las moléculas de éter corona.
- En relación a las interacciones electrostáticas, el alineamiento del eje de simetría del potencial electrostático con el eje de anisotropía del sistema mostró ser favorable para mejorar la anisotropía magnética. Por su parte, un desalineamiento tiene un efecto negativo, como se observó experimentalmente.
- De esta forma, modificar los efectos de la segunda esfera parece ser crítico para maximizar la axialidad magnética y suprimir la relajación por túnel. Este trabajo, muestra que los estudios computacionales pueden ser útiles para identificar este tipo de interacciones, y mejorar así las propiedades de SMMs

- Los estudios de las propiedades ópticas indican que estos complejos presentan luminiscencia a temperatura ambiente, donde las bandas de emisión características del ion Dy<sup>III</sup> fueron obtenidas por la excitación directa en las transiciones *f-f*.
- De este modo, se obtuvieron tres sistemas multifuncionales que exhiben propiedades de SMM inducido por campo y propiedades luminiscentes.

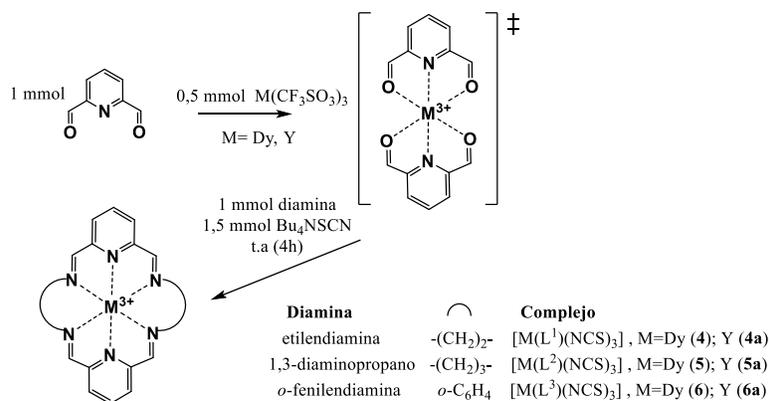
## 5. COMPLEJOS HEXAAZAMACROCÍCLICOS DE Dy<sup>III</sup>

### 5.1. Métodos Experimentales

La síntesis de todos los complejos hexaazamacrocíclicos se realizaron a partir de la reacción de condensación del precursor 2,6-piridindicarboxaldehído con diferentes aminas (etilendiamina, 1,3-diaminopropano y *o*-fenilendiamina) y diferentes sales metálicas. Aunque el dialdehído es comercial, debido a la gran cantidad utilizado y a su alto costo, este se sintetizó siguiendo una metodología similar a la informada por Papadopoulos y col.<sup>120</sup>, la cual se detalla en el material suplementario (Anexo 2, Sección 1).

#### 5.1.1. Síntesis de Complejos Hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup> conteniendo ligandos tiocianato.

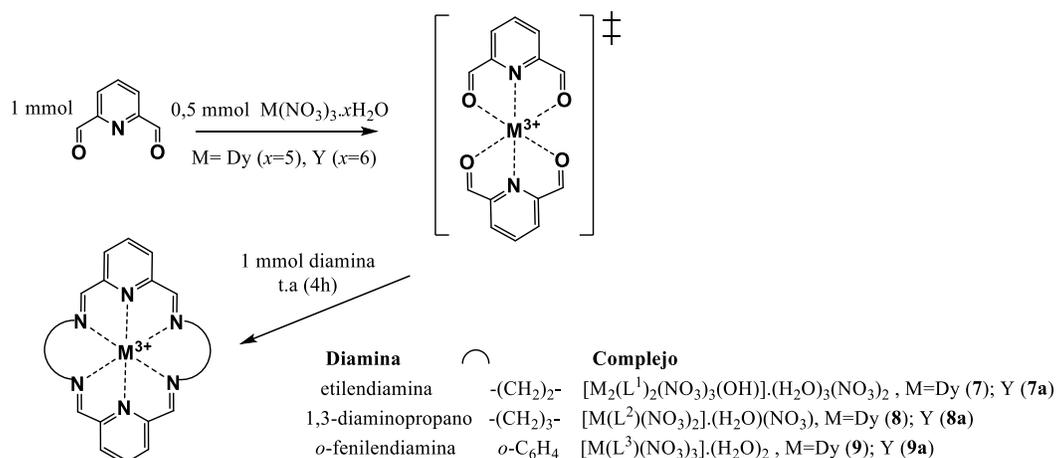
Para la obtención de los complejos de Dy<sup>III</sup> y sus respectivos blancos de Y<sup>III</sup> con ligandos hexaazamacrocíclicos, se utilizó una metodología similar a la informada por Kumar y Alexander<sup>39</sup>, la cual consiste en una síntesis del ligando en presencia de los centros metálicos (vía “template”). El detalle de la síntesis, los rendimientos obtenidos y análisis elemental para los complejos **4**, **5** y **6** se resumen en el material suplementario (Anexo 2, Sección 2). En la Figura 34, se presenta el esquema de síntesis seguido para la obtención de los diferentes complejos macrocíclicos conteniendo ligandos tiocianato. Esta metodología de síntesis permitió obtener monocristales para los complejos **4**, **5** y **6**, así como para sus análogos de itrio(III) (**4a**, **5a** y **6a**).



**Figura 34.** Esquema de síntesis “template” para la obtención de los complejos hexaazamacrociclicos conteniendo ligandos tiocianatos, donde L<sup>n</sup> corresponde al macrociclo según el espaciador.

### 5.1.2. Síntesis de Complejos Hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup> conteniendo ligandos Nitrato

Para la síntesis de estos compuestos se siguió el esquema presentado en la Figura 35. En este caso se utilizó la sal metálica Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (219 mg, 0.5 mmol) y la sal de Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (192 mg, 0,5 mmol) para los blancos ópticos. Además, en el último paso no se añadió la solución de Bu<sub>4</sub>NSCN. Entre las mezclas de reacción obtenidas, solo aquellas donde se utilizó la sal de Dy<sup>III</sup> y las aminas alifáticas (etilendiamina y 1,3-diaminopropano) dieron lugar a cristales aptos para difracción de rayos X, por evaporación lenta de la solución a temperatura ambiente, correspondientes a los productos **7** y **8**. Para promover la cristalización, en el primer caso, se inyectó la etilendiamina directamente a la mezcla de reacción y la sal metálica fue disuelta en 30 mL de etanol anhidro. Para el segundo caso, todos los reactivos fueron disueltos en acetonitrilo y la mezcla resultante se llevó a reflujo durante tres horas. En el caso de *o*-fenilendiamina, se intentaron diferentes formas de promover la cristalización (mezclas de solventes, reflujo, cristalización por difusión, entre otros) sin tener éxito; en este caso se obtuvo un polvo amarillo (**9**). Los rendimientos obtenidos y análisis elemental para los complejos **7**, **8** y **9** se resumen en la Tabla S7.



**Figura 35.** Esquema de síntesis “template” para la obtención de los complejos hexaazamacrocíclicos conteniendo ligandos nitrato, donde L<sup>n</sup> corresponde al macrociclo según el espaciador.

El análisis elemental del compuesto derivado de la etilendiamina (**7**), coincide con la obtención de una especie dinuclear de Dy<sup>III</sup>, [Dy<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)]·(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, lo cual se corrobora con la estructura cristalina obtenida. Los sólidos de los complejos de Y<sup>III</sup> con L<sup>n</sup> (*n* = 1, 2 y 3) se denotarán como **7a**, **8a** y **9a**, respectivamente. Los complejos **8a** y **9a** fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja, coincidiendo el patrón de bandas de los espectros FTIR con los de sus correspondientes análogos de disprosio(III), lo que sugiere que **8** y **9** tienen una estequiometría y primera esfera de coordinación similares con los blancos **8a** y **9a**, respectivamente (Figura S10).

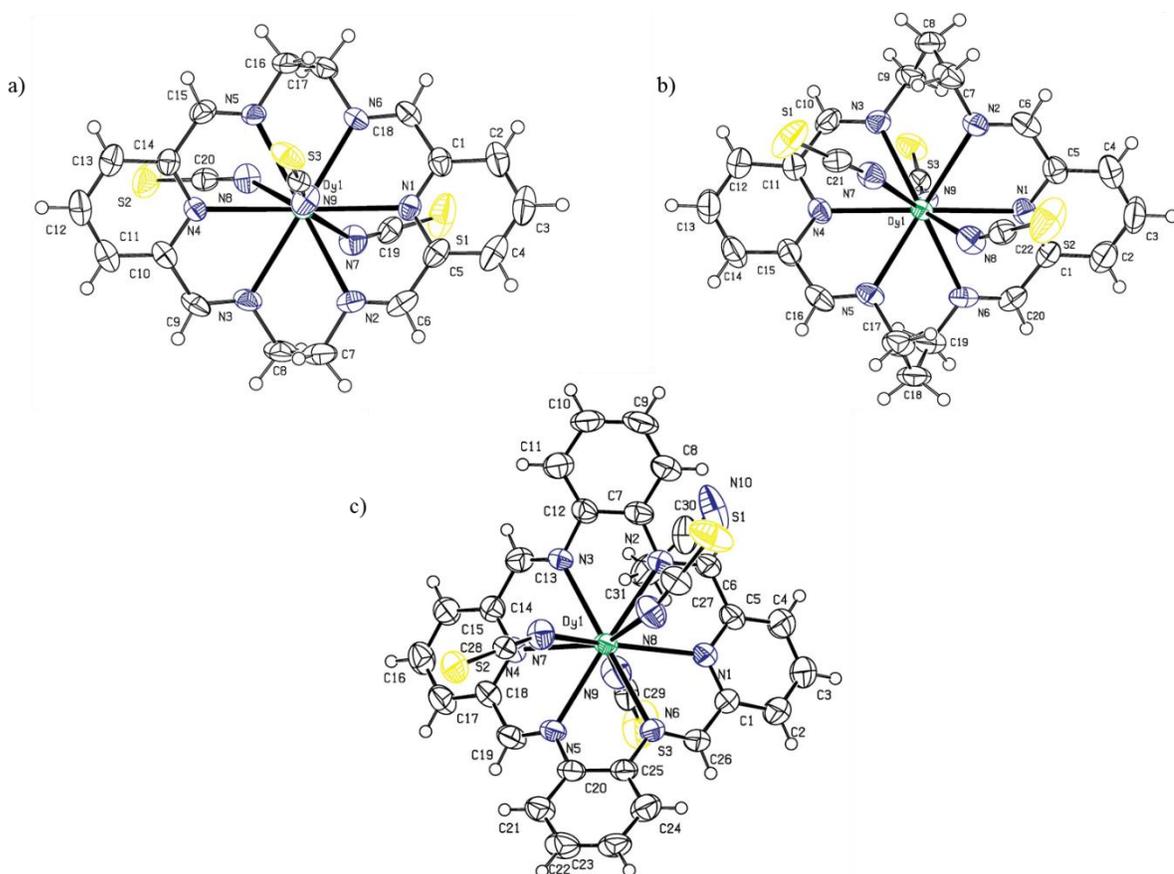
## 5.2. Resultados y discusión

La síntesis de complejos hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup> se realizó mediante el método “template”<sup>39</sup>, donde las sales metálicas, dialdehído y diaminas se utilizaron en una relación 1:2:2, para obtener así complejos macrocíclicos simétricos [2,2] de base de Schiff. La caracterización por espectroscopia infrarroja y el análisis termogravimétrico de estos complejos se resume en el material suplementario (Anexo 2, Sección 3-4). El análisis termogravimétrico para el complejo **9** permitió determinar que este compuesto presenta dos moléculas de agua fuera de la esfera de coordinación y tres ligandos nitrato coordinados al centro metálico, dos en forma monodentada y uno de manera bidentada, con lo cual se tiene un complejo neutro con un centro de Dy<sup>III</sup> con número de coordinación igual 10. Para los demás complejos se obtuvo la estructura cristalina, las cuales se describen a continuación.

### 5.2.1. Descripción Estructural. Complejos Hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup> conteniendo ligandos tiocianato.

Se obtuvieron tres diferentes complejos hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup> al utilizar tres aminas diferentes: etilendiamina, 1,3-diaminopropano y *o*-fenilendiamina: [Dy(L<sup>1</sup>)(NCS)<sub>3</sub>] (**4**), [Dy(L<sup>2</sup>)(NCS)<sub>3</sub>] (**5**) y [Dy(L<sup>3</sup>)(NCS)<sub>3</sub>]·(CH<sub>3</sub>CN) (**6**), respectivamente. En todos los casos se obtuvo la estructura cristalina, las cuales se muestran en la Figura 36. La difracción de rayos X indica que **4** y **5** cristalizan en un grupo espacial *P*-1 (triclínico), mientras que **6** cristaliza

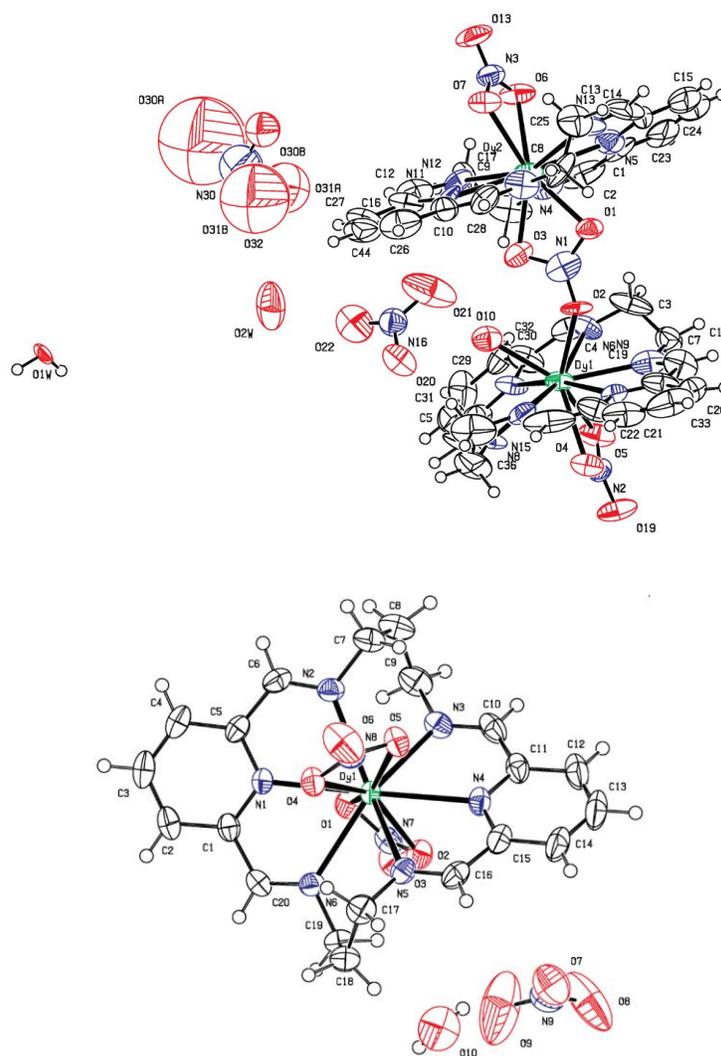
en un grupo espacial  $P21/c$  (monoclínico). En la Tabla S9 se detallan los datos cristalográficos para cada estructura. Los complejos  $[\text{Dy}(\text{L}^1)(\text{NCS})_3]$  (**4**),  $[\text{Dy}(\text{L}^2)(\text{NCS})_3]$  (**5**) y  $[\text{Dy}(\text{L}^3)(\text{NCS})_3] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})$  (**6**) presentan un centro de  $\text{Dy}^{\text{III}}$  nonacoordinado, donde tres de las posiciones coordinadas corresponden a aniones  $N$ -tiocianato monodentados, mientras que las seis posiciones restantes están ocupadas por seis átomos de nitrógeno del macrociclo, cuatro de ellos correspondientes a los nitrógenos de los grupos imino y los dos restantes pertenecen a los grupos piridina. El complejo **6** presenta además una molécula de acetonitrilo fuera de la esfera de coordinación, correspondiente a solvente de cristalización. Las estructuras cristalinas de los complejos de  $\text{Y}^{\text{III}}$  conteniendo ligandos tiocianato también fueron obtenidas, siendo isoestructurales con sus análogos de  $\text{Dy}^{\text{III}}$  (Figura S13, Tabla S10).



**Figura 36.** Representación ORTEP (elipses al 50% de probabilidad) de las estructuras moleculares de los complejos **4**, **5** y **6**.

### 5.2.2. Descripción Estructural. Complejos Hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup> conteniendo ligandos nitrato.

Para los complejos con ligandos nitrato, se obtuvieron monocristales de los complejos  $[\text{Dy}_2(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)_3(\text{OH})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_2$  (**7**) y  $[\text{Dy}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)$  (**8**), respectivamente. En la Figura 37, se presenta sus estructuras cristalinas y los datos cristalográficos se resumen en la Tabla S9. Estos complejos cristalizan en un grupo espacial *P*-1 (triclínico) y *P*21/*c* (monoclínico), respectivamente.



**Figura 37.** Representación ORTEP (elipses al 50% de probabilidad) de la estructura molecular de los complejos **7** (arriba) y **8** (abajo).

El complejo **7**, es una especie dinuclear asimétrica ya que los centros metálicos poseen una esfera de coordinación diferente. Cada centro de Dy<sup>III</sup> presenta un número de coordinación igual a 10, donde seis posiciones están ocupadas por átomos de nitrógeno del macrociclo, cuatro de ellas de los grupos imino y dos de los anillos piridina. Para Dy1, las posiciones restantes corresponden a un ligando hidroxilo y dos ligandos nitrato coordinados por los átomos de oxígeno, uno en forma bidentada y otro en forma monodentada. Este último ligando nitrato se encuentra a su vez haciendo puente con el centro de Dy2, donde en este caso se coordina por ambos átomos de oxígeno. Un tercer ligando nitrato se encuentra igualmente coordinado al Dy2 en forma bidentada. De este modo, se tiene un complejo dinuclear con carga +2, el cual es neutralizado por dos iones nitrato presentes fuera de la primera esfera de coordinación, donde uno de estos iones presenta desorden en su estructura. Además, se encuentran presentes dos moléculas de agua cada una con un 50% de ocupación. Durante el refinamiento, se observó una densidad electrónica remanente, la cual no pudo ser refinada, pero se estima pudiese corresponder a moléculas de agua. El análisis termogravimétrico indica que este sistema presenta cuatro moléculas de agua, lo cual confirma que la densidad remanente proviene de aguas de cristalización.

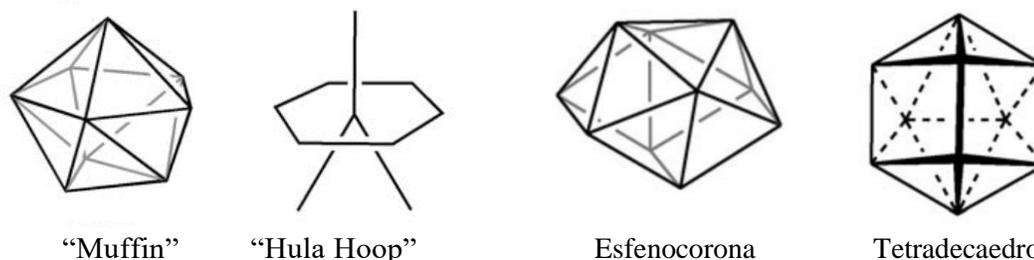
La presencia del ligando hidroxilo en este complejo sugiere que debe existir un medio básico que propicie su formación a partir de las moléculas de agua proveniente a las sales metálicas y producto de la reacción de condensación entre el dialdehído y la diamina. El acetonitrilo es un solvente básico débil y las soluciones acuosas de etanol son ligeramente básicas. Además, la etilendiamina que se adiciona en la reacción también actuaría como base. De esta forma, los solventes y este reactivo podrían propiciar el medio básico necesario para obtener este ligando. Se ha informado la formación de especies dinucleares de complejos hexaazamacrocíclicos unidos mediante puentes hidroxilo, a partir de la hidratación de los complejos monoméricos<sup>121</sup> o mediante la adición de una base en agua o metanol<sup>122,123</sup>.

Por su parte, en el complejo **8** el Dy<sup>III</sup> presenta un número de coordinación igual a 10, donde cuatro de los átomos coordinados corresponden a oxígenos de dos grupos nitrato coordinados en forma bidentada. Las posiciones restantes están ocupadas por átomos de nitrógeno del

macrociclo, cuatro de ellas de los grupos imino y dos de los anillos piridina. Fuera de la primera esfera de coordinación se presenta una molécula de agua y un ion nitrato. Este último, compensa la carga +1 del complejo macrocíclico. En la Tabla S11 se resumen las principales distancias y ángulos para los complejos **4-8**.

El análisis de la geometría de coordinación alrededor del Dy<sup>III</sup> usando el software SHAPE<sup>124</sup> indica que los sistemas **4** y **5** son próximos a una estructura “muffin” (MFF), **6** a una estructura “hula hoop” (HH) y que **8** puede ser descrito como una esfenocorona (JSPC). En el caso del complejo dinuclear **7**, se debe considerar cada centro metálico por separado para su análisis. Para ambos centros se tiene una geometría de coordinación próxima a un tetradecaedro (2:6:2). En la Tabla S12 se presentan los valores obtenidos de CShM para estos complejos. En la Figura 38 se define las formas ideales para describir estas estructuras correspondientes a poliedros de nueve y diez vértices<sup>124</sup>.

Una comparación de las principales distancias y ángulos entre el disprosio(III) y los átomos de nitrógeno para los complejos monoméricos **4**, **5**, **6** y **8**, y entre el disprosio(III) y oxígeno para **8**, se resumen en la Tabla 6. El promedio de las distancias entre el centro metálico y los átomos de nitrógeno del macrociclo (N1-N6) son menores en los complejos con espaciador alifático de tres carbonos **8** (2,561 Å) y **5** (2,588 Å), seguido de **4** (2,597 Å) y **6** (2,624 Å). Esto se relaciona con la distorsión del macrociclo, la cual como se observa en la Figura 39, es menor en L<sup>3</sup> debido a la rigidez conferida por los anillos aromáticos, y mayor en L<sup>2</sup> donde la cadena alifática más larga otorga una mayor flexibilidad, permitiendo una mayor interacción con el centro Dy<sup>III</sup>.

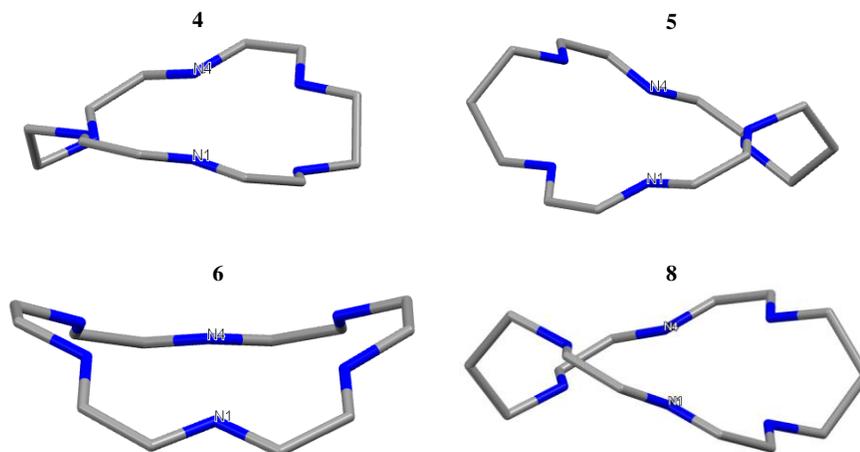


**Figura 38.** Formas ideales para las estructuras “muffin”, “hula hoop”, esfenocorona y tetradecaedro (2:6:2).

**Tabla 6.** Distancias Dy-N (Å) para **4**, **5**, **6** y **8** y Dy-O para **8**.

	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>8</b>	
Dy-N1 <sup>a</sup>	2,609(2)	2,591(5)	2,630(5)	2,553(2)	
Dy-N2	2,608(2)	2,582(5)	2,638(5)	2,563(3)	
Dy-N3	2,548(3)	2,613(5)	2,598(5)	2,562(2)	
Dy-N4 <sup>a</sup>	2,629(2)	2,578(5)	2,619(5)	2,580(2)	
Dy-N5	2,636(2)	2,549(5)	2,640(5)	2,579(3)	
Dy-N6	2,553(2)	2,613(5)	2,621(5)	2,529(2)	
Dy-N7 <sup>b</sup>	2,400(3)	2,412(5)	2,401(6)	Dy1 -O1	2,499(2)
Dy-N8 <sup>b</sup>	2,411(3)	2,417(5)	2,386(7)	Dy1 -O2	2,472(2)
Dy-N9 <sup>b</sup>	2,373(3)	2,407(5)	2,358(7)	Dy1 -O4	2,452(2)
				Dy1 -O5	2,485(2)

<sup>a</sup> Átomo de N del anillo piridina. <sup>b</sup> Átomo de N de los ligandos SCN, donde N9 está en posición *trans* respecto a los otros dos ligandos SCN.

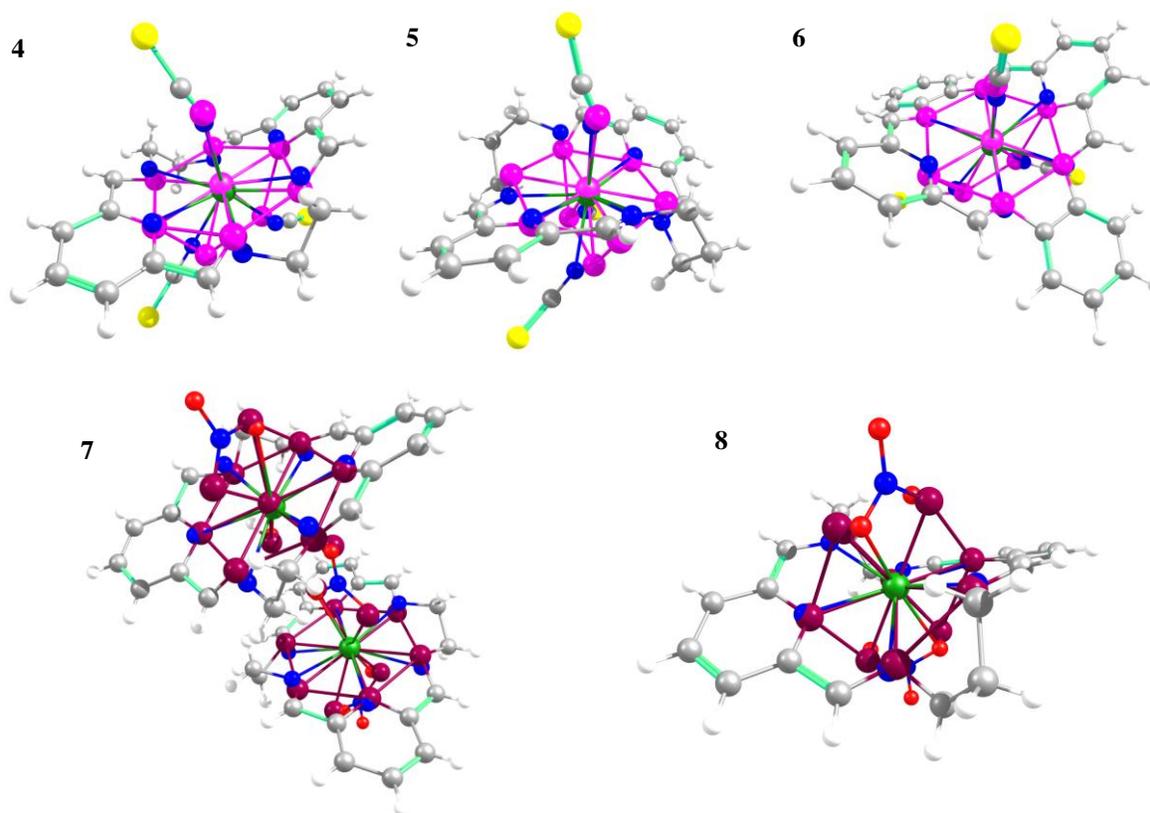


**Figura 39.** Distorsión de la estructura del macrociclo en los complejos **4**, **5**, **6** y **8**.

Por otro lado, las distancias promedio entre el disprosio(III) y los átomos de nitrógeno de los ligandos tiocianato, son menores para los complejos con el ligando L<sup>3</sup> y mayores en el caso de L<sup>2</sup>. Esto también se relaciona con la distorsión del macrociclo, donde la menor distorsión propicia una mayor interacción de los ligandos tiocianato con el centro metálico.

Para los complejos nonacoordinados, un macrociclo no distorsionado ubicaría en el plano ecuatorial los 6 átomos de nitrógeno en forma hexagonal, por lo cual la

geometría ideal para describir este tipo de complejos sería “Hula Hoop” (Figura 38). Esta geometría puede satisfacer la densidad electrónica oblató del  $Dy^{III}$ , ya que permite obtener un campo ligando axial requerido para maximizar la anisotropía magnética de este ion<sup>125</sup>. Una menor desviación de la geometría HH está relacionada con una menor distorsión del macrociclo y una mayor axialidad del sistema. De esta forma, para evaluar la axialidad, se calculó la desviación de la geometría ideal HH para cada complejo y se presenta en la Figura 40. Las desviaciones para los complejos **4**, **5** y **6** fueron 4,292; 6,323 y 2,338; respectivamente (Tabla S12). Para el complejo con  $L^2$  (**5**), la distorsión del macrociclo es mayor, así como la desviación de la geometría HH. Por el contrario, el complejo con  $L^3$  (**6**), tiene la menor distorsión del macrociclo y, por tanto, se aproxima más a la geometría HH.



**Figura 40.** Desviación de los complejos nonacoordinados (**4-6**) y decaordinados (**7-8**) de la geometría ideal “hula hoop” (rosado) y tetradecaedro (2:6:2) (burdeo), respectivamente. Código de color: Dy (verde), N (azul), S (amarillo), O (rojo), C (gris), H (blanco).

En la Tabla S13 se presentan las desviaciones de los átomos coordinantes de la geometría HH en cada sistema. Según las desviaciones de la estructura ideal HH para estos complejos, se puede establecer que el orden de axialidad es  $6 > 4 > 5$ .

Por su parte, para el complejo decacoordinado **8**, la estructura ideal para describir un macrociclo no distorsionado es el tetradecaedro (2:6:2). Esta geometría involucra seis posiciones en el plano y dos posiciones fuera de cada lado del plano<sup>126</sup>. En este caso, la desviación del complejo **8** de la geometría ideal tetradecaedro (2:6:2) es de 3,825. Como se observa en la Figura 40, las seis posiciones del plano del tetradecaedro se encuentran ocupadas por los dos nitrógenos piridínicos y los cuatro oxígenos de los ligandos nitrato. En el caso ideal de macrociclo no distorsionado, el plano del tetradecaedro debería estar ocupado por este ligando, sin embargo, la distorsión que presenta el macrociclo en este sistema hace que el plano se ubique en forma perpendicular. Por otro lado, debido al campo ligando débil que presentan los iones nitrato, la disposición de la densidad oblato es diferente. En este caso, no se puede relacionar la distorsión de macrociclo con la axialidad. La relación entre distorsión geométrica y axialidad se analizará y discutirá más detalladamente en la Sección 5.2.4.

En el complejo **7**, se observa que los macrociclos se encuentran dispuestos en forma alternada, con una rotación de  $90^\circ$  entre ellos (Figura S14a). La diferente coordinación que presenta el ligando nitrato que conecta ambos centros de disprosio(III), la cual es monodentada (Dy1) y bidentada (Dy2), hace que los planos de ambos macrociclos no sean paralelos entre sí, en este caso los planos que forman se encuentran separados por un ángulo de  $22,7^\circ$  (Figura S14b). La distorsión de cada ligando macrocíclico se determinó por la desviación de la estructura ideal tetradecaedro (2:6:2), la cual fue de 2,520 y 2,254 para el macrociclo coordinado al Dy1 y Dy2, respectivamente. En la Tabla S13 se presentan las desviaciones de los átomos coordinantes de la geometría tetradecaedro en cada centro. Según estos valores el macrociclo coordinado al Dy1 presenta una distorsión levemente mayor que aquel coordinado al Dy2. Esto puede ser debido a la forma de coordinación diferente del ligando nitrato, la cual al ser monodentada en Dy1 permite

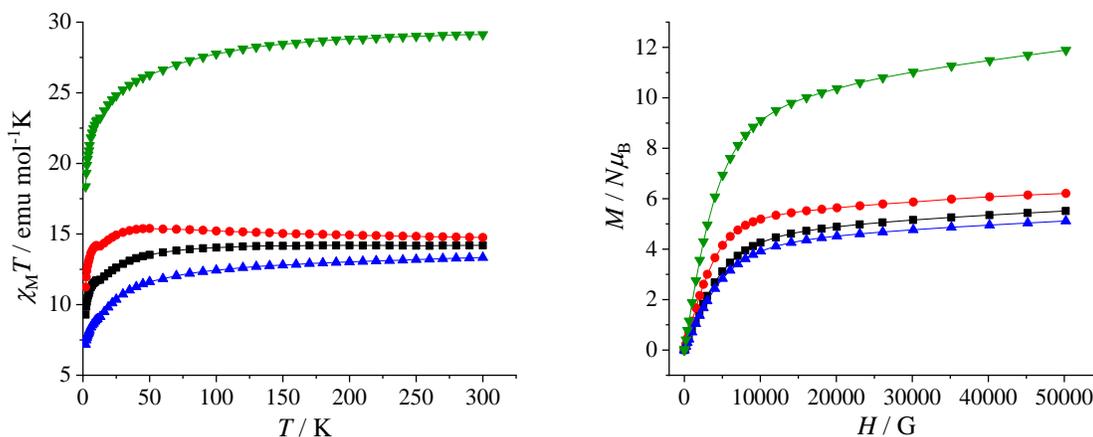
una mayor flexibilidad en la coordinación del macrociclo y por tanto una mayor distorsión del mismo.

Finalmente, se observó que las menores distancias metal-metal Dy...Dy en la estructura cristalina de **4**, **5**, **6** y **8**, son 7,428 Å; 8,450 Å, 8,314 Å, y 7,499 Å, respectivamente. En el caso del complejo dinuclear **7**, la distancia intrametálica Dy1...Dy2 es de 5,917 Å, mientras que la menor distancia metal-metal Dy...Dy es de 8,565 Å.

### 5.2.3. Estudio de Propiedades Magnéticas

#### Estudios de Susceptibilidad Magnética (*dc*)

Las mediciones magnéticas para los complejos hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup> fueron realizadas en muestras policristalinas. La comparación de los difractogramas de rayos X de polvo de estos complejos, con los patrones calculados a partir de sus correspondientes estructuras cristalinas, confirman la pureza del sólido utilizado (Figura S15). La susceptibilidad magnética molar por temperatura ( $\chi_M T$ ) a un campo constante de 3 KOe en un rango de temperatura entre 2-300 K se presenta en la Figura 41 (izquierda).



**Figura 41.** Izquierda: Susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura a un campo estático de 3 KOe. Derecha: Dependencia de la magnetización con el campo registrado a 2 K, para **4** (negro), **5** (rojo), **6** (azul), y **7** (verde).

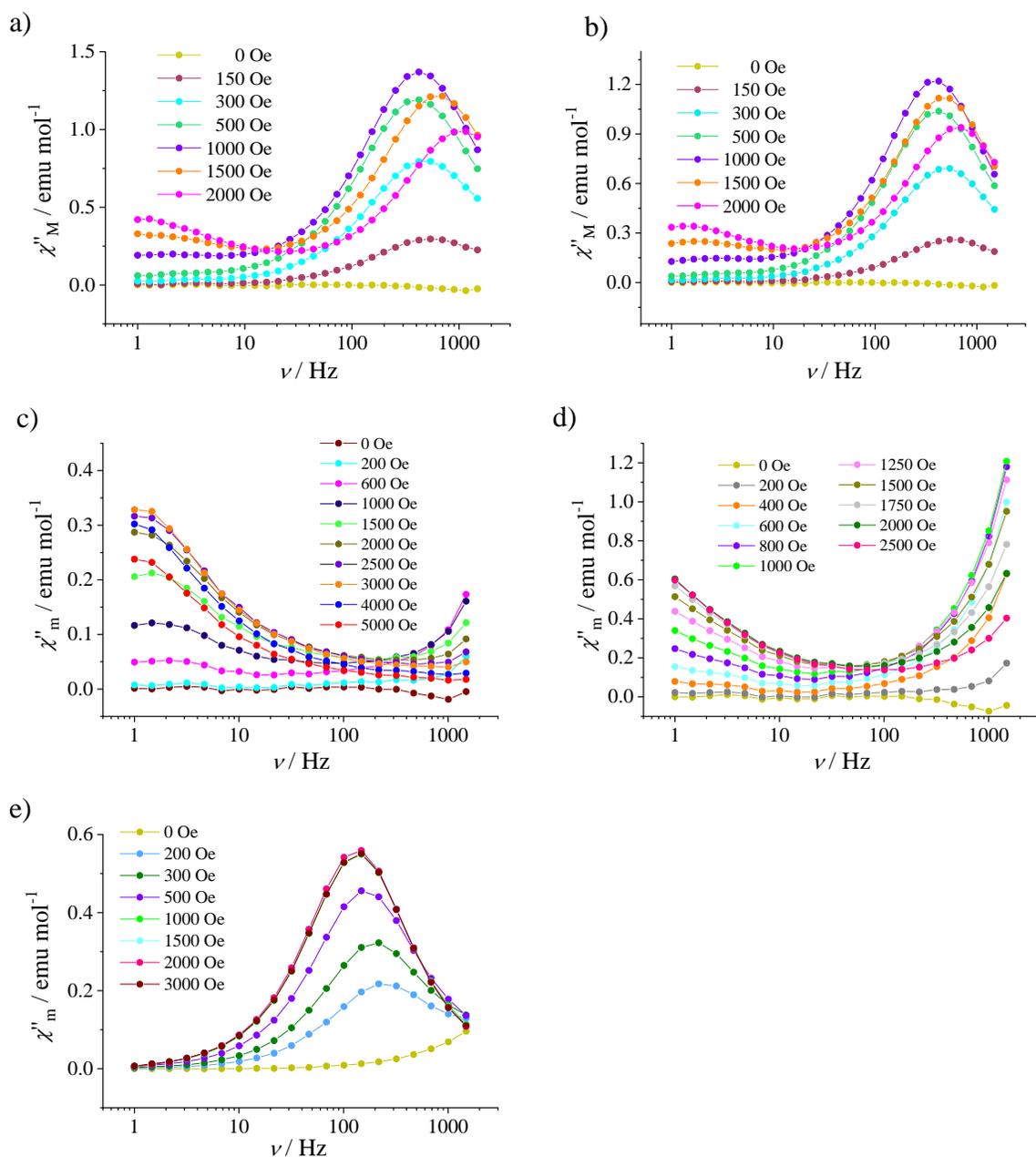
A temperatura ambiente, los valores  $\chi_{MT}$  para los complejos **4**, **5**, **6** y **7** fueron 14,19; 14,75; 13,34 y 29,13 emu mol<sup>-1</sup>K, respectivamente. Para los complejos mononucleares estos valores son próximos al esperado para un ion libre de Dy<sup>III</sup> (14,17 emu mol<sup>-1</sup>K), mientras que para el complejo dinuclear **7**, el valor obtenido es cercano al esperado para dos iones de Dy<sup>III</sup> desacoplados (28,34 emu mol<sup>-1</sup>K). Para el complejo **7**, el producto  $\chi_{MT}$  decrece gradualmente al disminuir la temperatura hasta llegar a 18,37 emu mol<sup>-1</sup>K. Esto podría atribuirse a interacciones antiferromagnéticas y a la despoblación térmica de los subniveles de Stark. Similarmente, para **4** y **6** se registra un decrecimiento gradual del producto  $\chi_{MT}$  al bajar la temperatura hasta alcanzar valores de 9,29 y 7,17 emu mol<sup>-1</sup>K, respectivamente, como resultado de la despoblación térmica de los subniveles de Stark. En el caso del complejo **5**, el producto  $\chi_{MT}$  aumenta suavemente al disminuir la temperatura hasta alcanzar un valor de 15,39 emu mol<sup>-1</sup>K a 50 K. Luego, este valor decrece gradualmente hasta 13 K, donde ocurre un ligero incremento del producto  $\chi_{MT}$ . Por debajo de 10 K, este valor decrece nuevamente hasta llegar a 11,24 emu mol<sup>-1</sup>K. Este comportamiento indica que existen interacciones ferromagnéticas débiles entre iones Dy<sup>III</sup> vecinos. En el caso de **4** y **6**, es difícil distinguir la naturaleza de las interacciones magnéticas, ya que el antiferromagnetismo o ferromagnetismo débil pueden ser solapados por la despoblación térmica de los subniveles de Stark a bajas temperaturas. Entre los complejos mononucleares, **5** presenta el mayor momento magnético en todo el rango de temperatura seguido de **4** y **6**. Este último muestra una variación menos pronunciada en  $\chi_{MT}$  a bajas temperaturas, en comparación a los demás complejos. Las curvas de susceptibilidad ab initio calculadas (Figura S16) muestran la forma típica de un complejo de Dy<sup>III</sup> aislado, con un ‘plateau’ a altas temperaturas, el cual decrece a bajas temperaturas debido a la despoblación de los subniveles de Stark. La diferencia entre las curvas de susceptibilidad calculadas de moléculas aisladas y experimentales resalta la presencia de acoplamientos magnéticos intermoleculares. Por otra parte, la dependencia de la magnetización con el campo, medida a 2 K (Figura 41-derecha), muestra un rápido incremento de la magnetización por debajo de 10 KOe, y luego un incremento lineal gradual hasta alcanzar valores de 5,5 N $\mu$ B (**4**); 6,2 N $\mu$ B (**5**); 5,1 N $\mu$ B (**6**) y 11,9 N $\mu$ B (**7**) a 50 KOe. Estos valores están por debajo del valor de saturación esperado de 9,84 N $\mu$ B para un ion de Dy<sup>III</sup>, en el caso de los complejos mononucleares, y al valor de

saturación de 19,68 N $\mu$ B esperado para dos iones de Dy<sup>III</sup> desacoplados, en el caso de **7**. Esto sugiere la presencia de anisotropía magnética y/o la población de estados excitados de baja energía<sup>11</sup>.

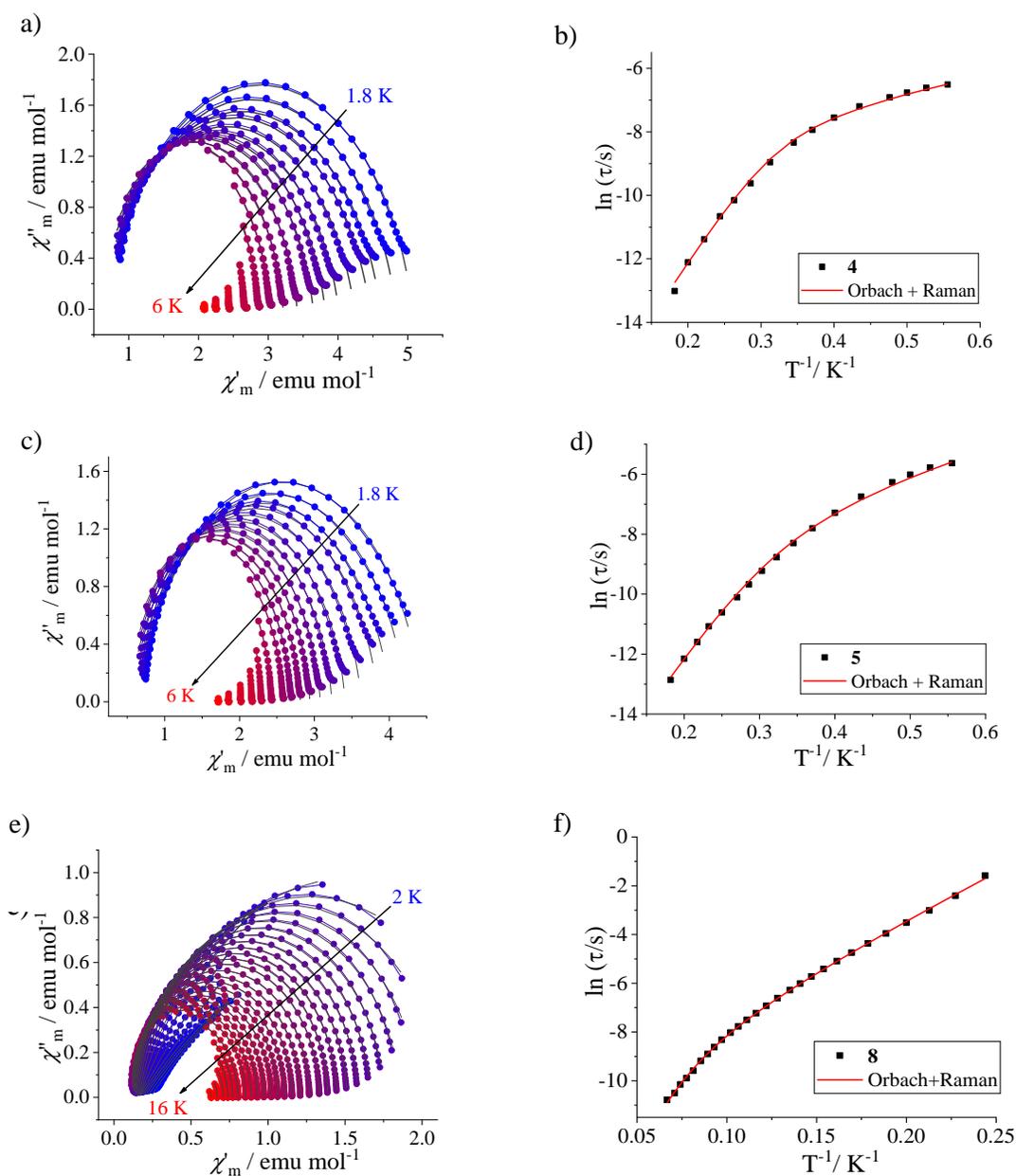
### **Estudios de Susceptibilidad Magnética (*ac*)**

Las propiedades magnéticas dinámicas fueron determinadas por mediciones *ac*. Cuando la medición de la susceptibilidad *ac* se realizó sin aplicar un campo estático *dc* externo, no se observó un máximo en la señal  $\chi''$  para los complejos **4-7**. La inclusión de un campo magnético estático externo en el rango de 150-2000 Oe, permitió observar un máximo para **4** y **5** a 2,7 K, y en el rango de 200-3000 Oe y 8 K para el complejo **8**. Se escogió 1000 Oe como campo *dc* externo conveniente para medir la dependencia de la susceptibilidad con la frecuencia y temperatura para estos tres sistemas. Por su parte, para los complejos **6** y **7** no se observó un máximo en la susceptibilidad fuera de fase al aplicar un campo *dc* en un rango de 200-5000 Oe y 200-2500 Oe a 2 K, respectivamente (Figura 42). La dependencia de la susceptibilidad en fase ( $\chi'$ ) con la frecuencia para estos sistemas se muestra en la Figura S17. Debido a la inclusión de un campo *dc* en la medición, los complejos **4**, **5** y **8** presentan un comportamiento SMM inducido por campo. Entre estos sistemas, **8** presenta las mejores propiedades de imán, ya que muestra un máximo en la dependencia de la susceptibilidad fuera de fase ( $\chi''$ ) con la frecuencia a una temperatura de 8 K, mientras que para los sistemas **4** y **5** se requiere de una temperatura menor (2,7 K) para poder observar un máximo en estas curvas.

Las gráficas Cole-Cole para los complejos **4** y **5** en el rango de temperatura de 1,8-6 K y para **8**, entre 2-16 K, se presentan en la Figura 43 (izquierda). Para todos los complejos se observa un semicírculo en estas gráficas, lo que indica que presentan un solo proceso de relajación. El ajuste de las gráficas a un modelo generalizado de Debye permitió calcular los tiempos de relajación ( $\tau$ ) y factor de distribución ( $\alpha$ ) (Tabla S14). Los parámetros alfa fueron menores que 0,22; lo cual indica una distribución relativamente estrecha de los tiempos de relajación<sup>127</sup>.



**Figura 42.** Dependencia de la susceptibilidad fuera de fase ( $\chi''_m$ ) con la frecuencia a diferentes campos estáticos para **4** (a) y **5** (b) registrado a 2,7 K, **6** (c) y **7** (d) a 2 K, y **8** (e) a 8 K.



**Figura 43.** Izquierda: Gráficas Cole-Cole para **4** (a), **5** (c) y **8** (e). Los rangos de temperatura son 1,8-6 K para **4-5** y 2-16 K para **8**. Las curvas ajustadas están representadas como líneas negras. Derecha: Gráficas de  $\ln(\tau)$  vs.  $1/T$  para **4** (b), **5** (d) y **8** (f). Las líneas rojas representan el ajuste usando la ecuación 1, la cual considera ambos procesos de relajación, Orbach y Raman.

Los tiempos de relajación ( $\tau$ ) fueron graficados en función del inverso de la temperatura ( $1/T$ ) (Figura 43, derecha). Estos gráficos muestran una dependencia lineal de ( $\tau$ ) a altas temperaturas, definida como proceso Orbach térmicamente activado. Al disminuir la temperatura se produce una desviación de la linealidad, lo cual es comúnmente atribuido a una relajación Raman<sup>11</sup>. De esta forma, los datos fueron ajustados de acuerdo a la ecuación 1, que considera ambos procesos de relajación, Raman y Orbach (primer y segundo término, respectivamente).

$$\tau^{-1} = CT^n + \tau_0^{-1} \exp(-U_{eff}/T) \quad (1)$$

Los mejores parámetros de ajuste se presentan en la Tabla 7. De acuerdo al modelo clásico de relajación Raman de dos fonones,<sup>107</sup>  $n$  debería ser 7 para un proceso de primer orden y 9 para un proceso de segundo orden en un ion Kramers. La desviación de este valor ideal es usualmente atribuida a procesos de termalización dinámicos<sup>37</sup>. Los valores de  $U_{eff} = 35,3$  K ( $24,5$   $\text{cm}^{-1}$ ) para **4**;  $35,8$  K ( $24,9$   $\text{cm}^{-1}$ ) para **5**; y  $41,8$  K ( $29$   $\text{cm}^{-1}$ ) para **8**, son menores que las primeras energías de excitación calculadas de  $96$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $73$   $\text{cm}^{-1}$  y  $73$   $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (vide infra). Esto sugiere la presencia de contribuciones de relajación bajo la barrera de desmagnetización<sup>128-130</sup>.

**Tabla 7.** Parámetros obtenidos del ajuste de la dependencia de la susceptibilidad ac con la temperatura para los complejos hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup>.

	$C$ ( $\text{s}^{-1}\text{K}^{-n}$ )	$n$	$\tau_0$ (s)	$U_{eff}$ (K)
<b>4</b>	112,3	3,02	$5,02 \times 10^{-9}$	35,3
<b>5</b>	14,0	5,02	$5,31 \times 10^{-9}$	35,8
<b>8</b>	$2,4 \times 10^{-5}$	7,90	$9,90 \times 10^{-6}$	41,8

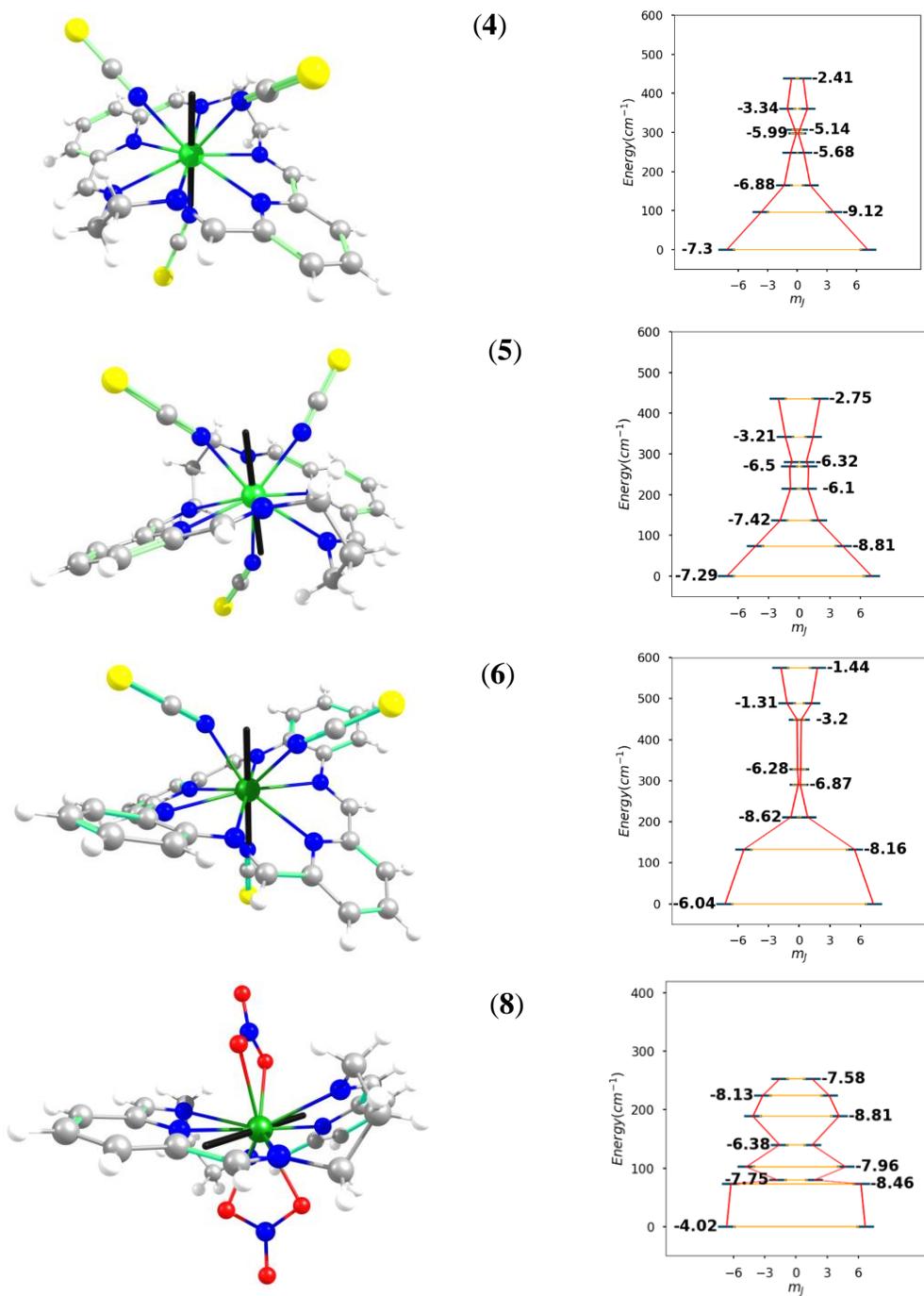
#### 5.2.4. Estudios computacionales de las Propiedades Magnéticas: Cálculos de Estructura Electrónica

Los cálculos CASSCF (Complete active space self-consistent field) fueron realizados para los complejos **4-6** y **8**, y los resultados se resumen en la Tabla 8. La Figura 44 muestra la barrera de magnetización (derecha) y las estructuras moleculares donde se describe el vector del momento magnético para todos los complejos (izquierda). Una comparación entre estos datos muestra que la primera energía de excitación es mayor para el complejo **6**, seguido por los complejos **4**, **8** y **5**. Por otro lado, el desdoblamiento total del multiplete fundamental  ${}^6H_{15/2}$ , fue mayor para **6**, seguido en este caso por los complejos **4**, **5** y **8**, donde para este último la diferencia energética fue mucho menor en comparación con los demás sistemas. Los complejos **4** y **5** presentan una distribución de energía de los estados excitados muy similares entre sí, siendo levemente menores para **5**.

Los valores del tensor g para los complejos **4** y **5** muestran componentes transversos elevados, seguido de **6** donde estos valores son pequeños, pero no despreciables. El compuesto **8** presenta los menores valores de  $g_x$  y  $g_y$ . Comparado con otros SMMs de disprosio(III) mononucleares<sup>110</sup>, estos valores son consistentes con una relajación de la magnetización inducida por campo, tal como se observó experimentalmente. Los valores de  $g_x$  y  $g_y$  grandes disminuyen el carácter axial del sistema, afectando las propiedades de SMM.

**Tabla 8.** Parámetros obtenidos por cálculos de estructura electrónica (CASSCF) para los complejos **4-6** y **8**.

Complejo	Parámetros Magnéticos				
	1 <sup>era</sup> energía de excitación (cm <sup>-1</sup> )	Desdoblamiento total del multiplete fundamental (cm <sup>-1</sup> )	Tensor-g		
			$g_x$	$g_y$	$g_z$
<b>4</b>	96	438	0,293	0,765	18,657
<b>5</b>	73	435	0,351	0,945	18,471
<b>6</b>	133	575	0,111	0,255	18,926
<b>8</b>	73	253	0,006	0,016	17,328



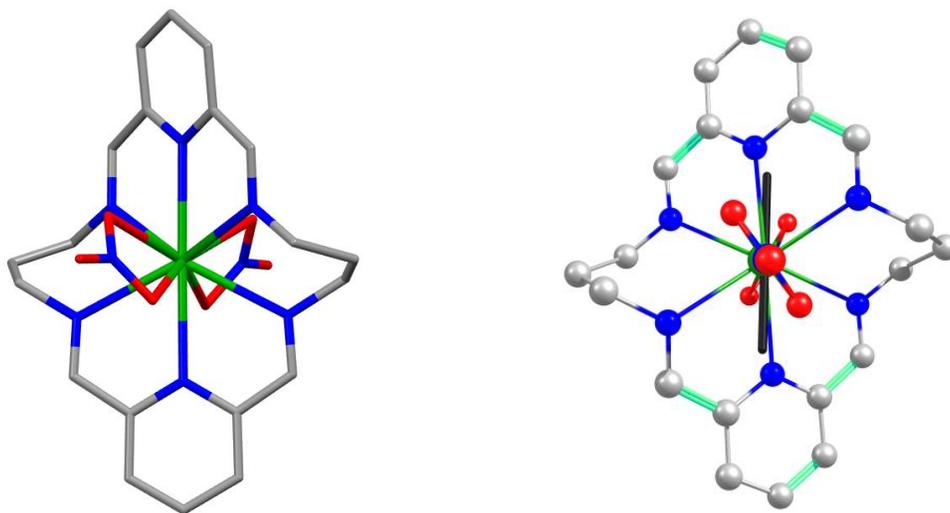
**Figura 44.** Izquierda: Estructura molecular de los complejos **4-6** y **8**. Colores de átomos: Dy: verde, N: azul oscuro, S, amarillo, O: rojo, C: gris, H: blanco. El vector  $g_z$  para el estado fundamental está representado por una línea negra. Derecha: Energías de estados ab initio, valores  $m_j$  y tiempos de relajación por túnel para los ocho dobletes de Kramers. Las barras azules indican energías, las líneas naranjas indican las vías de túnel, mientras que los valores en negro son el logaritmo del tiempo de relajación por túnel ( $\tau_{QTM}$ ) para cada doblete de Kramers.

De esta forma, los valores de tensor  $g$  indican que el sistema más axial es el complejo **8** seguido de **6**, **4** y **5**, lo cual es consistente con la predicción realizada a partir del análisis estructural de los sistemas con iones isotiocianato. Estos resultados coinciden parcialmente con las mediciones magnéticas realizadas, donde para **8** se obtuvo las mejores propiedades de imán, seguido de **4** y **5**. Sin embargo, el complejo **6** muestra una mejor axialidad que estos últimos, pero no se observó un máximo en el gráfico de susceptibilidad fuera de fase, aun cuando se aplicó un campo  $dc$  de amplio rango. Aunque el complejo **8** es muy axial, presenta una energía total del multiplete fundamental muy pequeña. Esto hace que los ocho estados excitados se encuentren muy cercanos entre sí, lo que permite una mayor mezcla entre estados, aumentando así la posibilidad de tener procesos de relajación por túnel cuántico (QTM), lo cual probablemente impida que este sistema llegue a ser un SMM a campo cero.

El vector  $g$  es valioso no solo para cuantificar la anisotropía magnética, sino que permite además estimar los tiempos de relajación por túnel cuántico. Estos valores fueron calculados con un modelo propuesto recientemente<sup>98</sup>, el cual como se dijo anteriormente permite solo hacer una estimación de estos valores, ya que está diseñado para cálculos en imanes a campo cero. Las componentes transversas grandes están relacionadas a un tiempo de relajación por túnel cuántico más rápido. Por lo tanto, el complejo **8** presenta una relajación por túnel más lenta ( $9.4 \times 10^{-5}$  s), seguido de **6** ( $9.1 \times 10^{-7}$  s), **5** ( $5.1 \times 10^{-8}$  s) y **4** ( $5.0 \times 10^{-8}$  s).

En la Figura 44 se describe el vector  $g_z$  para cada complejo. Para **6**, el vector  $g_z$  cae sobre el ligando  $SCN^-$  que está en posición *trans* en relación a los otros dos. Esto es consistente con el mayor campo ligando que se origina a partir de los ligandos  $SCN^-$  comparado con los átomos de nitrógeno del macrociclo. De esta forma, la densidad electrónica oblato (plano difícil) prefiere orientarse hacia los átomos N-dadores del macrociclo, direccionando el momento magnético en el eje perpendicular (eje fácil). Para **4**, el vector  $g_z$  se desplaza ligeramente de esta dirección, mientras que para **5** el desplazamiento es aún más marcado.

Por su parte, para **8**, el vector  $g_z$  se orienta cerca del eje formado entre los átomos de nitrógeno de los anillos piridina, con un desplazamiento respecto a este eje de  $12,87^\circ$ . Por lo tanto, el plano difícil, en este caso, está compuesto por los átomos de oxígeno de los iones nitrato y los átomos de nitrógeno de los grupos imino del macrociclo, lo cual puede apreciarse mejor en la Figura 45. Esta orientación del eje magnético es consistente con el campo ligando débil que poseen los iones nitrato, el cual según la tradicional serie espectroquímica<sup>131</sup> es menor que el campo ligando de los grupos piridina y de los iones isotiocianato. Esto explica la diferencia en la orientación del momento magnético con respecto a los complejos **4-6**. El débil campo ligando de los iones nitrato, en relación a los iones isotiocianato, también fue observado en el complejo poliéter-macrocíclico **2** (Capítulo 5) donde el vector  $g_z$  se orienta hacia el eje formado por los iones isotiocianato dispuestos en posición *trans* entre sí. En el caso del complejo **3**, la interacción de una de las moléculas de agua coordinada con los éteres corona incrementaba su fuerza de campo ligando compitiendo con los iones nitrato en la orientación del momento magnético.



**Figura 45.** Vista superior de la estructura molecular del complejo **8**: modelo simple sin el vector  $g_z$ , (izquierda), y con el vector  $g_z$  y los ligandos nitrato confrontados entre sí (derecha).

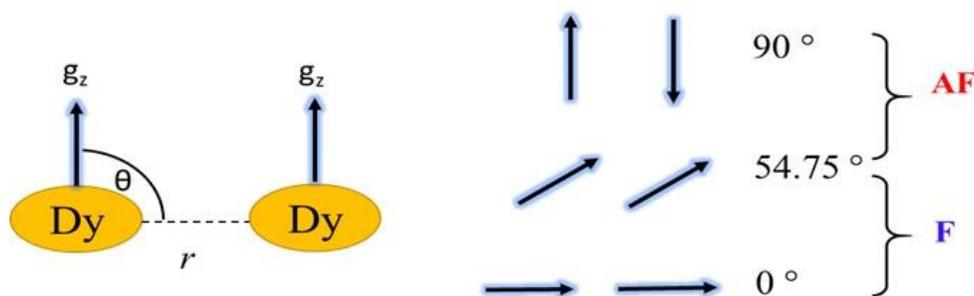
Como se observa en la Figura 45, el plano difícil en el complejo **8** es bastante simétrico, ya que los ligandos nitrato están confrontados entre sí, así como también los grupos imino de los espaciadores de cada lado del macrociclo. De esta forma, aun cuando el plano difícil presente dos grupos de ligandos con átomos coordinantes diferentes, es posible obtener un sistema muy axial. Este sistema muestra que a pesar de la gran distorsión que presenta el macrociclo  $L^2$ , el uso de ligandos auxiliares de menor campo cristalino puede propiciar una nueva disposición del plano difícil y eje fácil, favoreciendo las propiedades de imán unimolecular.

Según lo anteriormente descrito, se demuestra la correlación de las propiedades SMMs de los complejos hexaazamacrocíclicos con la estructura. En el caso de los complejos nonacoordinados, el uso de tres macrociclos con átomos donores iguales pero diferente grado de flexibilidad conformacional, propicia una diferente distorsión estructural en el plano del macrociclo. Esta distorsión cuantificada por la desviación de la estructura ideal HH, permitió realizar una correlación con la axialidad en cada sistema y, por lo tanto, con las propiedades magnéticas. Según esta correlación magnetoestructural, se esperaba que el complejo **6** presentará las mejores propiedades de imán. Sin embargo, se observó lo contrario experimentalmente, donde el estudio de susceptibilidad  $ac$  no mostró máximo en las curvas  $\chi''$ . Para obtener más información sobre este inesperado comportamiento, se analizaron las interacciones dipolares entre centros de  $Dy^{III}$  vecinos. Estas interacciones pueden afectar las propiedades SMM, ya que la presencia de un campo dipolar transversal puede aumentar los procesos QTM por el desdoblamiento del estado doblete fundamental, el cual permite transiciones entre estados degenerados  $\pm m_J$ <sup>132,133</sup>. Las curvas de susceptibilidad dependiente de la temperatura (Figura 41) dan un indicio de la importancia del acoplamiento magnético intermolecular en estos sistemas. Para **5** se observan interacciones ferromagnéticas mientras que el menor momento magnético de **6** podría estar relacionado con antiferromagnetismo. En el segundo caso, el acoplamiento antiferromagnético puede ser enmascarado por la anisotropía local, dificultando una asignación unívoca.

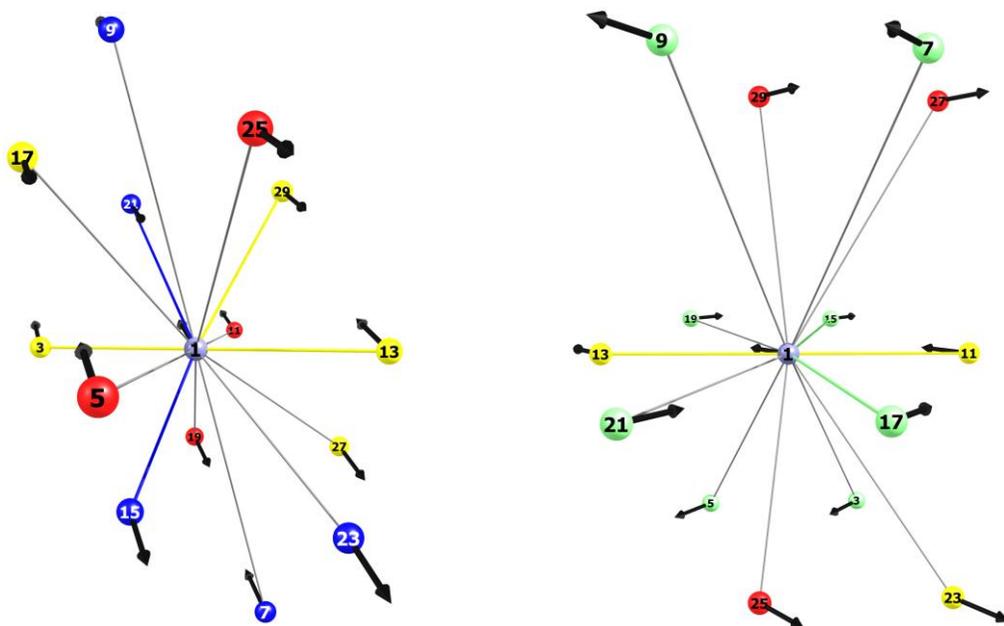
La fuerza de las interacciones de acoplamiento dipolar depende de dos parámetros: el ángulo ( $\theta$ ) entre la orientación del momento magnético y el vector que conecta dos

centros de Dy que interactúan entre sí, y la distancia ( $r$ ) metal-metal Dy...Dy (Figura 46). Para momentos magnéticos paralelos, se espera un acoplamiento ferromagnético cuando el ángulo  $\theta$  es menor que  $54,75^\circ$ . Si el ángulo es mayor a este valor, se tendrá una interacción antiferromagnética<sup>134</sup>. Cerca de este ángulo crítico, el acoplamiento dipolar es débil.

Para identificar las interacciones más importantes, se expandió la celda unidad para identificar un conjunto consistente de primeros vecinos con respecto al complejo central. Se seleccionaron catorce moléculas alrededor de forma de cubrir las replicaciones moleculares en todas las direcciones. La distribución espacial de estos vecinos es diferente para los cristales pertenecientes a los grupos espaciales  $P\bar{1}$  y  $P2_1/c$  (Figura 47). Las distancias Dy...Dy y los ángulos  $\theta$  para los centros que interaccionan se presentan en la Tabla 9. Para **4** y **5**, las posiciones del Dy están relacionadas por un centro de inversión, por lo tanto, los momentos que interaccionan son paralelos. En ambos casos, se encontraron cinco interacciones ferromagnéticas (vecinos azules en la Figura 47), cuatro antiferromagnéticas (rojo) y cinco interacciones débiles (amarillo). Debido a que las menores distancias Dy...Dy,  $7,43 \text{ \AA}$  (**4**) y  $7,91 \text{ \AA}$  (**5**), están relacionadas con interacciones ferromagnéticas, se espera que la magnitud de esas interacciones sea mayor y domine en esos complejos. Otros vecinos cercanos (i.e distancias Dy...Dy menores a  $10 \text{ \AA}$ ) presentan interacciones ferromagnéticas o débiles, en concordancia con el predominio de las interacciones ferromagnéticas sobre las antiferromagnéticas en el caso de **4** y **5** (ver Tabla 9). Estos resultados son consistentes con la dependencia del producto  $\chi_M T$  con la temperatura (ver Figura 41).



**Figura 46.** Modelo de la interacción dipolar entre dos centros de Dy<sup>III</sup> con momentos magnéticos paralelos. F (ferromagnética) y AF (antiferromagnética).



**Figura 47.** Modelo de interacción dipolar de un centro de Dy1 y 14 vecinos para **4** y **5** (izquierda) y **6** (derecha). La orientación del componente  $g_z$  del momento magnético se indica con una flecha negra. Los vecinos que presentan interacción ferromagnética, antiferromagnética y débil con Dy1, se indican con color azul, rojo y amarillo, respectivamente. En **6** los centros no colineales se indican con color verde claro. Los enlaces destacados en color indican distancias  $< 10 \text{ \AA}$ .

En el complejo **6**, seis vecinos tienen momentos magnéticos paralelos con respecto al ion central, mientras que los ocho centros remanentes forman un ángulo de  $86,9^\circ$  relativo a la posición de referencia (centros verdes claro en la Figura 47). Como los momentos magnéticos son casi ortogonales, y la regla colineal usual para determinar la magnitud de la interacción dipolar no aplica, es necesario analizar la expresión completa (ecuación 2).

$$H_{dip} = \frac{\beta^2}{r^3} \left[ \boldsymbol{\mu}_a \cdot \boldsymbol{\mu}_b - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_a \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_b \cdot \mathbf{r})}{r^2} \right] \quad (2)$$

Donde  $\boldsymbol{\mu}_a$  y  $\boldsymbol{\mu}_b$  son los momentos magnéticos de ambos centros y  $\mathbf{r}$  es el vector que conecta ambas posiciones. Cuando los momentos magnéticos son ortogonales, el primer término desaparece, y la magnitud de la interacción dipolar depende del término  $(\boldsymbol{\mu}_a \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_b \cdot \mathbf{r})$ . Este producto será cero si alguno de los momentos magnéticos es ortogonal a  $\mathbf{r}$ .

**Tabla 9.** Distancias entre centros Dy-Dy, ángulos entre el momento magnético calculado del estado fundamental y el vector que conecta los dos iones Dy ( $\theta$ ) y entre los momentos magnéticos ( $\mu_z$ ), y el tipo de interacción magnética para los complejos de Dy<sup>III</sup>. En el caso de momentos magnéticos no colineales, hay dos ángulos  $\theta$ , cada uno corresponde a un centro magnético diferente. La numeración de los centros magnéticos corresponde a la Figura 47. Los contactos con una distancia Dy-Dy menor a 10 Å se destacan en negrita.

Complejo	centro	Distancia Dy-Dy (Å)	$\theta$ (°)	$\mu_z$ ángulo (°)	Interacción	
4	<b>3;13</b>	<b>7,95</b>	<b>52,3</b>	<b>0</b>	<b>Débil</b>	
	5;11	12,87	68,1	0	Antiferromagnético	
	7;9	12,84	38,6	0	Ferromagnético	
	<b>15</b>	<b>7,43</b>	<b>44,0</b>	<b>0</b>	<b>Ferromagnético</b>	
	<b>17</b>	<b>9,99</b>	<b>62,0</b>	<b>0</b>	<b>Débil</b>	
	19	10,70	87,0	0	Antiferromagnético	
	<b>21</b>	<b>9,95</b>	<b>18,0</b>	<b>0</b>	<b>Ferromagnético</b>	
	23	10,48	13,0	0	Ferromagnético	
	25	10,25	89,0	0	Antiferromagnético	
	27	11,83	62,7	0	Débil	
	<b>29</b>	<b>8,65</b>	<b>57,0</b>	<b>0</b>	<b>Débil</b>	
5	<b>3;13</b>	<b>8,45</b>	<b>50,7</b>	<b>0</b>	<b>Débil</b>	
	5;11	12,61	67,3	0	Antiferromagnético	
	7;9	13,17	37,9	0	Ferromagnético	
	<b>15</b>	<b>7,91</b>	<b>43,6</b>	<b>0</b>	<b>Ferromagnético</b>	
	17	10,04	61,9	0	Débil	
	19	10,17	85,1	0	Antiferromagnético	
	<b>21</b>	<b>9,99</b>	<b>16,3</b>	<b>0</b>	<b>Ferromagnético</b>	
	23	11,34	12,1	0	Ferromagnético	
	25	10,37	86,5	0	Antiferromagnético	
	27	11,89	58,4	0	Débil	
	<b>29</b>	<b>8,87</b>	<b>61,5</b>	<b>0</b>	<b>Débil</b>	
6	<b>11;13</b>	<b>8,31</b>	<b>46,6</b>	<b>0</b>	<b>Débil</b>	
	23	12,78	55,8	0	Débil	
	25	10,76	82,2	0	Antiferromagnético	
	27	13,71	76,5	0	Antiferromagnético	
	29	11,85	77,7	0	Antiferromagnético	
	3	11,95	83,1	53,1	86,9	No colineal
	5	11,95	53,2	83,0	86,9	No colineal
	7	13,58	54,4	80,8	86,9	No colineal
	9	13,58	80,7	54,4	86,9	No colineal
	<b>15</b>	<b>9,63</b>	<b>60,8</b>	<b>26,4</b>	<b>86,9</b>	<b>No colineal</b>

<b>17</b>	<b>9,63</b>	<b>26,4</b>	<b>60,8</b>	<b>86,9</b>	<b>No colineal</b>
19	10,70	13,2	74,2	86,9	No colineal
21	10,70	74,2	15,8	86,9	No colineal

De esta forma, una interacción fuerte estará asociada con valores intermedios (entre  $0^\circ$  y  $90^\circ$ ) para el ángulo  $\mu \cdot r$ . La Tabla 9 muestra que algunos de los contactos en **6** cumplen con esta condición y darán lugar a un acoplamiento dipolar significativo. A partir del análisis de las interacciones dipolares colineales, se concluye que las interacciones antiferromagnéticas son dominantes, tal como se observó experimentalmente.

Estos resultados sugieren que existe una relación entre el empaquetamiento cristalino y las propiedades SMM. Para los complejos **4** y **5**, los cuales pertenecen al mismo grupo espacial ( $P\bar{1}$ ), las interacciones ferromagnéticas son dominantes debido al arreglo espacial de los vecinos cercanos. En contraste, **6** cristaliza en un grupo espacial  $P2_1/c$  y muestra una combinación de interacciones entre momentos magnéticos colineales y casi ortogonales, resultando en una interacción antiferromagnética global. Estas diferencias pueden estar relacionadas con el hecho de que el compuesto **6** presente las peores propiedades SMM a pesar de la mayor axialidad exhibida por este compuesto. Se requieren más estudios que profundicen en la relación entre el empaquetamiento cristalino y la relajación magnética inducida por dipolo para identificar qué tipo de empaquetamiento cristalino favorece las propiedades SMM.

### 5.2.5. Estudios de Propiedades Ópticas

Las propiedades ópticas de los complejos hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup> fueron estudiadas mediante espectroscopia de absorción y emisión. Los espectros de estos complejos se han comparado con los de sus análogos de Y<sup>III</sup> (denotados con la letra **a**).

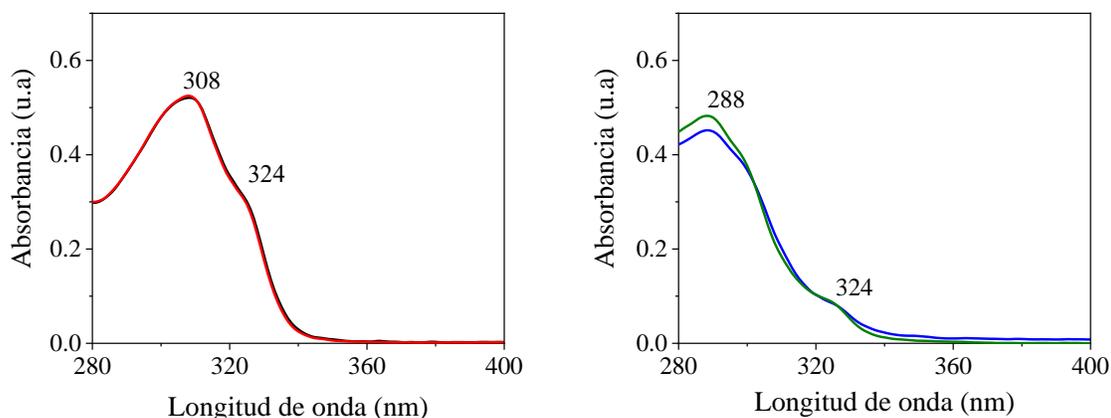
Los espectros de absorción en la región UV-visible de estos complejos y sus correspondientes blancos de Y<sup>III</sup>, fueron medidos a partir de soluciones de los complejos en dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente. Los coeficientes de absorción molar ( $\epsilon$ ) estimados para el máximo de absorción de las bandas presentes en los espectros (Tabla 10), permitieron identificar las transiciones electrónicas involucradas. Las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ , son permitidas por lo cual presentan coeficientes de absorción altos, del orden de  $10^4$  o mayores. Por su parte, las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  son prohibidas por simetría, por lo que la intensidad de estas bandas es baja y sus coeficientes de absorción son del orden de  $10^3$ .<sup>135</sup>

En la Figura 48, se presentan los espectros de absorción en solución de DMSO de los complejos de Dy<sup>III</sup> e Y<sup>III</sup> derivados de etilendiamina, conteniendo ligandos isotiocianato (**4** y **4a**) y nitrato (**7** y **7a**). Para los complejos **4** y **4a**, se observa una banda con máximo de absorción en 308 nm, la cual presenta un hombro en 324 nm. El elevado coeficiente de absorción molar ( $\epsilon$ ) estimado para la banda en 308 nm, del orden de  $10^4$  (Tabla 10), permitió asignarla a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del macrociclo. En la zona UV también existe la banda de absorción asociada al ligando tiocianato, la cual presenta su máximo de absorción en  $\sim 240$  nm<sup>115</sup>. Para los complejos con iones nitratos (**7** y **7a**), se observaron dos bandas en 288 y 324 nm, y un hombro en la zona de 300 nm. A diferencia de los demás complejos, estos corresponden a una estructura dinuclear, donde ambos centros metálicos se encuentran conectados mediante un ligando nitrato. En solución la especie dinuclear puede disociarse en monómeros, y existir un equilibrio químico entre estas especies. Al desconocer que especies se encuentran en solución, se hace imposible estimar los coeficientes de absorción molar. Para poder estimar estos valores, se debió haber realizado un estudio de absorción en función de la concentración, de manera de determinar las especies existentes en solución. Por la

energía de las bandas en 288 y 324 nm, éstas podrían tentativamente ser asignadas a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  del ligando macrocíclico, respectivamente.

**Tabla 10.** Máximos de absorción y coeficiente de absortividad molar ( $\epsilon$ ) para los complejos hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup> y sus correspondientes blancos de Y<sup>III</sup>, en DMSO como solvente.

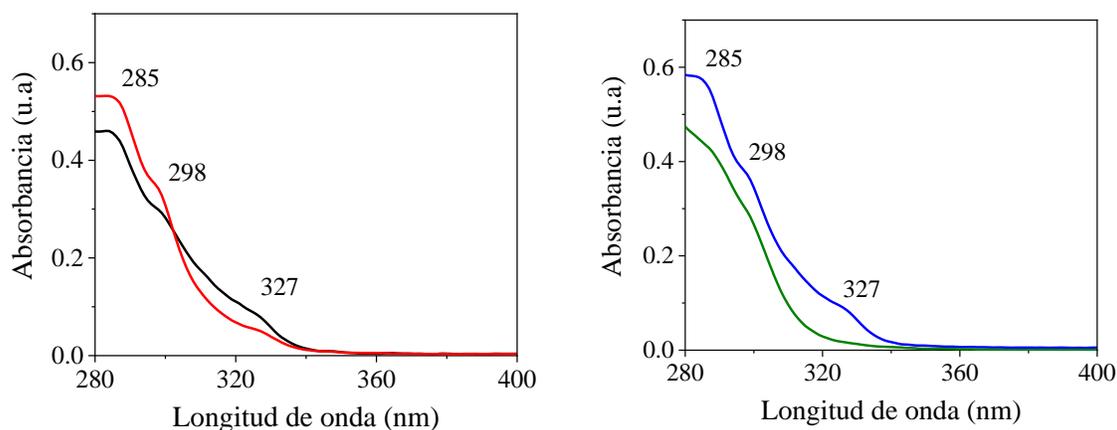
Complejo	Coeficiente de extinción molar, $\epsilon$ ( $10^3$ L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	
<b>4</b>	17,1 (308 nm)	
<b>4a</b>	17,0 (308 nm)	
<b>5</b>	12,9 (285 nm)	2,4 (327 nm)
<b>5a</b>	10,0 (283 nm)	1,5 (327 nm)
<b>6</b>	41,0 (346 nm)	10,7 (402 nm)
<b>6a</b>	39,0 (346 nm)	9,0 (402 nm)
<b>8</b>	14,6 (285 nm)	2,2 (327 nm)
<b>8a</b>	13,0 (273 nm)	
<b>9</b>	29,4 (328 nm)	
<b>9a</b>	42,0 (317 nm)	



**Figura 48.** Espectro de absorción UV-visible en solución (DMSO) de los complejos derivados de etilendiamina. Izquierda: ligandos isotiocianato, **4** (negro) y **4a** (rojo). Derecha: ligandos nitrato, **7** (azul) y **7a** (verde).

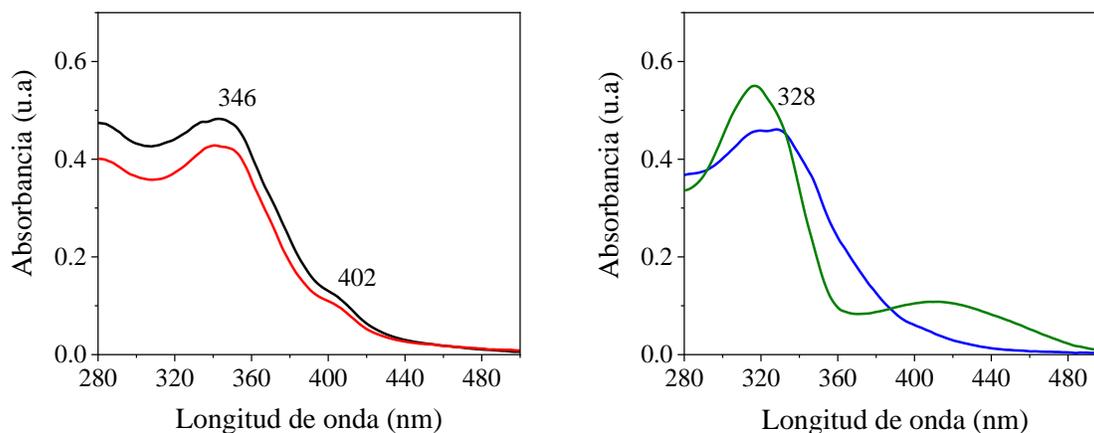
En la Figura 49 se muestran los espectros de absorción para los complejos de Dy<sup>III</sup> e Y<sup>III</sup> con el ligando con espaciador alifático de tres carbonos conteniendo ligandos isotiocianato (**5** y **5a**) (izquierda) y nitrato (**8** y **8a**) (derecha), respectivamente. En ambos casos se muestran

dos bandas principales con máximos de absorción en 285 y 327 nm, y un hombro en *ca.* 298 nm. Según la estimación de los coeficientes de absortividad molar, las bandas en 285 y 327 nm corresponden a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  del ligando macrocíclico, respectivamente. En cuanto al hombro en 298 nm, por su energía se podría asignar tentativamente a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del macrociclo.



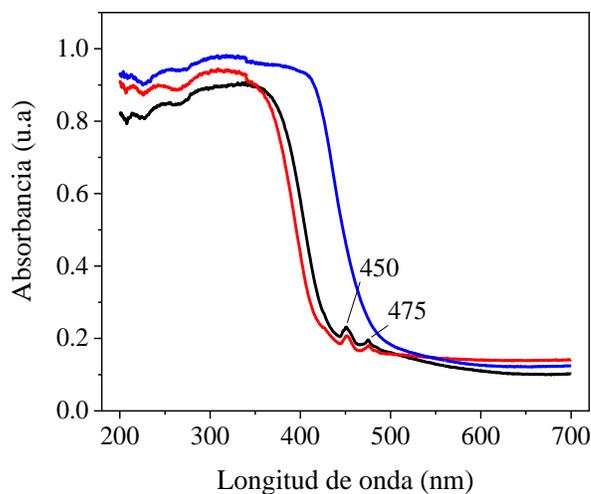
**Figura 49.** Espectro de absorción UV-visible en solución (DMSO) de los complejos derivados de 1,3-diaminopropano. Izquierda: ligandos isotiocianato **5** (negro) y **5a** (rojo). Derecha: ligandos nitrato **8** (azul) y **8a** (verde).

Por su parte, el espectro de absorción de los complejos de disprosio(III) con espaciador aromático (**6** y **9**) y sus análogos de itrio(III) (**6a** y **9a**), muestran un desplazamiento de las bandas a menores energías, debido a la presencia del anillo aromático (Figura 50). Para los complejos con ligandos isotiocianato (**6** y **6a**), se registraron dos bandas con máximos de absorción en 346 y 402 nm, las cuales corresponden a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  del ligando macrocíclico, respectivamente. Para el complejo con ligandos nitrato (**9**) se observó una única banda con un máximo de absorción en 328 nm, la cual se extiende hasta  $\sim 440$  nm. Esta banda presenta un elevado coeficiente de absortividad molar, por lo que es asignada a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del ligando macrocíclico.



**Figura 50.** Espectro de absorción UV-visible en solución (DMSO) de los complejos derivados de *o*-fenilendiamina. Izquierda: ligandos isotiocianato **6** (negro) y **6a** (rojo). Derecha: ligandos nitrato **9** (azul) y **9a** (verde).

Para los complejos **4-6** se registraron además los espectros de absorción UV-vis en estado sólido (Figura 51). En estos espectros se puede observar bandas similares para los complejos con espaciador alifático **4** y **5**. La banda principal en estos complejos es ancha y presenta su máximo de absorción en ~330 y 320 nm, respectivamente. Estas bandas corresponden a



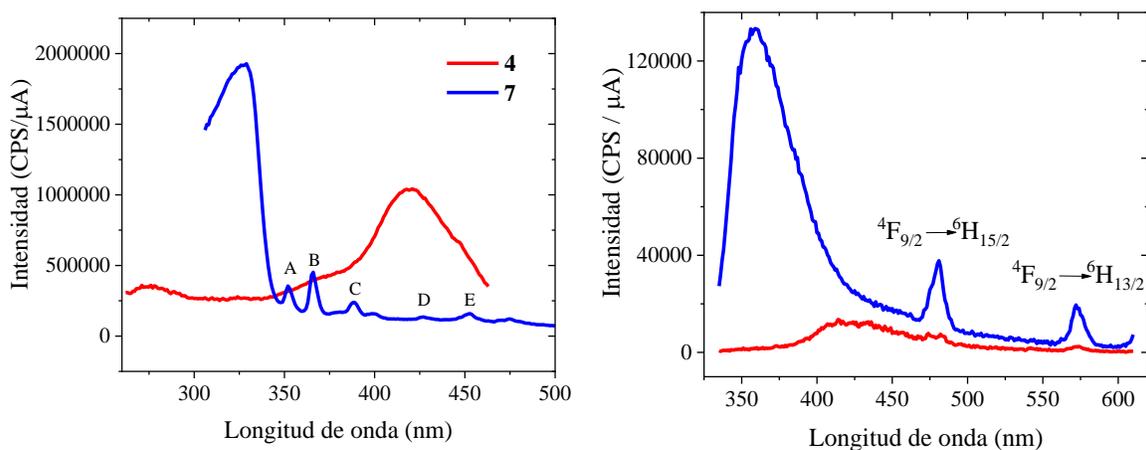
**Figura 51.** Comparación de los espectros de absorción UV-visible en sólido para los complejos hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup> conteniendo ligandos isotiocianato, **4** (negro), **5** (rojo) y **6** (azul).

transiciones intraligando y tal como se observa en el espectro en solución, el máximo de absorción en **4** se encuentra levemente desplazado a menores energías respecto a **5**. En 450 y 475 nm se ubican dos bandas estrechas poco intensas, las cuales corresponden a las transiciones *f-f* del ion Dy<sup>III</sup>, más específicamente a las transiciones  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  y  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$  (Ver Figura 33)<sup>114</sup>. Para **5**, se logra apreciar además un hombro en 427 nm, correspondiente a la transición  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ , el cual no se observa en **4** debido a que la banda ancha solapa esta transición. Para el complejo con espaciador aromático **6**, la banda ancha se encuentra desplazada a menores energías respecto a los complejos con espaciador alifático, extendiéndose hasta los 512 nm, lo cual imposibilita observar las transiciones *f-f* del lantánido.

Una vez determinado el rango de longitud de onda de absorción de los ligandos en cada complejo, se realizaron los estudios de luminiscencia. Estos fueron registrados en estado sólido, ya que se ha determinado que el principal mecanismo de apagamiento de la luminiscencia ocurre por la vibración de las moléculas de solvente que pueden interaccionar con la primera esfera de coordinación del ion Ln<sup>III</sup><sup>119</sup>. Los espectros de emisión fueron registrados empleando diferentes longitudes de onda de excitación, cuyos valores se ubican dentro del rango de longitud de onda de absorción determinado para cada ligando. Esto se debe a que la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción del ligando no necesariamente dará lugar a una mayor intensidad de las bandas de emisión. A continuación, se presenta el espectro de emisión de cada sistema registrado en la longitud de onda de excitación, a la cual se obtuvo la mayor intensidad de las bandas características de Dy<sup>III</sup>.

En la Figura 52 se presentan los espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) en estado sólido de los complejos de Dy<sup>III</sup> derivados de etilendiamina, conteniendo ligandos isotiocianato (**4**), y nitrato (**7**), registrados a 300 K. Los espectros de excitación de estos complejos fueron registrados monitoreando la banda de emisión más intensa ( $\lambda_{em} = 483$  nm). Para el complejo **4**, se observó una banda centrada en 276 nm y hacia menor energía una banda ancha con máximo en ~421 nm que se extiende sobre los 450 nm y que presenta un hombro en ~370 nm. Las bandas en 276 y 370 nm corresponden a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  del ligando macrocíclico, respectivamente. Al comparar el espectro de excitación con

el espectro de absorción UV-Vis del complejo **4** (Figura S18 (a)), se observa que estas bandas se ubican dentro del rango de longitud de onda de absorción del ligando, lo que corrobora que pertenecen a transiciones intraligando. Por su parte, la banda ancha en la región de 380-460 nm puede ser tentativamente asignada a una banda de transferencia de carga intra- o interligando (ILCT), lo cual ha sido reportado para diferentes complejos de lantánidos conteniendo ligandos piridina ortosustituídos<sup>136–139</sup>. Esta banda ILCT proporciona una vía adicional para decaimientos no radiativos que afectan la sensibilización de la luminiscencia del ion lantánido. Por su parte, en el espectro de excitación del complejo dinuclear **7**, se observa una banda ancha e intensa en 320 nm, la cual se atribuye a la transición intraligando. A menores energías se encuentran cinco bandas estrechas de menor intensidad, ubicadas en 352 nm (A), 365 nm (B), 389 nm (C), 427 nm (D) y 452 nm (E), las cuales corresponden a transiciones *f-f* del ion lantánido, más específicamente a las transiciones desde el estado fundamental  ${}^6\text{H}_{15/2}$  a los estados  ${}^4\text{M}_{15/2} + {}^6\text{P}_{7/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{M}_{21/2} + {}^4\text{I}_{13/2} + {}^4\text{K}_{17/2} + {}^4\text{F}_{7/2}$ ,  ${}^4\text{G}_{11/2}$  y  ${}^4\text{I}_{15/2}$ , respectivamente<sup>114</sup> (Ver Figura 33). De esta forma, la luminiscencia del ion  $\text{Dy}^{\text{III}}$  en este complejo es principalmente debida a la transferencia de energía del ligando al lantánido y en parte a la excitación directa de las transiciones *f-f* del ion  $\text{Dy}^{\text{III}}$ .



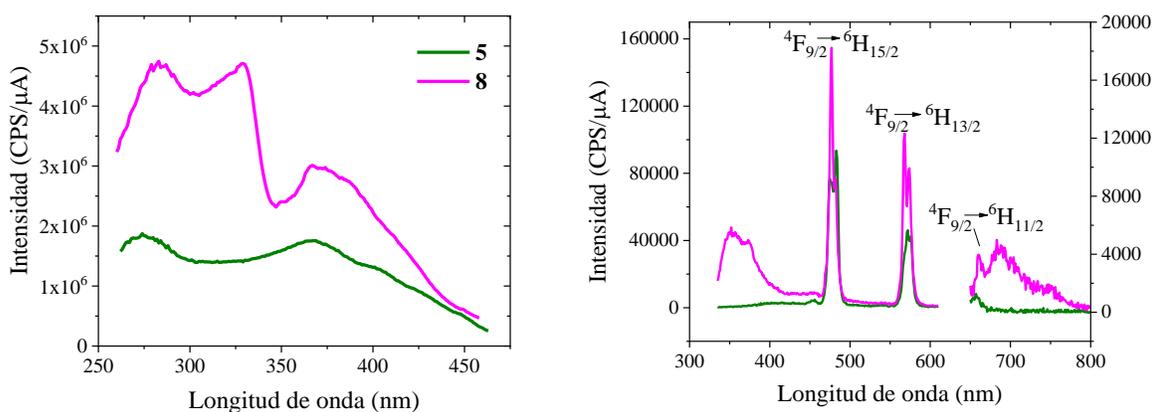
**Figura 52.** Espectro de excitación ( $\lambda_{\text{em}}= 483$  nm) (izquierda) y emisión ( $\lambda_{\text{exc}}= 315$  nm) (derecha) en estado sólido de los complejos de  $\text{Dy}^{\text{III}}$  derivados de etilendiamina con ligandos isotiocianato, **4** (rojo) y ligandos nitrato, **7** (azul).

Los espectros de emisión ( $\lambda_{exc}= 315$  nm) en estado sólido de los complejos **4** y **7** (Figura 52-derecha), muestran en ambos casos dos bandas en 481 nm y 573 nm, correspondientes a las transiciones  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  y  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ , respectivamente. Además de estas bandas, se presenta en ambos casos una banda ancha con máximo en 425 nm (**4**) y 360 nm (**7**), que corresponde a la emisión del ligando, lo cual es corroborado al comparar estos espectros con los de sus análogos de itrio(III), **4a** y **7a** (Figura S19). Al comparar la intensidad de las bandas características del Dy<sup>III</sup> entre ambos complejos, se observa que la luminiscencia en el complejo con ligandos nitrato (**7**) es mucho mayor que en el caso del complejo con ligandos isotiocianato (**4**). Es importante recordar que **7** es un complejo que posee dos centros de disprosio(III) con esferas de coordinación diferentes (Ver Figura 37). El centro Dy1 está coordinado a dos iones nitrato, en forma mono- y bidentada, a un ligando hidroxilo y al ligando macrocíclico, mientras que el Dy2 está coordinado a dos iones nitrato, ambos en forma bidentada y al ligando macrocíclico. Esta diferencia en la primera esfera de coordinación implica que la emisión de cada centro de disprosio no debería ser igual. En el caso del Dy1, los sobretonos vibracionales del ligando hidroxilo (O-H) podrían propiciar un apagamiento de la luminiscencia<sup>119</sup>, por lo que este centro debería tener una menor emisión en comparación con el segundo. De esta manera, la emisión observada para este complejo será una suma de las contribuciones de ambos centros. Como se observa en la Figura 52 (derecha), la intensidad de la banda de emisión del ligando, en ambos casos, es mayor que las bandas de emisión del ion Dy<sup>III</sup>, lo cual indica que el proceso de transferencia de energía del ligando al lantánido para los complejos derivados de etilendiamina, no es eficiente.

Los espectros de excitación y emisión en estado sólido a 300 K para los complejos derivados de 1,3-diaminopropano, conteniendo ligandos isotiocianato (**5**), y ligandos nitrato (**8**), se presentan en la Figura 53. El espectro de excitación ( $\lambda_{em}= 483$  nm) para **5** muestra dos máximos en 274 y 368 nm que corresponden a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  del ligando macrocíclico, respectivamente. Al comparar el espectro de excitación ( $\lambda_{em}=483$  nm) con el espectro de absorción UV-Vis para **5** (Figura S18 (b)), se observa que las bandas en 274 y 368 nm se ubican en un rango de longitud de onda similar a la que absorbe el ligando, con un desplazamiento máximo de ~20 nm hacia menores energías, lo que corrobora que estas

bandas corresponden a transiciones intraligando y que son responsables de la transferencia de energía hacia el lantánido. Por su parte, el espectro de excitación para el complejo **8** al monitorear la banda en 483 nm, muestra tres máximos en 283, 329 y 368 nm, correspondiendo la primera banda a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  y las otras dos a transiciones  $n \rightarrow \pi^*$ . Aunque no se cuenta con el espectro de absorción en sólido para este complejo, se puede estimar que este será muy similar al obtenido para **5**, ya que en solución ambos espectros de absorción presentan el mismo patrón de bandas. Como se observa en la Figura S18 (b), estas bandas entran en el rango de longitud de onda donde absorbe el ligando, lo cual indica que el ligando es responsable de la emisión del ion  $\text{Dy}^{\text{III}}$ . De esta forma, los complejos derivados de 1,3-diaminopropano, **5** y **8**, actúan como buenas antenas en el proceso de transferencia de energía del ligando al ion  $\text{Dy}^{\text{III}}$ .

Los espectros de emisión ( $\lambda_{\text{exc}} = 315$  nm) de **5** y **8** (Figura 53, derecha) muestra en ambos casos tres bandas en 480, 572 y 660 nm, pertenecientes a las transiciones  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2-11/2}$ , respectivamente. La banda en 660 nm, presenta una menor intensidad, la cual esta representada por la escala ubicada a la derecha del espectro. Para el complejo **8**, se observa, además, una banda ancha con máximo en 352 nm, correspondiente a la emisión del ligando, lo cual es corroborado al comparar este espectro de emisión con el de su análogo de  $\text{Y}^{\text{III}}$ , **8a** (Figura S20). La ausencia de bandas de emisión del ligando en el complejo **5**, sugiere que el



**Figura 53.** Espectro de excitación ( $\lambda_{\text{em}} = 483$  nm) (izquierda) y emisión ( $\lambda_{\text{exc}} = 315$  nm) (derecha) en estado sólido de los complejos de  $\text{Dy}^{\text{III}}$  derivados de 1,3-diaminopropano con ligandos isotiocianato, **5** (verde) y ligandos nitrato, **8** (rosado).

proceso de transferencia de energía del ligando al lantánido para este complejo es más eficiente que en **8**.

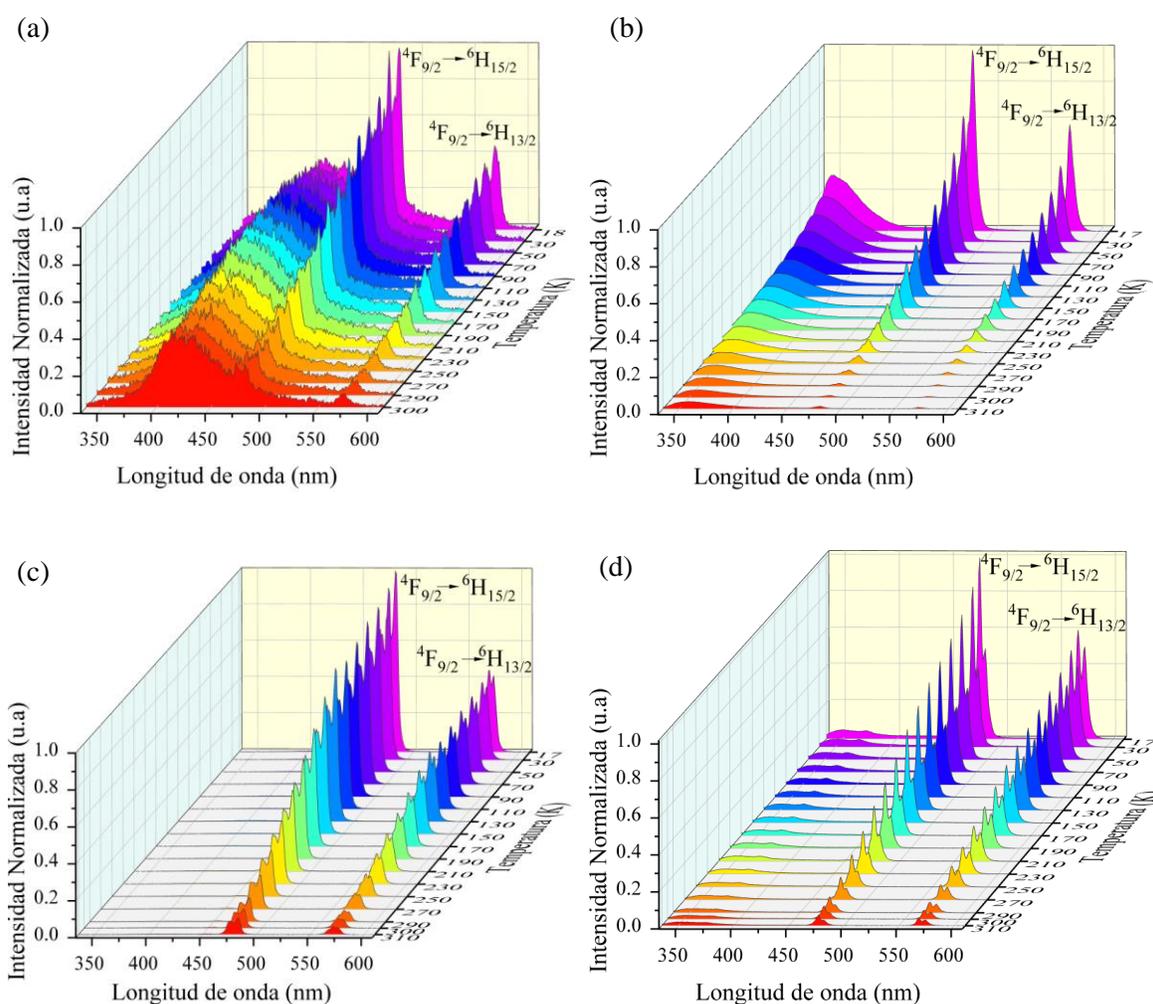
Al realizar una comparación entre los espectros de emisión de los complejos con ligandos isotiocianato, derivados de la etilendiamina (**4**) y del 1,3-diaminopropano (**5**), se observa que la intensidad de la emisión del ion Dy<sup>III</sup> en el complejo **5** es mucho mayor que para **4**. Además, para **5** no se aprecia emisión del ligando, a diferencia del espectro de emisión de **4** donde esta banda es la más intensa. De igual forma, al comparar los complejos con ligandos nitrato, derivados de la etilendiamina (**7**) y del 1,3-diaminopropano (**8**), se puede observar que la transferencia de energía del ligando al lantánido es más eficiente en este último caso. De esta forma, se evidencia que el macrociclo derivado de 1,3-diaminopropano, es un mejor ligando para la sensibilización a temperatura ambiente de la luminiscencia del ion Dy<sup>III</sup> que el macrociclo derivado de la etilendiamina.

Por otro lado, para los complejos macrocíclicos con espaciador aromático conteniendo ligandos isotiocianato (**6**) y nitrato (**9**), no se observaron las bandas de emisión del ion Dy<sup>III</sup> y solo se obtuvieron transiciones intraligando (Figura S21), tal como se observó en los espectros de emisión en solución. De esta forma, el macrociclo derivado de la *o*-fenilendiamina no funciona como una antena en el proceso de transferencia de energía al ion Dy<sup>III</sup>.

### **Dependencia de la Luminiscencia con la Temperatura**

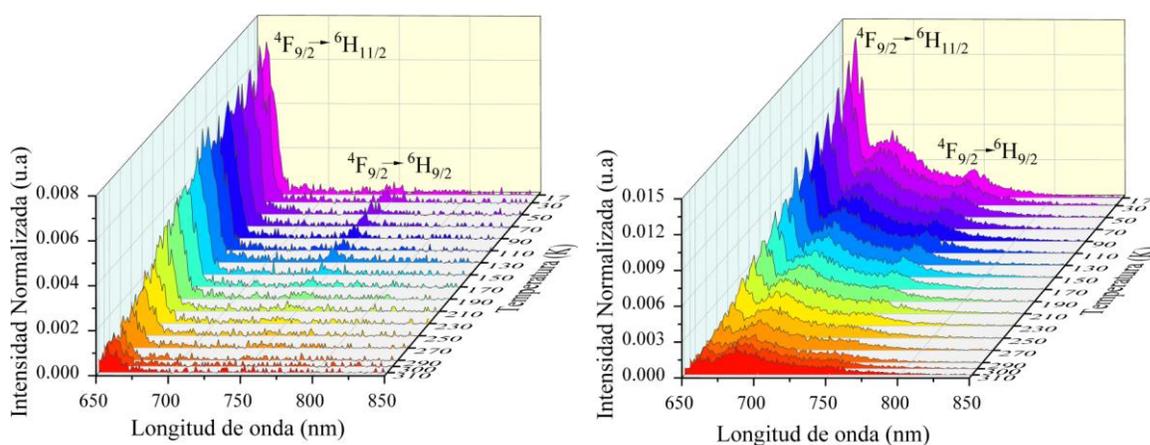
La eficiencia de la transferencia de energía del ligando al lantánido se ve afectada en parte por los procesos de desactivación vibracional presentes en la molécula. A bajas temperaturas estos procesos pueden ser mitigados, incrementando así la eficiencia en la sensibilización de la luminiscencia en el lantánido<sup>22</sup>. De esta manera, se realizó un estudio de la luminiscencia de los complejos **4**, **5**, **7** y **8** en función de la temperatura, con el fin de evaluar el comportamiento térmico de la intensidad en las bandas de emisión del ion Dy<sup>III</sup>. En la Figura 54 se presenta el espectro de emisión de estos complejos en un rango de temperatura entre 18-300 K (**4**) y 17-310 K (**5**, **7** y **8**), respectivamente. En todos los casos, se observa un incremento en la intensidad de las bandas de emisión del ion Dy<sup>III</sup> con la disminución de la

temperatura. Para los complejos **4**, **7** y **8**, se observa en todo el rango de temperatura la presencia de una banda ancha en 425, 360 y 352 nm, respectivamente, la cual se atribuye a transiciones intraligando. Para los complejos **7** y **8** la intensidad de esta banda se incrementa al disminuir la temperatura, mientras que para el complejo **4**, esta banda varía muy poco en todo el rango de temperatura. A diferencia de lo observado en los espectros de emisión a temperatura ambiente para los complejos **4** y **7**, la intensidad de la banda de ligando es menor en relación a la banda  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ , por debajo de 30 K y 170 K, respectivamente.



**Figura 54.** Espectro de emisión ( $\lambda_{exc} = 315$  nm) de los complejos de  $Dy^{III}$  derivados de etilendiamina, **4** (a) y **7** (b), y derivados de 1,3-diaminopropano, **5** (c) y **8** (d), registrados en un rango de temperatura entre 18-300 K (**4**) y 17-310 K (**5**, **7**, y **8**), respectivamente.

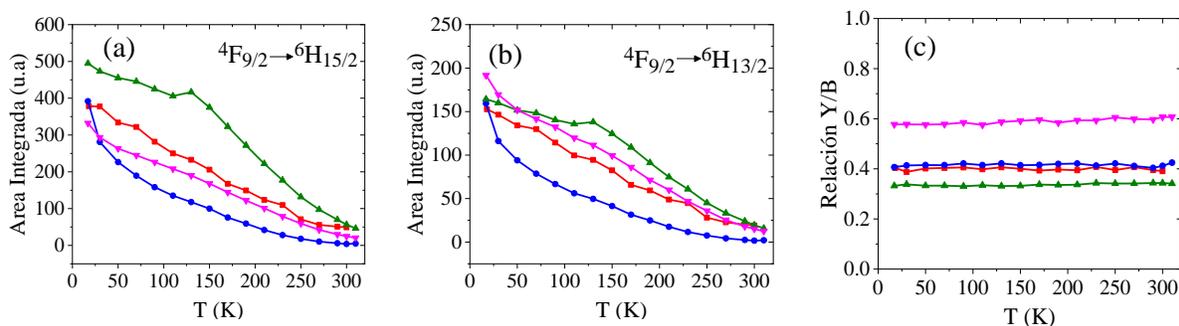
En la Figura 55, se muestran los espectros de emisión a temperatura variable, para los complejos derivados de 1,3-diaminopropano, **5** y **8**, en un rango de longitud de onda entre 650 y 850 nm. En ambos casos, la intensidad de la banda de emisión en 660 nm, correspondiente a la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$  del ion  $Dy^{III}$ , aumenta a menor temperatura. En ambos complejos se observa una segunda banda en 750 nm que se atribuye a la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  del ion  $Dy^{III}$ . Además, para **8** se observa una banda bastante ancha con un máximo en ca. 690 nm en todo el rango de temperatura. Esta es la banda más intensa a temperatura ambiente para este rango de longitudes de onda, la cual aumenta levemente al disminuir la temperatura. Para determinar si esta banda corresponde a la emisión del ligando macrocíclico, se registró el espectro del blanco de itrio **5a** en el rango de longitud de onda entre 670 y 850 nm (Figura S22). En este espectro se observa una banda intensa entre 670 y 715 nm, lo cual sugiere que la banda con centro en 690 nm corresponde al ligando macrocíclico. Interesantemente, esta banda está ausente en el complejo **5**, sin embargo, esto puede estar relacionado a la mayor eficiencia en la transferencia de energía del ligando al lantánido en este sistema, el cual como se observa a mayores energías, no presenta bandas de emisión del ligando (ver Figura 54c).



**Figura 55.** Espectro de emisión ( $\lambda_{exc}= 315$  nm) de los complejos de  $Dy^{III}$  derivados de 1,3-diaminopropano, **5** (izquierda) y **8** (derecha), registrados en un rango de temperatura entre 17-310 K y en un rango de longitud de onda de 650-850 nm.

Los espectros de emisión a 18 K para **4**, y 17 K para **5**, **7** y **8** (Figura S23), muestran al igual que a temperatura ambiente, que los complejos conteniendo iones nitrato exhiben una mayor luminiscencia del ion  $\text{Dy}^{\text{III}}$  en comparación a sus análogos con iones isotiocianato.

Por otra parte, se evaluó la variación de la intensidad de las bandas de emisión  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  (azul, B) y  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  (amarillo, Y), y la relación entre ambas bandas (Y/B), en función de la temperatura para los complejos **4**, **5**, **7** y **8** (Figura 56). En todos los casos, se observa que la intensidad de las transiciones (Y) y (B) decrece con el aumento de la temperatura. La transición de dipolo eléctrico (ED)  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ , (Y) es hipersensitiva a la simetría del campo cristalino alrededor del ion  $\text{Dy}^{\text{III}}$ , mientras que la transición de dipolo magnético (MD)  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ , (B) es insensible al campo cristalino del entorno<sup>140,141</sup>. A medida que las interacciones del ion lantánido con su entorno químico local se hacen más fuertes, aumenta la asimetría del complejo y la intensidad de la transición ED se hace mayor<sup>116–118</sup>. De esta forma, la relación de intensidad entre las transiciones (ED) y (MD) ha sido utilizada para medir la asimetría del entorno local de los iones  $4f$  trivalentes<sup>141–143</sup>. Al evaluar la relación Y/B (Figura 56c) se observa que para todos los complejos la transición  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  (B) es más intensa que la transición  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  (Y) en todo el rango de temperatura. Esto sugiere que el entorno del ion  $\text{Dy}^{\text{III}}$  presenta una naturaleza predominantemente simétrica. Además, se observa que la relación Y/B permanece constante en todo el rango de temperatura en todos los complejos, lo cual indica que la simetría y covalencia del ion  $\text{Dy}^{\text{III}}$  no es modificada por la temperatura en estos sistemas.



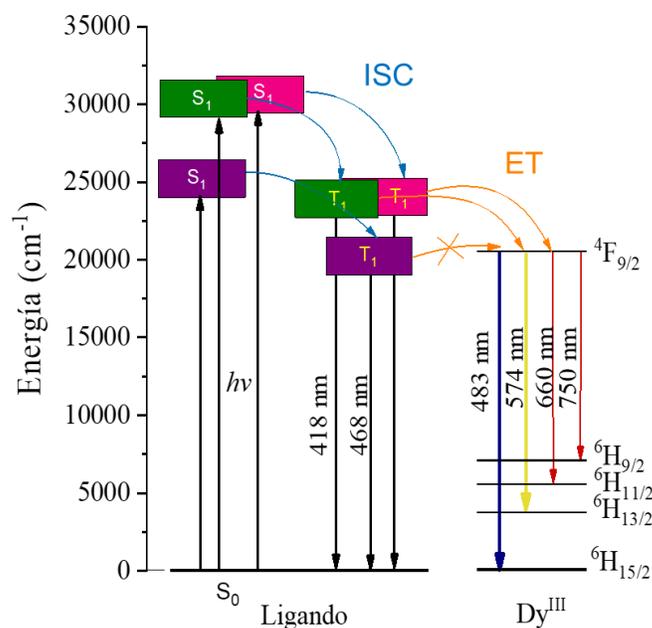
**Figura 56.** Variación del área integrada de la intensidad de las bandas de emisión del  $\text{Dy}^{\text{III}}$  con la temperatura: (a) para la transición  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  (B) y (b)  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  (Y), y (c) relación (Y/B) en función de la temperatura, para los complejos **4**(rojo), **5** (verde), **7** (azul) y **8** (rosado).

Como muestra este estudio, el espaciador en el macrociclo influye en las propiedades luminiscentes del Dy<sup>III</sup>. Para los complejos macrocíclicos con espaciador alifático se observa la emisión de las bandas características del ion disprosio(III), siendo más eficiente el proceso de transferencia de energía al lantánido en los complejos derivados del 1,3-diaminopropano. Por su parte, los complejos con espaciador aromático no exhiben propiedades luminiscentes. Estas diferencias pueden ser explicadas a partir de la brecha de energía entre los estados excitados del ligando y lantánido, involucrados en el proceso de transferencia de energía. De acuerdo al concepto generalmente aceptado de “gaps” de energía, la diferencia de energía óptima entre los estados singlete (S<sub>1</sub>) y triplete (T<sub>1</sub>) excitado del ligando, para un cruce entre sistemas eficiente es aproximadamente 5000 cm<sup>-1</sup>, mientras que la diferencia óptima entre el estado T<sub>1</sub> y el estado excitado del ion Dy<sup>III</sup> se encuentra en el rango de 2500-4500 cm<sup>-1</sup> <sup>144</sup>. Una diferencia de energía muy pequeña (menor a 1800 cm<sup>-1</sup>) podría dar lugar a la transferencia de energía inversa (“back transfer”) y afectar la luminiscencia del lantánido.

Los estados singlete (S<sub>1</sub>) y triplete (T<sub>1</sub>) excitado del ligando, pueden ser estimados a partir de los espectros de emisión de los blancos de itrio(III)<sup>142</sup>. De esta forma, se registraron los espectros de emisión de los complejos de itrio **4a**, **5a** y **6a** (Figura S24), que corresponden a los complejos macrocíclicos con espaciadores alifáticos de dos y tres carbonos, y espaciador aromático, respectivamente. Para estos complejos, S<sub>1</sub> y T<sub>1</sub> se pueden estimar a partir de la longitud de onda de la banda de emisión ubicada por debajo y por encima de 400 nm, respectivamente. En este caso, solo se pudo estimar el estado T<sub>1</sub> de los ligandos, el cual se ubicó en 418 nm (23923 cm<sup>-1</sup>) para **4a** y **5a**, y 468 nm (21368 cm<sup>-1</sup>) para **6a**. Por su parte, el estado singlete excitado (S<sub>1</sub>) de los ligandos, fue estimado a partir de los espectros de absorción UV-vis (Figuras 47-49). Estos valores son, 324 (30864 cm<sup>-1</sup>), 327 (30581 cm<sup>-1</sup>) y 402 nm (24876 cm<sup>-1</sup>) para los complejos **4a**, **5a** y **6a**, respectivamente. Por otro lado, la energía del estado <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> del ion Dy<sup>III</sup> que está involucrado en las transiciones electrónicas que dan lugar a las bandas de emisión características de este ion, se encuentra a 20704 cm<sup>-1</sup>.

A partir de estos datos, la Figura 57 presenta el proceso de cruce entre sistemas (S<sub>1</sub>→T<sub>1</sub>) y la transferencia de energía entre el estado triplete excitado de los ligandos macrocíclicos y el nivel <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> del Dy<sup>III</sup>. Según Latva et al.<sup>145</sup>, la eficiencia de la transferencia de energía desde el

ligando al centro metálico está condicionado por la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre el estado triplete excitado del ligando ( $T_1$ ) y el estado excitado del ion  $\text{Ln}^{\text{III}}$ . Según los valores obtenidos, el  $\Delta E[T_1 - {}^4F_{9/2}]$  para los ligandos macrocíclicos con espaciadores alifáticos fue  $3219 \text{ cm}^{-1}$ . Este valor satisface la diferencia de energía óptima para una transferencia de energía eficiente, señalada por Xiao et al.<sup>144</sup> para los iones de  $\text{Dy}^{\text{III}}$  ( $2500\text{-}4500 \text{ cm}^{-1}$ ). Por su parte, el  $\Delta E[T_1 - {}^4F_{9/2}]$  para el ligando macrocíclico con espaciador aromático fue  $664 \text{ cm}^{-1}$ , el cual se encuentra por debajo del rango de energía óptimo. De esta forma, los macrociclos derivados de etilendiamina y 1,3-diaminopropano pueden actuar como antenas en la sensibilización de la luminiscencia del ion  $\text{Dy}^{\text{III}}$ , mientras que el macrociclo derivado de *o*-fenilendiamina no funciona como una antena en este proceso. Esto coincide con lo observado experimentalmente para los complejos **4-9**.



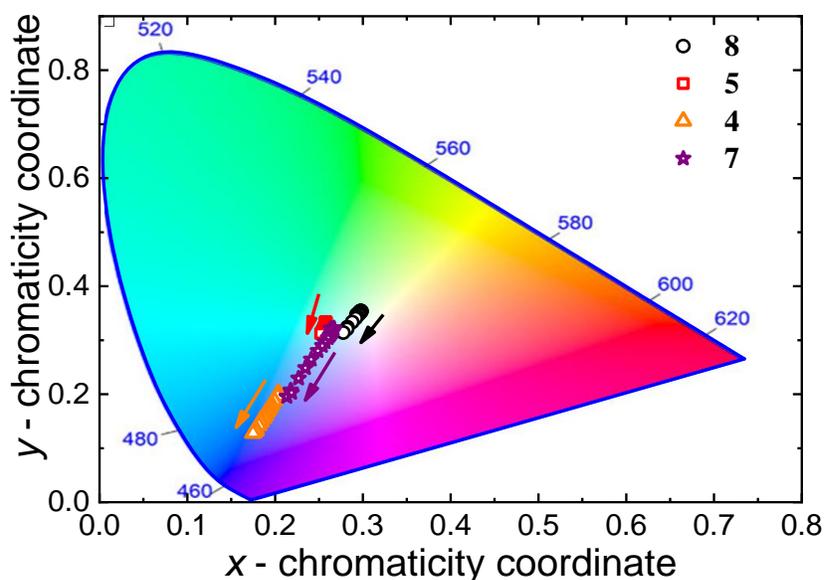
**Figura 57.** Representación esquemática del proceso de cruce entre sistemas (ISC) y de transferencia de energía (ET) para los complejos derivados de etilendiamina (rosado), 1,3-diaminopropano (verde), y *o*-fenilendiamina (morado).

De acuerdo a esto, se establece una correlación de la luminiscencia con la estructura, específicamente con la naturaleza del espaciador lateral del macrociclo y los ligandos auxiliares. En el caso del complejo macrocíclico con espaciador aromático, la resonancia de

los anillos fenilo hacen que el ligando absorba a mayores longitudes de onda en comparación a los macrociclos con espaciador alifático, con lo cual el estado triplete se ubica a una energía muy similar a la del estado excitado  $^4F_{9/2}$ , siendo ineficiente en este caso el proceso de transferencia de energía del ligando al ion  $Dy^{III}$ . Por otra parte, los complejos macrocíclicos con espaciadores alifáticos, conteniendo ligandos auxiliares nitrato, mostraron una mayor luminiscencia en relación a los complejos con ligandos isotiocianato.

### Coordenadas de Cromaticidad (CIE)

Según las coordenadas de cromaticidad establecidas por la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), comúnmente llamada CIE 1931 (x,y)<sup>146</sup>, la combinación de las bandas de emisión del ion  $Dy^{III}$  en el azul ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ ) y en el amarillo ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ ), puede ser percibida como luz blanca. Con el fin de determinar si la emisión de los complejos hexaazamacrocíclicos de  $Dy^{III}$  da lugar a la luz blanca, se calcularon las coordenadas de cromaticidad CIE 1931 (x,y) y el diagrama de color en función de la temperatura (Figura 58).



**Figura 58.** Diagrama de coordenadas de cromaticidad (CIE) en función de la temperatura para los complejos 4, 5, 7 y 8. Las flechas indican la dirección en la que aumenta la temperatura.

En la Tabla 11, se muestran las coordenadas correspondientes a 18 y 300 K (**4**) y a 17 y 310 K (**5**, **7** y **8**). A temperatura ambiente las coordenadas de color CIE para el complejo **8** se aproximan al valor estándar NTSC (“National Television Standards Committee”) para el color blanco (0,310; 0,316), mientras que las coordenadas para **5** se ubican en la región del azul claro. Por su parte, las coordenadas de color para **4** y **7**, se ubican en la región del azul a temperatura ambiente, esto debido a la contribución de la emisión del ligando, la cual es más prominente para **4** en todo el rango de temperatura.

**Tabla 11.** Valores de las coordenadas CIE (x,y) para los complejos hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup>

Complejo	Temperatura (K)	CIE (x;y)
<b>4</b>	18	0,204; 0,202
	300	0,175; 0,128
<b>5</b>	17	0,257; 0,333
	310	0,252; 0,312
<b>7</b>	17	0,264; 0,322
	310	0,219; 0,203
<b>8</b>	17	0,293; 0,348
	310	0,278; 0,314

Como se observa en la Figura 58, el color de la emisión del complejo **7** varía significativamente al disminuir la temperatura, desplazándose desde el azul hacia el azul claro (muy cercano al blanco). Esto podría estar relacionado con el ligando hidroxio coordinado al centro Dy<sup>III</sup>, el cual puede propiciar decaimientos no-radiativos vibracionales, los cuales se incrementarían con el aumento de la temperatura. De esta manera, este sistema presenta una mayor dependencia térmica en relación a los complejos mononucleares. Para **4**, el color de emisión se mantiene en la región del azul, debido a la contribución de la emisión del ligando en todo el rango de temperatura. Por su parte, para **5** y **8** las coordenadas CIE no varían significativamente con la temperatura, manteniéndose en la región del azul claro y en la región cercana a la luz blanca, respectivamente.

### Tiempos de Vida de la Luminiscencia

Los tiempos de vida del estado excitado del ion  $Dy^{III}$  ( $^4F_{9/2}$ ) en los complejos hexaazamacrocíclicos **4**, **5**, **7** y **8** fueron estimados a partir de las curvas de decaimiento obtenidas excitando a 315 nm y monitoreando la banda de emisión en 480 nm, correspondiente a la transición  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  del ion  $Dy^{III}$  (Figura S25). Estas curvas fueron ajustadas a una expresión mono- y biexponencial, obteniéndose un mejor ajuste a partir de la función biexponencial:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (3)$$

Donde  $I_0$  es la intensidad a tiempo  $t = 0$ ,  $\tau_1$  y  $\tau_2$  son los tiempos de decaimiento para las componentes exponenciales, y  $A_1$  y  $A_2$  son las amplitudes o contribuciones de cada tiempo de vida. Los tiempos de vida media ( $\tau_{AV}$ ) fueron calculados a partir de la ecuación:

$$\tau_{AV} = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2) \quad (4)$$

Los valores de  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_{AV}$ ,  $A_1$  y  $A_2$  se presentan en la Tabla 12. Para los complejos mononucleares, los resultados del decaimiento biexponencial indican que dos tipos de transiciones están involucradas en las emisiones observadas, tal como señala Priya y col.<sup>147</sup> El tiempo de vida corto está asociado con la transferencia de energía del ligando al ion  $Dy^{III}$ , y el tiempo de vida largo se origina debido a la emisión sensibilizada del ion  $Dy^{III}$ . Como se observa en la Tabla 12, el complejo **8** presenta el tiempo de vida medio más largo seguido **5** y **4**.

**Tabla 12.** Tiempos de vida experimental  $\tau$  de las curvas de decaimiento ajustadas para los complejos **4**, **5**, **7** y **8**, en estado sólido y temperatura ambiente.

complejo	$\tau_1$ ( $\mu$ s)	$A_1$ (%)	$\tau_2$ ( $\mu$ s)	$A_2$ (%)	$\tau_{AV}$ ( $\mu$ s)
<b>4</b>	8,4	0,21	1,2	99,79	1,3
<b>5</b>	10,6	0,24	1,3	99,76	1,5
<b>7</b>	10,6	0,83	1,8	99,17	2,2
<b>8</b>	9,7	6,78	2,4	93,22	4,1

Por su parte, el decaimiento biexponencial en la especie dinuclear **7**, se podría relacionar con los dos centros emisivos de Dy<sup>III</sup> existentes en este complejo. El tiempo de vida corto estaría asociado en este caso con el centro Dy1, el cual presenta un ligando hidroxilo en la primera esfera de coordinación. Se ha demostrado que el oscilador O-H de este tipo de ligando es un eficiente atenuador de la luminiscencia, que propicia una disminución de los tiempos de vida de emisión en iones lantánidos<sup>119</sup>.

Los tiempos de vida promedio para estos sistemas son del mismo orden de magnitud de otros compuestos de Dy<sup>III</sup> reportados en la literatura, tales como {[Dy<sub>2</sub>(bpda)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O} (H<sub>2</sub>bpda=2,2'-bipiridina-6,6'-ácido dicarboxílico)<sup>148</sup> y complejos dinucleares basados en ligandos trípode 2,2'-[[2-(piridinilmetil)imino]dimetileno]-bis(4-R-fenol), donde R= CH<sub>3</sub>, Cl y CH<sub>3</sub>O<sup>142</sup>.

### 5.3. Conclusiones

- Se sintetizaron y caracterizaron seis diferentes complejos hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup>, variando el espaciador de las cadenas laterales del macrociclo L: Dy(L<sup>1</sup>)(NCS)<sub>3</sub> (**4**), Dy(L<sup>2</sup>)(NCS)<sub>3</sub> (**5**) y [Dy(L<sup>3</sup>)(NCS)<sub>3</sub>](CH<sub>3</sub>CN) (**6**). [Dy<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)]·(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**7**), [Dy(L<sup>2</sup>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O)(NO<sub>3</sub>) (**8**), y [Dy(L<sup>3</sup>)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (**9**). Donde L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> presenta un espaciador alifático de dos y tres carbonos, respectivamente; mientras L<sup>3</sup> presenta un espaciador aromático. De estos complejos, se logró obtener las estructuras cristalinas para todos excepto para **9**.
- Los complejos **4**, **5** y **8**, fueron caracterizados como imanes unimoleculares (SMMs) inducidos por campo, lo cual es consistente con los parámetros magnéticos calculados. Por su parte, los complejos **6** y **7**, no presentaron propiedades de SMMs.
- La dependencia del tiempo de relajación (τ) en función del inverso de la temperatura, mostró que para **4**, **5** y **8**, la relajación de la magnetización involucra procesos Orbach y Raman.

- La barrera efectiva de desmagnetización ( $U_{eff}$ ) obtenida para estos complejos fue levemente mayor para **8**, seguido de **4** y **5**. Eso coincide con los cálculos teóricos, donde se obtiene para **8** las mejores propiedades SMMs, en relación a **4** y **5**.
- La dirección del momento magnético (eje fácil), para los complejos con iones isotiocianato, se orienta perpendicular al plano del macrociclo, mientras que para el complejo con iones nitrato (**8**), este eje se encuentra direccionado hacia el plano del macrociclo. Esto indica que el campo cristalino de los iones nitrato es menor que el de los iones isotiocianato, con lo cual el plano difícil se orienta en este caso, hacia los iones nitrato.
- Para los complejos nonacoordinados se establece una correlación magneto-estructural entre el grado de distorsión conformacional en el plano ecuatorial conferido por los espaciadores laterales del ligando macrocíclico y la anisotropía magnética. Los complejos con espaciadores alifáticos (**4** y **5**) dan lugar a una mayor distorsión del macrociclo y mayores componentes transversas de la anisotropía magnética. En el caso del complejo con espaciador aromático (**6**), presenta la menor distorsión y por lo tanto la mayor axialidad. Sin embargo, este sistema resultó ser el peor SMM, contradiciendo lo esperado.
- El análisis de los centros magnéticos vecinos sugiere que la rápida relajación en **6** podría estar relacionada con un entorno dipolar diferente para este complejo, en comparación con **4** y **5**, dado la disimilitud de sus grupos espaciales cristalográficos. El empaquetamiento cristalino diferente, conduce a patrones contrastantes en la orientación relativa y la posición de los momentos magnéticos, con interacciones ferromagnéticas dominantes en el caso de **4** y **5**, y un acoplamiento antiferromagnético en el caso de **6**.
- En el caso del complejo decacoordinado **8**, se obtuvieron las mejores propiedades SMM en comparación con los complejos nonacoordinados. Esto está relacionado con la gran simetría que tiene el plano difícil en este sistema y el menor campo cristalino de los iones nitrato ubicado en este plano, lo cual produce una menor repulsión electrostática con la densidad oblató del ion  $Dy^{III}$ .
- El estudio de las propiedades ópticas de los complejos **4-9**, mostró que solo los macrociclos con espaciadores alifáticos funcionan como antena en el proceso de transferencia de energía del ligando al ion  $Dy^{III}$ , siendo más eficiente este proceso para el complejo **8**.

- Para los complejos **4**, **5**, **7** y **8**, se observaron las bandas de emisión correspondientes a las transiciones  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  y  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ , a temperatura ambiente. Para los complejos **5** y **8** se pudo observar a bajas temperaturas las bandas de emisión  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$  y  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ .
- El estudio de luminiscencia a temperatura variable mostró que la intensidad de emisión de las bandas del ion  $Dy^{III}$  disminuye con el aumento de la temperatura.
- En todos los casos, la intensidad de la banda  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  (B) fue mayor que la intensidad de  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  (Y), en todo el rango de temperatura.
- La evaluación de las coordenadas de cromaticidad, a partir de los espectros de emisión de los complejos **4**, **5**, **7** y **8**, muestra que las coordenadas para el complejo **8** se ubican en la región cercana a la luz blanca en el rango de temperatura estudiado (17-310 K).
- El ajuste de las curvas de decaimiento de los complejos mononucleares **4**, **5** y **8** a una función biexponencial evidencia que dos transiciones están involucradas en las emisiones observadas: la transferencia de energía del ligando al  $Dy^{III}$  y la emisión sensibilizada del ion  $Dy^{III}$ . Mientras que en el caso de la especie dinuclear **7**, el ajuste a la función biexponencial se podría relacionar con los dos centros emisivos existentes en este sistema.
- La comparación de los tiempos de vida obtenidos a partir de las curvas de decaimiento, muestran que el complejo **8** presenta el tiempo de vida medio más largo.
- Los resultados indican que el complejo **8** presenta las mejores propiedades magneto-ópticas entre los sistemas hexaazamacrocíclicos de  $Dy^{III}$ .
- En resumen, se demostró que el espaciador lateral del ligando macrocíclico y los ligandos auxiliares modulan las propiedades luminiscentes y magnéticas de los complejos estudiados. De ellos, los complejos **4**, **5**, y **8** demostraron tener propiedades de SMMs inducido por campo, y a su vez exhibieron luminiscencia a temperatura ambiente y baja temperatura, por lo que pueden ser considerados como materiales multifuncionales.

## **6. DEPOSICIÓN DE COMPLEJOS HEXAAZAMACROCÍCLICOS SOBRE SUPERFICIES SÓLIDAS**

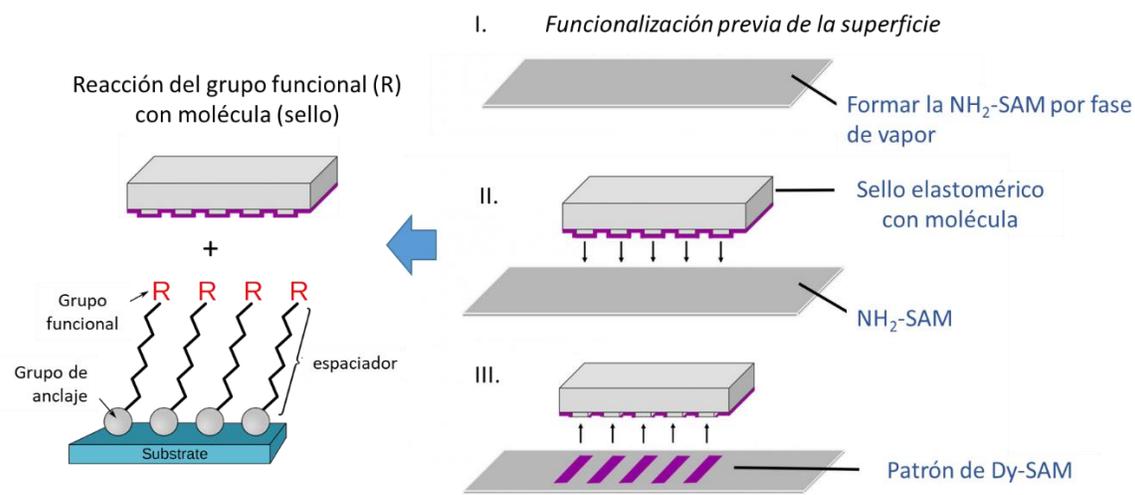
Uno de los motivos para utilizar ligandos isotiocianato en la síntesis de los complejos hexaazamacrocíclicos **4**, **5** y **6**, es que los átomos de azufre en posición terminal de estos ligandos, pueden enlazarse al oro permitiendo depositar estos complejos en superficies. Además, este ligando puede reaccionar con otros grupos funcionales que permiten la deposición de los complejos sobre superficies sólidas como el óxido de silicio. El estudio de las propiedades ópticas y magnéticas de estos complejos soportados en superficies sólidas, permitirá determinar si los materiales mantienen sus propiedades en entornos compatibles con la fabricación de dispositivos electrónicos. En este trabajo se utilizaron tres tipos de superficies sólidas: vidrio, óxido de silicio ( $\text{SiO}_x$ ) y oro. Las superficies de vidrio se utilizaron para estudiar las propiedades ópticas de los complejos inmovilizados de modo preliminar y optimizar las condiciones de fabricación. Posteriormente, se realizó la caracterización de las monocapas se realizó en superficies de óxido de silicio. Por otra parte, las superficies de oro permitirían estudiar las propiedades magnéticas de los complejos depositados.

### **6.1. Formación de SAMs de complejos de $\text{Dy}^{\text{III}}$ sobre superficies de vidrio y $\text{SiO}_x$**

#### **6.1.1. Métodos Experimentales**

Para llevar a cabo la inmovilización de los complejos de  $\text{Dy}^{\text{III}}$  sobre las superficies de vidrio y  $\text{SiO}_x$ , se empleó la técnica de impresión por microcontacto ( $\mu\text{CP}$ ) descrita por Xia y Whitesides<sup>149</sup>. Esta técnica permite obtener patrones de monocapas autoensambladas (SAMs) en superficies sólidas. La Figura 59 describe la metodología general empleada para obtener las SAMs de los complejos **4**, **5** y **6**. En un primer paso (I) se realizó la funcionalización del vidrio o  $\text{SiO}_x$  con una monocapa aminoterminal preparada a partir de N-[3(trimetoxisilil)propil]etilendiamina (TPEDA) por fase de vapor<sup>150</sup>, con lo cual se obtuvo lo que llamaremos  $\text{NH}_2$ -SAM. En el paso II, se utilizó un sello elastomérico con un patrón de líneas, en el que se incubó previamente el complejo de  $\text{Dy}^{\text{III}}$ . Este sello se imprimió por microcontacto en la superficie que contenía la  $\text{NH}_2$ -SAM, para así obtener el patrón de líneas

de SAMs de los complejos de  $Dy^{III}$ , a los que llamaremos Dy-SAM. Las condiciones iniciales de funcionalización e inmovilización de los complejos se basaron en el trabajo que se realiza en el grupo FunNanoSurf del ICMAB.



**Figura 59.** Metodología general utilizada para la formación de patrones de monocapas autoensambladas de complejos de  $Dy^{III}$ .  $R = NH_2$ .

A continuación, se detallará la metodología seguida en cada paso descrito en la Figura 59:

### I. Preparación de la $NH_2$ -SAM

Las superficies se activan con una solución piraña (3:1) de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno (30 %). Se sumergen durante media hora, se limpian con agua Mili-Q y se secan con  $N_2$ . La preparación de la  $NH_2$ -SAM se realiza por reacción química en fase vapor. Las superficies se colocan paralelamente empleando un soporte de vidrio; al lado de ellas se dispone 0,1 mL de TPEDA en un vidrio de reloj. Se lleva a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  y se deja en vacío durante 16 horas. Pasado ese tiempo, las superficies se limpian con etanol absoluto, se sumergen en diclorometano y se secan con  $N_2$ . En la Figura 60 se describe este proceso de funcionalización de los sustratos de vidrio y  $SiO_x$  con TPEDA.



### **b) Incubación de los sellos de PDMS**

Primeramente, los sellos ya cortados se oxidan en plasma de oxígeno (UVO-cleaner) durante 1 minuto. Se retiran e inmediatamente se sumergen en agua Mili-Q y se secan con N<sub>2</sub>. Paralelamente se prepara una solución 1mM del correspondiente complejo de disprosio(III) en DMF como solvente. Una vez secos los sellos, se colocan varias gotas de la solución anterior, encima del relieve de líneas y se mantiene la incubación durante una hora. Pasado este tiempo se secan con N<sub>2</sub>.

### **c) Impresión por microcontacto ( $\mu$ CP)**

Los sellos de PDMS ya incubados con el complejo de Dy<sup>III</sup>, se estampan sobre las superficies de vidrio o de óxido de silicio previamente funcionalizadas con el TPEDA (NH<sub>2</sub>-SAM). Se coloca un peso exacto de 10 g sobre el sello y luego de 16 horas, se retira el sello, se limpia con DMF para retirar el exceso de complejo que no haya reaccionado y se seca con N<sub>2</sub>.

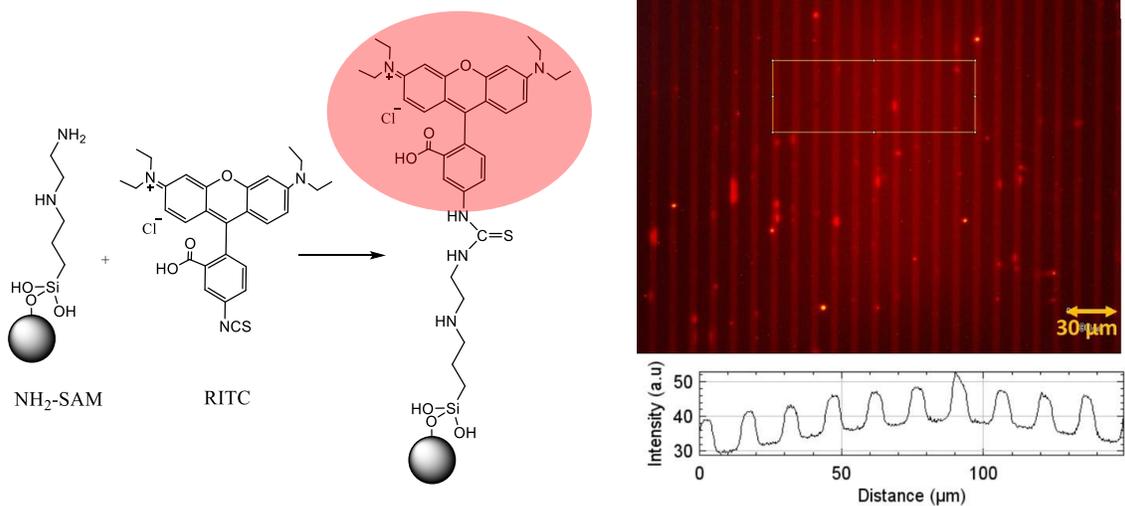
## **6.1.2. Resultados y Discusión**

Las superficies de SiO<sub>x</sub> dificultan la observación de la fluorescencia de los patrones debido a que son opacas. De esta forma, se utilizaron superficies de vidrio para seguir la formación de los patrones mediante fluorescencia y optimizar así la obtención de las SAMs de Dy<sup>III</sup>. La caracterización de estos sustratos se realizó por ángulo de contacto y microscopía óptica de fluorescencia. La mayor intensidad de fluorescencia de los patrones impresos se relaciona con una mayor eficiencia de la funcionalización de las superficies. Una vez optimizado el proceso, se utilizaron las superficies de SiO<sub>x</sub> y su caracterización se realizó por ángulo de contacto, espectroscopia de absorción de reflexión infrarroja (IRRAS), XPS, SEM y AFM.

### **Caracterización de la NH<sub>2</sub>-SAM**

En un primer paso, las superficies de vidrio se limpiaron con una solución de piraña. Al ser una solución oxidante fuerte, la solución piraña permite remover metales y contaminantes orgánicos. Además, promueve la formación grupos hidroxilo (-OH), con lo que se activan

las superficies. La medida de ángulo de contacto con una gota de agua Mili-Q registró un valor de  $40^\circ$ , lo que muestra la elevada hidrofiliicidad de la superficie por los grupos hidroxilo formados. Tras la activación se llevó a cabo la preparación de la  $\text{NH}_2\text{-SAM}$  por reacción en fase vapor con TPEDA. Los grupos metoxisilano terminales del TPEDA reaccionan con los grupos silanol ( $\text{Si-OH}$ ) de la superficie de vidrio o  $\text{SiO}_x$  activada para formar enlaces siloxano ( $\text{Si-O-Si}$ ). El control de este proceso se realizó por medida de ángulo de contacto y fluorescencia. Las medidas de ángulo dieron valores entre  $69\text{-}70^\circ$ , cercanos al valor teórico de  $68^\circ$ <sup>150</sup>. El aumento del ángulo de contacto con respecto a la superficie de vidrio activada se debe a la inmovilización de la cadena carbonada con el grupo amina terminal del TPEDA en la superficie, lo que aporta un carácter más hidrofóbico frente a la gota de agua. Por otro lado, se realizó un control por fluorescencia utilizando rodamina B isotiocianato (RITC). Para esto se incubó un sello de PDMS con un patrón de líneas empleando una solución de este compuesto en metanol absoluto. Al realizar la impresión por microcontacto ( $\mu\text{CP}$ ), el grupo amino-terminal de  $\text{NH}_2\text{-SAM}$  reacciona con el grupo  $\text{NCS}^-$  de la RITC, con lo que se forma un enlace tiourea (Figura 62-izquierda).

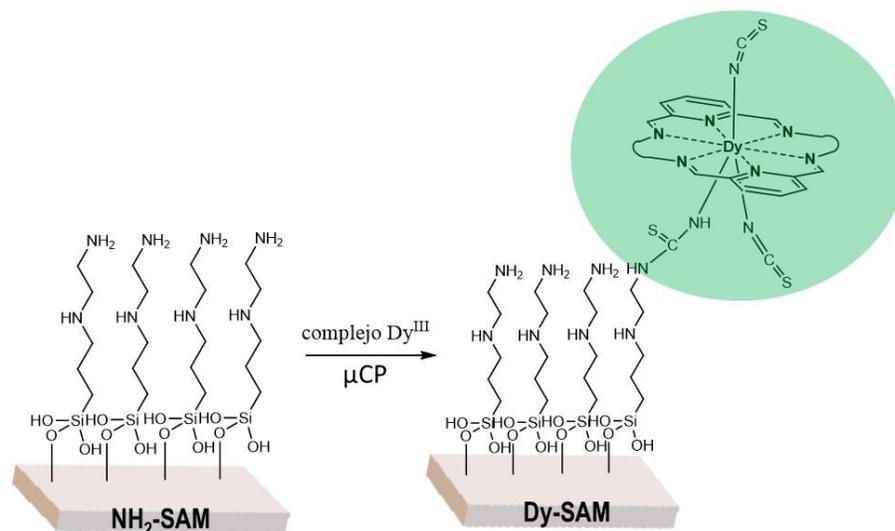


**Figura 62.** Izquierda: Reacción de la  $\text{NH}_2\text{-SAM}$  con la RITC. Derecha: Imagen de microscopio óptico de fluorescencia del control con RITC (líneas de  $5\ \mu\text{m}$ , apertura de 8 y aumento  $\times 20$ ).

El rendimiento cuántico de la RITC es muy elevado y presenta bandas de emisión en la región del rojo del espectro visible (650-800 nm)<sup>151</sup>. De esta forma, la superficie control se evalúa mediante un microscopio óptico de fluorescencia, empleando el filtro de excitación de la región del verde (510 - 550 nm), con emisión en el rojo (> 590 nm). Las imágenes muestran líneas bien definidas en la región del rojo (Figura 62-derecha), lo cual demuestra la correcta funcionalización de las superficies con TPEDA.

### Patrones de Dy-SAM en superficies de vidrio

Una vez obtenida la superficie NH<sub>2</sub>-SAM, se procede a la impresión del sello que ha sido previamente incubado con la solución del complejo de Dy<sup>III</sup>. En este paso, ocurre una reacción entre el grupo amino terminal de la NH<sub>2</sub>-SAM y el grupo isotiocianato del complejo, para formar un enlace tiourea. De esta forma, el complejo queda inmovilizado en la superficie, obteniéndose la Dy-SAM (Figura 63). Esta reacción puede ocurrir a través de uno o dos ligandos isotiocianato adyacentes del complejo de Dy<sup>III</sup>. Para corroborar la formación de los patrones de Dy-SAM, las superficies se evaluaron mediante un microscopio óptico de fluorescencia, utilizando el filtro de excitación de la región del azul (450 - 480 nm), con emisión en el verde (> 515 nm).



**Figura 63.** Reacción de la NH<sub>2</sub>-SAM con el complejo de Dy<sup>III</sup> en el proceso de impresión por microcontacto.

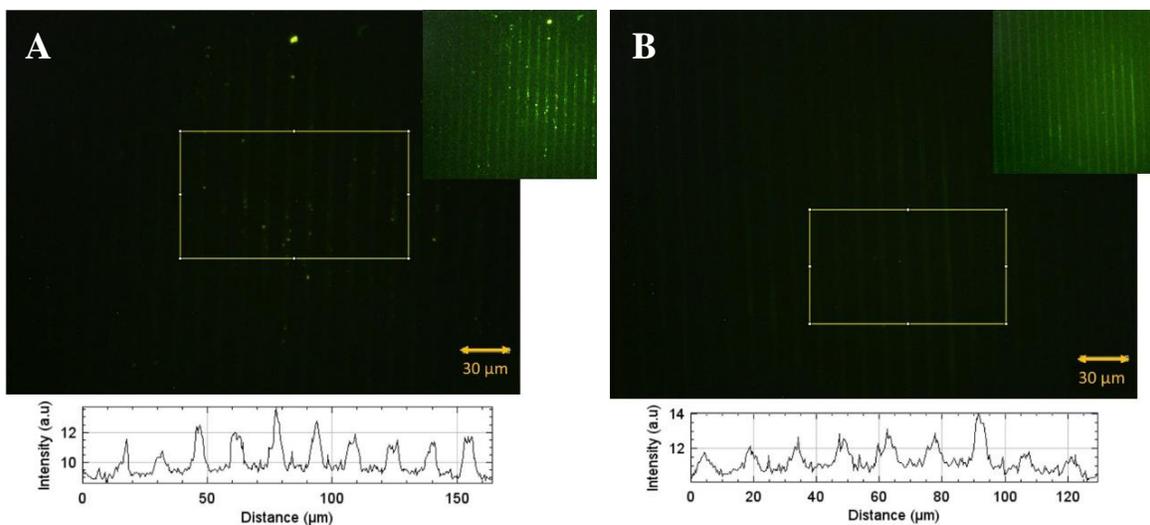
Según los estudios de luminiscencia de estos complejos, las principales bandas de emisión se registran en 483 nm ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ) y 572 nm ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ ). De esta forma, se espera que esta última banda de emisión sea detectada con el filtro en la región del verde.

### **Optimización del proceso de impresión por microcontacto**

Para llevar a cabo el proceso de impresión por microcontacto se utilizaron sellos de PDMS. En este caso, se utilizaron patrones de líneas de 5  $\mu\text{m}$  separadas por 10  $\mu\text{m}$ . El PDMS es un polímero con grupos de carácter hidrofóbico y presenta una baja energía superficial, por lo que tiene muy poca capacidad de adhesión. De esta forma, es necesario realizar la oxidación de los sellos para promover la sustitución de los grupos metilo del PDMS por grupos hidroxilo, esto permite aumentar su polaridad y energía superficial, y por lo tanto mejora la adhesión de moléculas orgánicas. La oxidación de los sellos se puede hacer con plasma de oxígeno o de ozono. El tipo de plasma y el tiempo de oxidación debe ser optimizado, ya que, si la oxidación con plasma no es suficientemente energética, no se mantienen los cambios estructurales y se recupera la hidrofobicidad del PDMS, perdiendo de nuevo la capacidad de adhesión. Por otro lado, si la oxidación es demasiado agresiva, podría dar lugar a la formación de grietas y destruir el relieve del sello. Otro parámetro importante a optimizar es la concentración de la molécula que se va a incubar en los sellos. Se debe evitar el depósito masivo de moléculas, por lo que no hay que utilizar concentraciones elevadas, ya que estas pueden dar lugar a agregados o apilamientos  $\pi$ - $\pi$ . Con los agregados o apilamientos se pueden obtener alturas superiores a las que cabría esperar para una capa y/o afectar a la emisión del compuesto, pudiendo incluso impedir su observación por el microscopio óptico de fluorescencia (extinción de la fluorescencia).

Finalmente, cuando el sello se imprime en la  $\text{NH}_2$ -SAM es importante optimizar la duración del contacto y la presión ejercida. Teniendo en cuenta estos parámetros se procedió a realizar la optimización de las condiciones. Debido a que los complejos son estructuralmente muy similares, se realizó la optimización a partir del complejo de  $\text{Dy}^{\text{III}}$  derivado de la etilendiamina (4). Las condiciones iniciales utilizadas fueron obtenidas por el grupo FunNanoSurf del ICMAB<sup>152</sup>, las cuales son: concentración de 1mM del complejo (en este caso se utilizó una mezcla MeOH:DMF (15:2) como solvente), tiempo de incubación 1 h,

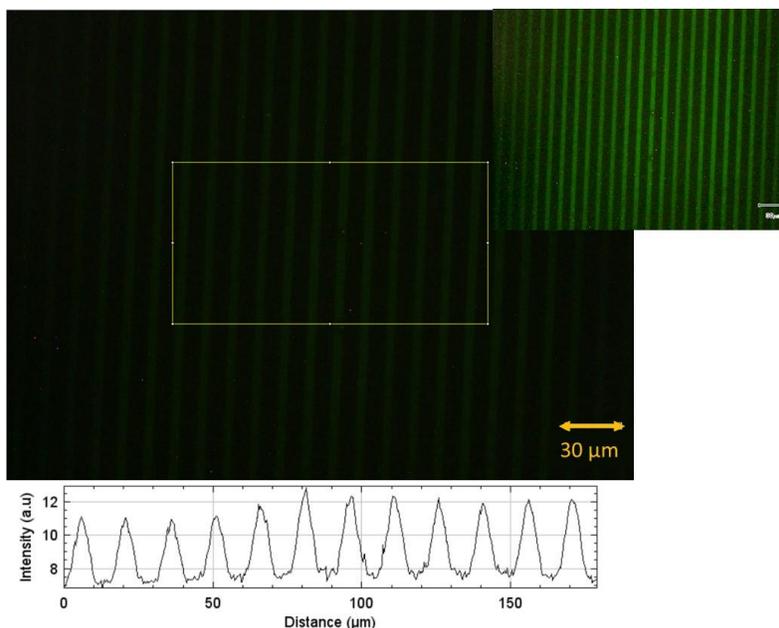
peso exacto de 10 g sobre el sello y un tiempo de contacto de 16 h. Partiendo con estas condiciones se llevó a cabo la optimización del tipo de oxidante y tiempo de oxidación de los sellos de PDMS. La optimización del tiempo de oxidación es importante, ya que la molécula debe ser adsorbida por el PDMS, pero no generar una interacción demasiado fuerte para que la reacción con los grupos amino del TPEDA sea más fuerte. De esta forma, se realizaron pruebas sin oxidar el sello, oxidando con plasma de oxígeno durante 30 segundos, 1 y 2 minutos, y oxidando con plasma de ozono durante 5, 15 y 30 minutos. El plasma de oxígeno es más agresivo que el de ozono, por lo que los tiempos de oxidación son mucho menores. No se observaron patrones de líneas en los sellos sin oxidar y los mejores resultados se obtuvieron con el plasma de oxígeno y ozono utilizando un tiempo de oxidación de 1 minuto y 15 minutos, respectivamente (Figura 64). Según el perfil de la superficie representado como intensidad en función de la distancia, se observa que las líneas obtenidas usando los sellos oxidados con plasma de oxígeno, son más intensas que las obtenidas a partir de los sellos oxidados con plasma de ozono.



**Figura 64.** Imágenes de microscopio óptico de fluorescencia del complejo **4** inmovilizado sobre la NH<sub>2</sub>-SAM empleando en la  $\mu$ CP sellos de PDMS con líneas de 5  $\mu$ m oxidados con **A)** Plasma de oxígeno durante 1 minuto. **B)** Plasma de ozono durante 15 minutos. Inserto: imágenes con ajuste de color.

De esta manera, se utilizó como oxidante el plasma de oxígeno durante 1 minuto. Las imágenes obtenidas con los sellos sin oxidar, oxidados con ozono durante 5 y 30 minutos, y con oxígeno por 30 segundos y 2 minutos, se presentan como Material Suplementario (Figura S26). Seguidamente, se procedió a optimizar la concentración del complejo utilizado en la incubación de los sellos. Para esto se utilizaron concentraciones de 0,5 mM, 1 mM y 2mM. Cuando se utilizó una concentración de 0,5 mM, no se observaron los patrones de líneas, mientras que para 1 mM y 2 mM se obtuvieron líneas con intensidades muy similares (Figura S27). Considerando que se debe evitar las concentraciones altas en la impresión por microcontacto, se eligió 1 mM como concentración óptima en este proceso. El solvente utilizado en las soluciones de los complejos debe ser compatible con el PDMS. El metanol y la dimetilformamida, presentan buena afinidad con el PDMS, y no dilatan el polímero, evitando dañar el relieve de líneas. Además, facilita la distribución completa de moléculas en todo el sello y no promueve la disolución de oligómeros presentes en el PDMS<sup>153</sup>. En la Figura 64A, se observó la presencia de cúmulos o agregados de la molécula sobre la superficie. Por cuanto un solvente poco volátil permite mantener la incubación del sello sin evaporarse, evitando la formación de agregados sobre el relieve, se cambió la mezcla de solvente MeOH:DMF por DMF, y se repitió el proceso de  $\mu$ CP utilizando las condiciones ya optimizadas (Figura 65). Los resultados muestran líneas muy definidas e intensas en la región del verde, lo cual demuestra la correcta funcionalización de las superficies con el complejo **4**.

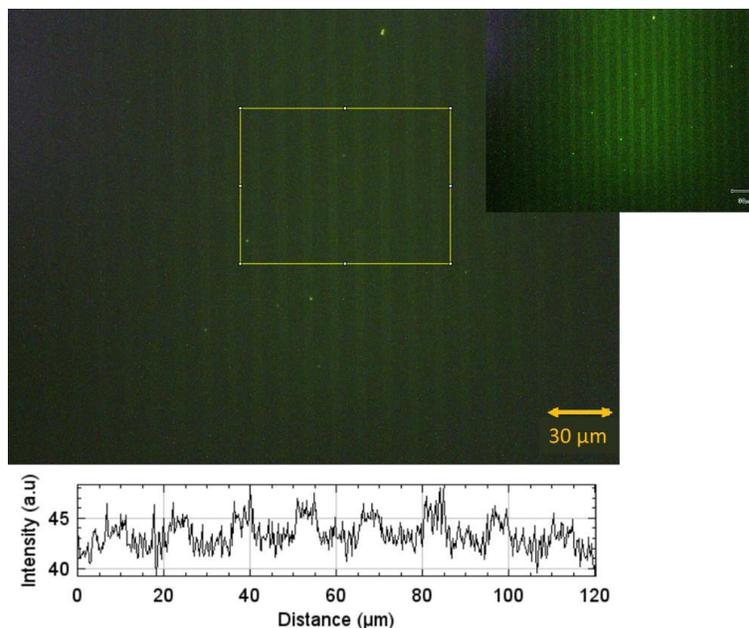
Un último parámetro a optimizar fue la presión ejercida durante el  $\mu$ CP. El peso utilizado hasta ahora había sido de 10 g, por lo que se realizaron pruebas con 5 g y sin peso, y en este mismo lote se repitió el  $\mu$ CP con 10 g para poder realizar una comparación. Los resultados mostraron una reproducibilidad en las imágenes de la Dy-SAM al utilizar el peso de 10 g. Para los otros casos (sin peso y 5 g) no se observaron líneas en las imágenes de microscopio óptico de fluorescencia.



**Figura 65.** Imagen de microscopio óptico de fluorescencia del complejo **4** inmovilizado sobre la  $\text{NH}_2$ -SAM utilizando 1mM del complejo en DMF como solvente y sellos de PDMS con líneas de 5  $\mu\text{m}$  oxidados con plasma de oxígeno durante 1 minuto. Peso de 10 g en la  $\mu\text{CP}$ . Inserto: imágenes con ajuste de color.

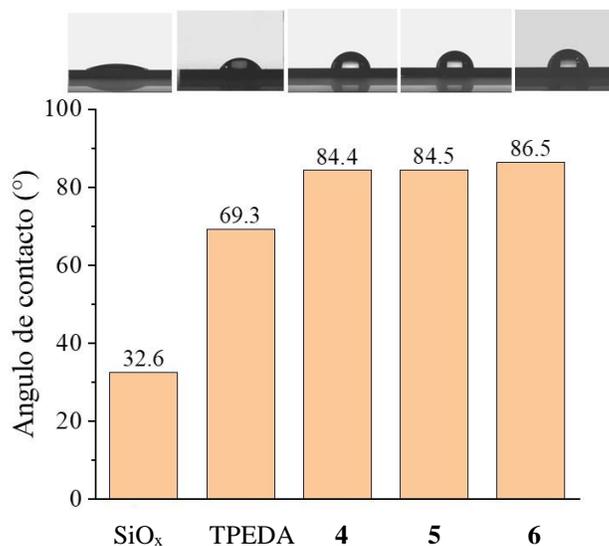
Estas condiciones optimizadas para el complejo derivado de etilendiamina (**4**) fueron utilizadas para obtener las SAMs del complejo derivado de 1,3-diaminopropano (**5**). Debido a que la presión óptima aplicada sobre los sellos puede variar dependiendo de la molécula a inmovilizar, se realizaron pruebas sin peso, con 5 y 10 g. Los mejores resultados se obtuvieron cuando no se ejerce presión sobre los sellos (Figura 66). Al comparar las SAMs formadas con los complejos **4** y **5**, se aprecian líneas más definidas e intensas para **4**, lo cual sugiere que una mayor cantidad de complejo fue inmovilizado en este caso.

La intensidad de las líneas de las SAMs de los complejos **4** y **5**, fue evaluada con el microscopio óptico de fluorescencia durante 7 días. Al final del experimento, las líneas aún son visibles, pero disminuye su intensidad.



**Figura 66.** Imagen de microscopio óptico de fluorescencia del complejo **5** inmovilizado sobre la  $\text{NH}_2$ -SAM utilizando 1mM del complejo en DMF como solvente, sellos de PDMS con líneas de 5  $\mu\text{m}$  oxidados con plasma de oxígeno durante 1 minuto, y sin ejercer presión en la  $\mu\text{CP}$ . Inserto: imágenes con ajuste de color.

Seguidamente, se realizó la caracterización de las SAMs en superficies sólidas, mediante las técnicas XPS, IRRAS y AFM. Para llevar a cabo estas mediciones, se utilizaron superficies de óxido de silicio ( $\text{SiO}_x$ ), y la  $\mu\text{CP}$  se realizó mediante un sello liso (sin patrón de líneas). Las SAMs de los complejos **4** y **5**, fueron obtenidas utilizando las condiciones optimizadas para superficies de vidrio. Aunque el complejo **6** no presenta propiedades luminiscentes, se evaluó la formación de la SAM de este complejo, utilizando en este caso las condiciones optimizadas para **4**. La correcta formación de las SAMs en cada paso del proceso se evaluó mediante la comparación del ángulo de contacto de las superficies de  $\text{SiO}_x$  activadas, funcionalizadas con TPEDA y con los respectivos complejos de disprosio(III) (Figura 67). Las superficies de  $\text{SiO}_x$  se activaron mediante el tratamiento ácido con solución piraña, seguido de un tratamiento básico con una solución de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (27%) y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) en proporción 5:1:1. El tratamiento básico permite una mayor oxidación de las superficies de  $\text{SiO}_x$ , por lo que el ángulo de contacto en este caso fue de  $32,6^\circ$ . Este valor muestra la elevada hidrofiliicidad de la superficie debido a los grupos hidroxilo formados.



**Figura 67.** Comparación del ángulo de contacto en las superficies de SiO<sub>x</sub> con tratamiento ácido y básico, funcionalizadas con TPEDA y con los complejos de disprosio **4**, **5** y **6**.

Luego, cuando la superficie fue funcionalizada con TPEDA (NH<sub>2</sub>-SAM), el ángulo de contacto se incrementa a 69,3°. Este valor es cercano al teórico de 68°<sup>150</sup>, y es similar al obtenido en las superficies de vidrio. Como se mencionó anteriormente, este aumento del ángulo de contacto se debe al mayor carácter hidrofóbico que proporciona la cadena carbonada con el grupo amino terminal del TPEDA en la superficie. Finalmente, la medida de ángulo de contacto de las superficies con los complejos **4**, **5** y **6**, fue igual a 84,4; 84,5 y 86,5°, respectivamente. Estos valores son consistentes con la mayor hidrofobicidad que adquiere la superficie al inmovilizar estos complejos sobre la NH<sub>2</sub>-SAM. En el caso de **6**, este valor fue un poco mayor en relación al ángulo obtenido en **4** y **5**, debido a la presencia de los anillos aromáticos en el macrociclo, los cuales aportan un mayor carácter hidrofóbico a la superficie.

Una vez que se confirmó la formación de las Dy-SAMs en las superficies de SiO<sub>x</sub>, se procedió a realizar espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los espectros de XPS para estas SAMs indicaron la presencia de los elementos esperados: Dy, N, C, S, Si y O (Figura S28a-S30a). Para obtener información cualitativa y cuantitativa más precisa sobre la composición química y el estado de oxidación de los elementos, se realizó la deconvolución de las zonas Dy3d, N1s, C1s y S2p (Figura S28-S30). En la Tabla 13 se resumen los datos XPS obtenidos

para estas zonas del espectro. La región espectral Dy3d presenta dos componentes en ~1297 y ~1336 eV, correspondientes a Dy3d<sub>5/2</sub> y Dy3d<sub>3/2</sub><sup>154</sup>. La relación de intensidad entre estas componentes debe ser igual a 3/2, lo cual es cercano a las relaciones obtenidas en cada caso. De esta forma, se confirma la presencia de disprosio(III) en las superficies.

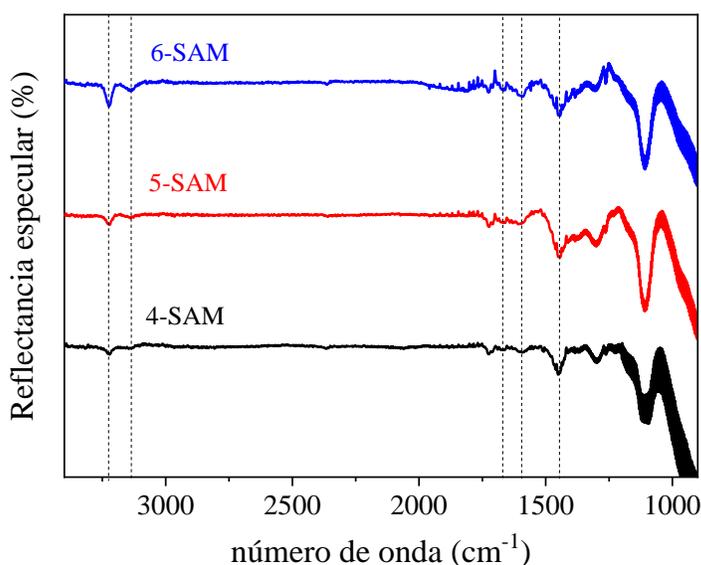
**Tabla 13.** Datos XPS de las SAMs formadas a partir de los complejos **4**, **5** y **6**.

Superficie	Señal	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)	Asignación
<b>4-SAM</b>	Dy3d <sub>5/2</sub>	1297,78	56,38	Dy <sup>III</sup>
	Dy3d <sub>3/2</sub>	1335,79	43,62	Dy <sup>III</sup>
	N1s	400,61	67,22	N=C
		402,66	32,78	N-H
	C1s	285,93	40,92	C-C/C=C
		287,13	59,08	C-N/C=N/C=S
S2p	168,38	100	C=S/S(oxidado)	
<b>5-SAM</b>	Dy3d <sub>5/2</sub>	1297,86	56,41	Dy <sup>III</sup>
	Dy3d <sub>3/2</sub>	1336,40	43,59	Dy <sup>III</sup>
	N1s	400,29	24,83	N=C (py)
		401,17	44,51	N=C (imino)
		402,66	30,66	N-H
	C1s	285,94	66,97	C-C/C=C
		287,46	27,33	C-N/C=N/C=S
		289,64	5,71	C=O
	S2p	164,69	12,64	C=S
		168,30	87,36	S(oxidado)
<b>6-SAM</b>	Dy3d <sub>5/2</sub>	1298,73	62,38	Dy <sup>III</sup>
	Dy3d <sub>3/2</sub>	1336,20	37,62	Dy <sup>III</sup>
	N1s	400,46	28,50	N=C (py)
		401,05	50,98	N=C (imino)
		402,81	20,53	N-H
	C1s	285,77	45,91	C-C/C=C
		286,59	16,31	C=S
		287,48	32,67	C-N/C=N
		289,28	5,29	C=O
	S2p	164,99	12,90	C=S
168,43		87,10	S(oxidado)	

El espectro en la región N1s para **4-SAM** fue deconvolucionado en dos picos a 400,61 y 402,66 eV, los cuales fueron asignados al enlace C=N y N-H, respectivamente<sup>155</sup>. La mayor intensidad del espectro de **5-** y **6-SAM**, permitió deconvolucionar esta zona en tres especies, ubicadas a ~400, 401 y 402 eV, y que fueron atribuidas a los enlaces C=N de la piridina, C=N de los grupos imino y N-H, respectivamente<sup>156</sup>. El enlace N-H se atribuye a los grupos amino presentes en la TPEDA, y a la tiourea formada en la funcionalización de la NH<sub>2</sub>-SAM con el complejo de disprosio(III). El espectro C1s para la **4-SAM**, fue deconvolucionado en dos picos correspondientes a los enlaces C-C/C=C (285,93 eV) y C-N/C=N/C=S (287,13 eV)<sup>155,157</sup>. Para las **5-** y **6-SAM**, además de estas componentes, se obtuvo una banda de menor intensidad en ~289 eV, que es asignada a un enlace C=O<sup>158</sup>. Esto podría indicar la presencia de DMF en la superficie. Para la **6-SAM**, se pudo observar una banda de baja intensidad en 293,5 eV, la cual es atribuida a una banda satélite debida a la transición  $\pi$ - $\pi^*$ , presente en carbonos de anillos aromáticos<sup>159</sup>. Esto es consistente con la presencia de anillos aromáticos en el macrociclo del complejo **6**. La región S2p para la **4-SAM**, muestra una banda ancha centrada en 168,38 eV. Para la **5-** y **6-SAM**, esta banda se logró deconvolucionar en dos bandas en ~165 y 168 eV, que se atribuyen al enlace C=S y al azufre oxidado, respectivamente<sup>160,161</sup>. La energía de enlace en la que se ubica la banda C=S, está relacionada con grupos isotiocianato<sup>162</sup>. En este caso, además de atribuir esta banda a los ligando SCN<sup>-</sup> del complejo, también puede relacionarse con la existencia de grupos tiourea  $-(\text{NH})_2\text{-C}=\text{S}$ . Por su parte, la banda en 168 eV, ha sido reportada en muestras de perovskita con grupos Pb(SCN)<sub>3</sub><sup>163,164</sup>. Chandra et al<sup>163</sup>, relacionaron esta banda con la formación de la especie de azufre oxidado  $[\text{S}\equiv\text{C}-\text{N}]^-$ , la cual es favorecida debido a la mayor electronegatividad del N en relación al S. De esta forma, el estudio por XPS de las diferentes Dy-SAMs demuestra que los complejos macrocíclicos de disprosio(III) fueron funcionalizados eficientemente sobre las superficies de SiO<sub>x</sub>.

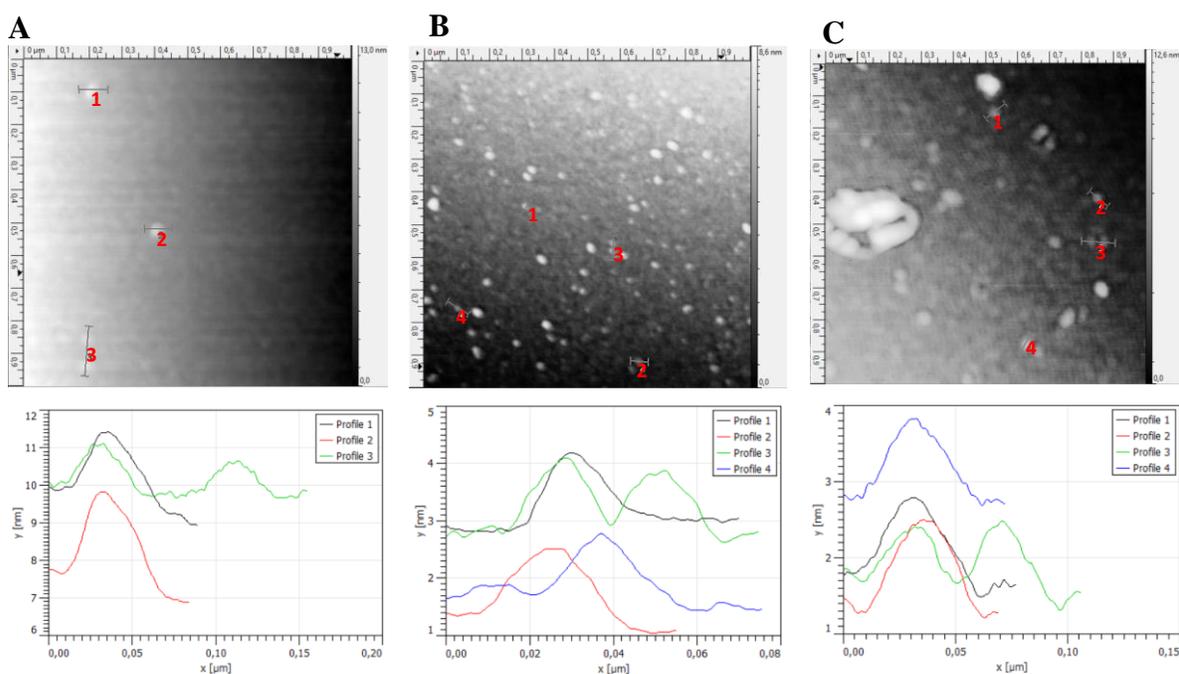
Otra técnica de caracterización utilizada para evaluar la formación de las Dy-SAMs fue la espectroscopia de absorción de reflexión infrarroja (IRRAS). En los experimentos de IRRAS, la muestra se examina en la geometría de reflexión bajo un ángulo de incidencia rasante determinado para cada superficie. En los espectros, solo podrán ser observadas las

vibraciones que tengan componentes de momento dipolar de transición perpendicular a la interface, esto debido a que el campo eléctrico normal al plano de la interfaz produce bandas de absorción en este sistema<sup>165</sup>. Para sustratos de SiO<sub>x</sub> se reportan ángulos de incidencia de 70-75 °C, pero esto dependerá del compuesto inmovilizado. En este estudio se realizaron medidas a 70° y 75°, dando mejores resultados a 75°. Los espectros IRRAS para las Dy-SAMs se muestran en la Figura 68. En todos los casos se observó el mismo patrón de bandas. Las bandas de vibración C=N de los grupos imino y piridina se ubican en ~1667 y 1594 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Estas bandas son características de los macrociclos hexaaza (Ver Figura S9), por lo que su presencia confirma que las superficies fueron funcionalizadas adecuadamente con los complejos de disprosio(III). Por su parte, en ~1445 cm<sup>-1</sup>, se observa la banda de vibración de los enlaces -CH<sub>2</sub>- de las cadenas alifáticas, y hacia mayores energías, se encuentran dos bandas en ~ 3220 y 3135 cm<sup>-1</sup>, que corresponden a la vibración de tensión N-H de los grupos TPEDA y tiourea. Para la TPEDA se observa, además, una banda en ~1304 cm<sup>-1</sup>, perteneciente a la vibración del enlace Si-CH<sub>2</sub>. A menores energías se registra una banda intensa alrededor de 1110 cm<sup>-1</sup>, característica de las superficies de óxido de silicio y que corresponde a los enlaces siloxano Si-O-Si<sup>166</sup>.



**Figura 68.** Espectro de absorción de reflexión infrarroja (IRRAS) para las Dy-SAMs. Ángulo de incidencia 75° y acumulación de 100 scans.

Finalmente, las Dy-SAMs fueron estudiadas mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM); esto con el fin de obtener el perfil de la altura de la capa formada en las superficies. En la Figura 69 se muestran las imágenes topográficas y los perfiles de altura para diferentes puntos seleccionados en cada Dy-SAM. En todos los casos, las imágenes topográficas muestran una cobertura de la superficie de SiO<sub>x</sub> por partículas esféricas. Para la 5-SAM, se obtuvo una mayor homogeneidad y una mayor cantidad de moléculas inmovilizadas en la superficie de SiO<sub>x</sub>, en comparación a las otras SAMs. En 6-SAM se observó la acumulación de moléculas en diferentes zonas, mientras que para la 4-SAM se observó una baja cantidad de moléculas inmovilizadas en la superficie. Esto es consistente con la intensidad de las bandas en los espectros XPS, obtenidas para estas SAMs. Para realizar los perfiles de altura, se tomaron diferentes secciones de las imágenes donde se observaron las partículas esféricas.



**Figura 69.** Imágenes topográficas de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  (arriba) y perfiles de altura (abajo) para A) 4-SAM, B) 5-SAM, y C) 6-SAM.

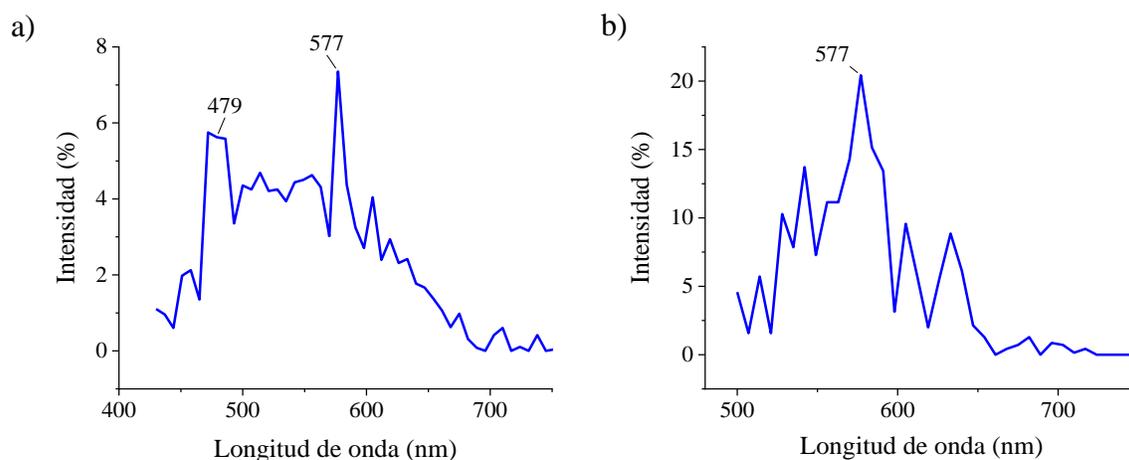
Considerando que la superficie esta funcionalizada con la TPEDA que se enlaza al complejo de disprosio(III) por los ligandos isotiocianato, el perfil de altura podría no ser uniforme, esto debido a que la larga cadena carbonada de la TPEDA puede inclinarse formando diferentes ángulos entre esta molécula y la superficie, y generar así diferentes alturas. Por otro lado, si la NH<sub>2</sub>-SAM se encuentra inmovilizada uniformemente en la superficie, el perfil de altura de las Dy-SAMs debería ser similar a la longitud medida entre los átomos de azufre de los ligandos isotiocianato, dispuestos en posición *trans* entre ellos. Según las estructuras obtenidas de la difracción de rayos X, esta longitud para los complejos de disprosio(III) es cercana a 1 nm. En la Tabla 14 se compara la altura para los diferentes perfiles, obtenidos en la Figura 69 para las Dy-SAM. Para la **4-SAM**, se observa una variación en la altura de los perfiles entre 1,0 a 2,05 nm. Mientras que para las SAMs obtenidas a partir de los complejos **5** y **6**, se tienen valores cercanos a 1,0 nm en todos los perfiles de altura medidos. Estos valores coinciden con la longitud de los complejos de disprosio(III), lo cual corrobora que la funcionalización de las NH<sub>2</sub>-SAM con estos complejos se llevó a cabo eficientemente. Por otra parte, la longitud lateral (ancho) de las partículas esféricas es de entre 20 y 60 nm, lo que indica que cada partícula no corresponde a una molécula individual, sino que está compuesta por un conjunto de moléculas. Esto sucede como resultado del efecto deconvolución, debido al tamaño del radio de la punta (tip) del AFM<sup>167</sup>. Este efecto se vuelve particularmente importante al obtener imágenes de una partícula individual más pequeña que el radio de la punta en una superficie atómicamente plana<sup>64</sup>. En la Figura S31 se muestra la ilustración de este efecto.

**Tabla 14.** Comparación de la altura (nm) para los perfiles de las diferentes Dy-SAMs graficados la Figura 68.

	<b>Altura (nm)</b>				
	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 4	Perfil 5
<b>4-SAM</b>	1,50	2,05	1,10	1,0	--
<b>5-SAM</b>	1,15	1,14	1,17	0,97	1,10
<b>6-SAM</b>	1,0	1,2	1,15	0,76	1,15

De esta forma, las imágenes topográficas obtenidas por AFM permitieron evaluar la distribución y homogeneidad de las moléculas inmovilizadas en las superficies de SiO<sub>x</sub>, mientras que el perfil de altura confirma la funcionalización de estas superficies con los complejos **4**, **5** y **6**.

Finalmente, se realizó la caracterización óptica de las superficies mediante microscopía confocal con el fin de determinar que la emisión observada en el microscopio óptico de fluorescencia corresponde a la emisión del ion Dy<sup>III</sup>. Para llevar a cabo la medición de confocal es necesario tener una alta intensidad de emisión, por lo cual solo pudo ser registrado el espectro para la SAM con el complejo **4**. El equipo cuenta con tres longitudes de onda de excitación: 405, 488 y 514 nm. En la Figura 70 se presentan los espectros de emisión obtenidos al excitar a 405 nm (a) y 488 nm (b). Cuando se excitó a 405 nm se pudo observar dos bandas de emisión centradas en 479 y 577 nm, las cuales corresponden a las transiciones  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  y  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ , respectivamente. Esta última banda también fue observada cuando se excitó a 488 nm.



**Figura 70.** Espectros de emisión obtenidos por microscopía confocal de las SAMs del complejo **4** a) excitando a 405 nm y b) 488 nm.

Como se observa en la Figura 70a, la banda de emisión centrada en 479 nm presenta dos máximos en 472 y 485 nm, lo cual fue observado también en el espectro de emisión del complejo **4** en estado sólido (ver Figura 54a), en donde esta banda presenta los máximos en 474 y 482 nm. De esta forma, se confirma que la emisión del patrón de líneas de las SAMs del complejo **4** corresponden a la emisión del ion disprosio(III).

## **6.2. Deposición de Complejos de Dy<sup>III</sup> sobre Superficies de Oro (111)**

### **6.2.1. Métodos experimentales**

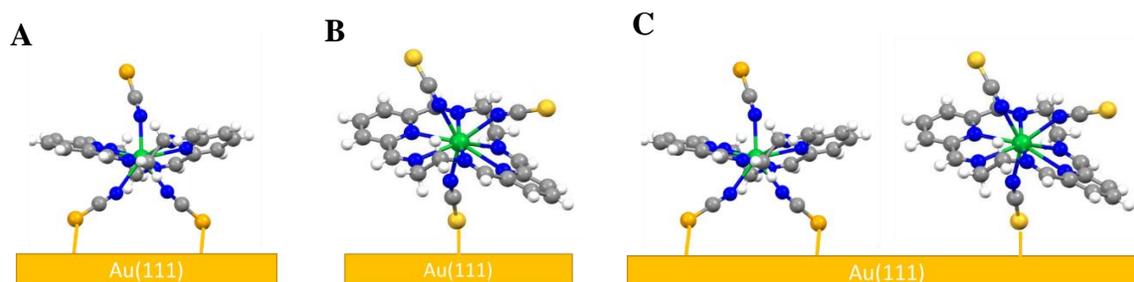
#### **Preparación de las superficies**

Para llevar a cabo este procedimiento se utilizaron superficies de vidrio recubiertas con una capa de oro (111) y se siguió una metodología similar a la reportada por Dreseen et al.<sup>168</sup>. En un primer paso las superficies se limpian, sumergiéndose en una solución piraña (3:1) de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno durante 5 minutos. Se retiran, se limpian con agua Mili-Q y etanol absoluto y se secan con N<sub>2</sub>. Luego se toma la superficie con una espátula plana de cerámica y se pone en la llama de un mechero Bunsen hasta observar un color rojo oscuro brillante. Se remueve de la llama y se deja enfriar durante 30 segundos. Este proceso se repite tres veces. Seguidamente, la superficie se sumerge en una solución 1mM del complejo de Dy<sup>III</sup> en DMF como solvente. La superficie se deja sumergida por 24 horas a temperatura ambiente, en un frasco de vidrio cerrado para evitar la evaporación del solvente. Pasado este tiempo, se saca de la solución, se lava con DMF y se seca con N<sub>2</sub>.

### **6.2.2. Resultados y Discusión**

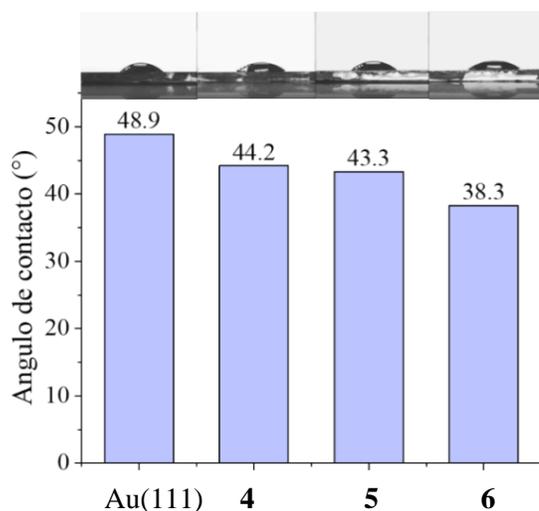
Los complejos de disprosio(III) fueron químicamente depositados en superficies de oro (111). En este proceso, los átomos de azufre terminales de los ligandos isotiocianato se enlazan a la superficie de oro (111). En la Figura 71, se muestra la posible formación de estas Dy-SAMs. La disposición de estos ligandos en el complejo, permite que el enlace del azufre

con la superficie se produzca a través de dos ligandos  $\text{SCN}^-$  adyacentes (A), por el ligando que se encuentra en posición *trans* a los otros dos (B), o por una mezcla de estos (C).



**Figura 71.** Representación de la formación de SAMs de complejos de disprosio (III) en superficies de oro (111). **A)** Enlace formado a través de dos ligandos  $\text{SCN}^-$  adyacentes, **B)** por un ligando  $\text{SCN}^-$  y **C)** por una mezcla de ellos. Código de color: Dy (verde), N (azul), S (amarillo), C (gris), H (blanco).

En un primer paso, la deposición de los complejos de disprosio(III) en las superficies de oro (111) se evaluó mediante la comparación del ángulo de contacto entre el sustrato de oro (111) y las SAMs formadas con los complejos **4**, **5** y **6**, las cuales se designarán como **4-Au**, **5-Au** y **6-Au** (Figura 72).



**Figura 72.** Comparación del ángulo de contacto en las superficies de Au(111) y las SAMs formadas con los complejos de disprosio **4**, **5** y **6**.

Para el oro (111) se registró un ángulo de contacto de  $48,9^\circ$ , lo cual coincide con el carácter hidrofóbico de esta superficie<sup>169</sup>. Este ángulo decrece levemente con la deposición de los complejos de disprosio (III) en la superficie. Esto indica que los grupos isotiocianato que no se enlazaron con la superficie, se encuentran en la parte superior de la SAM, lo cual resulta en un carácter más hidrofílico de la superficie.

Con el fin de evaluar la eficiencia de la formación del enlace S-Au, se realizaron mediciones de XPS (Figura S32-S34). En todos los casos, se observó el mismo patrón de señales. En la Tabla 15, se resumen los datos obtenidos a partir de la deconvolución de las zonas Au4f, Dy3d, N1s, C1s y S2p. La región espectral Au4f está conformada por dos bandas en  $\sim 84$  y  $87,7$  eV, las cuales corresponden a las componentes del oro elemental derivadas del acoplamiento espín-orbita, Au4f<sub>7/2</sub> y Au4f<sub>5/2</sub>, respectivamente<sup>170</sup>. Estas bandas se deconvolucionaron, con lo que se observaron dos bandas de menor intensidad en  $\sim 84,2$  y  $87,8$  eV, que son atribuidas a las componentes Au4f<sub>7/2</sub> y Au4f<sub>5/2</sub> para la superficie de oro modificada<sup>171</sup>. En ambos casos, la separación entre Au4f<sub>7/2</sub> y Au4f<sub>5/2</sub> es de  $3,7$  eV, y la relación  $4f_{7/2}/4f_{5/2}$  es igual a  $1,3$ ; lo cual es consistente con lo esperado para estas componentes<sup>172,173</sup>. En la región espectral Dy3d, se observan dos bandas centradas en  $\sim 1296$  y  $1334$  eV, las cuales corresponden a las componentes Dy3d<sub>5/2</sub> y Dy3d<sub>3/2</sub><sup>154</sup>. A menores energías se observa, además, una banda en  $\sim 154,5$  eV correspondiente al nivel Dy4d del Dy<sup>III</sup><sup>174</sup>. Estas bandas confirman la presencia de disprosio(III) en las superficies de oro (111). El espectro en la región N1s, presenta una banda centrada en  $\sim 400$  eV, la cual no pudo ser deconvolucionada debido a la baja intensidad de esta señal, y es atribuida a los enlaces N-C y N=C<sup>155</sup>, presentes en la estructura de los complejos de Dy<sup>III</sup>. El espectro C1s fue deconvolucionado en dos bandas centradas en  $\sim 285$  y  $286$  eV, las cuales corresponden a los enlaces C-C/C=C y C-N/C=N/C=S, respectivamente<sup>155,157</sup>. Estas bandas confirman nuevamente la presencia de los complejos de Dy<sup>III</sup> en la superficie. La región espectral S2p presenta una señal débil en  $\sim 162$  eV. En el caso de **4-Au**, esta banda se deconvolucionó en dos componentes, mientras que en **5-Au** y **6-Au** se obtuvieron tres componentes. La componente en  $\sim 161$  eV corresponde al nivel S2p<sub>3/2</sub>, el cual ha sido reportado para el azufre enlazado a superficies de oro<sup>175-177</sup>.

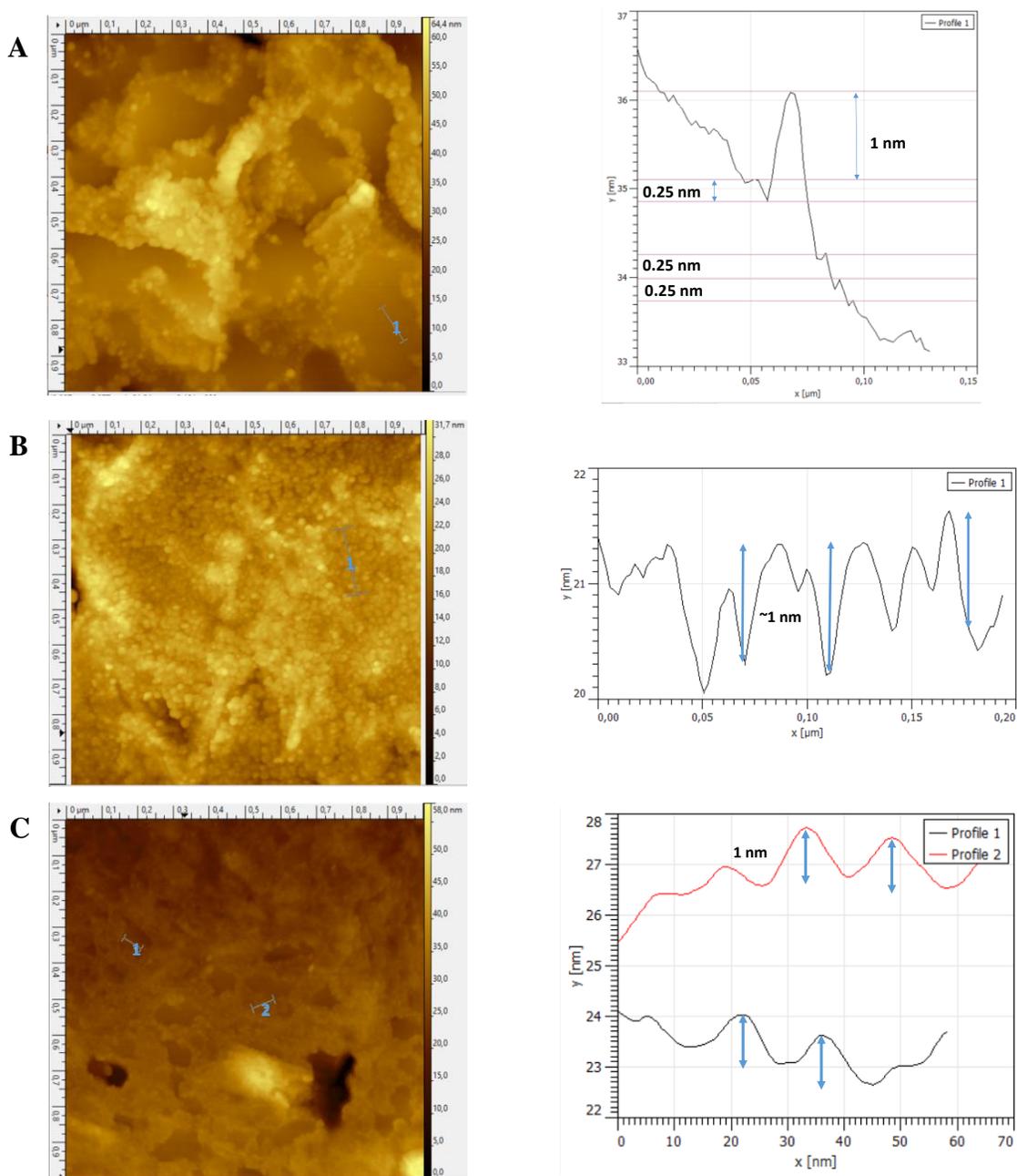
**Tabla 15.** Datos XPS de las superficies de oro (111) funcionalizadas con los complejos **4**, **5** y **6**.

Superficie	Señal	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)	Asignación	
<b>4-Au</b>	Dy3d <sub>5/2</sub>	1296,39	52,18	Dy <sup>III</sup>	
	Dy3d <sub>3/2</sub>	1334,47	47,82	Dy <sup>III</sup>	
	Dy4d	154,50	100	Dy <sup>III</sup>	
	N1s	399,81	100	N-C/N=C	
	C1s	285,24	54,08	C-C/C=C	
		286,35	45,92	C-N/C=N/C=S	
	S2p	161,39	39,32	S-Au	
		163,34	60,68	S=C	
	Au4f <sub>7/2</sub>	84,03	33,49	Au <sup>0</sup>	
		84,19	22,80	Au-S	
		Au4f <sub>5/2</sub>	87,70	25,62	Au <sup>0</sup>
			87,81	18,09	Au-S
<b>5-Au</b>	Dy3d <sub>5/2</sub>	1296,66	59,31	Dy <sup>III</sup>	
	Dy3d <sub>3/2</sub>	1334,89	40,69	Dy <sup>III</sup>	
	Dy4d	154,48	100	Dy <sup>III</sup>	
	N1s	399,97	100	N-C/N=C	
	C1s	285,17	52,18	C-C/C=C	
		286,40	47,82	C-N/C=N/C=S	
	S2p	161,05	16,42	S-Au	
		162,27	54,98	S=C	
		163,48	28,60	S=C	
	Au4f <sub>7/2</sub>	83,99	33,63	Au <sup>0</sup>	
		84,15	22,38	Au-S	
		Au4f <sub>5/2</sub>	87,67	25,31	Au <sup>0</sup>
87,78			18,68	Au-S	
<b>6-Au</b>	Dy3d <sub>5/2</sub>	1296,41	60,52	Dy <sup>III</sup>	
	Dy3d <sub>3/2</sub>	1334,78	39,48	Dy <sup>III</sup>	
	Dy4d	154,73	100	Dy <sup>III</sup>	
	N1s	399,80	100	N-C/N=C	
	C1s	285,17	59,97	C-C/C=C	
		286,48	40,03	C-N/C=N/C=S	
	S2p	161,37	44,81	S-Au	
		162,72	37,06	S=C	
		163,94	18,14	S=C	
	Au4f <sub>7/2</sub>	84,06	33,33	Au <sup>0</sup>	
		84,21	22,62	Au-S	
		Au4f <sub>5/2</sub>	87,74	26,00	Au <sup>0</sup>
87,84			18,05	Au-S	

Por su parte, las componentes a mayor energía, se atribuyen a los niveles  $S2p_{3/2}$  y  $S2p_{1/2}$  de átomos de azufre enlazados a carbono<sup>175</sup>, los cuales se asocian a los ligandos isotiocianato que no han reaccionado con la superficie de oro. La comparación de las áreas de estas componentes permite obtener la relación S-C/S-Au, con lo cual se puede estimar cuantos átomos de azufre del complejo han reaccionado con la superficie. Los complejos de  $Dy^{III}$  poseen tres ligandos isotiocianato, estos pueden enlazarse por uno, dos átomos de azufre, o una mezcla de estas configuraciones (ver Figura 71). La relación S-C/S-Au esperada para cada una de estas configuraciones es 3/2 (A), 3 (B) y 9/4 (C). Para **4-** y **6-Au**, la relación S-C/S-Au es igual a 1,54 y 1,23. Estos valores son cercanos a 3/2, es decir, de los tres átomos de azufre del complejo, reaccionaron con la superficie dos de ellos. Esto sugiere que el enlace del complejo con la superficie de oro se produce a través de los dos ligandos  $SCN^-$  adyacentes (Figura 71A). Por su parte, para **5-Au** se obtuvo una relación S-C/S-Au igual a 5. Este valor es alto y no coincide con los valores esperados para las diferentes configuraciones descritas en la Figura 71. Para este complejo se observa en esta zona espectral lo que a simple vista es una alta relación señal ruido. Sin embargo, se debe considerar que el oro (111) ofrece diferentes sitios de interacción o anclaje, por lo que es posible tener varias bandas S-C y S-Au solapadas, dando la apariencia de ruido y conduciendo a errores en la estimación de la relación S-C/S-Au.

De esta forma, el estudio de XPS demuestra la presencia de los complejos hexaazamacrocíclicos de  $Dy^{III}$  en las superficies de oro y, además, permitió estimar la forma en la que los complejos **4** y **6** se enlazan con la superficie.

Finalmente, estas superficies fueron estudiadas mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM). En la Figura 73 se muestran las imágenes topográficas y los perfiles de altura para la **4**, **5** y **6-Au**. En todos los casos, las imágenes topográficas muestran una cobertura de la superficie de oro por partículas esféricas, cuya longitud lateral (ancho) es cercana a 20 nm. Esto indica que cada partícula corresponde a un conjunto de moléculas. Tal como se observó para las superficies de  $SiO_x$ , la mayor homogeneidad y mayor cantidad de moléculas inmovilizadas en la superficie de oro (111) fue obtenida con el complejo **5**.



**Figura 73.** Imágenes topográficas de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  (izquierda) y perfiles de altura (derecha) para A) 4-Au, B) 5-Au, y C) 6-Au.

Para **4-Au**, la inmovilización del complejo se produjo por regiones, lo cual permitió medir el perfil de altura de una partícula aislada (Figura 73A). Los resultados muestran, por un lado, una altura de 1 nm para esta partícula, lo cual es consistente con la longitud de los complejos

de Dy<sup>III</sup> medida entre los átomos de azufre en posición *trans*. Por otro lado, se puede observar la estructura de terrazas de 0,24 nm de altura, características de las superficies de Au(111)<sup>64</sup>. En la Figura S35, se presenta un perfil de altura que muestra en más detalle la formación de estas terrazas. Los perfiles de altura para **5-** y **6-Au** (Figura 73B-C) fueron medidos en secciones con más de una partícula. En ambos casos, se obtuvieron alturas de ~1 nm para cada una de las partículas. En las Figura S35-S37, se presentan los perfiles de altura medidos en otras regiones de la superficie para **4-**, **5-** y **6-Au**, donde se registran alturas cercanas a 1 nm. Este valor coincide nuevamente con la longitud de los complejos de disprosio(III), confirmando así la eficiente funcionalización de las superficies de oro (111) con los complejos **4**, **5** y **6**.

En resumen, se logró inmovilizar los complejos **4**, **5** y **6** en las superficies de oro (111) por un proceso simple de inmersión de las superficies en las soluciones de los complejos. Las técnicas empleadas de XPS y AFM, permitieron caracterizar la composición y estructura de estos complejos en las superficies. Por su parte, el estudio de las propiedades SMM de estos sistemas en superficies no puede realizarse por magnetometría estándar, sino que requiere técnicas como efecto Kerr magneto-óptico de superficies (SMOKE), microscopía de efecto túnel de espín polarizado (SP-STM), microscopía de fuerza magnética (MFM) o dicroísmo magnético circular de rayos X (XMCD)<sup>62,63</sup>, las cuales no se tienen a disposición. Aun así, este estudio demuestra que es posible depositar moléculas individuales de los complejos de Dy<sup>III</sup> en superficies. Finalmente, la deposición de estos complejos en superficies de oro abre un nuevo horizonte hacía futuros trabajos en el campo de la espintrónica, más específicamente en el transporte electrónico polarizado de espín<sup>178</sup>.

### 6.3. Conclusiones

- La formación de patrones de SAMs de los complejos **4**, **5** y **6** en las superficies de óxido de silicio (SiO<sub>x</sub>), se llevó a cabo a través de la técnica de impresión por microcontacto (μCP).
- Las propiedades ópticas de estas SAMs se estudiaron mediante microscopía óptica de fluorescencia y confocal, demostrando en el caso de **4-SAM**, que la emisión observada en las superficies corresponde al ion de Dy<sup>III</sup>. Esto muestra que las

propiedades ópticas de este complejo se mantienen en este tipo de superficies, lo cual hace viable su uso en dispositivos electrónicos.

- La estructura y composición de las Dy-SAMs se caracterizaron mediante XPS, IRRAS y AFM, con lo que se demostró la correcta funcionalización de las superficies de SiO<sub>x</sub> con los complejos **4**, **5** y **6**.
- La deposición de los complejos **4**, **5** y **6** en superficies de oro (111) se realizó mediante la inmersión de las superficies en soluciones de los complejos. Estas superficies fueron caracterizadas mediante XPS y AFM, demostrando la correcta inmovilización de los complejos en la superficie de oro.
- En resumen, este estudio demuestra la viabilidad de inmovilizar los complejos de Dy<sup>III</sup> en superficies de SiO<sub>x</sub> y oro (111), y en el caso de los complejos en superficies de oro, posibilita la continuidad de este trabajo en el campo de la espintrónica.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Coronado, E.; Day, P. Magnetic Molecular Conductors. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5419–5448. <https://doi.org/10.1021/cr030641n>.
- (2) Gómez-Romero, P.; Sanchez, C. *Functional Hybrids Materials*, Wiley-VCH,.; Weinheim, Germany, 2004.
- (3) Long, J.; Guari, Y.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D.; Larionova, J. Recent Advances in Luminescent Lanthanide Based Single-Molecule Magnets. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *363*, 57–70. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.019>.
- (4) Long, J.; Vallat, R.; Ferreira, R.A.S.; Carlos, L.D.; Almeida Paz, F.A.; Guari, Y.; Larionova, J. A Bifunctional Luminescent Single-Ion Magnet: Towards Correlation between Luminescence Studies and Magnetic Slow Relaxation Processes. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (3), 9974–9976. <https://doi.org/10.1039/c2cc35321k>.
- (5) Bünzli, J. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2729–2755.
- (6) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. Lanthanide Single-Molecule Magnets. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (7), 5110–5148.
- (7) Merbach, A.; Helm, L.; Tóth, É. *The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging*; Wiley: London, 2013.
- (8) Binnemans, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (9), 4283–4374.
- (9) Rizzi, A.; Baggio, R.; Calvo, R.; Garland, M. T.; Peñal, O.; Perec, M. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of the Mixed-Ligand Complex [Gd(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Phen)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (14), 3623–3625.
- (10) Venegas-Yazigi, D; Aravena, D.; Spodine, E.; Ruiz, E.; Alvarez, S. Structural and Electronic Effects on the Exchange Interactions in Dinuclear Bis(Phenoxo)-Bridged Copper(II) Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (17–18), 2086–2095.
- (11) Tang, J.; Zhang, P. *Lanthanide Single Molecule Magnets*; Springer, 2015.
- (12) Marin, R.; Brunet, G.; Murugesu, M. Shining New Light on Multifunctional Lanthanide Single-Molecule Magnets. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2019**. <https://doi.org/10.1002/anie.201910299>.
- (13) Garcia, J.; Allen, M. J. Developments in the Coordination Chemistry of Europium(II). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, No. 29, 4550–4563. <https://doi.org/10.1002/ejic.201200159>.
- (14) So, Y. M.; Leung, W. H. Recent Advances in the Coordination Chemistry of Cerium(IV) Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *340*, 172–197. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.009>.

- (15) You-Song, D.; Han, T.; Yue-Qiao, H.; Minwei, X.; Sen, Y.; Yan-Zhen, Z. Syntheses, Structures and Magnetic Properties of a Series of Mono- and Di- Nuclear Dysprosium(III)-Crown-Ether Complexes: Effects of Weak Ligand-Field and Flexible Cyclic Coordination Modes. *Inorganics Chem. Front.* **2016**, *3* (6), 798–807. <https://doi.org/10.1039/C5QI00308C>.
- (16) Martín-Ramos, P.; Silva, M. R. *Lanthanide-Based Multifunctional Materials From OLEDs to SIMs*; Elsevier Inc.: Amsterdam, Netherlands, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813840-3.00006-5>.
- (17) Frost, J. M.; Harriman, K. L. M.; Murugesu, M. Chemical Science The Rise of 3-d Single-Ion Magnets in Molecular Magnetism : Towards Materials from Molecules ? *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2470–2491. <https://doi.org/10.1039/C5SC03224E>.
- (18) Ungur, L.; Chibotaru, L. F. Strategies toward High-Temperature Lanthanide-Based Single-Molecule Magnets. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (20), 10043–10056. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01353>.
- (19) 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. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (5), 1504–1507. <https://doi.org/10.1002/anie.201409887>.
- (20) Rinehart, J. D.; Long, J. R. Exploiting Single-Ion Anisotropy in the Design of f-Element Single-Molecule Magnets. *Chem. Sci.* **2011**, *2* (11), 2078. <https://doi.org/10.1039/c1sc00513h>.
- (21) Zhang, P.; Guo, Y.; Tang, J. Recent Advances in Dysprosium-Based Single Molecule Magnets : Structural Overview and Synthetic Strategies. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (11–12), 1728–1763. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.01.012>.
- (22) Bünzli, J.; Eliseeva, S. V. Basis of Lanthanide Photophysics. In *Lanthanide Luminescence*; Springer, Berlin, Heidelberg, 2013; Vol. 13, pp 51–70. <https://doi.org/10.1007/4243>.
- (23) Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. Luminescent Functional Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126–1162.
- (24) Crosby, G.; Whan, R. Luminescence Studies of Rare Earth Complexes : Benzoyl- Acetate and Dibenzoylmethide Chelates. *J. Mol. Spectrosc.* **1962**, *8*, 315–327. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(62\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(62)90031-0).
- (25) Bag, P.; Flörke, U.; Nag, K. Synthesis and Structural Characterization of Lanthanide(III) Nitrate Complexes of a Tetraaminodiphenol Macrocycle in the Solid State and in Solution. *Dalt. Trans.* **2006**, No. 26, 3236–3248.
- (26) Petrosyants, S.; Dobrokhotova, Z.; Ilyukhin, A.; Efimov, N.; Mikhlina, Y.; Novotortsev, V. Europium and Terbium Thiocyanates : Syntheses , Crystal Structures , Luminescence and Magnetic Properties. *Inorganica Chim. Acta* **2015**, *434*, 41–50.

<https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.05.014>.

- (27) Long, J. Luminescent Schiff-Base Lanthanide Single-Molecule Magnets: The Association between Optical and Magnetic Properties. *Front. Chem.* **2019**, *7* (63), 1–7. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00063>.
- (28) Mamontova, E.; Long, J.; Ferreira, R. A. S.; Botas, A. M. P.; Luneau, D.; Guari, Y.; Carlos, L. D.; Larionova, J. Magneto-Luminescence Correlation in the Textbook Dysprosium (III) Nitrate Single-Ion Magnet. *Magnetochemistry* **2016**, *2* (41), 1–11. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry2040041>.
- (29) Bünzli, J.; Piguet, C. Taking Advantage of Luminescent Lanthanide Ions. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048–1077. <https://doi.org/10.1039/b406082m>.
- (30) Cotton, S. A. Establishing Coordination Numbers for the Lanthanides in Simple Complexes. *Comptes Rendus Chim.* **2005**, *8* (2), 129–145. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.07.002>.
- (31) Melson, G. A. *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Springer.; Melson, G., Ed.; Boston, MA, 1979.
- (32) Alves, S.; Belian, M.; De Sa, G. F.; Galembeck, A. Systematic Study of Luminescent Properties of New Lanthanide Complexes Using Crown Ethers as Ligand. *J. luminescence* **2011**, *131*, 856–860. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.11.031>.
- (33) Maxwell, L.; Amoza, M.; Ruiz, E. Mononuclear Lanthanide Complexes with 18-Crown-6 Ether: Synthesis, Characterization, Magnetic Properties, and Theoretical Studies. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (21), 13225–13234. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01688>.
- (34) Gavey, E. L.; Al Hareri, M.; Regier, J.; Carlos, L. D.; Ferreira, R. A. S.; Razavi, F. S.; Rawson, J. M.; Pilkington, M. Placing a Crown on Dy<sup>III</sup>- A Dual Property Ln<sup>III</sup> crown Ether Complex Displaying Optical Properties and SMM Behaviour. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (29), 7738–7747. <https://doi.org/10.1039/c5tc01264c>.
- (35) Al Hareri, M.; Ali, Z. R.; Gavey, E. L.; Carlos, L. D.; Ferreira, R. A. S.; Pilkington, M. Dual-Property Supramolecular H-Bonded 15-Crown-5 Ln(III) Chains: Joint Magneto-Luminescence and Ab Initio Studies. *Inorg. Chem.* **2017**, No. 56, 7344–7352. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00089>.
- (36) Al Hareri, M.; Gavey, E. L.; Regier, J.; Ras Ali, Z.; Carlos, L. D.; Ferreira, R. A. S.; Pilkington, M. Encapsulation of a [Dy(OH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>]<sup>3+</sup> Cation: Magneto-Optical and Theoretical Studies of a Caged, Emissive SMM. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (76), 11335–11338. <https://doi.org/10.1039/C6CC03578G>.
- (37) Rousset, E.; Piccardo, M.; Boulon, M. E.; Gable, R. W.; Soncini, A.; Sorace, L.; Boskovic, C. Slow Magnetic Relaxation in Lanthanoid Crown Ether Complexes: Interplay of Raman and Anomalous Phonon Bottleneck Processes. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24* (55), 14768–14785. <https://doi.org/10.1002/chem.201802779>.
- (38) Herchel, R.; Nemeč, I.; Pavel, Z. The Effect of the Second Coordination Sphere on the

- Magnetism of  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3](18\text{-Crown-6})$  (Ln = Dy and Er). *R. Soc. Chem. Adv.* **2019**, 9 (1), 569–575. <https://doi.org/10.1039/c8ra09648a>.
- (39) Kumar, D. S.; Alexander, V. Macrocyclic Complexes of Lanthanides in Identical Ligand Frameworks Part 1 . Synthesis of Lanthanide (III) and Yttrium (III) Complexes of an 18-Membered Dioxatetraaza Macrocyclic. *Inorganica Chim. Acta* **1995**, 238, 63–71.
- (40) Borisova, N. E.; Reshetova, M. D.; Ustynyuk, Y. A. Metal-Free Methods in the Synthesis of Macrocyclic Schiff Bases. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (1), 46–79.
- (41) Fenton, D. E.; Vigato, P. A. Macrocyclic Schiff Base Complexes of Lanthanides and Actinides. *Chem. Soc. Rev.* **1988**, 17, 69–90. <https://doi.org/10.1039/CS9881700069>.
- (42) Radecka-Paryzek, W.; Patroniak, V.; Lisowski, J. Metal Complexes of Polyaza and Polyoxaaza Schiff Base Macrocyclics. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249 (21–22), 2156–2175. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.02.021>.
- (43) Alexander, V. Design and Synthesis of Macrocyclic Ligands and Their Complexes of Lanthanides and Actinides. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 273–342. <https://doi.org/10.1021/cr00034a002>.
- (44) De Cola, L.; Smailes, D. L.; Vallarino, L. M. Hexaaza Macrocyclic Complexes of the Lanthanides. *Inorg. Chem.* **1986**, 8, 1729–1732.
- (45) Arif, A. M.; Backer-dirks, J. D. J.; Gray, C. J.; Hart, F. A.; Hursthouse, M. B. Syntheses, X-Ray Structures, and Properties of Complexes of Macrocyclic Hexairmines with Lanthanide Nitrates. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2 (1), 1665–1673.
- (46) Spodine, E.; Moreno, Y.; Pena, O.; Baggio, R. Molecular Structure and Magnetic Properties of  $[\text{Gd}(\text{LH}_4)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $[\text{Sm}(\text{LH}_4)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1.5}(\text{CH}_3\text{OH})_{0.5}$  and  $[\text{Cu}_2(\text{LH}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  Complexes (LH<sub>4</sub>: Schiff Base Ligand Derived from 4-Methyl-2,6-Diformylphenol and 1,3-Diaminopropanol. *Inorganica Chim. Acta* **2000**, 309 (3), 57–64.
- (47) Bombieri, G.; Benetollo, F.; Polo, A.; De Cola, L.; Smailes, D. L.; Vallarino, L. M. Synthesis, Characterization, and Crystal Structure of a Hexaaza Macrocyclic Complex of Lutetium(III). *Inorg. Chem.* **1986**, 25 (8), 1127–1132. <https://doi.org/10.1021/ic00228a014>.
- (48) Bombieri, G.; Benetollo, F.; Polo, A. Synthesis, characterization, and x-ray crystal structure of tris-isothiocyanato complexes of the Yttrium (III) and Europium (III) ions with a macrocyclic. *Polyhedron* **1989**, 8 (17), 2157–2167.
- (49) Benetollo, F.; Bombieri, G.; Fonda, K. K.; Polo, A.; Quagliano, J. R.; Vallarino, L. M. Complexes of the Lanthanide(III) Ions with an Aromatic Six-Nitrogen-Donor Macrocyclic Ligand. *Inorg. Chem.* **1991**, 30 (6), 1345–1353. <https://doi.org/10.1021/ic00006a034>.
- (50) Canaj, A. B.; Dey, S.; Martí, E. R.; Wilson, C.; Rajaraman, G.; Murrie, M. Insight into D<sub>6h</sub> Symmetry: Targeting Strong Axiality in Stable Dysprosium(III) Hexagonal Bipyramidal Single-Ion Magnets. *Angew. Chemie* **2019**, 131 (40), 14284–14289. <https://doi.org/10.1002/ange.201907686>.

- (51) Yamashita, A.; Watanabe, A.; Akine, S.; Nabeshima, T.; Nakano, M.; Yamamura, T.; Kajiwara, T. Wheel-Shaped Er<sup>III</sup>Zn<sup>II</sup><sub>3</sub> Single-Molecule Magnet: A Macrocyclic Approach to Designing Magnetic Anisotropy. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (17), 4016–4019. <https://doi.org/10.1002/anie.201008180>.
- (52) Gavey, E. L.; Pilkington, M. Employing Schiff-Base Macrocycles to Probe the Effect of Ligand Field on the Relaxation Dynamics of a Family of Dy<sup>III</sup> SMMs. *Polyhedron* **2016**, *108*, 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.11.008>.
- (53) Gao, F.; Zhang, Y. Q.; Sun, W.; Liu, H.; Chen, X. Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Macrocyclic Schiff Base-Supported Homodinuclear Lanthanide Complexes. *Dalt. Trans.* **2018**, *47* (33), 11696–11704. <https://doi.org/10.1039/c8dt02243g>.
- (54) Gao, F.; Feng, X.; Yang, L.; Chen, X. New Sandwich-Type Lanthanide Complexes Based on Closed-Macrocyclic Schiff Base and Phthalocyanine Molecules. *Dalt. Trans.* **2016**, *45* (17), 7476–7482. <https://doi.org/10.1039/c6dt00683c>.
- (55) Bombieri, G.; Benetollo, F.; Polo, A.; Fonda, K. K.; Vallarino, L. M. NMR, Luminescence, and X-Ray Crystallographic Studies of the Interaction of Uncharged N-Donor Ligands with Europium(III) in the Macrocyclic Complex [Eu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>)]Cl·4(H<sub>2</sub>O). *Polyhedron* **1991**, *10* (12), 1385–1394. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)81273-5](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)81273-5).
- (56) De Santana, R. C.; Fuentealba, P. A.; Maia, L. J. Q.; Paredes-García, V.; Aravena, D.; Venegas-Yazigi, D.; Manzur, J.; Spodine, E. Solid State Photoluminescence Studies of [EuLnH<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> Macrocyclic Complexes with Schiff Base Ligands. *J. Lumin.* **2018**, *203* (3), 7–15. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.06.022>.
- (57) Guerriero, P.; Vigato, P. A. Macrocyclic Complexes with Lanthanoid Salts Part 38. Synthesis and Luminescence Study of Homo- and Hetero-Binuclear Complexes of Lanthanides with a New Cyclic Compartmental Schiff Base. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1990**, No. 1, 647–655.
- (58) Asadi, Z.; Mosallaei, H.; Sedaghat, M.; Yousefi, R. Competitive Binding Affinity of Two Lanthanum(III) Macrocyclic Complexes toward DNA and Bovine Serum Albumin in Water. *J. Iran. Chem. Soc.* **2017**, *14* (11), 2367–2385. <https://doi.org/10.1007/s13738-017-1172-3>.
- (59) Rabanal-Leon, W. A.; Paez-Hernandez, D.; Arratia-Perez, R. Covalent Lanthanide (III) Macrocyclic Complexes: Bonding Nature and Optical Properties of a Promising Single Antenna Molecule. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (47), 25978–25988. <https://doi.org/10.1039/b000000x>.
- (60) Fonda, K. K.; Smailes, D. L.; Vallarino, L. M. Interaction of neutral and anionic o-donor organic ligands with europium (III) in the macrocyclic complex [Eu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>)]Cl·4H<sub>2</sub>O and crystal structure of [Eu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>)]9H<sub>2</sub>O. *Polyhedron* **1993**, *12* (5), 549–562.
- (61) Jia, J. H.; Li, Q. W.; Chen, Y. C.; Liu, J. L.; Tong, M. L. Luminescent Single-Molecule Magnets Based on Lanthanides: Design Strategies, Recent Advances and Magneto-Luminescent Studies. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *378*, 365–381.

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.012>.

- (62) Cornia, A.; Fabretti, A.; Pacchioni, M.; Zobbi, L.; Bonacchi, D.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Biagi, R.; Del Pennino, U.; De Renzi, V.; et al. Direct Observation of Single-Molecule Magnets Organized on Gold Surfaces. *Angew. Chemie* **2003**, *115* (14), 1683–1686. <https://doi.org/10.1002/ange.200350981>.
- (63) Cornia, A.; Mannini, M.; Sainctavit, P.; Sessoli, R. Chemical Strategies and Characterization Tools for the Organization of Single Molecule Magnets on Surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (6), 3076–3091. <https://doi.org/10.1039/c0cs00187b>.
- (64) Phark, S.; Khim, Z. G.; Kim, B. J.; Suh, B. J.; Yoon, S.; Kim, J.; Lim, J. M.; Do, Y. Atomic Force Microscopy Study of  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{S})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$  Single-Molecule Magnet Adsorbed on Au Surface. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43* (12), 8273–8277. <https://doi.org/10.1143/JJAP.43.8273>.
- (65) Saywell, A.; Britton, A. J.; Taleb, N.; Del Carmen Giménez-López, M.; Champness, N. R.; Beton, P. H.; O'shea, J. N. Single Molecule Magnets on a Gold Surface: In Situ Electrospray Deposition, x-Ray Absorption and Photoemission. *Nanotechnology* **2011**, *22* (7). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/7/075704>.
- (66) Gómez-Segura, J.; Veciana, J.; Ruiz-Molina, D. Advances on the Nanostructuring of Magnetic Molecules on Surfaces: The Case of Single-Molecule Magnets (SMM). *Chem. Commun.* **2007**, No. 36, 3699–3707. <https://doi.org/10.1039/b616352a>.
- (67) Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. Self-Assembled Monolayers of Thiols and Dithiols on Gold : New Challenges for a Well-Known System. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1805–1834. <https://doi.org/10.1039/b907301a>.
- (68) Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554.
- (69) Zobbi, L.; Mannini, M.; Pacchioni, M.; Chastanet, G.; Bonacchi, D.; Zanardi, C.; Biagi, R.; Del Pennino, U.; Gatteschi, D.; Cornia, A.; et al. Isolated Single-Molecule Magnets on Native Gold. *Chem. Commun.* **2005**, *6* (12), 1640–1642. <https://doi.org/10.1039/b418072k>.
- (70) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. Magnetic Bistability in a Metal-Ion Cluster. *Nature* **1993**, *365*, 141–143.
- (71) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S. Y.; Kaizu, Y. Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (29), 8694–8695. <https://doi.org/10.1021/ja029629n>.
- (72) Glebe, U.; Weidner, T.; Baio, J. E.; Schach, D.; Bruhn, C.; Buchholz, A.; Plass, W.; Walleck, S.; Glaser, T.; Siemeling, U. Self-Assembled Monolayers of Single-Molecule Magnets  $[\text{Tb}\{\text{Pc}'(\text{SR})_8\}_2]$  on Gold. *Chempluschem* **2012**, *77* (10), 889–897. <https://doi.org/10.1002/cplu.201200043>.
- (73) Onclin, S.; Ravoo, B. J.; Reinhoudt, D. N. Engineering Silicon Oxide Surfaces Using Self-

Assembled Monolayers. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44* (39), 6282–6304.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200500633>.

- (74) Ramachandra, S.; Schuermann, K. C.; Edafe, F.; Belser, P.; Nijhuis, C. A.; Reus, W. F.; Whitesides, G. M.; De Cola, L. Luminescent Ruthenium Tripod Complexes: Properties in Solution and on Conductive Surfaces. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (5), 1581–1591.  
<https://doi.org/10.1021/ic1002868>.
- (75) Condorelli, G. G.; Tudisco, C.; Motta, A.; Di Mauro, A.; Lupo, F.; Gulino, A.; Fragalà, I. L. Multistep Anchoring Route of Luminescent (5-Amino-1,10-Phenanthroline)-Tris(Dibenzoylmethane)Europium(III) on Si(100). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, No. 26, 4121–4129. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000272>.
- (76) Graffion, J.; Cattoën, X.; Wong Chi Man, M.; Fernandes, V. R.; André, P. S.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D. Modulating the Photoluminescence of Bridged Silsesquioxanes Incorporating Eu<sup>3+</sup>-Complexed *n, n'*-Diureido-2,2'-Bipyridine Isomers: Application for Luminescent Solar Concentrators. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (21), 4773–4782.  
<https://doi.org/10.1021/cm2019026>.
- (77) Haensch, C.; Hoepfner, S.; Schubert, U. S. Chemical Modification of Self-Assembled Silane Based Monolayers by Surface Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (6), 2323–2334.  
<https://doi.org/10.1039/b920491a>.
- (78) Kang, H.; Noh, J.; Ganbold, E. O.; Uuriintuya, D.; Gong, M. S.; Oh, J. J.; Joo, S. W. Adsorption Changes of Cyclohexyl Isothiocyanate on Gold Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *336* (2), 648–653. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.036>.
- (79) Joo, S.-W. Characterization of Self-Assembled Phenyl and Benzyl Isothiocyanate Thin Films on Au Surfaces. *Surf. Interface Anal.* **2006**, *38*, 173–177. <https://doi.org/10.1002/sia>.
- (80) Ciszek, J. W.; Stewart, M. P.; Tour, J. M. Spontaneous Assembly of Organic Thiocyanates on Gold Surfaces. Alternative Precursors for Gold Thiolate Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (41), 13172–13173. <https://doi.org/10.1021/ja0472477>.
- (81) Neese, F. Software Update: The ORCA Program System, Version 4.0. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8* (1), e1327. <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>.
- (82) Aravena, D.; Neese, F.; Pantazis, D. A. Improved Segmented All-Electron Relativistically Contracted Basis Sets for the Lanthanides. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12* (3), 1148–1156. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b01048>.
- (83) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (18), 3297. <https://doi.org/10.1039/b508541a>.
- (84) Rösch, N.; Krüger, S.; Mayer, M.; Nasluzov, V. A. The Douglas-Kroll-Hess Approach to Relativistic Density Functional Theory: Methodological Aspects and Applications to Metal Complexes and Clusters. In *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*; Seminario, J., Ed.; Elsevier, 1996; Vol. 4, pp 497–566.

[https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1380-7323\(96\)80096-3](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1380-7323(96)80096-3).

- (85) Nakajima, T.; Hirao, K. The Douglas–Kroll–Hess Approach. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (1), 385–402. <https://doi.org/10.1021/cr200040s>.
- (86) Reiher, M. Relativistic Douglas–Kroll–Hess Theory. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 139–149. <https://doi.org/10.1002/wcms.67>.
- (87) Roos, B.; Taylor, P. R.; Siegbahn, P. E. M. A Complete Active Space SCF Method (CASSCF) Using a Density Matrix Formulated Super-CI Approach. *Chem. Phys.* **1980**, *48* (2), 157–173.
- (88) Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. Determining Atom-Centered Monopoles from Molecular Electrostatic Potentials . The Need for High Sampling Density in Formamide Conformational Analysis. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11* (3), 361–373.
- (89) Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field Part I Theory and Methods. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1928**, *24* (1), 89–110. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>.
- (90) Fock, V. Näherungsmethode Zur Lösung Des Quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Phys.* **1930**, *61* (1–2), 126–148.
- (91) Pollak, P.; Weigend, F. Segmented Contracted Error-Consistent Basis Sets of Double- and Triple -  $\zeta$  Valence Quality for One- and Two-Component Relativistic All-Electron Calculations. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13* (8), 3696–3705. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00593>.
- (92) Glendening, E.D.; Badenhop, J, K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Karafiloglou, P.; Landis, C. R.; Weinhold F. NBO 7.0. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison 2018.
- (93) Contreras-García, J.; Johnson, E. R.; Keinan, S.; Chaudret, R.; Piquemal, J. P.; Beratan, D. N.; Yang, W. NCIPLLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7* (3), 625–632. <https://doi.org/10.1021/ct100641a>.
- (94) Becke, A. D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- (95) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- (96) Williams, T.; Kelley, C. Gnuplot 4.5: An Interactive Plotting Program. 2011.
- (97) Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD: Visual Molecular Dynamics. *J. Mol. Graph.* **1996**, *14*, 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.012>.
- (98) Aravena, D. 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. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02359>.
- (99) Bünzli, J.; Wessner, D. Complexes of Lanthanoid Nitrates with 15-Crown-5 and 18-Crown-6 Ethers. *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64* (58), 582–598.
- (100) Hurtado, P.; Hamad, S.; Martínez-haya, B.; Steill, D.; Oomens, J. Crown Ether Complexes with  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{NH}_4^+$ : Proton Localization and Proton Bridge Formation. *J. Physical Chem. A* **2011**, *115*, 7275–7282.
- (101) Akutagawa, T.; Hasegawa, T.; Nakamura, T.; Inabe, T.; Sugiura, K.; Sakata, Y.; Underhill, A. E. Ion Cavities within  $\text{NH}_4^+(\text{Crown Ether})[\text{Ni}(\text{Dmit})_2]$  Salts. *Synth. Met.* **1999**, *102* (1–3), 1747–1748. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)00389-0](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)00389-0).
- (102) Brennessel, W. W.; Ellis, J. E.; Bernès, S. Crystal Structure of (18-Crown-6) Potassium(I) [(1,2,3,4,5- $\eta$ )-Cycloheptadienyl][(1,2,3- $\eta$ )-Cyclo-Heptatrienyl]Cobalt(I). *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2015**, *71* (3), 291–295. <https://doi.org/10.1107/S2056989015003151>.
- (103) Park, K.; Kim, J.; Moon, S.; Vittal, J. J. Surprisingly Stable Ammonium Ion Complex of a Non-Cyclic Crown-Type Polyether : Solid and Solution Studies W. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 603–606. <https://doi.org/10.1039/c0nj00074d>.
- (104) Casanova, D.; Lluell, M.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cirera, J. SHAPE, Version 2.1. Universitat de Barcelona 2013.
- (105) Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-sa, P.; Contreras-garcı, J.; Cohen, A. J.; Yang, W. Revealing Noncovalent Interactions. *J Am Chem Soc* **2010**, *132* (18), 6498–6506.
- (106) Chilton, N. F. CC-FIT. 2014.
- (107) Abragam, A.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; Oxford University Press: Oxford, 1970.
- (108) Ungur, L. Introduction to the Electronic Structure, Luminescence, and Magnetism of Lanthanides. In *Lanthanide-based multifunctional materials*; Elsevier Inc., 2018; pp 1–58. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813840-3.00001-6>.
- (109) Bartolomé, E.; Arauzo, A.; Luzón, J.; Bartolomé, J.; Bartolomé, F. Magnetic Relaxation of Lanthanide-Based Molecular Magnets. *Handb. Magn. Mater.* **2017**, *26*, 1–289. <https://doi.org/10.1016/bs.hmm.2017.09.002>.
- (110) Aravena, D.; Ruiz, E. Shedding Light on the Single-Molecule Magnet Behavior of Mononuclear  $\text{Dy}^{\text{III}}$  Complexes. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (23), 13770–13778.
- (111) Briganti, M.; Sessoli, R.; Garcia, G. F.; Jung, J.; Le, B.; Totti, F. Chemical Science Covalency and Magnetic Anisotropy in Lanthanide Single Molecule Magnets : The DyDOTA Archetype. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7233–7245. <https://doi.org/10.1039/c9sc01743g>.

- (112) Canaj, A. B.; Singh, M. K.; Wilson, C.; Rajaraman, G.; Murrie, M. Chemical and in Silico Tuning of the Magnetisation Reversal Barrier in Pentagonal Bipyramidal Dy(III) Single-Ion Magnets. *Chem. Commun.* **2018**, 54 (59), 8273–8276. <https://doi.org/10.1039/c8cc03929a>.
- (113) Echeverra, J.; Carreras, A.; Casanova, D.; Alemany, P.; Alvarez, S. Concurrent Symmetries: The Interplay Between Local and Global Molecular Symmetries. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, 17, 359–367. <https://doi.org/10.1002/chem.201002128>.
- (114) Li, Y. C.; Chang, Y. H.; Lin, Y. F.; Chang, Y. S.; Lin, Y. J. Synthesis and Luminescent Properties of Ln<sup>3+</sup> (Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>)-Doped Lanthanum Aluminum Germanate LaAlGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Phosphors. *J. Alloys Compd.* **2007**, 439 (1–2), 367–375. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.269>.
- (115) McDonald, J. R.; Scherr, V. M.; McGlynn, S. P. Lower-Energy Electronic States of HNCS, NCS<sup>-</sup>, and Thiocyanate Salts. *J. Chem. Phys.* **1969**, 51 (5), 1723–1731. <https://doi.org/10.1063/1.1672256>.
- (116) Xu, Q.; Li, L.; Liu, X.; Xu, R. Incorporation of Rare-Earth Complex Eu(TTA)<sub>4</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NC<sub>16</sub>H<sub>33</sub> into Surface-Modified S-MCM-41 and Its Photophysical Properties. *Chem. Mater.* **2002**, 14 (2), 549–555. <https://doi.org/10.1021/cm0102234>.
- (117) Niu, J.; Wang, K.; Chen, H.; Zhao, J.; Pengtao, M.; Wang, J.; Li, M.; Bai, Y.; Dang, D. Assembly Chemistry between Lanthanide Cations and Monovacant Keggin Polyoxotungstates: Two Types of Lanthanide Substituted Phosphotungstates [( $\alpha$ -PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>H)Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>6-</sup> and [( $\alpha$ -PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>)Ln(H<sub>2</sub>O)( $\eta^2,\mu-1,1$ )-CH<sub>3</sub>OO<sub>2</sub>]<sup>10-</sup>. *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9 (10), 4362–4372. <https://doi.org/10.1021/cg900248j>.
- (118) Chang, M.; Song, Y.; Sheng, Y.; Chen, J.; Zou, H. Understanding the Remarkable Luminescence Enhancement: Via SiO<sub>2</sub> Coating on TiO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> Nanofibers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19 (26), 17063–17074. <https://doi.org/10.1039/c7cp01113j>.
- (119) Lo, W. S.; Wong, W. T.; Law, G. L. Friend or Foe? The Role of Solvents in Non-Triplet, Intraligand Charge Transfer Sensitization of Lanthanide(III) Luminescence. *RSC Adv.* **2016**, 6 (78), 74100–74109. <https://doi.org/10.1039/c6ra15365h>.
- (120) Papadopoulos, E. P.; Jarrar, A.; Issidoridies, C. H. Oxidations with Manganese Dioxide. *J. Org. Chem.* **1966**, 31 (2), 615–616.
- (121) Xiong, J.; Ding, H. Y.; Meng, Y. S.; Gao, C.; Zhang, X. J.; Meng, Z. S.; Zhang, Y. Q.; Shi, W.; Wang, B. W.; Gao, S. Hydroxide-Bridged Five-Coordinate Dy<sup>III</sup> Single-Molecule Magnet Exhibiting the Record Thermal Relaxation Barrier of Magnetization among Lanthanide-Only Dimers. *Chem. Sci.* **2017**, 8 (2), 1288–1294. <https://doi.org/10.1039/c6sc03621j>.
- (122) Starynowicz, P.; Lisowski, J. Chirality Transfer between Hexaazamacrocycles in Heterodinuclear Rare Earth Complexes. *Dalt. Trans.* **2019**, 48 (24), 8717–8724. <https://doi.org/10.1039/c9dt01318k>.
- (123) Starynowicz, P.; Lisowski, J. Monomeric, Dimeric and Polymeric Lanthanide(III)

Complexes of a Hexaazamacrocyclic Imine Derived from 2,6-Diformylpyridine and Ethylenediamine. *Polyhedron* **2015**, 85 (3), 232–238.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.08.032>.

- (124) Ruiz-Martínez, A.; Casanova, D.; Alvarez, S. Polyhedral Structures with an Odd Number of Vertices: Nine-Coordinate Metal Compounds. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, 14 (4), 1291–1303.  
<https://doi.org/10.1002/chem.200701137>.
- (125) Guo, M.; Zhang, Y. Q.; Zhu, Z.; Tang, J. Dysprosium Compounds with Hula-Hoop-like Geometries: The Influence of Magnetic Anisotropy and Magnetic Interactions on Magnetic Relaxation. *Inorg. Chem.* **2018**, 57 (19), 12213–12221.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01878>.
- (126) Ruiz-Martínez, A.; Alvarez, S. Stereochemistry of Compounds with Coordination Number Ten. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, 15 (30), 7470–7480. <https://doi.org/10.1002/chem.200900547>.
- (127) Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Villain, J. *Molecular Nanomagnets*; Oxford University Press, 2006.
- (128) Gómez-Coca, S.; Urtizberea, A.; Cremades, E.; Alonso, P. J.; Camón, A.; Ruiz, E.; Luis, F. Origin of Slow Magnetic Relaxation in Kramers Ions with Non-Uniaxial Anisotropy. *Nat. Commun.* **2014**, 5 (1), 4300. <https://doi.org/10.1038/ncomms5300>.
- (129) Lunghi, A.; Totti, F.; Sessoli, R.; Sanvito, S. The Role of Anharmonic Phonons in Under-Barrier Spin Relaxation of Single Molecule Magnets. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 14620.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms14620>.
- (130) Escalera-Moreno, L.; Baldoví, J. J.; Gaita-Ariño, A.; Coronado, E. Spin States, Vibrations and Spin Relaxation in Molecular Nanomagnets and Spin Qubits: A Critical Perspective. *Chem. Sci.* **2018**, 9 (13), 3265–3275. <https://doi.org/10.1039/c7sc05464e>.
- (131) Tsuchida, R. Absorption Spectra of Coordination Compounds. II. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1938**, 13 (6), 436–450. <https://doi.org/10.1246/bcsj.13.436>.
- (132) Krylov, D. S.; Liu, F.; Brandenburg, A.; Spree, L.; Bon, V.; Kaskel, S.; Wolter, A. U. B.; Büchner, B.; Avdoshenko, S. M.; Popov, A. A. Magnetization Relaxation in the Single-Ion Magnet DySc<sub>2</sub>N@C<sub>80</sub>: Quantum Tunneling, Magnetic Dilution, and Unconventional Temperature Dependence. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20 (17), 11656–11672.  
<https://doi.org/10.1039/c8cp01608a>.
- (133) Long, J.; Mamontova, E.; Freitas, V.; Luneau, D.; Vieru, V.; Chibotaru, L. F.; Ferreira, R. A. S.; Félix, G.; Guari, Y.; Carlos, L. D.; et al. Study of the Influence of Magnetic Dilution over Relaxation Processes in a Zn/Dy Single-Ion Magnet by Correlation between Luminescence and Magnetism. *RSC Adv.* **2016**, 6 (110), 108810–108818.  
<https://doi.org/10.1039/c6ra24115h>.
- (134) Panissod, P.; Drillon, M. Magnetic Ordering Due to Dipolar Interaction in Low Dimensional Materials. In *Magnetism: Molecules to Materials IV*; Miller, J. S., Drillon, M., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002; p 235.

<https://doi.org/10.1002/9783527620548.ch7c>.

- (135) Robinson, J. W.; Eileen M. Skelly Frame, G. M. F. I. *Undergraduate Instrumental Analysis*, Six Edition.; Marcel Dekker: New York, 2005.
- (136) Puntus, L. N.; Zolin, V. F.; Babushkina, T. A.; Kutuza, I. B. Luminescence Properties of Isomeric and Tautomeric Lanthanide Pyridinedicarboxylates. *J. Alloys Compd.* **2004**, *380* (1-2 SPEC. ISS.), 310–314. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.059>.
- (137) Puntus, L. N.; Lyssenko, K. A.; Antipin, M. Y.; Bünzli, J. C. Role of Inner- and Outer-Sphere Bonding in the Sensitization of Eu<sup>III</sup>-Luminescence Deciphered by Combined Analysis of Experimental Electron Density Distribution Function and Photophysical Data. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (23), 11095–11107. <https://doi.org/10.1021/ic801402u>.
- (138) Zolin, V. F.; Puntus, L. N.; Tsaryuk, V. I.; Kudryashova, V. A.; Legendziewicz, J.; Gawryszewska, P.; Szostak, R. Spectroscopy of Europium and Terbium Pyridine-Carboxylates. *J. Alloys Compd.* **2004**, *380* (1-2 SPEC. ISS.), 279–284. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.055>.
- (139) Trivedi, E. R.; Eliseeva, S. V.; Jankolovits, J.; Olmstead, M. M.; Petoud, S.; Pecoraro, V. L. Highly Emitting Near-Infrared Lanthanide “Encapsulated Sandwich” Metallacrown Complexes with Excitation Shifted toward Lower Energy. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (4), 1526–1534. <https://doi.org/10.1021/ja4113337>.
- (140) Li, H.; Liu, Y.; Zheng, R.; Chen, L.; Zhao, J. W.; Yang, G. Y. Trigonal Pyramidal {AsO<sub>2</sub>(OH)} Bridging Tetranuclear Rare-Earth Encapsulated Polyoxotungstate Aggregates. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (8), 3881–3893. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00061>.
- (141) Kaewkhao, J.; Wantana, N.; Kaewjaeng, S.; Kothan, S.; Kim, H. J. Luminescence Characteristics of Dy<sup>3+</sup> Doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scintillating Glasses. *J. Rare Earths* **2016**, *34* (6), 583–589. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60065-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60065-0).
- (142) Manzur, J.; De Santana, R. C.; Maia, L. J. Q.; Vega, A.; Spodine, E. Tuning White Light Emission in Dinuclear Phenoxo Bridged Dy<sup>III</sup> Complexes. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (15), 10012–10018. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01153>.
- (143) Reddy Prasad, V.; Damodaraiah, S.; Ratnakaram, Y. C.; Vijaya Lakshmi, R. P. Near-UV-Excited Dy<sup>3+</sup>-Doped Calcium Borophosphate (CBP) Phosphors for White LED Applications. *Indian J. Phys.* **2020**. <https://doi.org/10.1007/s12648-019-01671-9>.
- (144) Xiao, P.; Wang, P.; Fan, R. Q.; Du, X.; Chen, W.; Zhang, H. J.; Song, Y.; Yang, Y. L. Lanthanide MOFs Constructed Based on a Difunctional Ligand with Bimodal Emission and Eu<sup>3+</sup> Doped Dy<sup>3+</sup> Materials: White Emission and Color Tuning. *RSC Adv.* **2016**, *6* (86), 83091–83100. <https://doi.org/10.1039/c6ra14896d>.
- (145) Latva, M.; Takalob, H.; Mikkala, V. M.; Matachescu, C.; Rodríguez-Ubis, J. C.; Kankare, J. Correlation between the Lowest Triplet State Energy Level of the Ligand and Lanthanide(III) Luminescence Quantum Yield. *J. Lumin.* **1997**, *75* (2), 149–169. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00113-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00113-0).

- (146) Wyman, C.; Sloan, P.-P.; Shirley, P. Simple Analytic Approximations to the CIE XYZ Color Matching Functions. *J. Comput. Graph. Tech.* **2013**, *2* (2), 11.
- (147) Priya, J.; Gondia, N. K.; Kunti, A. K.; Sharma, S. K. Pure White Light Emitting Tetrakis  $\beta$ -Diketonate Dysprosium Complexes for OLED Applications. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2016**, *5* (10), R166–R171. <https://doi.org/10.1149/2.0101610jss>.
- (148) Li, R. F.; Li, R. H.; Liu, X. F.; Chang, X. H.; Feng, X. Lanthanide Complexes Based on a Conjugated Pyridine Carboxylate Ligand: Structures, Luminescence and Magnetic Properties. *RSC Adv.* **2020**, *10* (11), 6192–6199. <https://doi.org/10.1039/c9ra10975g>.
- (149) Xia, Y.; Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayer Films: Microcontact Printing. *Encycl. Mater. Sci. Technol.* **2001**, 8309–8314. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/01487-x>.
- (150) Hsu, S.; Reinhoudt, D. N.; Velders, A. H. Imidazolidine Monolayers for Reactive Microcontact Printing. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (41), 4959–4963. <https://doi.org/10.1039/b808814d>.
- (151) Beija, M.; Afonso, C. A. M.; Martinho, J. M. G. Synthesis and Applications of Rhodamine Derivatives as Fluorescent Probes. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (8), 2410–2433. <https://doi.org/10.1039/b901612k>.
- (152) Gimeno, R.; Aliaga-Alcalde, N.; González, A. Estudios de La Reactividad de Curcuminoides Con Grupos Carboxílicos y Su Inmovilización En Superficies, 2018.
- (153) Lee, J. N.; Park, C.; Whitesides, G. M. Solvent Compatibility of Poly(Dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices. *Anal. Chem.* **2003**, *75* (23), 6544–6554. <https://doi.org/10.1021/ac0346712>.
- (154) Padalia, B. D.; Lang, W. C.; Norris, P. R.; Watson, L. M.; Fabian, D. J. X-Ray Photoelectron Core-Level Studies of the Heavy Rare-Earth Metals and Their Oxides. *Proc. R. Soc. A* **1977**, *354* (1678), 269–290. <https://doi.org/10.1098/rspa.1977.0067>.
- (155) Abdul Razzaq, A.; Yao, Y.; Shah, R.; Qi, P.; Miao, L.; Chen, M.; Zhao, X.; Peng, Y.; Deng, Z. High-Performance Lithium Sulfur Batteries Enabled by a Synergy between Sulfur and Carbon Nanotubes. *Energy Storage Mater.* **2019**, *16*, 194–202. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.05.006>.
- (156) Devi, B.; Rani Koner, R.; Halder, A. A Dysprosium-Based New Coordination Polymer and Its Activity towards the Oxygen Reduction Reaction. *New J. Chem.* **2017**, *41* (16), 7972–7979. <https://doi.org/10.1039/c7nj00985b>.
- (157) He, Y.; Shan, Z.; Tan, T.; Chen, Z.; Zhang, Y. Ternary Sulfur/Polyacrylonitrile/SiO<sub>2</sub> Composite Cathodes for High-Performance Sulfur/Lithium Ion Full Batteries. *Polymers (Basel)*. **2018**, *10* (8). <https://doi.org/10.3390/polym10080930>.
- (158) Zhao, Z.; Sun, S.; Wu, D.; Zhang, M.; Huang, C.; Umemura, K.; Yong, Q. Synthesis and Characterization of Sucrose and Ammonium Dihydrogen Phosphate (SADP) Adhesive for

- Plywood. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11* (12), 1–17. <https://doi.org/10.3390/polym11121909>.
- (159) Hamoudi, S.; Larachi, F.; Adnot, A.; Sayari, A. Characterization of Spent MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> Wet Oxidation Catalyst by TPO-MS, XPS, and S-SIMS. *J. Catal.* **1999**, *185* (2), 333–344. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2519>.
- (160) Fechler, N.; Fellingner, T. P.; Antonietti, M. One-Pot Synthesis of Nitrogen-Sulfur-Co-Doped Carbons with Tunable Composition Using a Simple Isothiocyanate Ionic Liquid. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (45), 14097–14102. <https://doi.org/10.1039/c3ta13435k>.
- (161) Lu, Y. C.; Chen, J.; Wang, A. J.; Bao, N.; Feng, J. J.; Wang, W.; Shao, L. Facile Synthesis of Oxygen and Sulfur Co-Doped Graphitic Carbon Nitride Fluorescent Quantum Dots and Their Application for Mercury(II) Detection and Bioimaging. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (1), 73–78. <https://doi.org/10.1039/c4tc02111h>.
- (162) Aldakov, D.; Chappaz-Gillot, C.; Salazar, R.; Delaye, V.; Welsby, K. A.; Ivanova, V.; Dunstan, P. R. Properties of Electrodeposited CuSCN 2D Layers and Nanowires Influenced by Their Mixed Domain Structure. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (29), 16095–16103. <https://doi.org/10.1021/jp412499f>.
- (163) Chandra Deb Nath, N.; Yoo, K.; Lee, J. J. Halogen-Free Guanidinium-Based Perovskite Solar Cell with Enhanced Stability. *RSC Adv.* **2018**, *8* (31), 17365–17372. <https://doi.org/10.1039/c8ra00639c>.
- (164) Cai, T.; Li, F.; Jiang, Y.; Liu, X.; Xia, X.; Wang, X.; Peng, J.; Wang, L.; Daoud, W. A. In Situ Inclusion of Thiocyanate for Highly Luminescent and Stable CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals. *Nanoscale* **2019**, *11* (3), 1319–1325. <https://doi.org/10.1039/c8nr07987k>.
- (165) Patnaik, A. Hydrogen Bond Directed 2D Materials at Modulated Interfaces. In *Advanced Supramolecular Nanoarchitectonics*; Elsevier Inc., 2019; pp 31–87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813341-5.00004-8>.
- (166) Adam, F.; Osman, H.; Hello, K. M. The Immobilization of 3-(Chloropropyl)Triethoxysilane onto Silica by a Simple One-Pot Synthesis. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *331* (1), 143–147. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.11.048>.
- (167) Haba, D.; Kaufmann, J.; Brunner, A. J.; Resch, K.; Teichert, C. Observation of Elastic Modulus Inhomogeneities in Thermosetting Epoxies Using AFM - Discerning Facts and Artifacts. *Polymer (Guildf)*. **2014**, *55* (16), 4032–4040. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.030>.
- (168) Dreesen, L.; Volcke, C.; Sartenaer, Y.; Peremans, A.; Thiry, P. A.; Humbert, C.; Grugier, J.; Marchand-Brynaert, J. Comparative Study of Decyl Thiocyanate and Decanethiol Self-Assembled Monolayers on Gold Substrates. *Surf. Sci.* **2006**, *600* (18), 4052–4057. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.01.122>.
- (169) Luo, Y.; Piantek, M.; Miguel, J.; Bernien, M.; Kuch, W.; Haag, R. In-Situ Formation and Detailed Analysis of Imine Bonds for the Construction of Conjugated Aromatic Monolayers on Au(111). *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2008**, *93* (2), 293–301.

<https://doi.org/10.1007/s00339-008-4824-4>.

- (170) Darrah Thomas, T.; Weightman, P. Valence Electronic Structure of AuZn and AuMg Alloys Derived from a New Way of Analyzing Auger-Parameter Shifts. *Phys. Rev. B* **1986**, *33* (8), 5406–5413. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.5406>.
- (171) Kim, J. H.; Woo, H.; Yun, S. W.; Jung, H. W.; Back, S.; Jung, Y.; Kim, Y. T. Highly Active and Selective Au Thin Layer on Cu Polycrystalline Surface Prepared by Galvanic Displacement for the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to CO. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *213*, 211–215. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.001>.
- (172) Devia, A.; Castillo, H. A.; Benavides, V. J.; Arango, Y. C.; Quintero, J. H. Growth and Characterization of AuN Films through the Pulsed Arc Technique. *Mater. Charact.* **2008**, *59* (2), 105–107. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.10.023>.
- (173) Božanić, D. K.; Luyt, A. S.; Trandafilović, L. V.; Djoković, V. Glycogen and Gold Nanoparticle Bioconjugates: Controlled Plasmon Resonance via Glycogen-Induced Nanoparticle Aggregation. *RSC Adv.* **2013**, *3* (23), 8705–8713. <https://doi.org/10.1039/c3ra40189h>.
- (174) Dong, X.; Cheng, X.; Zhang, X.; Sui, L.; Xu, Y.; Gao, S.; Zhao, H.; Huo, L. A Novel Coral-Shaped Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gas Sensor for High Sensitivity NH<sub>3</sub> Detection at Room Temperature. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, *255*, 1308–1315. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.117>.
- (175) Smaali, K.; Lenfant, S.; Karpe, S.; Ocafrain, M.; Blanchard, P.; Deresmes, D.; Godey, S.; Rochefort, A.; Roncali, J.; Vuillaume, D. High On-Off Conductance Switching Ratio in Optically-Driven Self-Assembled Conjugated Molecular Systems. *ACS Nano* **2010**, *4* (4), 2411–2421.
- (176) Rieley, H.; Kendall, G. K.; Zemicael, F. W.; Smith, T. L.; Yang, S. X-Ray Studies of Self-Assembled Monolayers on Coinage Metals. 1. Alignment and Photooxidation in 1,8-Octanedithiol and 1-Octanethiol on Au. *Langmuir* **1998**, *14* (18), 5147–5153. <https://doi.org/10.1021/la971183e>.
- (177) Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Aliara, D. L.; Tao, Y. T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G. Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on the Coinage Metal Surfaces, Cu, Ag, Au. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (19), 7152–7167. <https://doi.org/10.1021/ja00019a011>.
- (178) Aravena, D.; Aragonés, A. C.; Cerda, J. I.; Acís-Castillo, Z.; Li, H.; Real, J. A.; Sanz, F.; Hihath, J.; Ruiz, E.; Díez-Pérez, I. Large Conductance Switching in a Single-Molecule Device through Room Temperature Spin-Dependent Transport. *Nano Lett.* **2016**, No. 16, 218–226. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03571>.
- (179) Ferraro, J. R. The Nitrate Symmetry in Metallic Nitrates. *J. Mol. Spectrosc.* **1960**, *4* (1–6), 99–105. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(60\)90071-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(60)90071-0).
- (180) Carnall, W. T.; Siegel, S.; Ferraro, J. R.; Tani, B.; Gebert, E. A New Series of Anhydrous

Double Nitrate Salts of the Lanthanides. Structural and Spectral Characterization1. *Inorg. Chem.* **1973**, *12* (3), 560–564. <https://doi.org/10.1021/ic50121a013>.

- (181) Ferraro, J. R. The Nature of the Nitrate in the TBP Solvates  $M(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}$ ,  $M(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$  and  $\text{MO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ . *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, *10* (3–4), 319–322. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(59\)80124-X](https://doi.org/10.1016/0022-1902(59)80124-X).

## MATERIAL SUPLEMENTARIO

### ÍNDICE

	<b>Pág.</b>
<b>Anexo 1. Complejos Poliéter-macrocíclicos de Dy<sup>III</sup></b> .....	151
<b>Sección 1.</b> Metodología para la Síntesis de Complejos Poliéter-macrocíclicos de Dy <sup>III</sup> .....	151
<b>Anexo 2. Complejos Hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup></b> .....	162
<b>Sección 1.</b> Síntesis del precursor 2,6-piridindicarboxaldehído.....	162
<b>Sección 2.</b> Metodología General para la Síntesis de Complejos Hexaazamacrocíclicos de Dy <sup>III</sup> e Y <sup>III</sup> .....	162
<b>Sección 3.</b> Caracterización por Espectroscopia Infrarroja.....	163
<b>Sección 4.</b> Análisis Termogravimétrico de los Complejos Hexaazamacrocíclicos de Dy <sup>III</sup> .....	166
<b>Anexo 3. Deposición de Complejos Hexaazamacrocíclicos sobre Superficies Sólidas</b> .....	185

## ANEXO 1. COMPLEJOS POLIÉTER-MACROCÍCLICOS DE Dy<sup>III</sup>

### Sección 1. Metodología para la Síntesis de Complejos Poliéter-macrocíclicos de Dy<sup>III</sup>

**Síntesis de [Dy(N-NCS)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>] 0.45(KNCS)·(18-corona-6) (1).** Una solución de KSCN (145.8 mg, 1.5 mmol) en 10 ml de etanol anhidro fue añadido a una solución de Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (219.3 mg, 0.5 mmol) en 5 ml del mismo solvente. La mezcla fue sonicada durante 15 minutos, formándose inmediatamente un precipitado blanco correspondiente a la sal de KNO<sub>3</sub>. Se filtró la mezcla y la solución resultante fue añadida a una solución de 18-corona-6 (132.1 mg, 0.5 mmol) en 5 ml de etanol anhidro, con lo cual se formó un precipitado el cual fue filtrado. El producto sólido fue disuelto en 5 ml de acetonitrilo y por evaporación lenta de la solución a temperatura ambiente se obtuvieron luego de una semana, cristales rosados aptos para difracción de rayos x. Rendimiento: 0.26 g (35.88 %). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3362 (br, O-H), 2906 (m, C-H), 2052 (s, C=N), 1621(w, H-O-H), 1471, 1351, 1288, 1249 (m, CH<sub>2</sub>), 1108 (s, C-O-C); 961 (m, C-C), 835 (m, C=S). Anal. calc. para: C<sub>15.45</sub>H<sub>34</sub>DyN<sub>3.45</sub>O<sub>11</sub>S<sub>3.45</sub>K<sub>0.45</sub>: C, 25.2; H, 4.6; N, 6.6; S, 15.0 %. Obtenido: C, 26.6; H, 4.3; N, 6.6; S, 14.6 %.

**Síntesis de [Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N-NCS)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]·(H<sub>2</sub>O)(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2(18-corona-6) (2).** Una solución de NH<sub>4</sub>SCN (114 mg, 1.5 mmol en 10 ml de etanol anhidro fue añadido a una solución de Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (219.3 mg, 0.5 mmol) en 5 ml del mismo solvente. La mezcla se sonicó durante 15 minutos, luego se añadió una solución de 18-corona-6 (132.1 mg, 0.5 mmol) en 5 ml de etanol anhidro y la mezcla fue sonicada durante 10 minutos, obteniéndose una solución rosado pálido. Una semana después se obtuvieron a partir de la solución, cristales rosados aptos para difracción de rayos x. Rendimiento: 0.24 g (45.30 %). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3424 (br, O-H); 3265, 3176, 3053 (m, N-H); 2912 (m, C-H); 2082, 2038 (s, C=N); 1618 (w, H-O-H); 1441 (s, N=O); 1303 (s, NO<sub>2</sub>); 1091 (s, C-O-C); 956 (m, C-C); 832 (m, C=S). Anal. calc. para C<sub>27</sub>H<sub>58</sub>DyN<sub>7</sub>O<sub>20</sub>S<sub>3</sub>: C, 30.6; H, 5.6; N, 9.2%. Obtenido: C, 30.7; H, 5.6; N, 9.3%.

**Síntesis de [Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](18-corona-6) (3).** Una solución de Bu<sub>4</sub>NCSN (450.8 mg, 1.5 mmol) en 10 ml de etanol anhidro fue añadido a una solución de Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (219.3 mg, 0.5 mmol) en 5 ml del mismo solvente. La mezcla fue sonicada durante 15 minutos, luego se añadió una solución de 18-corona-6 (132.1 mg, 0.5 mmol) en 5 ml de etanol anhidro y la mezcla fue sonicada durante 10 minutos, obteniéndose una solución rosado pálido. Una semana después se obtuvieron a partir de la solución, cristales rosados aptos para difracción de rayos x. Rendimiento: 0.25 g (75.20 %). IR (cm<sup>-1</sup>): 3335(*br*, O-H), 2910 (*m*, C-H), 1648(*w*, H-O-H), 1505(*s*, N=O), 1355 (*s*, NO<sub>2</sub>), 1093, 1021 (*s*, C-O-C), 953 (*m*, C-C). Anal. calc. para C<sub>12</sub>H<sub>30</sub>DyN<sub>3</sub>O<sub>18</sub>: C, 21.6; H, 4.5; N, 6.3%. Obtenido: C, 21.6; H, 5.1; N, 6.0%.

**Tabla S1.** Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de estructura para **1**, **2** y **3**.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Formula química	[Dy(NCS) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ]·0.45 (KSCN) (18C6)	[Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]· (H <sub>2</sub> O)(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 2(18C6)	[Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]· (18C6)
<i>M<sub>r</sub></i>	1449.57	1059.50	664.87
Sist. Crist., grup espac.	Triclínico, <i>P</i> $\bar{1}$	Ortorómbico, <i>Pmn</i> 2 <sub>1</sub>	Ortorómbico, <i>Pnma</i>
Temperatura (K)	293	293	293
<i>a</i> (Å)	10.1936(7)	23.783(10)	14.669(3)
<i>b</i> (Å)	10.6025(6)	11.337(5)	13.675(3)
<i>c</i> (Å)	14.6812(9)	8.490(4)	10.656(2)
$\alpha$ (°)	88.189(3)	90	90
$\beta$ (°)	79.328(3)	90	90
$\gamma$ (°)	88.189(3)	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1523.57(17)	2289.1(17)	2137.7(7)
<i>Z</i>	1	2	4
Tipo de radiación	Mo <i>K</i> $\alpha$	Mo <i>K</i> $\alpha$	Mo <i>K</i> $\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.80	1.85	3.59
Tamaño cristal (mm)	0.42 × 0.11 × 0.08	0.20 × 0.14 × 0.13	0.18 × 0.17 × 0.08
<i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	0.448, 0.746	0.621, 0.925	0.78, 0.97
No. total, reflexiones independientes y observadas [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	11590, 5966, 4859	17432, 4602, 4197	10949, 2135, 1595
<i>R<sub>int</sub></i>	0.049	0.062	0.128
( <i>sin</i> $\theta$ / $\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0.617	0.617	0.617
<i>R</i> , <i>wR</i> , <i>S</i>	0.056, 0.149, 1.07	0.033, 0.068, 1.03	0.053, 0.126, 1.08
No. de reflexiones	5966	4602	2135
No. de parámetros	343	288	178
No. restricciones	1	3	20
$\Delta\rho_{max}$ , $\Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	1.57, -1.33	0.67, -0.72	1.69, -2.40

**Tabla S2.** Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para **1**, **2** y **3**.

<b>1</b>			
Dy1—O2w	2.369(6)	Dy1—N3	2.389(7)
Dy1—N1	2.371(7)	Dy1—O1w	2.391(5)
Dy1—O3w	2.372(7)	Dy1—N2	2.421(8)
Dy1—O5w	2.382(6)	Dy1—O4w	2.440(6)
O2w—Dy1—N1	81.4(3)	N3—Dy1—O1w	73.6(2)
O2w—Dy1—O3w	76.8(3)	O2w—Dy1—N2	147.2(2)
N1—Dy1—O3w	74.1(3)	N1—Dy1—N2	75.8(3)
O2w—Dy1—O5w	140.8(2)	N2—Dy1—O3w	118.0(3)
N1—Dy1—O5w	115.9(3)	O5w—Dy1—N2	71.5(2)
O3w—Dy1—O5w	75.3(2)	N3—Dy1—N2	79.3(3)
O2w—Dy1—N3	106.5(3)	O1w—Dy1—N2	80.0(2)
N1—Dy1—N3	142.2(3)	O2w—Dy1—O4w	73.6(2)
O3w—Dy1—N3	143.5(3)	N1—Dy1—O4w	142.5(3)
O5w—Dy1—N3	81.5(3)	O3w—Dy1—O4w	73.4(3)
O2w—Dy1—O1w	71.3(2)	O5w—Dy1—O4w	72.5(2)
N1—Dy1—O1w	74.4(3)	N3—Dy1—O4w	73.0(2)
O3w—Dy1—O1w	137.7(2)	O1w—Dy1—O4w	121.0(2)
O5w—Dy1—O1w	145.0(2)	N2—Dy1—O4w	137.1(2)
<b>2</b>			
Dy1—N3	2.363(6)	Dy1—O7	2.410(6)
Dy1—N3 <sup>i</sup>	2.363(6)	Dy1—O17	2.483(10)
Dy1—N4	2.369(6)	Dy1—O8 <sup>i</sup>	2.500(4)
Dy1—O1	2.377(9)	Dy1—O8	2.500(4)
N3—Dy1—N3 <sup>i</sup>	154.5(3)	N4—Dy1—O17	81.9(4)
N3—Dy1—N4	82.12(15)	O1—Dy1—O17	158.9(2)
N3 <sup>i</sup> —Dy1—N4	82.12(15)	O7—Dy1—O17	52.7(3)
N3—Dy1—O1	97.92(15)	N3—Dy1—O8 <sup>i</sup>	127.19(17)
N3 <sup>i</sup> —Dy1—O1	97.92(15)	N3 <sup>i</sup> —Dy1—O8 <sup>i</sup>	76.42(17)
N4—Dy1—O1	77.1(4)	N4—Dy1—O8 <sup>i</sup>	141.6(2)
N3—Dy1—O7	88.46(14)	O1—Dy1—O8 <sup>i</sup>	74.9(3)
N3 <sup>i</sup> —Dy1—O7	88.46(14)	O7—Dy1—O8 <sup>i</sup>	76.60(18)
N4—Dy1—O7	134.6(4)	O17—Dy1—O8 <sup>i</sup>	123.6(2)
O1—Dy1—O7	148.3(3)	N3—Dy1—O8	76.42(17)
N3—Dy1—O17	79.02(14)	N3 <sup>i</sup> —Dy1—O8	127.19(17)
N3 <sup>i</sup> —Dy1—O17	79.02(14)	N4—Dy1—O8	141.6(2)
O1—Dy1—O8	74.9(3)	O8 <sup>i</sup> —Dy1—O8	51.0(2)
O7—Dy1—O8	76.60(18)	O17—Dy1—O8	123.6(2)
<b>3</b>			
Dy1—O8wii	2.268(5)	Dy1—O4ii	2.320(5)
Dy1—O8w	2.268(5)	Dy1—O2	2.341(8)
Dy1—O9w	2.287(7)	Dy1—O6	2.348(6)
Dy1—O1	2.294(7)	Dy1—O6ii	2.349(6)
Dy1—O4	2.320(5)		
O8w <sup>ii</sup> —Dy1—O8w	146.8(3)	O1—Dy1—O2	51.1(3)

O8w <sup>ii</sup> —Dy1—O9w	77.63(14)	O4—Dy1—O2	144.0(2)
O8w—Dy1—O9w	77.62(14)	O4 <sup>ii</sup> —Dy1—O2	144.0(2)
O8w <sup>ii</sup> —Dy1—O1	76.58(12)	O8w <sup>ii</sup> —Dy1—O6	130.7(2)
O8w—Dy1—O1	76.58(12)	O8w—Dy1—O6	79.2(2)
O9w—Dy1—O1	77.1(3)	O9w—Dy1—O6	149.56(19)
O8w <sup>ii</sup> —Dy1—O4	122.99(17)	O1—Dy1—O6	116.2(2)
O8w—Dy1—O4	72.83(18)	O4—Dy1—O6	75.5(2)
O9w—Dy1—O4	78.9(2)	O4 <sup>ii</sup> —Dy1—O6	97.7(2)
O1—Dy1—O4	144.4(2)	O2—Dy1—O6	70.6(3)
O8w <sup>ii</sup> —Dy1—O4 <sup>ii</sup>	72.83(18)	O8w <sup>ii</sup> —Dy1—O6 <sup>ii</sup>	79.2(2)
O8w—Dy1—O4 <sup>ii</sup>	122.99(17)	O8w—Dy1—O6 <sup>ii</sup>	130.7(2)
O9w—Dy1—O4 <sup>ii</sup>	78.9(2)	O9w—Dy1—O6 <sup>ii</sup>	149.56(19)
O1—Dy1—O4 <sup>ii</sup>	144.4(2)	O1—Dy1—O6 <sup>ii</sup>	116.2(2)
O4—Dy1—O4 <sup>ii</sup>	52.0(3)	O4—Dy1—O6 <sup>ii</sup>	97.7(2)
O8w <sup>ii</sup> —Dy1—O2	89.08(14)	O4 <sup>ii</sup> —Dy1—O6 <sup>ii</sup>	75.5(2)
O8w—Dy1—O2	89.08(14)	O2—Dy1—O6 <sup>ii</sup>	70.6(3)
O9w—Dy1—O2	128.1(3)	O6—Dy1—O6 <sup>ii</sup>	52.0(4)

**Symmetry codes:** i: -x, y, z. ii: x, -y + ½, z.

**Tabla S3.** Medidas de forma continua (CShM) de los poliedros de coordinación en los complejos poliéter-macrocíclicos.

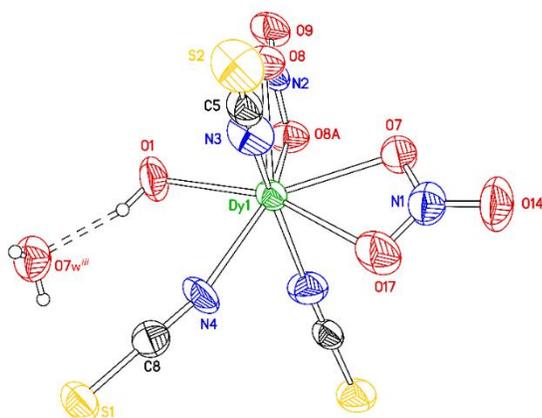
Poliedro, ML8	1	2	Poliedro, ML9	3
Octágono	28.788	32.620	Eneágono	35.547
Pirámide heptagonal	23.524	22.694	Pirámide octagonal	21.909
Bipirámide hexagonal	15.880	14.214	Bipirámide heptagonal	19.545
Cubo	9.389	14.128	Cúpula triangular J3	15.016
Antiprisma cuadrado	<b>0.394</b>	4.521	Cubo aumentado J8	11.442
Dodecaedro triangular	1.595	<b>1.938</b>	Cubo esférico-relajado aumentado	9.745
Gyrobifastigium J26	15.332	12.503	Pirámide cuadrada giroelongada J10	3.381
Bipirámide triangular elongada J14	28.495	28.866	Antiprisma cuadrado esférico aumentado	2.146
Prisma trigonal biaumentado J50	2.038	4.054	Prisma triangular triaumentado J51	4.963
Prisma trigonal biaumentado	1.453	3.405	Prisma triangular esférico triaumentado	3.449
Biesfenoide romo J84	4.219	3.290	Icosaedro tridisminuido J63	12.651
Triaquistetraédro	10.139	14.894	Hula Hoop	9.754
Bipirámide trigonal elongada	23.279	24.125	Muffin	<b>1.843</b>

Los valores en negrita indican el poliedro más cercano de acuerdo al CShM.

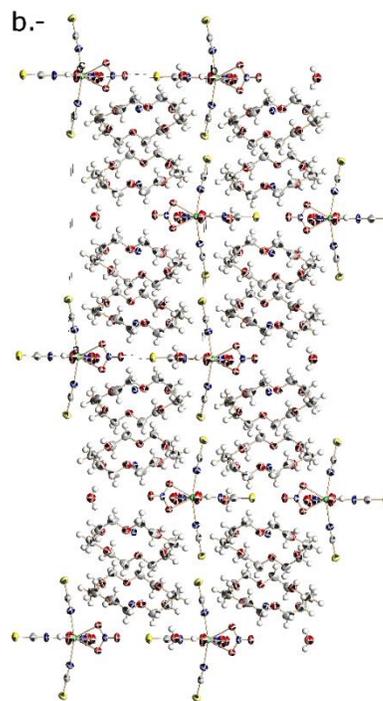
**Tabla S4.** Distancia y ángulos de los enlaces de hidrógeno (Å, °) para **2** y **3**.

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
<b>2</b>				
O1—H1w···O7w <sup>iii</sup>	0.85	1.88	2.694(13)	159
<b>3</b>				
O8w—H8wa···O12 <sup>iv</sup>	0.85	2.01	2.741(7)	144
O8w—H8wa···O11 <sup>iv</sup>	0.85	2.50	2.949(8)	114
O9w—H9w···O11 <sup>v</sup>	0.85	1.91	2.728(8)	161

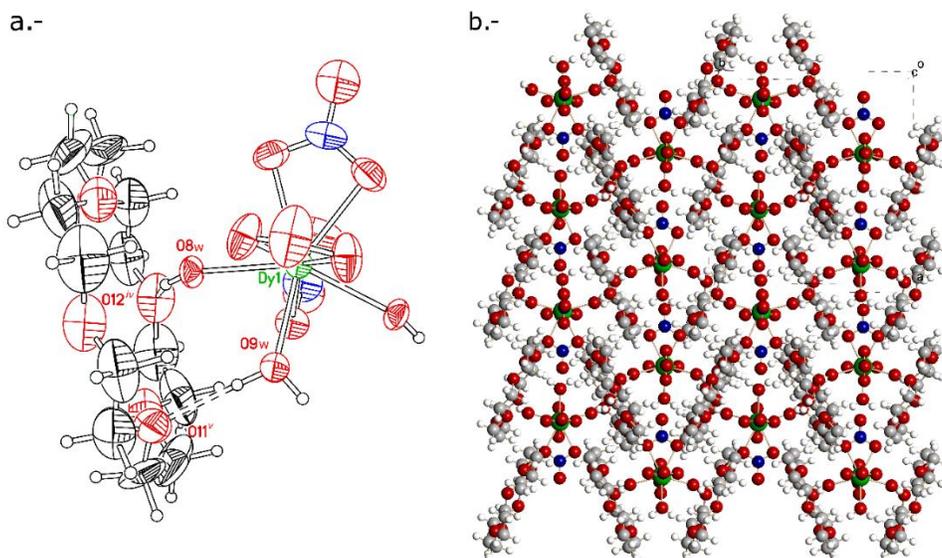
a.-



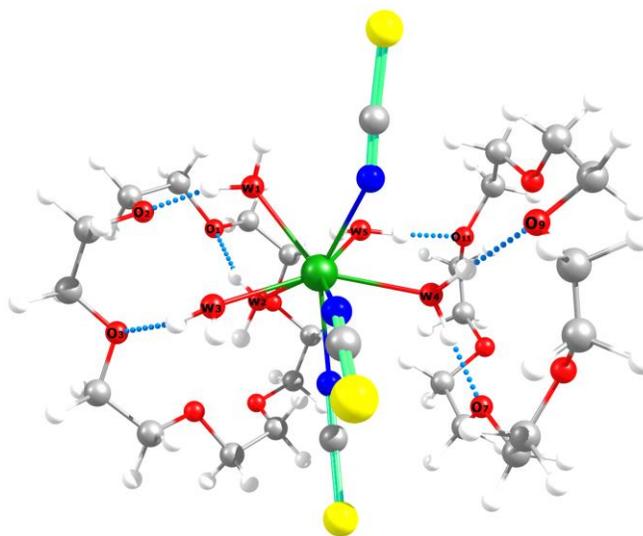
b.-



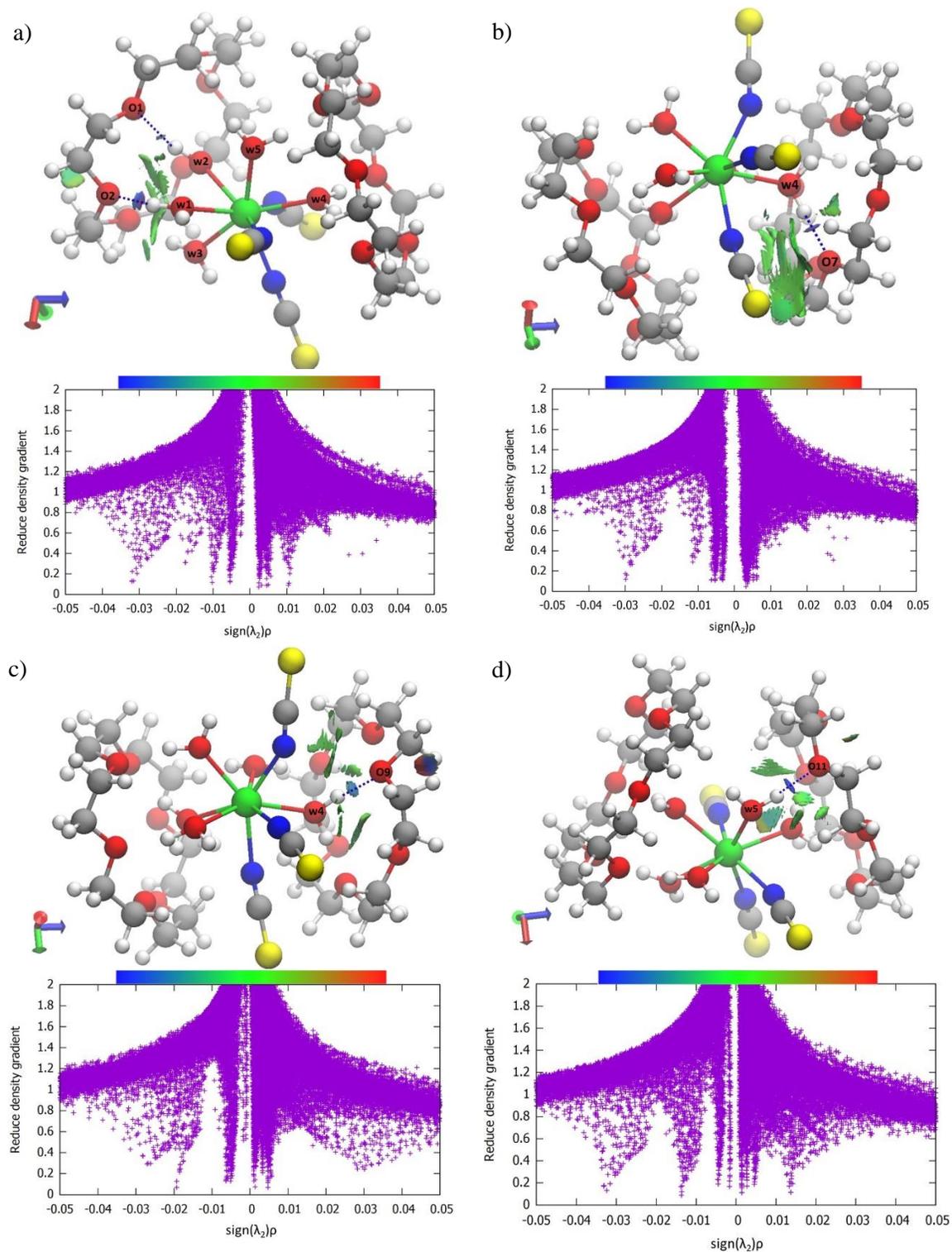
**Figura S1.** a.- Enlace de hidrógeno entre  $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(-N\text{-NCS})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  (**2**) y el agua de cristalización. b.- Vista de empaquetamiento a lo largo de [001].



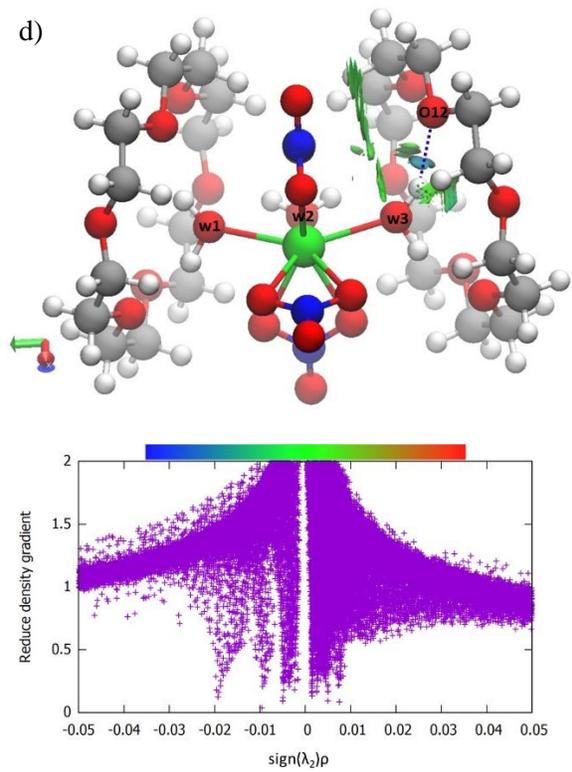
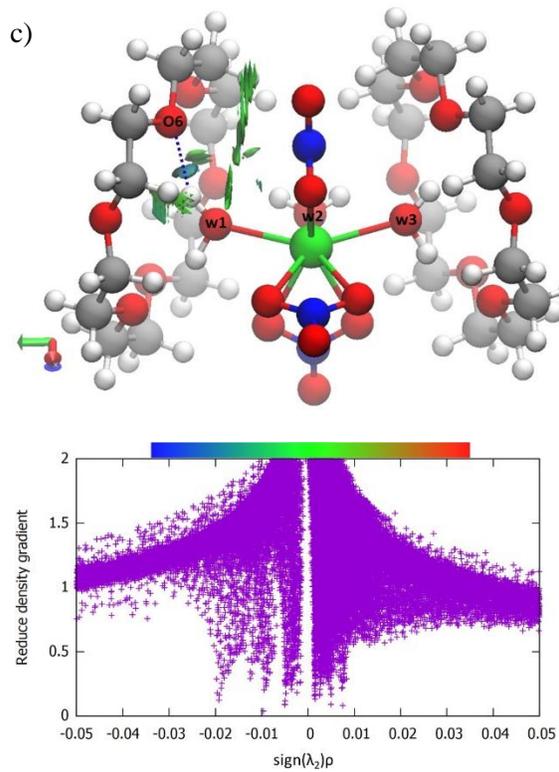
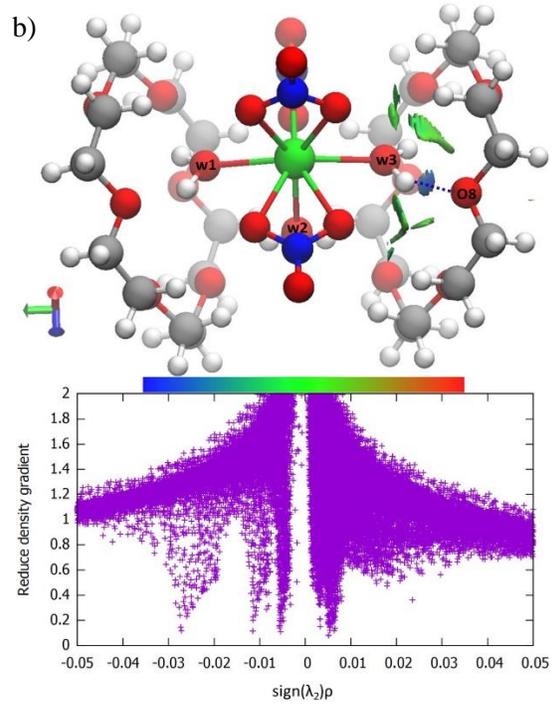
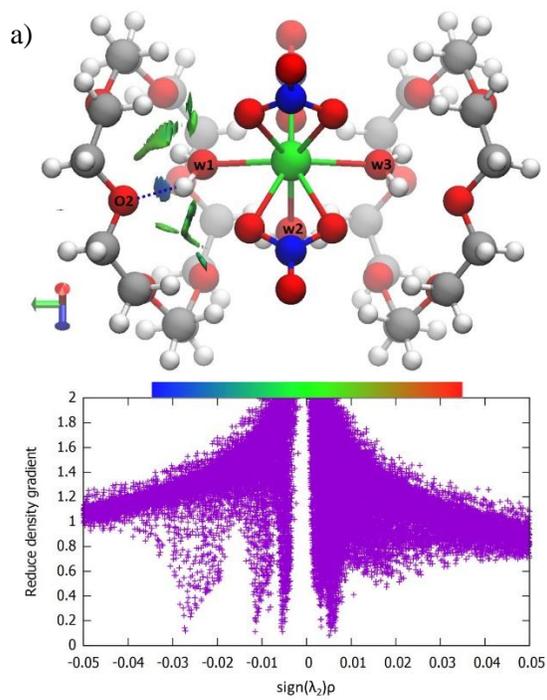
**Figura S2.** a.- Enlace de hidrógeno entre [Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] (**3**) y la molécula de 18-corona-6. b.- Vista de empaquetamiento a lo largo de [001].

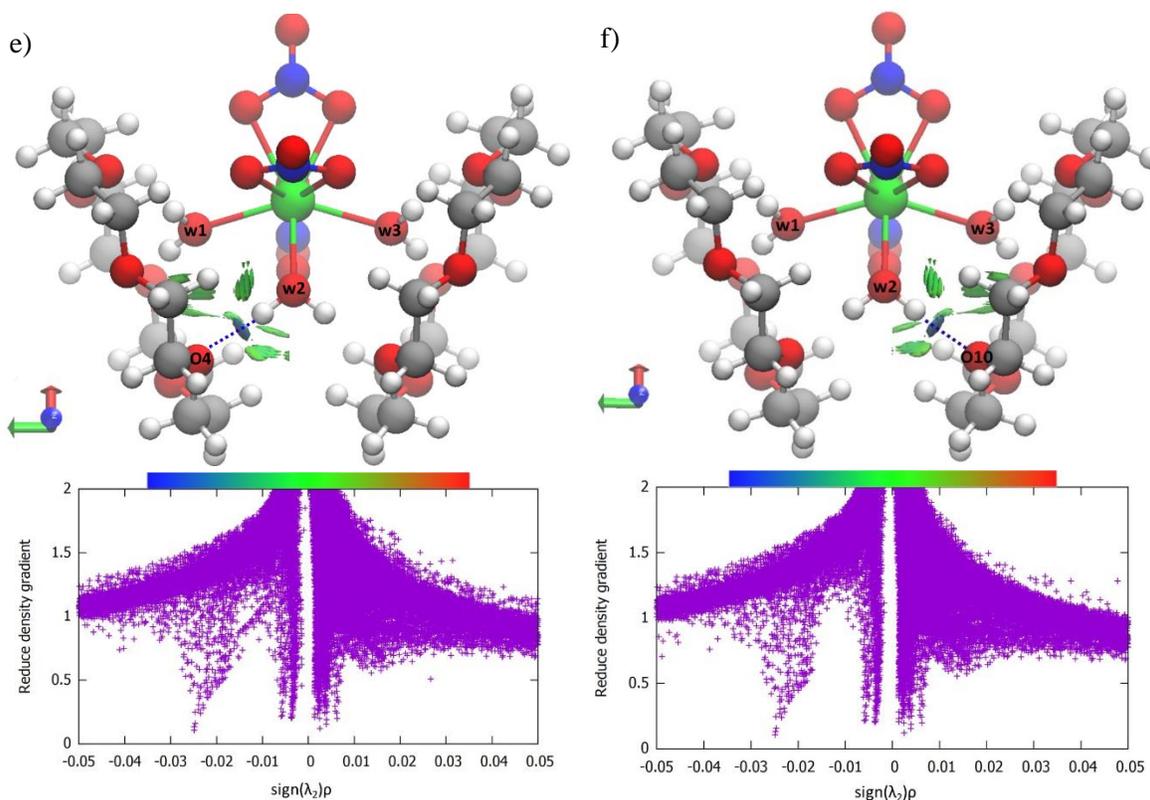


**Figura S3.** Contactos cortos (líneas punteadas azules) desde las moléculas de agua coordinadas en [Dy(N-NCS)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>] (**1**). Colores de átomos: Dy: verde, N: azul oscuro, S, amarillo, O: rojo, C: gris, H: blanco.



**Figura S4.** Diagramas NCI 3D (arriba) y 2D (abajo) para **1**, evaluando las interacciones a  $r = 2\text{\AA}$  alrededor de los átomos de oxígeno O2 (a), O7 (b), O9 (c) y O11 (d). Las superficies azules entre los átomos conectados por líneas punteadas indican la presencia de enlaces de hidrógeno.



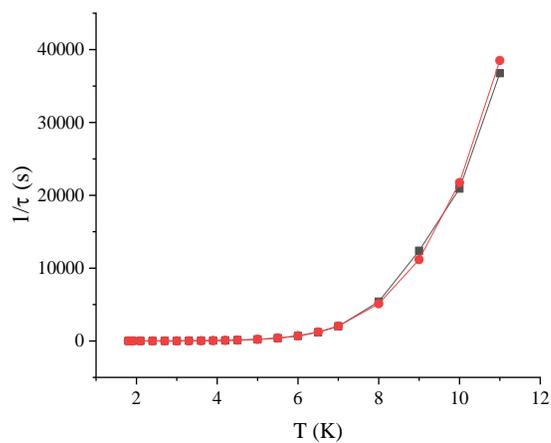


**Figura S5.** Diagramas NCI 3D (arriba) y 2D (abajo) para **3**, evaluando las interacciones a  $r = 2\text{\AA}$  alrededor de los átomos de oxígeno O2 (a), O8 (b), O6 (c), O12 (d), O4 (e) y O10 (f). Las superficies azules entre los átomos conectados por líneas punteadas indican la presencia de enlaces de hidrógeno.

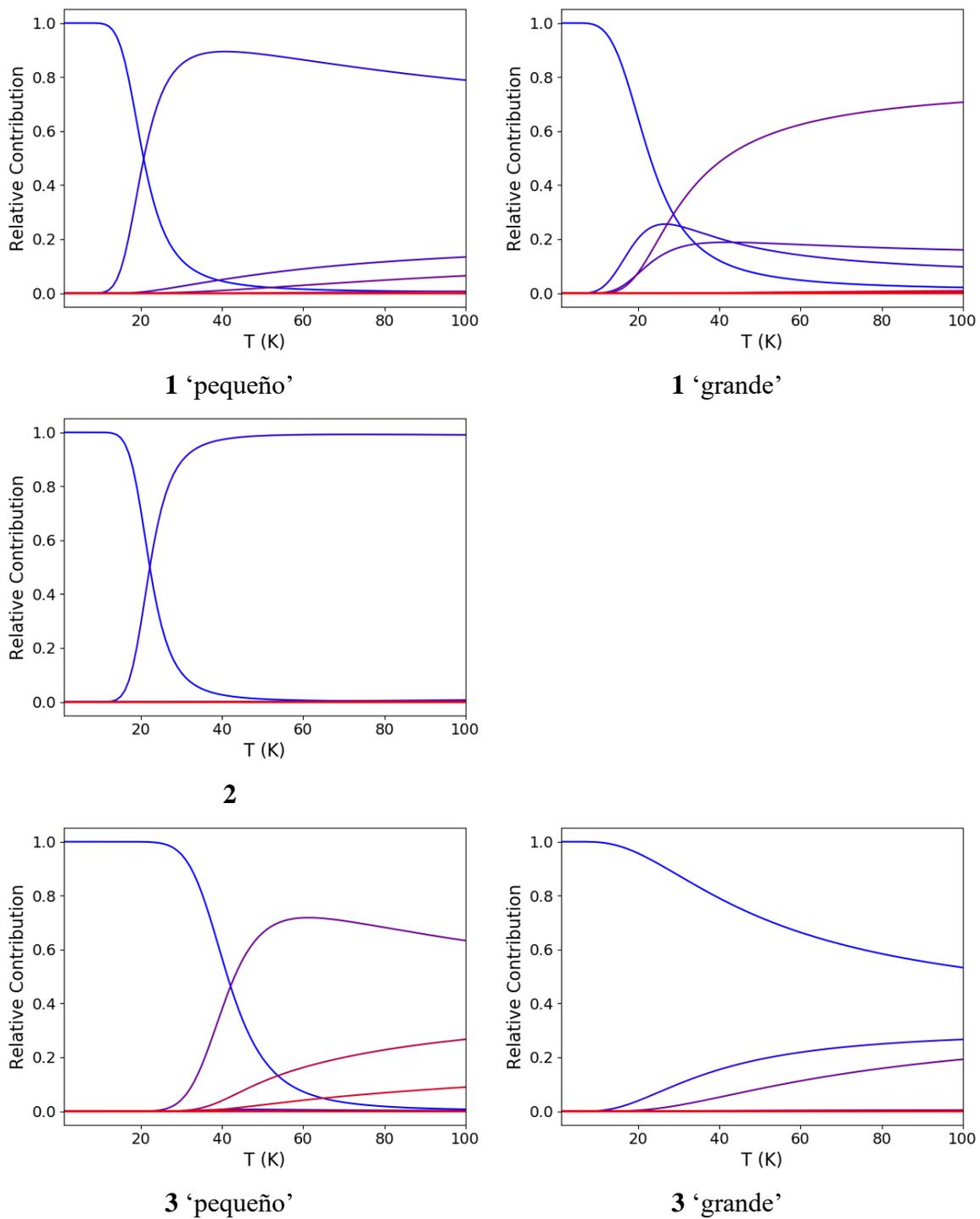
**Tabla S5** Ajuste de los parámetros a partir de las curvas Cole-Cole para **1** y **2**.

Molécula	T	$\chi_{s,tot}$	$\Delta\chi_1$	$\tau_1$	$\alpha_1$	$\Delta\chi_2$	$\tau_2$	$\alpha_2$
1	1.8	-0.1769	5.7989	2.07E-03	0.6538	0.6121	0.1582	0.0621
	1.9	-0.2821	5.7664	2.01E-03	0.6810	0.7362	0.1513	0.1320
	2.0	-0.1670	5.6243	2.60E-03	0.6851	0.6155	0.1384	0.1454
	2.1	-0.1105	5.3848	2.69E-03	0.6865	0.5942	0.1281	0.1428
	2.3	-0.0341	5.3608	3.63E-03	0.6899	0.3691	0.1837	0.1838
	2.5	0.1991	4.4938	2.69E-03	0.6503			
	2.7	0.2919	4.1370	2.52E-03	0.6339			
	3.0	0.4220	3.5801	2.13E-03	0.6022			
	3.3	0.4802	3.2126	1.70E-03	0.5836			
	3.6	0.5421	2.8549	1.37E-03	0.5730			
	4.0	0.7519	2.2941	1.29E-03	0.5312			
4.5	0.9894	1.6816	1.25E-03	0.4263				
5.0	1.0259	1.3677	7.74E-04	0.3378				

	5.5	1.0062	1.1741	3.94E-04	0.2800
	6.0	0.9907	0.9713	1.78E-04	0.2150
	6.5	0.8385	0.9922	6.77E-05	0.2484
	7.0	1.1508	0.5533	7.22E-05	0.0798
	7.5	1.0570	0.5487	3.19E-05	0.0515
2	1.8	0.2991	7.5660	4.86E-01	0.3397
	1.9	0.2856	7.3697	4.62E-01	0.3401
	2.1	0.2624	6.7326	3.83E-01	0.3371
	2.4	0.2431	5.6485	2.38E-01	0.3063
	2.7	0.2333	4.7095	1.36E-01	0.2615
	3.0	0.2252	3.9866	7.74E-02	0.2115
	3.3	0.2140	3.4994	4.66E-02	0.1740
	3.6	0.2022	3.1561	2.93E-02	0.1466
	3.9	0.1902	2.8988	1.90E-02	0.1275
	4.2	0.1792	2.6946	1.26E-02	0.1163
	4.5	0.1693	2.5186	8.58E-03	0.1067
	5.0	0.1574	2.2783	4.62E-03	0.0972
	5.5	0.1514	2.0749	2.55E-03	0.0889
	6.0	0.1513	1.8985	1.44E-03	0.0806
	6.5	0.1536	1.7455	8.37E-04	0.0738
	7.0	0.1565	1.6133	4.95E-04	0.0683
	8.0	0.1605	1.3982	1.85E-04	0.0621
	9.0	0.2252	1.1664	8.07E-05	0.0492
	10.0	0.4332	0.8246	4.78E-05	0.0238
	11.0	0.5288	0.6188	2.72E-05	0.0233



**Figura S6.** Ajuste del inverso de tiempo de relajación con una suma de términos de túnel cuántico, Raman y Orbach, para el complejo **2** (curva roja).



**Figura S7.** Contribución de los primeros ocho dobletes de Kramers a la desmagnetización por túnel para **1**, **2** y **3**. Los primeros ocho dobletes se presentan en una escala de color desde azul a rojo.

## ANEXO 2. COMPLEJOS HEXAAZAMACROCÍCLICOS DE Dy<sup>III</sup>

**Sección 1. Síntesis del precursor 2,6-piridindicarboxaldehído.** En 500 ml de cloroformo se disolvieron 5,7 g de 2,6-piridindimetanol; seguidamente se adicionó lentamente 60 g de dióxido de manganeso activado, manteniendo la agitación constante. La suspensión se llevó a reflujo por 6 horas, luego la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró. El filtrado se llevó a sequedad y el sólido obtenido de color amarillo claro se purificó mediante sublimación donde se obtuvo un sólido blanco. Rendimiento: 46 %. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2862 (ν<sub>C-H</sub>), 1720 y 1694 (ν<sub>C=O</sub>). Anal. calc. para: C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>: C, 62.2; H, 3.7; N, 10.4%. Obtenido: C, 61.9; H, 3.6; N, 10.2%.

**Sección 2. Metodología General para la Síntesis de Complejos Hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup> e Y<sup>III</sup>.** A una solución de 2,6-piridindicarboxaldehído (135 mg; 1 mmol; 50 mL de acetonitrilo) se agregó una solución de la sal metálica (Dy(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 305 mg o Y(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 268 mg; 0,5 mmol; 30 ml de etanol anhidro) y se agitó durante 10 minutos. A continuación, se agregó la solución de la amina correspondiente (1 mmol; 30 mL acetonitrilo) y 10 minutos después se agregó una solución de Bu<sub>4</sub>NCSN (451 mg; 1,5 mmol; 20 ml de etanol anhidro). La reacción se llevó a agitación constante a temperatura ambiente por 4 horas. Al cabo de tres semanas se obtuvieron monocristales para cada uno de los complejos, aptos para difracción de rayos X, por evaporación lenta de la solución a temperatura ambiente. Los resultados de análisis elemental y rendimientos para los complejos derivados de las aminas etilendiamina (**4**), 1,3-diaminopropano (**5**) y *o*-fenilendiamina (**6**) se resumen en la Tabla S6.

**Tabla S6.** Resultados de análisis elemental y rendimientos para los complejos **4**, **5** y **6**.

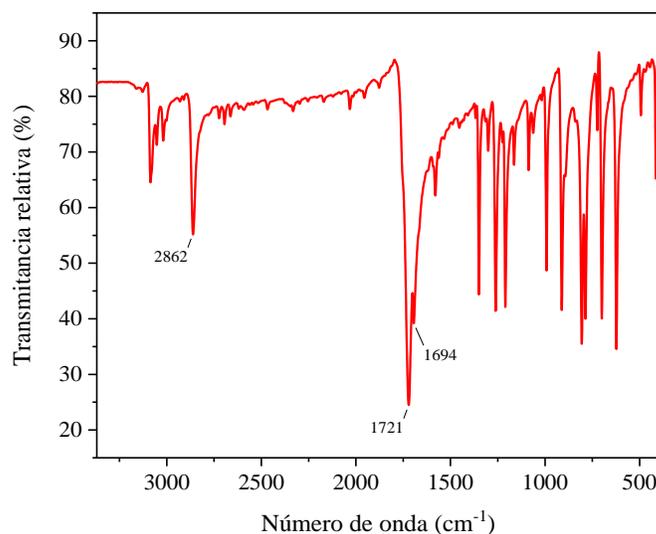
Compuesto	Rendimiento (%)	C, Calc. (exp)	H, Calc. (exp)	N, Calc. (exp)
Dy(L <sup>1</sup> )(NCS) <sub>3</sub> ( <b>4</b> )	0,23 (70.12)	38,50 (38,56)	2,77 (2,88)	19,24 (18,97)
Dy(L <sup>2</sup> )(NCS) <sub>3</sub> ( <b>5</b> )	0.22 (64.62)	40,44 (40,87)	3,25 (3,50)	18,45 (18,15)
[Dy(L <sup>3</sup> )(NCS) <sub>3</sub> ]·CH <sub>3</sub> CN ( <b>6</b> )	0.21 (51,77)	47,00 (46,83)	2,67 (2,82)	17,68 (16,50)

**Tabla S7.** Resultados de análisis elemental y rendimientos para los complejos **7**, **8** y **9**.

Compuesto	Rendimiento (%)	C, Calc. (exp)	H, Calc. (exp)	N, Calc. (exp)
$[\text{Dy}_2(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)_3(\text{OH})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2$ ( <b>7</b> )	0.125 (18,6)	31,77 (31,85)	3,33 (3,37)	17,50 (16,74)
$[\text{Dy}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)$ ( <b>8</b> )	0.138 (38,7)	33,69 (33,74)	3,39 (3,55)	17,68 (17,37)
$[\text{Dy}(\text{L}^3)(\text{NO}_3)_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ ( <b>9</b> )	0,128 (31,3)	39,08 (36,81)	2,78 (2,84)	15,78 (15,71)

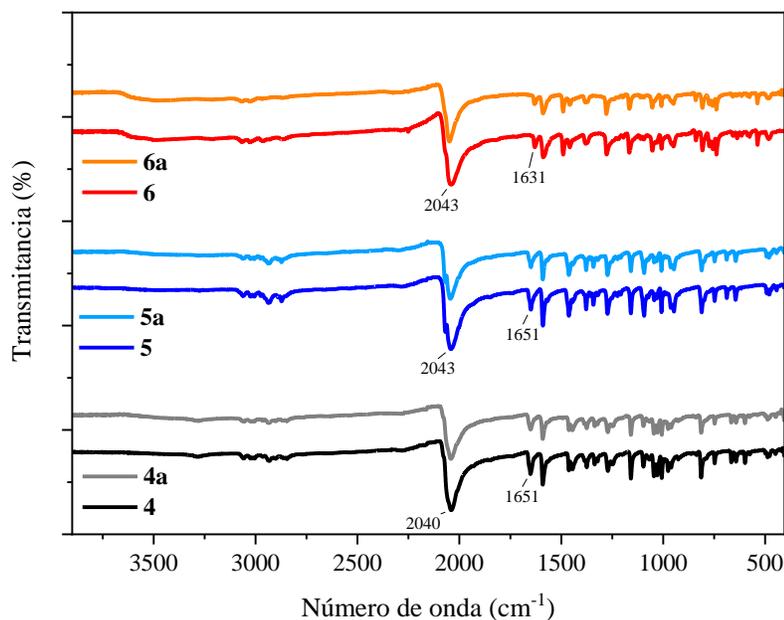
### Sección 3. Caracterización por Espectroscopia Infrarroja

El precursor 2,6-piridindicarboxaldehído fue caracterizado por espectroscopia infrarroja (FT-IR), obteniéndose las señales características del aldehído ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2862 ( $\nu_{\text{C-H}}$ ), 1720 y 1694 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) (Figura S8). Por su parte, el espectro FT-IR de los complejos hexaazamacrocíclicos de  $\text{Dy}^{\text{III}}$  (**4**, **5** y **6**) y sus análogos de itrio(III) (**4a**, **5a** y **6a**), que contienen ligandos isotiocianato (Figura S9), muestra la ausencia de estas bandas y la presencia de la banda de vibración del enlace del grupo imino ( $\text{C=N}$ ) en  $1651 \text{ cm}^{-1}$  para **4** y **5**, y  $1631 \text{ cm}^{-1}$  para **6**, lo que indica la formación de la base de Schiff.



**Figura S8.** Espectro FT-IR del precursor 2,6-piridindicarboxaldehído.

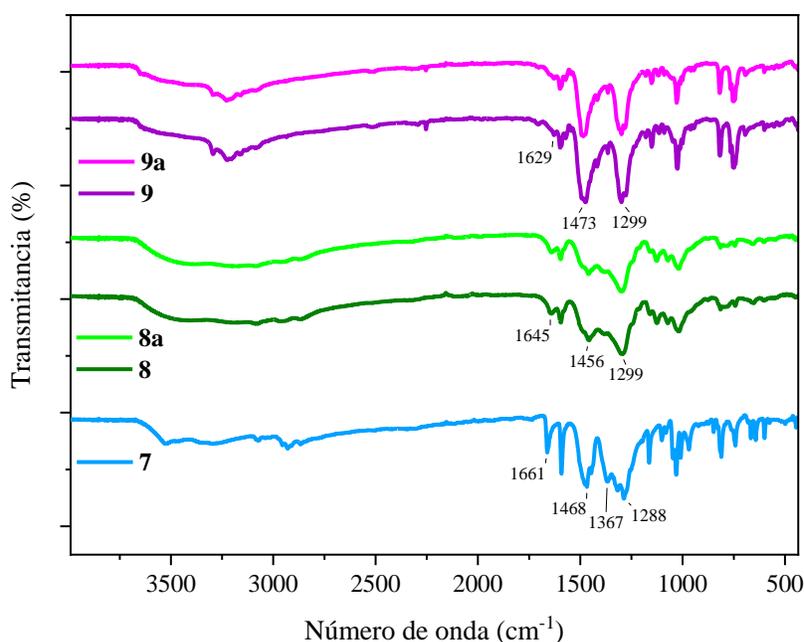
También se observa en  $\sim 2040\text{ cm}^{-1}$  la banda correspondiente a la vibración N-C del ligando isotiocianato y en  $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$  la banda de vibración C=N de los grupos piridina. Para **6** se observa además una señal en  $739\text{ cm}^{-1}$  característica de la deformación del enlace (C-H) del anillo aromático con sustitución *orto*.



**Figura S9.** Espectros FT-IR de los complejos hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup> (**4**, **5** y **6**) e Y<sup>III</sup> (**4a**, **5a** y **6a**) conteniendo ligandos isotiocianato.

En la Figura S10 se presenta el espectro infrarrojo de los complejos hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup> (**7**, **8** y **9**) y sus análogos de itrio (**8a** y **9a**), conteniendo ligandos nitrato. En todos los casos, se observa una banda ancha sobre  $3200\text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica la presencia de moléculas de agua en los complejos. Para **7** se encuentra además una banda en  $3524\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la banda de vibración  $\nu(\text{O-H})$ , sugiriendo la presencia de un ligando hidroxilo en el complejo. Las bandas de vibración C=N de los grupos imino en los complejos **7**, **8** y **9** se encuentran en  $1661$ ,  $1645$  y  $1629\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Para los grupos nitrato se observan dos bandas de vibración en  $1468$  y  $1288$  (**7**),  $1456$  y  $1299\text{ cm}^{-1}$  (**8**), y  $1473$  y  $1299$  (**9**), que corresponden a los modos de vibración  $\nu(\text{NO}_2)$  asimétrico y simétrico de nitrato

coordinado<sup>179</sup>. La magnitud de la separación entre estas bandas ( $\Delta\nu$ ) ha sido utilizada para distinguir el grado de covalencia en la coordinación del nitrato.  $\Delta\nu$  incrementa a medida que el grado de coordinación del grupo nitrato aumenta de monodentado a bidentado y/o en puente. De esta forma, esta magnitud es usada para establecer el tipo de coordinación del nitrato<sup>180</sup>. En este caso la diferencia fue de  $180\text{ cm}^{-1}$  (**7**),  $157\text{ cm}^{-1}$  (**8**) y  $174\text{ cm}^{-1}$  (**9**), estos altos valores son indicativos de una fuerte interacción de los oxígenos del nitrato con el centro lantánido y es típico de un enlace bidentado<sup>180,181</sup>.



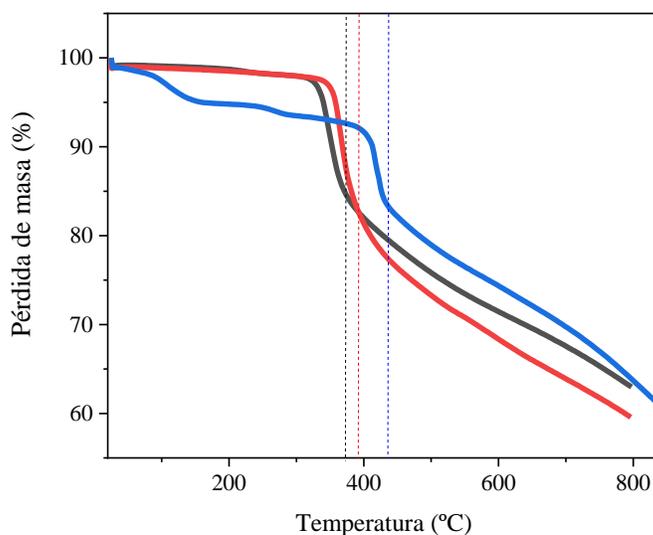
**Figura S10.** Espectro FT-IR de los complejos hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup> (**7**, **8** y **9**) e Y<sup>III</sup> (**8a** y **9a**) conteniendo ligandos nitrato.

Para **7** y **8** se observa, además, una banda en  $1367$  y  $1380\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, que corresponde al modo de vibración del nitrato iónico. A bajas energías, se encuentra para el complejo **9**, una banda intensa en  $749\text{ cm}^{-1}$ , característica de la deformación del enlace (C-H) del anillo aromático orto sustituido. De esta forma, estas bandas confirman la formación del macrociclo y sugieren la presencia de nitratos coordinados al centro metálico de forma bidentada en los tres complejos y en el caso de **7** y **8**, la presencia de nitrato iónico. Sin

embargo, esto no descarta la coordinación de algún nitrato en forma monodentada, lo cual podría corroborarse mediante el análisis termogravimétrico o difracción de rayos- X de monocristal. Como se observa en la Figura S10, el patrón de bandas de los complejos de Dy<sup>III</sup> **8** y **9** coincide con los de sus análogos de Y<sup>III</sup>, confirmando la identidad de estos últimos.

#### **Sección 4. Análisis Termogravimétrico de los Complejos Hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup>**

En la Figura S11 se presentan los resultados del análisis termogravimétrico de los complejos macrocíclicos de Dy<sup>III</sup> conteniendo ligandos tiocianato. Para el complejo **6** se tienen dos pérdidas de masa: la primera en 87 °C se atribuye a la pérdida de una molécula de acetonitrilo (solvente), la cual corresponde a un 5,08 % de masa. La segunda pérdida se presenta en un rango de 417-520 °C, la cual representa 14,75 % en masa y es atribuida a dos moléculas de tiocianato. Para los complejos **4** y **5** está pérdida se presenta entre 345 y 400 °C y corresponde a un 17,39 y 16,99 % en masa, respectivamente. Finalmente, la descomposición de la tercera molécula de tiocianato junto a la fracción orgánica comienza sobre los 400 °C para los complejos **4** y **5**, y sobre los 520 °C para **6**.



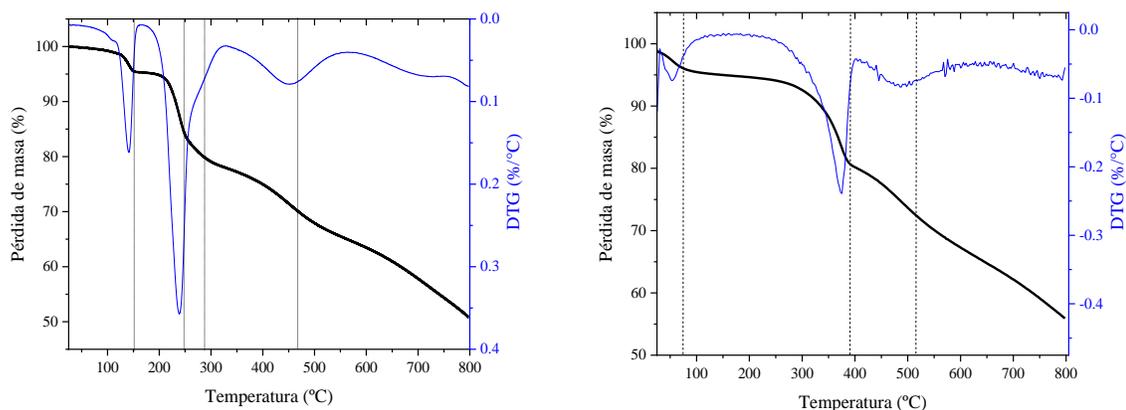
**Figura S11.** Curvas termogravimétrica de los complejos **4** (negro), **5** (rojo) y **6** (azul).

Según los datos obtenidos se logra apreciar que el ligando macrocíclico presente en el complejo **6** tiene una estabilidad térmica mayor que en el caso de los complejos **4** y **5**, ya que su descomposición comienza a mayores temperaturas. Por su parte el complejo **5** presenta una estabilidad térmica levemente mayor que el complejo **4**.

Las curvas termogravimétrica y DTG para el complejo **7**, se presenta en la Figura S12 (izquierda). Por debajo de 160 °C se produce la pérdida de 4,6 % de masa, la cual se atribuye a cuatro moléculas de agua. Una segunda pérdida de masa de 10,5 %, ocurre en un rango de 180-260 °C y corresponde a dos moléculas de nitrato iónico y al ligando hidroxilo. La tercera y cuarta pérdida de masa representa el 5 y 9,9 %, y se atribuye a uno y dos ligandos nitrato, respectivamente, y se presenta en un rango entre 260-540 °C. Por encima de 540 °C ocurre la descomposición de la fracción orgánica del complejo.

En la Figura S12 (derecha), se presenta la curva termogravimétrica para el complejo **9**, donde se observan tres pérdidas de masa: la primera por debajo de 100 °C se atribuye a dos moléculas de agua, la cual corresponde a un 4,20 % de masa. La segunda pérdida se presenta en un rango de 250-400 °C, la cual representa 15,32 % en masa y es atribuida a dos moléculas de nitrato. Una tercera pérdida de masa de 7,87 %, ocurre en un rango de 420-565 °C y corresponde a una molécula de nitrato. La diferencia en los rangos de temperatura a las que ocurren estas pérdidas, sugiere que los nitratos pueden estar coordinados de dos formas diferentes: mono- y bidentado. Para este compuesto, la descomposición de la fracción orgánica comienza sobre 570 °C.

En la Tabla S8 se presenta una comparación de las pérdidas de masa calculadas con las experimentales y la temperatura a la que ocurre cada pérdida, en todos los complejos.



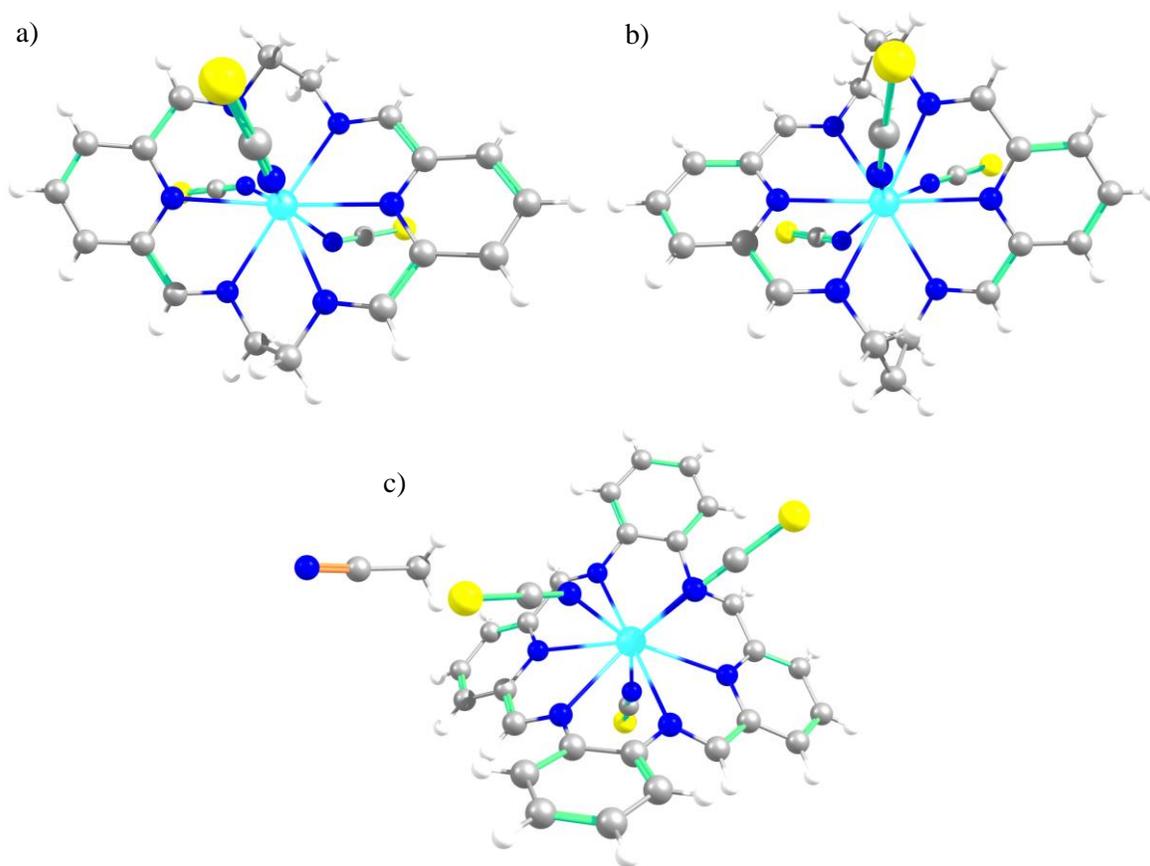
**Figura S12.** Curvas TGA (negra) y DTG (azul) para los complejos **7** (izquierda) y **9** (derecha).

**Tabla S8.** Comparación de las pérdidas de masa (%) calculados y experimentales para los complejos **4**, **5**, **6**, **7** y **9** y las temperaturas a las que ocurre cada pérdida.

	<b>Fracción del complejo</b>	<b>Masa (g/mol)</b>	<b>Pérdida (%) calculada</b>	<b>Pérdida (%) Experimental</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
<b>4</b>	[DyL <sup>1</sup> (NCS) <sub>3</sub> ]	656,01	0	--	--
	[DyL <sup>1</sup> (NCS)]	540,06	17,67	17,39	345-400
<b>5</b>	[DyL <sup>2</sup> (NCS) <sub>3</sub> ]	684,05	0	--	--
	[DyL <sup>2</sup> (NCS)]	568,09	16,95	16,99	365-400
<b>6</b>	[DyL <sup>3</sup> (NCS) <sub>3</sub> ]·(CH <sub>3</sub> CN)	793,04	0	--	--
	[DyL <sup>3</sup> (NCS) <sub>3</sub> ]	752,01	5,17	5,08	87
	DyL <sup>3</sup> (NCS)	635,09	19,92	20,08	417-490
<b>7</b>	[Dy <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (OH)]·(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1360,86	0	--	--
	[Dy <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (OH)]·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1288,79	95,95	95,41	97-160
	[Dy <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	1147,78	84,34	84,86	180-260
	[Dy <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1085,78	79,79	79,83	260-315
	[Dy <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]	961,77	70,67	69,94	340-540
<b>9</b>	[DyL <sup>3</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]·(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	799,01	0	--	--
	[DyL <sup>3</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	762,98	4,51	4,20	80
	[DyL <sup>3</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	638,98	15,52	15,32	250-400
	[DyL <sup>3</sup> ]	576,97	7,76	7,87	420-565

**Tabla S9.** Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de estructura para **4, 5, 6, 7 y 8.**

	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
<b>Formula química</b>	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> DyN <sub>9</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> DyN <sub>9</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>18</sub> DyN <sub>9</sub> S <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	C <sub>36</sub> H <sub>37</sub> Dy <sub>2</sub> N <sub>15</sub> O <sub>10</sub> , 2(NO <sub>3</sub> ), (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> DyN <sub>8</sub> O <sub>6</sub> , NO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O
<b>M<sub>r</sub></b>	655.12	683.17	771.73	1360,86	712.98
<b>Sist.crist., grupo espac.</b>	Triclinico, P $\bar{1}$	Triclinico, P $\bar{1}$	Monoclínico, P2 <sub>1</sub> /c	Triclinico, P $\bar{1}$	Monoclínico, P2 <sub>1</sub> /c
<b>Temperatura (K)</b>	296	296	296	296	296
<b>a, b, c (Å)</b>	7.9518(10), 12.8353(15), 12.8660(15)	8.4497(15), 12.612(2), 13.166(2)	22.428(4), 8.3139(14), 18.411(3)	12.270(5), 13.050(6), 15.776(7)	13.4207(18) 18.561(3) 11.3906(15)
<b>α, β, γ (°)</b>	100.522(1), 98.214(1), 104.071(1)	97.249(2), 105.438(2), 97.531(2)	90, 108.319(2), 90	87.191(7), 85.110(7), 65.482(6)	90 112.650(2), 90
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1228.0(3)	1321.6(4)	3259.0(10)	2289.9(17)	2618.6(7)
<b>Z</b>	2	2	4	2	4
<b>Tipo de radiación</b>	Mo K <sub>α</sub>	Mo K <sub>α</sub>	Mo K <sub>α</sub>	Mo K <sub>α</sub>	Mo K <sub>α</sub>
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	3.327	3.095	2.521	3.340	2.925
<b>Tamaño de cristal (mm)</b>	0.09 × 0.15 × 0.24	0.11 × 0.12 × 0.25	0.04 × 0.06 × 0.22	0.05 × 0.07 × 0.24	0.08 x 0.09 x 0.12
<b>T<sub>min</sub>, T<sub>max</sub></b>	0.455, 1.000	0.184, 0.250	0.824, 0.916	0.312, 0.746	0.789, 0.968
<b>No. total, reflexiones independientes y observadas [I &gt; 2σ(I)]</b>	9626, 4817, 4572	10386, 5196, 4180	24630, 6403, 5131	17885, 8971, 3776	20158, 5129, 4447
<b>R<sub>int</sub></b>	0.025	0.056	0.059	0.184	0.029
<b>R, wR, S</b>	0.0197, 0.0473, 1.03	0.0406, 0.0837, 0.99	0.0456, 0.1148, 1.12	0.0866, 0.2546, 0.932	0.0204, 0.0481, 1.03
<b>No. de reflexiones</b>	4817	5196	6403	8971	5129
<b>No. de parámetros</b>	308	325	408	677	370
<b>Δρ<sub>max</sub>, Δρ<sub>min</sub> (e Å<sup>-3</sup>)</b>	-0.88, 0.99	-0.81, 0.64	-1.15, 1.06	-2.73, 1.61	-0.61, 1.00



**Figura S13.** Estructuras moleculares de los complejos de  $Y^{III}$  **4a** (a), **5a** (b) y **6a** (c). Código de color: Y (celeste), N (azul), S (amarillo), C (gris), H (blanco).

**Tabla S10.** Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de estructura para los complejos de Y<sup>III</sup> **4a**, **5a** y **6a**.

	<b>4a</b>	<b>5a</b>	<b>6a</b>
<b>Formula química</b>	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> YN <sub>9</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> YN <sub>9</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>18</sub> YN <sub>9</sub> S <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N
<b><i>M<sub>r</sub></i></b>	581.56	609.62	718.70
<b>Sist.crist., grupo spac.</b>	Triclinico, P $\bar{1}$	Triclinico, P $\bar{1}$	Monoclínico, <i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<b>Temperatura (K)</b>	296	296	296
<b><i>a, b, c</i> (Å)</b>	7.9847(13), 12.864(2) 12.875(2)	8.437(3), 12.603(5), 13.168(5)	22.360(5), 8.2813(17), 18.327(4)
<b><math>\alpha, \beta, \gamma</math> (°)</b>	100.201(2), 98.312(2) 104.174(2)	97.166(5), 105.434(5), 97.544(5)	90, 107.93(3), 90
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>)</b>	1237.2(3)	1319.2(9)	3228.8(13)
<b><i>Z</i></b>	2	2	4
<b>Tipo de radiación</b>	Mo <i>K<sub>α</sub></i>	Mo <i>K<sub>α</sub></i>	Mo <i>K<sub>α</sub></i>
<b><math>\mu</math> (mm<sup>-1</sup>)</b>	2.639	2.479	2.039
<b>No. total, reflexiones independientes y observadas [<i>I</i> &gt; 2σ(<i>I</i>)]</b>	9687, 4848, 3260	10349, 5183, 3558	21339, 6343, 4242
<b><i>R<sub>int</sub></i></b>	0.062	0.062	0.083
<b><i>R, wR, S</i></b>	0.0459, 0.0908, 1.00	0.0480, 0.0972, 1.03	0.0508, 0.1164, 0.99
<b>No. de reflexiones</b>	4848	5183	6343
<b>No. de parámetros</b>	308	326	407
<b><math>\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}</math> (e Å<sup>-3</sup>)</b>	-0.46, 0.44	-0.57, 0.60	-0.46, 0.66

**Tabla S11.** Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionadas para **4, 5, 6, 7 y 8.**

4				
Dy1 -N1	2.609(2)	N2 -C6	1.257(4)	
Dy1 -N2	2.608(2)	N2 -C7	1.464(4)	
Dy1 -N3	2.548(3)	N3 -C8	1.464(4)	
Dy1 -N4	2.629(2)	N3 -C9	1.264(4)	
Dy1 -N5	2.636(2)	N4 -C10	1.333(3)	
Dy1 -N6	2.553(2)	N4 -C14	1.340(4)	
Dy1 -N7	2.400(3)	N5 -C15	1.258(3)	
Dy1 -N8	2.411(3)	N5 -C16	1.458(4)	
Dy1 -N9	2.373(3)	N6 -C17	1.461(4)	
S1 -C19	1.608(3)	N6 -C18	1.261(4)	
S2 -C20	1.619(3)	N7 -C19	1.149(4)	
S3 -C21	1.621(3)	N8 -C20	1.153(4)	
N1 -C1	1.335(4)	N9 -C21	1.150(4)	
N1 -C5	1.336(4)			
N1 -Dy1 -N2	61.31(8)	N5 -Dy1 -N6	62.12(8)	
N1 -Dy1 -N3	122.52(8)	N5 -Dy1 -N7	133.63(9)	
N1 -Dy1 -N4	155.91(7)	N5 -Dy1 -N8	71.70(8)	
N1 -Dy1 -N5	111.87(7)	N5 -Dy1 -N9	71.63(9)	
N1 -Dy1 -N6	61.61(8)	N6 -Dy1 -N7	83.00(9)	
N2 -Dy1 -N3	62.41(8)	N6 -Dy1 -N8	83.75(8)	
N2 -Dy1 -N4	111.82(8)	N6 -Dy1 -N9	93.78(9)	
N2 -Dy1 -N5	148.86(8)	N7 -Dy1 -N8	75.19(9)	
N2 -Dy1 -N6	122.78(8)	N7 -Dy1 -N9	144.76(9)	
N3 -Dy1 -N4	61.45(7)	N8 -Dy1 -N9	139.57(9)	
N3 -Dy1 -N5	122.06(7)	S1 -C19 -N7	179.3(3)	
N3 -Dy1 -N6	164.86(8)	S2 -C20 -N8	179.2(3)	
N4 -Dy1 -N5	60.77(7)	S3 -C21 -N9	178.3(3)	
N4 -Dy1 -N6	121.73(8)			
5				
Dy1 -N1	2.591(5)	N1 -C5	1.356(9)	
Dy1 -N2	2.582(5)	N2 -C6	1.260(8)	
Dy1 -N3	2.613(5)	N2 -C7	1.459(8)	
Dy1 -N4	2.578(5)	N3 -C9	1.454(8)	
Dy1 -N5	2.549(5)	N3 -C10	1.277(8)	
Dy1 -N6	2.613(5)	N4 -C11	1.339(8)	
Dy1 -N7	2.412(5)	N4 -C15	1.349(8)	
Dy1 -N8	2.417(5)	N5 -C16	1.262(8)	
Dy1 -N9	2.407(5)	N5 -C17	1.478(8)	
S1 -C21	1.625(7)	N6 -C19	1.451(8)	
S2 -C22	1.615(7)	N6 -C20	1.269(8)	
S3 -C23	1.619(6)	N7 -C21	1.154(8)	
N1 -C1	1.343(8)	N8 -C22	1.142(8)	
N1 -C5	1.356(9)	N9 -C23	1.169(8)	
N1 -Dy1 -N2	62.54(16)	N5 -Dy1 -N6	66.59(16)	
N1 -Dy1 -N3	110.84(16)	N5 -Dy1 -N7	81.23(17)	
N1 -Dy1 -N4	159.35(16)	N5 -Dy1 -N8	78.90(17)	
N1 -Dy1 -N5	122.10(16)	N5 -Dy1 -N9	107.47(17)	
N1 -Dy1 -N6	61.83(16)	N6 -Dy1 -N7	143.27(16)	
N2 -Dy1 -N3	66.25(16)	N6 -Dy1 -N8	81.23(16)	

N2 -Dy1 -N4	123.77(16)	N6 -Dy1 -N9	70.16(16)
N2 -Dy1 -N5	153.77(16)	N7 -Dy1 -N8	75.41(17)
N2 -Dy1 -N6	124.37(16)	N7 -Dy1 -N9	139.89(17)
N3 -Dy1 -N4	62.35(16)	N8 -Dy1 -N9	144.19(17)
N3 -Dy1 -N5	124.60(16)	S1 -C21 -N7	178.8(6)
N3 -Dy1 -N6	137.03(16)	S2 -C22 -N8	179.2(5)
N4 -Dy1 -N5	62.36(16)	S3 -C23 -N9	177.1(5)
N4 -Dy1 -N6	108.57(16)		

---

**6**

---

Dy1 -N1	2.630(5)	N2 -C6	1.281(9)
Dy1 -N2	2.638(5)	N2 -C7	1.394(9)
Dy1 -N3	2.598(5)	N3 -C12	1.421(9)
Dy1 -N4	2.619(5)	N3 -C13	1.273(9)
Dy1 -N5	2.640(5)	N4 -C14	1.325(9)
Dy1 -N6	2.621(5)	N4 -C18	1.328(9)
Dy1 -N7	2.401(6)	N5 -C19	1.261(8)
Dy1 -N8	2.386(7)	N5 -C20	1.397(8)
Dy1 -N9	2.358(7)	N6 -C25	1.416(8)
S1 -C27	1.610(8)	N6 -C26	1.260(9)
S2 -C28	1.608(7)	N7 -C28	1.139(10)
S3 -C29	1.616(8)	N8 -C27	1.139(10)
N1 -C1	1.327(9)	N9 -C29	1.147(10)
N1 -C5	1.334(9)	N10 -C30	1.06(3)
N1 -Dy1 -N2	60.84(16)	N5 -Dy1 -N9	82.4(2)
N1 -Dy1 -N3	117.86(16)	N5 -Dy1 -N8	119.2(2)
N1 -Dy1 -N4	141.86(17)	N5 -Dy1 -N9	82.4(2)
N1 -Dy1 -N5	115.30(16)	N6 -Dy1 -N7	103.33(18)
N1 -Dy1 -N6	60.93(16)	N6 -Dy1 -N8	82.7(2)
N2 -Dy1 -N3	59.24(15)	N6 -Dy1 -N9	85.3(2)
N2 -Dy1 -N4	115.31(15)	N7 -Dy1 -N8	75.1(2)
N2 -Dy1 -N5	169.92(16)	N6 -Dy1 -N7	103.33(18)
N2 -Dy1 -N6	120.18(15)	N6 -Dy1 -N8	82.7(2)
N3 -Dy1 -N4	61.19(15)	N6 -Dy1 -N9	85.3(2)
N3 -Dy1 -N5	120.71(15)	N7 -Dy1 -N8	75.1(2)
N3 -Dy1 -N6	177.53(16)	N7 -Dy1 -N9	141.2(2)
N4 -Dy1 -N5	61.16(15)	N8 -Dy1 -N9	143.7(2)
N4 -Dy1 -N6	118.20(16)	S1 -C27 -N8	179.3(7)
N5 -Dy1 -N6	59.37(15)	S2 -C28 -N7	178.1(6)
N5 -Dy1 -N7	70.73(19)	S3 -C29 -N9	179.0(7)
N5 -Dy1 -N8	119.2(2)		

---

**7**

---

Dy1 -O2	2.300(13)	O19 -N2	1.26(2)
Dy1 -O4	2.473(13)	O30A -N30	1.35(5)
Dy1 -O5	2.491(15)	O30B -N30	1.35(5)
Dy1 -O10	2.344(14)	O31A -O32	1.38(6)
Dy1 -N6	2.574(14)	O31A -N30	1.35(3)
Dy1 -N7	2.646(17)	O31B -N30	1.35(4)
Dy1 -N8	2.552(17)	O32 -N30	1.35(3)
Dy1 -N9	2.548(18)	O20 -N16	1.35(18)
Dy1 -N14	2.588(16)	O21 -N16	1.35(2)
Dy1 -N15	2.557(16)	O22 -N16	1.35(2)
Dy2 -O1	2.357(13)	O1W -H1W	0.85(5)

Dy2 -O3	2.311(15)	O1W -H2W	0.85(4)
Dy2 -O6	2.451(13)	N4 -C2	1.22(3)
Dy2 -O7	2.450(14)	N4 -C28	1.45(3)
Dy2 -N4	2.556(19)	N5 -C14	1.35(3)
Dy2 -N5	2.615(17)	N5 -C1	1.33(3)
Dy2 -N10	2.567(18)	N6 -C3	1.40(3)
Dy2 -N11	2.579(16)	N6 -C4	1.24(3)
Dy2 -N12	2.527(17)	N7 -C32	1.31(2)
Dy2 -N13	2.55(2)		

---

**8**

---

Dy1 -N1	2.553(2)	O5 -N8	1.264(3)
Dy1 -N2	2.563(3)	N1 -C1	1.333(4)
Dy1 -N3	2.562(2)	N1 -C5	1.342(4)
Dy1 -N4	2.580(2)	N2 -C6	1.265(4)
Dy1 -N5	2.579(3)	N2 -C7	1.464(4)
Dy1 -N6	2.529(2)	N3 -C9	1.471(5)
Dy1 -O1	2.499(2)	N3 -C10	1.269(4)
Dy1 -O2	2.472(2)	N4 -C11	1.335(4)
Dy1 -O4	2.452(2)	N4 -C15	1.336(4)
Dy1 -O5	2.482(2)	N5 -C16	1.267(4)
O1 -N7	1.265(3)	N5 -C17	1.463(4)
O2 -N7	1.269(3)	N6 -C19	1.467(4)
O4 -N8	1.262(3)	N6 -C20	1.272(4)
O1 -Dy1 -O2	51.37(7)	N2 -Dy1 -N3	67.33(8)
O1 -Dy1 -O4	135.71(7)	N2 -Dy1 -N4	115.85(8)
O1 -Dy1 -O5	156.99(8)	N2 -Dy1 -N5	143.54(8)
O2 -Dy1 -O4	150.47(8)	N2 -Dy1 -N6	125.75(7)
O2 -Dy1 -O5	137.17(7)	N3 -Dy1 -N4	62.37(8)
N1 -Dy1 -N2	62.58(7)	N3 -Dy1 -N5	124.84(7)
N1 -Dy1 -N3	116.84(8)	N3 -Dy1 -N6	143.63(8)
N1 -Dy1 -N4	178.33(8)	N4 -Dy1 -N5	62.48(8)
N1 -Dy1 -N5	118.32(7)	N4 -Dy1 -N6	118.39(8)
N1 -Dy1 -N6	63.18(8)	N5 -Dy1 -N6	67.68(8)

---

**Tabla S12.** Medidas de forma continua (CShM) de los poliedros de coordinación en los complejos hexaazamacrocíclicos **4**, **5**, **6**, **7** y **8**.

<b>Poliedro, ML9</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Eneágono	31.902	33.325	30.737
Pirámide octagonal	20.384	21.872	21.385
Bipirámide heptagonal	14.367	15.898	14.483
Cúpula triangular J3	14.352	14.525	14.452
Cubo aumentado J8	7.891	7.362	5.247
Cubo esférico-relajado aumentado	6.872	6.255	4.108
Pirámide cuadrada giroelongada J10	5.632	4.165	10.083
Antiprisma cuadrado esférico aumentado	4.434	3.098	8.892
Prisma triangular triaumentado J51	5.634	4.798	9.225
Prisma triangular esférico triaumentado	5.209	3.814	10.032
Icosaedro tridisminuido J63	11.534	11.333	11.798
Hula Hoop	4.292	6.323	<b>2.338</b>
Muffin	<b>3.171</b>	<b>2.045</b>	6.898

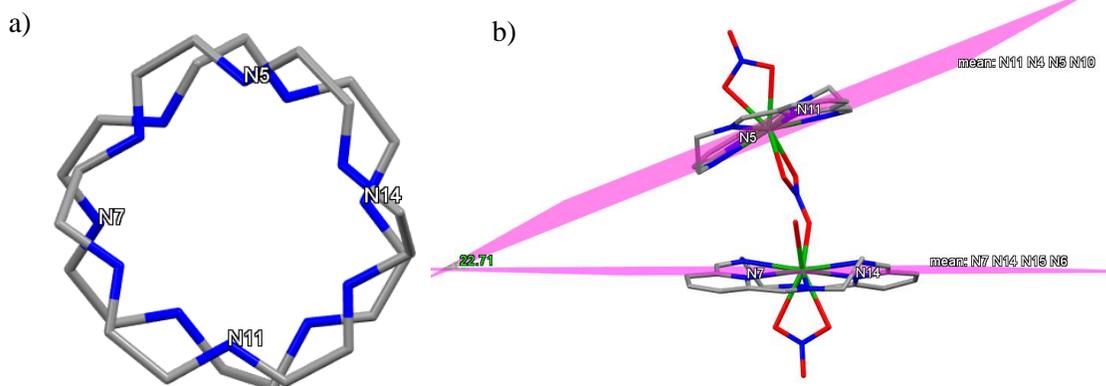
<b>Poliedro, ML10</b>	<b>7(Dy1)</b>	<b>7(Dy2)</b>	<b>8</b>
Decágono	36.547	36.823	34.671
Pirámide eneagonal	24.263	25.505	24.229
Bipirámide octagonal	16.172	15.440	14.903
Prisma pentagonal	11.488	11.619	13.136
Antiprisma pentagonal	11.933	11.752	12.289
Cubo biaumentado J15	9.566	8.520	9.518
Bipirámide cuadrada giroelongada J17	3.372	3.676	3.387
Icosaedro metabidisminuido J62	6.806	6.685	7.016
Icosaedro tridisminuido aumentado J64	19.131	19.525	19.874
Esferocorona J87	2.585	3.211	<b>3.204</b>
Dodecaedro escalonado (2:6:2)	2.707	2.707	5.155
Tetraedraedro (2:6:2)	<b>2.520</b>	<b>2.254</b>	3.825
Hexadecaedro (2:6:2)	7.415	5.972	6.757

Los valores en negrita indican el poliedro más cercano de acuerdo al CShM. El prefijo J- indica que pertenece a uno de los poliedros de Johnson.

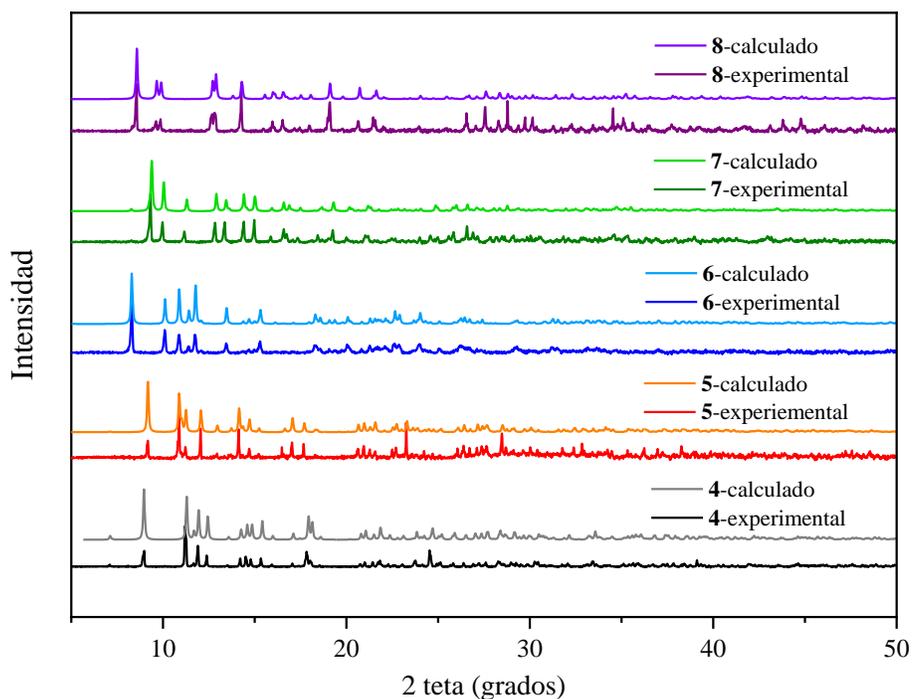
**Tabla S13.** Desviación de la geometría ideal HH de los átomos de nitrógeno en los complejos nonacoordinados **4**, **5** y **6**, y desviación de la geometría ideal TD de los átomos de nitrógeno y oxígeno en los complejos decaordinados **7** y **8**.

	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>		<b>7 (Dy1)</b>	<b>7 (Dy2)</b>	<b>8</b>
<i>N (py)</i>	0,382	0,294	0,618	<i>N (py)</i>	0,211	0,146	0,152
	0,375	0,260	0,568		0,181	0,182	0,174
<i>N (imina)</i>	0,483	0,761	0,132	<i>N (imina)</i>	0,531	0,500	0,171
	0,600	0,737	0,290		0,528	0,490	0,532
	0,492	0,830	0,104		0,535	0,496	0,206
	0,539	0,818	0,188		0,466	0,503	0,539
<i>N (SCN)</i>	0,630	0,666	0,350	<i>O (nitrato)</i>	0,306	0,364	0,574
	0,700	0,665	0,338		0,327	0,197	0,745
<i>N (SCN)†</i>	0,354	0,286	0,446		0,332	0,240	0,729
					0,306*	0,360	0,575

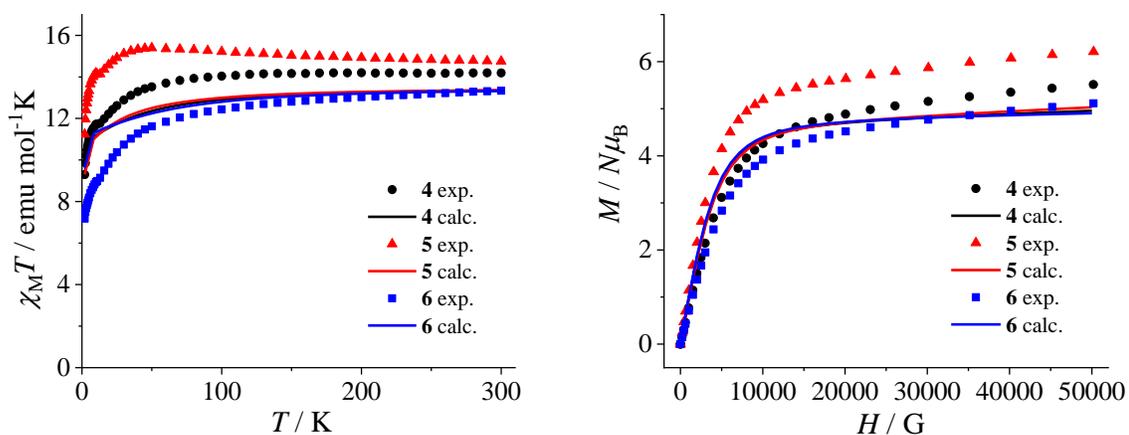
† SCN en posición *trans* respecto a los otros dos. \*Oxígeno del ligando OH.



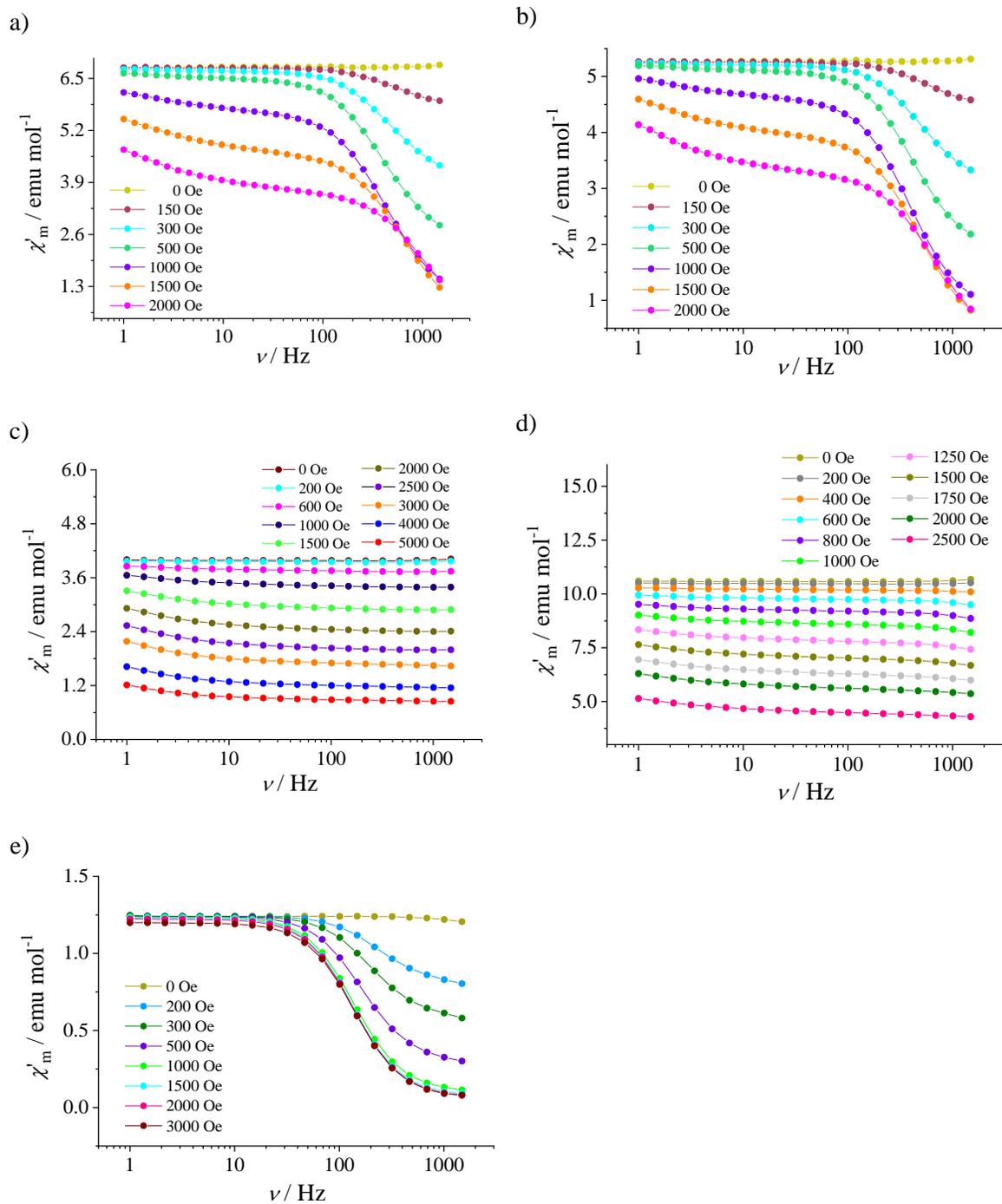
**Figura S14.** a) Disposición alternada de los macrociclos (vista superior), y b) Ángulo entre los planos de ambos macrociclos en el complejo **7**.



**Figura S15.** Comparación de los espectros de difracción de rayos X de polvo con los patrones calculados a partir de las correspondientes estructuras cristalinas de los complejos hexaazamacrocíclicos de Dy<sup>III</sup> **4-8**.



**Figura S16.** Comparación entre las curvas experimentales (símbolos) y ab initio calculados (líneas sólidas) de la dependencia del producto  $\chi_M T$  con la temperatura a un campo aplicado de 3 KOe (izquierda), y la magnetización molar como una función del campo magnético aplicado a 2 K (derecha) para los complejos mononucleares de Dy<sup>III</sup> **4, 5 y 6**.

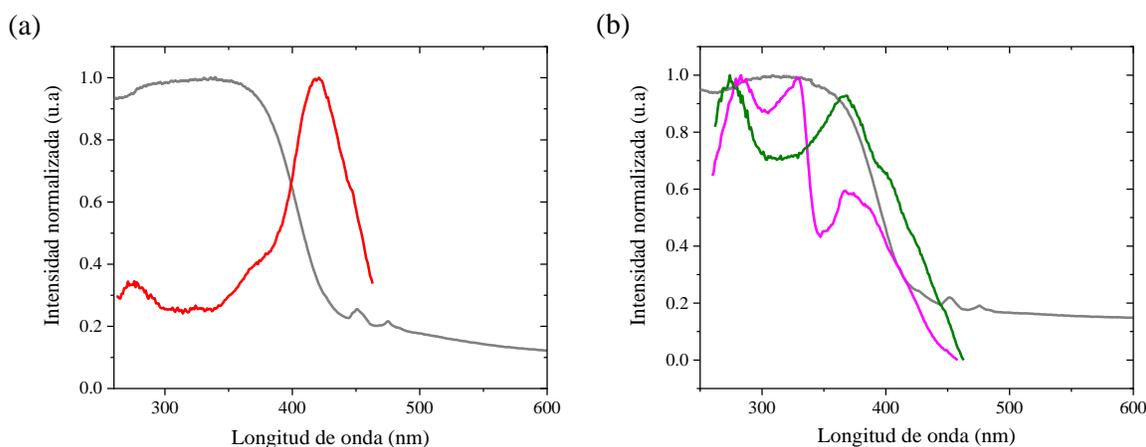


**Figura S17.** Dependencia de la susceptibilidad en fase ( $\chi'_m$ ) con la frecuencia a diferentes campos estáticos para **4** (a) y **5** (b) registrado a 2,7 K, **6** (c) y **7** (d) a 2 K, y **8** (d) a 8 K.

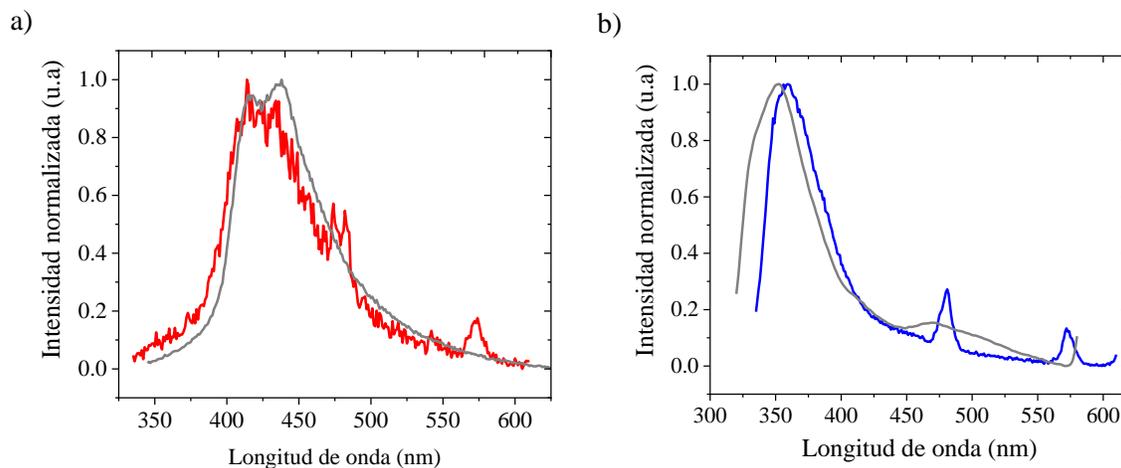
**Tabla S14.** Ajuste de los parámetros a partir de las curvas Cole-Cole para **4**, **5** y **8**.

Molécula	T (K)	$\chi_S$	$\chi_T$	$\tau$	$\alpha$
<b>4</b>	1,8	6,13E-01	5,24	1,49E-03	1,87E-01
	1,9	5,50E-01	5,02	1,34E-03	2,10E-01
	2,0	5,02E-01	4,78	1,15E-03	2,19E-01
	2,1	4,79E-01	4,60	9,93E-04	2,14E-01
	2,3	4,27E-01	4,36	7,49E-04	2,12E-01
	2,5	3,89E-01	4,11	5,25E-04	1,96E-01
	2,7	3,61E-01	3,89	3,58E-04	1,72E-01
	2,9	3,23E-01	3,70	2,40E-04	1,51E-01
	3,2	2,40E-01	3,45	1,29E-04	1,22E-01
	3,5	4,32E-07	3,24	6,62E-05	1,16E-01
	3,8	7,24E-07	3,05	3,89E-05	9,57E-02
	4,1	9,20E-07	2,87	2,34E-05	8,35E-02
	4,5	1,14E-06	2,67	1,14E-05	1,03E-01
	5,0	1,80E-06	2,44	5,49E-06	8,54E-02
	5,5	2,39E-06	2,25	2,23E-06	1,17E-01
6,0	9,68E-07	2,08	7,46E-07	1,66E-01	
<b>5</b>	1,80	6,36E-01	4,58	3,59E-03	1,71E-01
	1,90	5,95E-01	4,39	3,10E-03	1,85E-01
	2,00	5,55E-01	4,16	2,44E-03	1,84E-01
	2,10	5,26E-01	3,99	1,90E-03	1,74E-01
	2,30	4,83E-01	3,73	1,18E-03	1,54E-01
	2,50	4,43E-01	3,49	6,85E-04	1,32E-01
	2,70	4,06E-01	3,29	4,08E-04	1,13E-01
	2,90	3,63E-01	3,12	2,48E-04	9,85E-02
	3,10	3,15E-01	2,97	1,56E-04	8,73E-02
	3,30	2,42E-01	2,83	9,86E-05	8,06E-02
	3,50	1,27E-01	2,71	6,28E-05	7,68E-02
	3,70	1,08E-13	2,59	4,08E-05	7,17E-02
	4,00	1,35E-13	2,44	2,47E-05	5,44E-02
	4,30	8,65E-14	2,30	1,55E-05	4,39E-02
	4,60	1,01E-13	2,17	9,20E-06	5,83E-02
5,00	8,01E-14	2,02	5,28E-06	4,88E-02	
5,50	1,72E-13	1,86	2,60E-06	4,57E-02	
6,00	1,73E-13	1,72	9,72E-07	7,99E-02	
<b>8</b>	4,10	1,66E-01	2,90	2,06E-01	2,11E-01
	4,40	1,64E-01	2,38	8,96E-02	1,34E-01
	4,70	1,58E-01	2,14	4,94E-02	9,47E-02
	5,00	1,50E-01	1,98	3,00E-02	7,09E-02
	5,30	1,43E-01	1,86	1,91E-02	5,58E-02
	5,60	1,37E-01	1,75	1,27E-02	4,50E-02
	5,90	1,31E-01	1,66	8,72E-03	3,75E-02
	6,20	1,26E-01	1,59	6,15E-03	3,21E-02

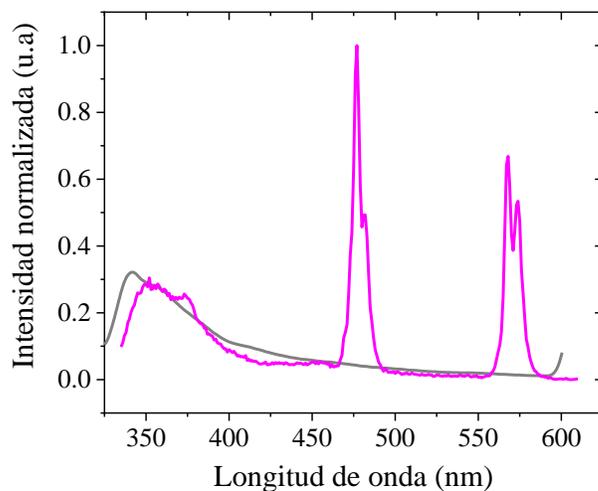
6,50	1,22E-01	1,51	4,45E-03	2,75E-02
6,80	1,18E-01	1,45	3,28E-03	2,48E-02
7,10	1,15E-01	1,39	2,46E-03	2,15E-02
7,40	1,10E-01	1,34	1,88E-03	2,07E-02
7,80	1,07E-01	1,27	1,34E-03	1,82E-02
8,20	1,04E-01	1,21	9,81E-04	1,64E-02
8,60	1,01E-01	1,16	7,29E-04	1,49E-02
9,00	9,95E-02	1,11	5,51E-04	1,38E-02
9,40	9,66E-02	1,06	4,22E-04	1,36E-02
9,80	9,79E-02	1,02	3,29E-04	1,17E-02
10,30	9,61E-02	9,75E-01	2,43E-04	1,01E-02
10,75	9,62E-02	9,32E-01	1,82E-04	1,05E-02
11,20	9,78E-02	8,91E-01	1,36E-04	8,99E-03
11,70	1,04E-01	8,54E-01	1,03E-04	7,85E-03
12,30	1,09E-01	8,07E-01	6,86E-05	1,29E-02
12,90	1,38E-01	7,71E-01	5,08E-05	1,01E-02
13,50	1,94E-01	7,39E-01	3,91E-05	9,60E-03
14,10	2,22E-01	7,10E-01	2,76E-05	2,70E-02
15,00	3,49E-01	6,70E-01	2,08E-05	4,28E-02



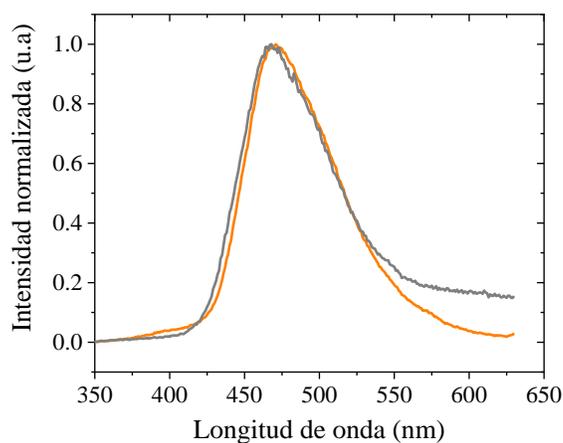
**Figura S18.** (a) Comparación del espectro de absorción UV-Vis (gris) y del espectro de excitación (rojo) para el complejo **4**. (b) Comparación del espectro de absorción UV-Vis del complejo **5** (gris) y de los espectros de excitación de **5** (verde) y **8** (rosado). ( $\lambda_{em}=480$  nm).



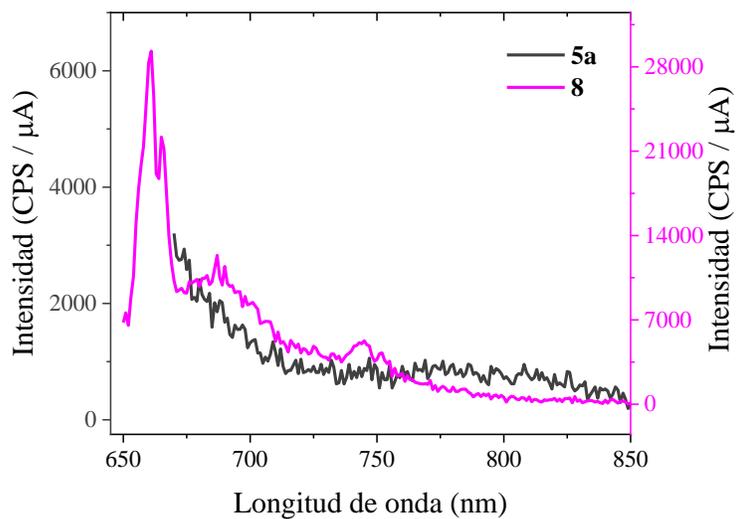
**Figura S19.** Comparación de los espectros de emisión ( $\lambda_{exc}=315$  nm) en sólido de los complejos de  $Dy^{III}$  derivados de etilendiamina (a) conteniendo ligandos isotiocianato, **4** (rojo), (b) conteniendo ligandos nitrato, **7** (azul), con sus correspondientes análogos de itrio, **4a** y **7a** (gris).



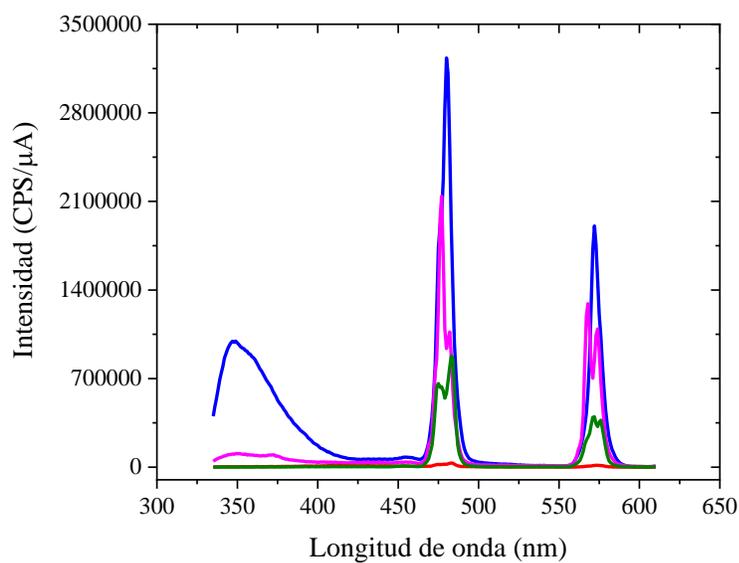
**Figura S20.** Comparación del espectro de emisión ( $\lambda_{exc}=315$  nm) en sólido del complejo de  $Dy^{III}$  derivado de 1,3-diaminopropano, conteniendo ligandos nitrato, **8** (rosado), con su correspondiente análogo de itrio, **8a** (gris).



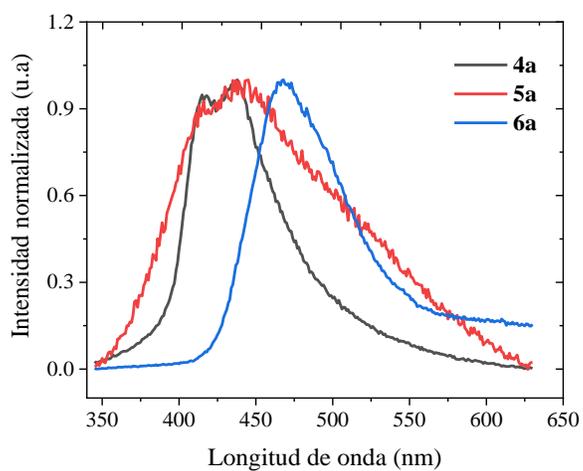
**Figura S21.** Comparación de los espectros de emisión en sólido ( $\lambda_{exc}= 320$  nm) del complejo de Dy<sup>III</sup> derivado de *o*-fenilendiamina conteniendo ligandos isotiocianato, **6** (naranja) con su correspondiente análogo de itrio(III), **6a** (gris).



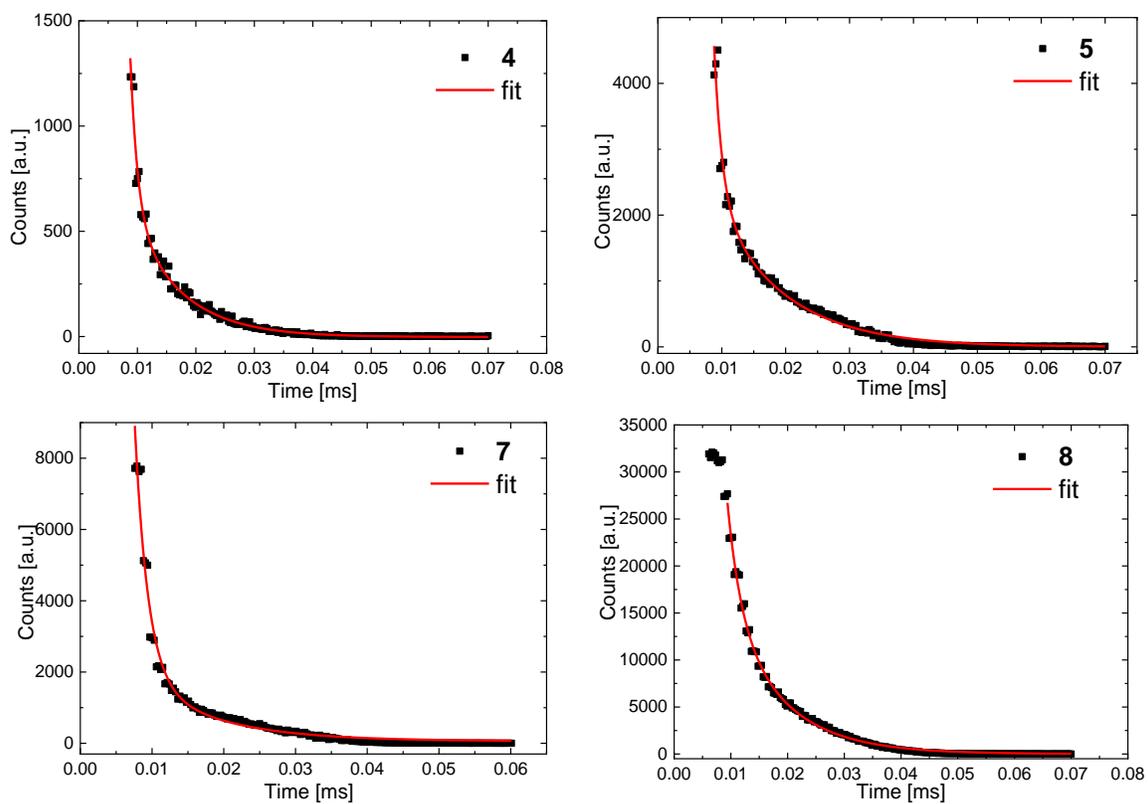
**Figura S22.** Comparación de los espectros de emisión en sólido del blanco de Y<sup>III</sup> conteniendo ligandos isotiocianato **5a** (negro) ( $\lambda_{exc}= 325$  nm, 300 K) y del complejo de Dy<sup>III</sup> conteniendo ligandos nitrato **8** (rosado) ( $\lambda_{exc}= 315$  nm, 17 K).



**Figura S23.** Comparación de los espectros de emisión ( $\lambda_{exc}=315$  nm) en sólido de los complejos de  $Dy^{III}$  **4** (rojo) a 18 K, y **5** (verde), **7** (azul) y **8** (rosado) a 17 K.

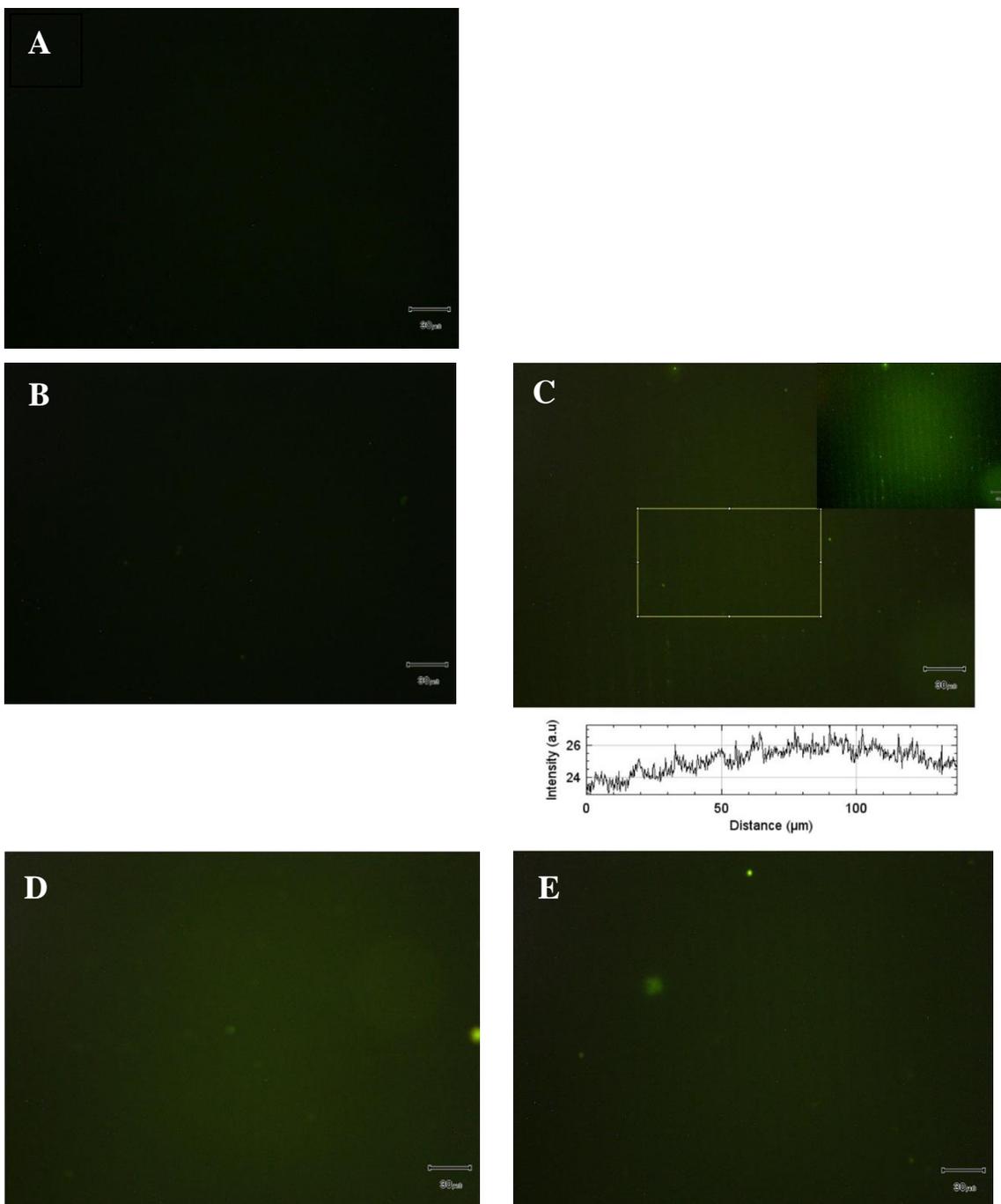


**Figura S24.** Comparación de los espectros de emisión ( $\lambda_{exc}=325$  nm) en sólido de los complejos de  $Y^{III}$  **4a** (negro), **5a** (rojo), **6a** (azul) a 300 K.

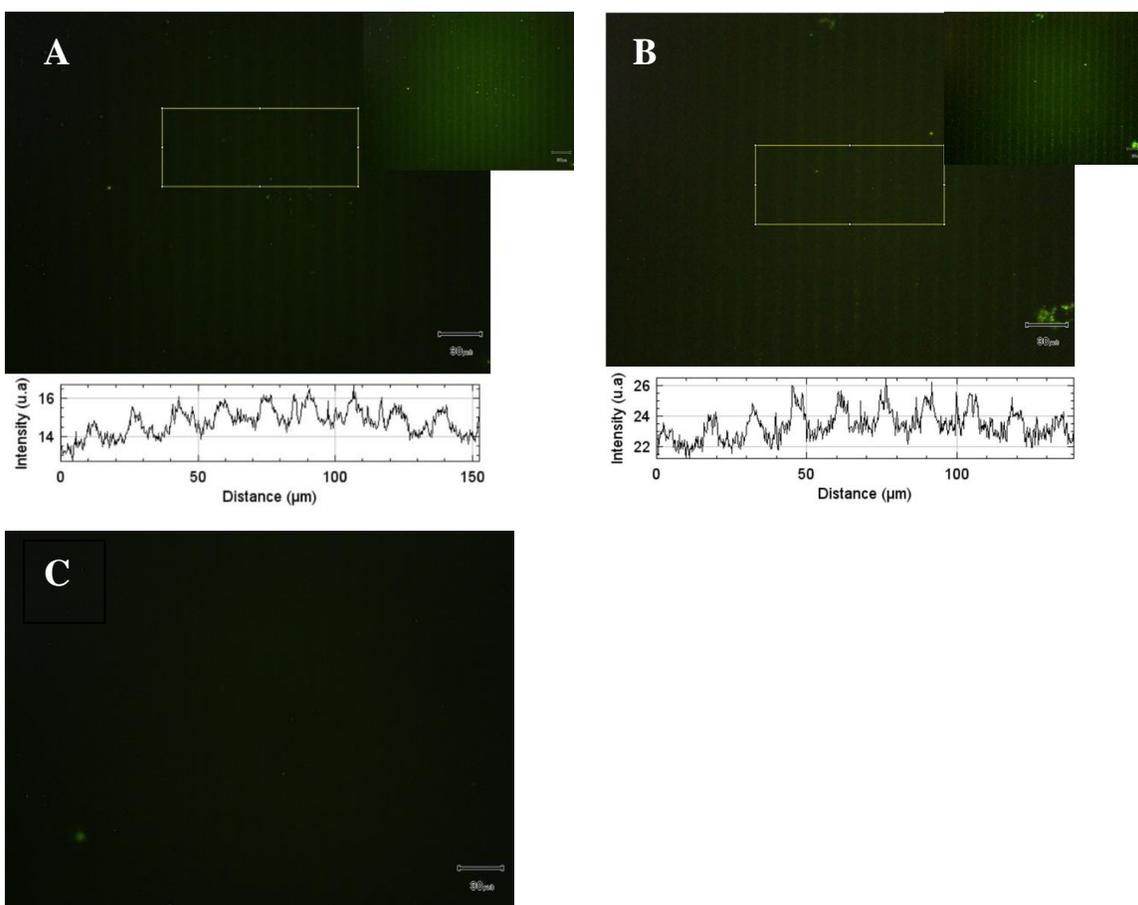


**Figura S25.** Curvas de decaimiento de la luminiscencia en los complejos **4**, **5**, **7** y **8**. ( $\lambda_{exc}= 315$  nm,  $\lambda_{em}= 480$  nm). Los símbolos y las líneas sólidas rojas representan los datos experimentales y el ajuste de estos datos a la función biexponencial, respectivamente.

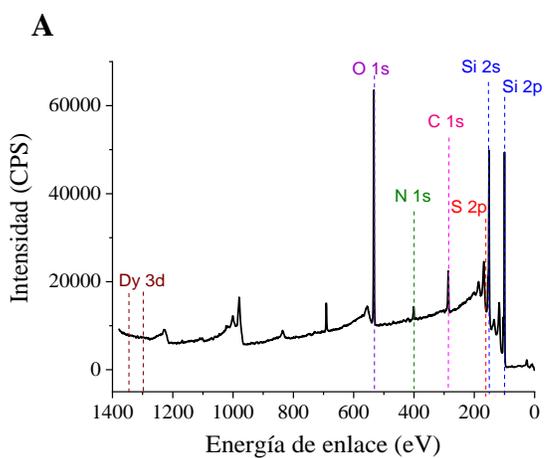
**ANEXO 3. DEPOSICIÓN DE COMPLEJOS HEXAAZAMACROCÍCLICOS SOBRE SUPERFICIES SÓLIDAS**

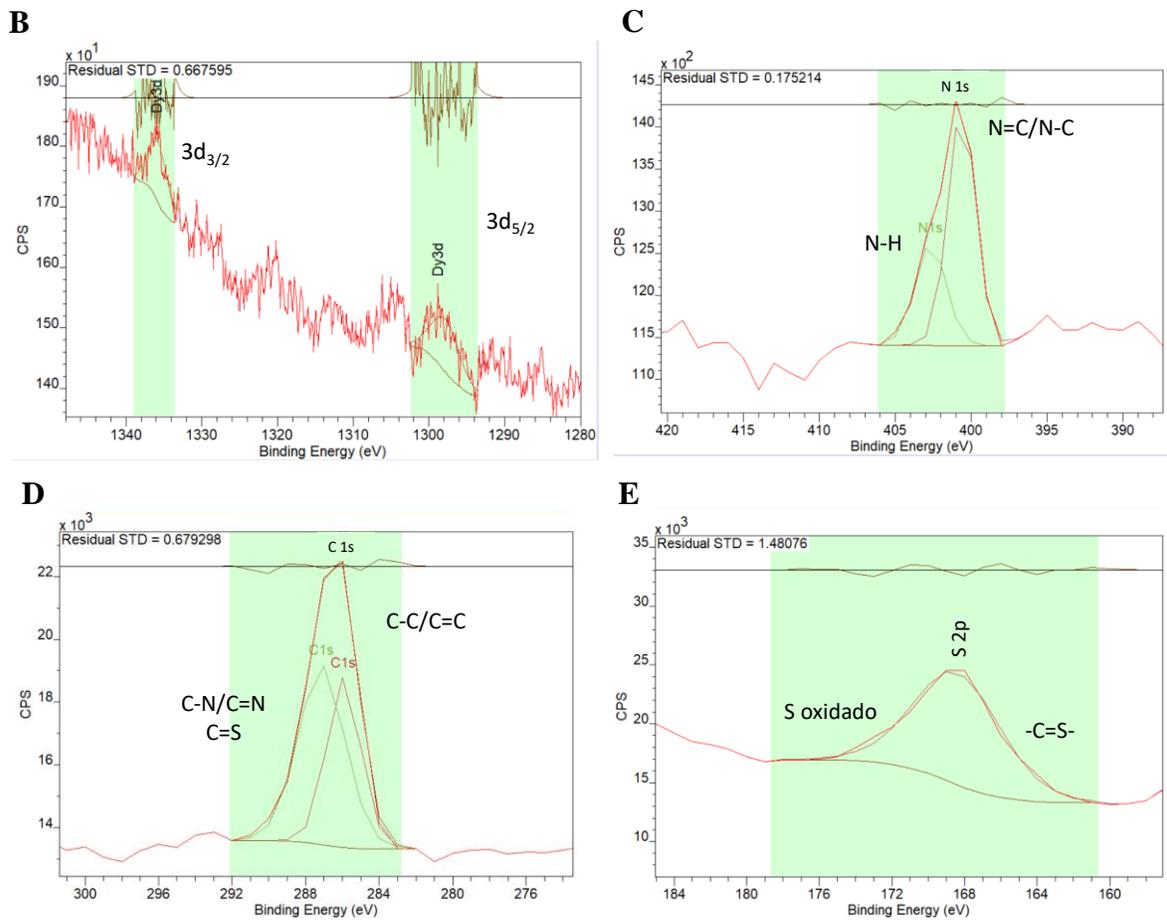


**Figura S26.** Imágenes de microscopio óptico de fluorescencia del complejo **4** inmovilizado sobre la NH<sub>2</sub>-SAM empleando en la  $\mu$ CP sellos de PDMS con líneas de 5  $\mu$ m **A)** sin oxidar. **B)** Oxidados con plasma de oxígeno durante 30 segundos y **C)** 2 minutos. **D)** Oxidados con plasma de ozono durante 5 minutos y **E)** 30 minutos. Inserto: imagen con ajuste de color.

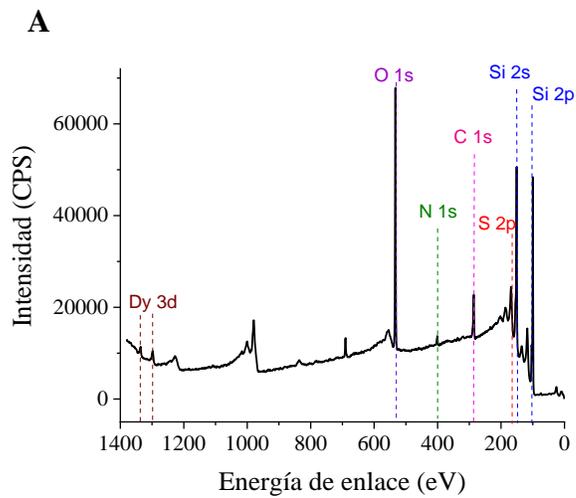


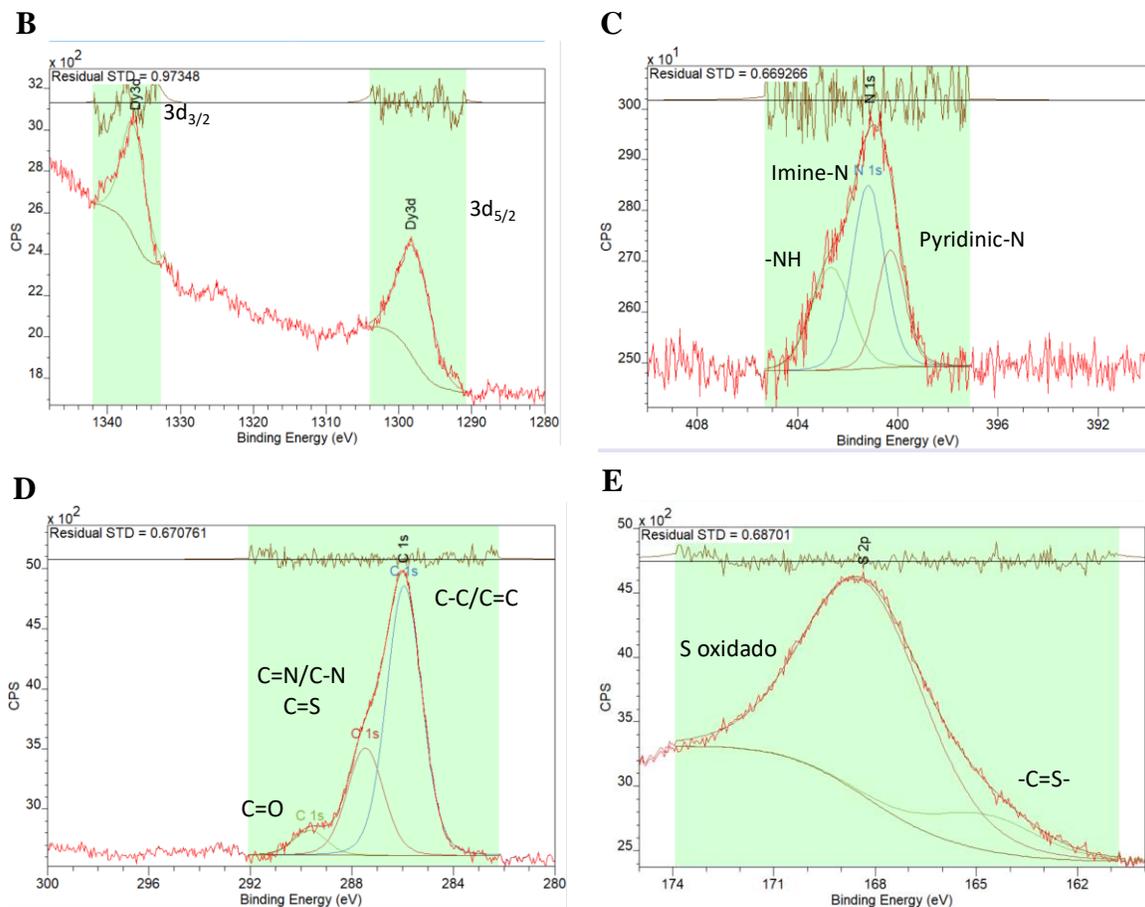
**Figura S27.** Imágenes de microscopio óptico de fluorescencia del complejo **4** inmovilizado sobre la  $\text{NH}_2\text{-SAM}$  a concentraciones de **A)** 2 mM **B)** 1 mM y **C)** 0,5 mM. Inserto: imagen con ajuste de color.



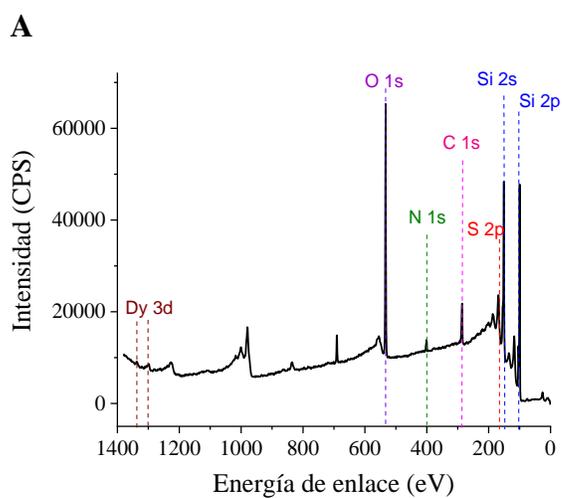


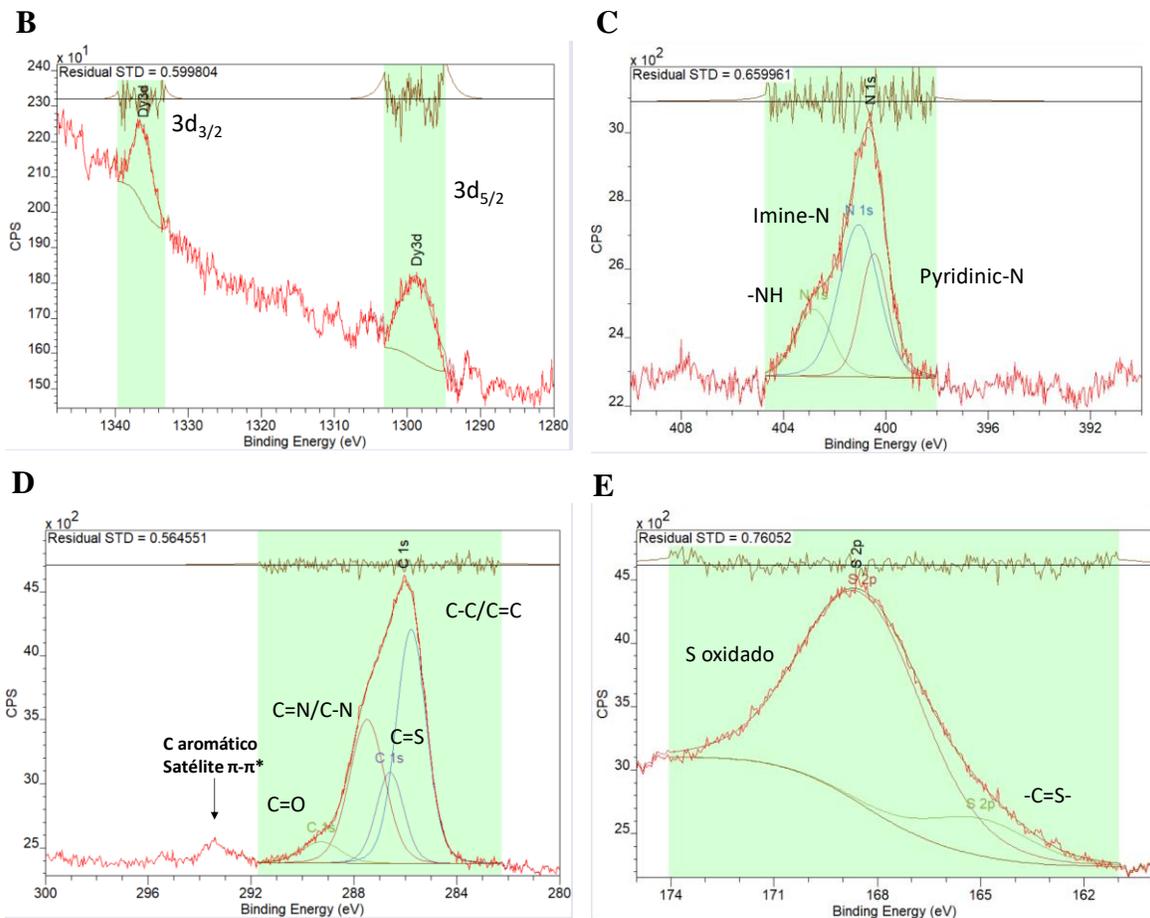
**Figura S28.** Espectro XPS para la 4-SAM (A) y deconvolución de las regiones Dy3d (B), N1s (C), C1s (D) y S2p (E).



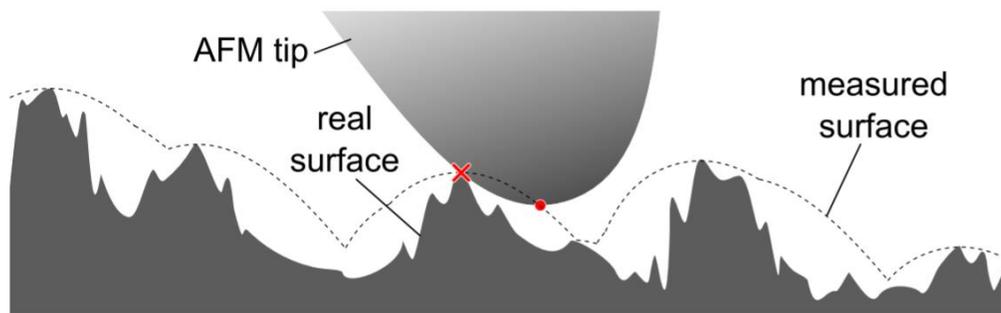


**Figura S29.** Espectro XPS para la 5-SAM (A) y deconvolución de las regiones Dy3d (B), N1s (C), C1s (D) y S2p (E).

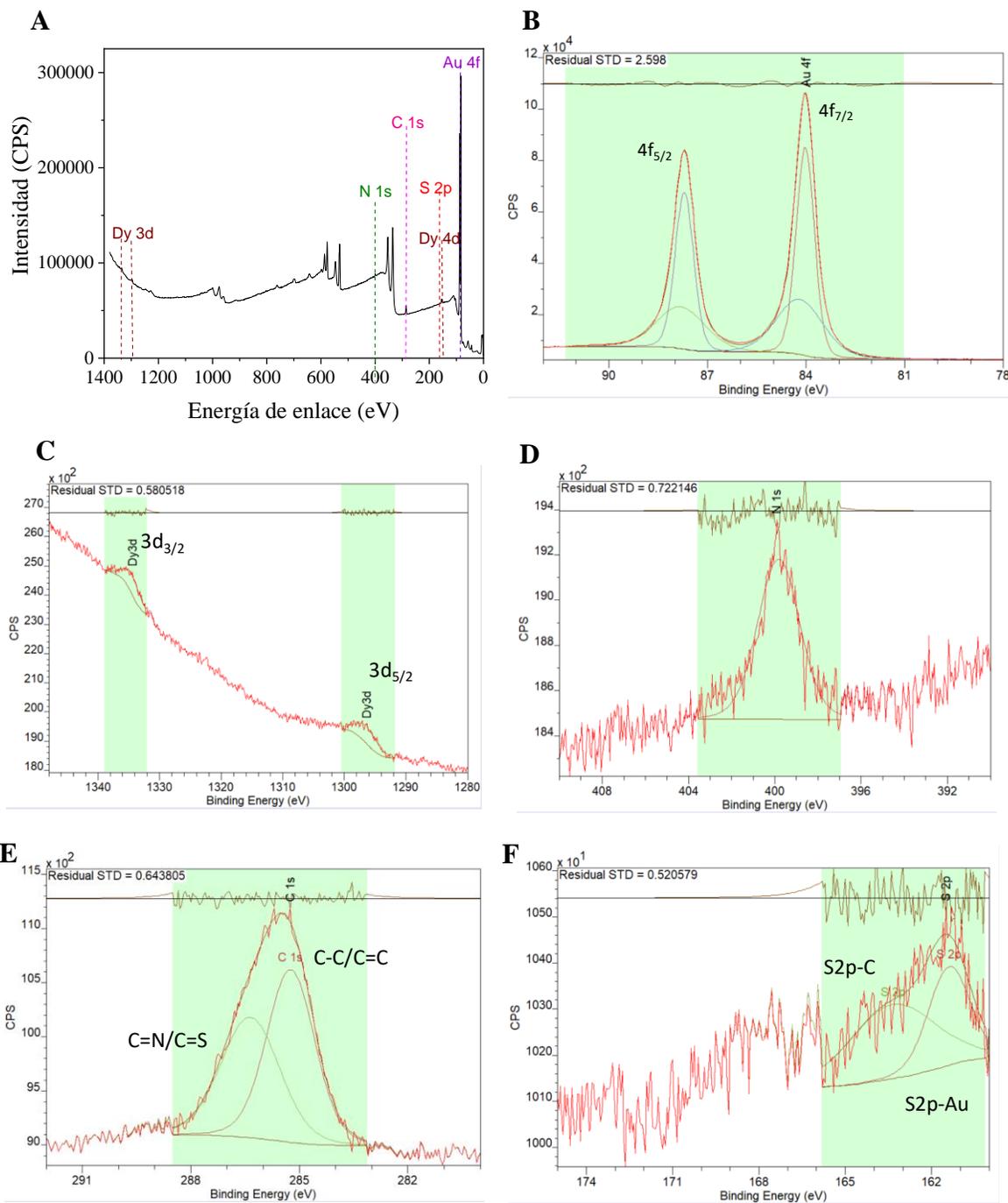




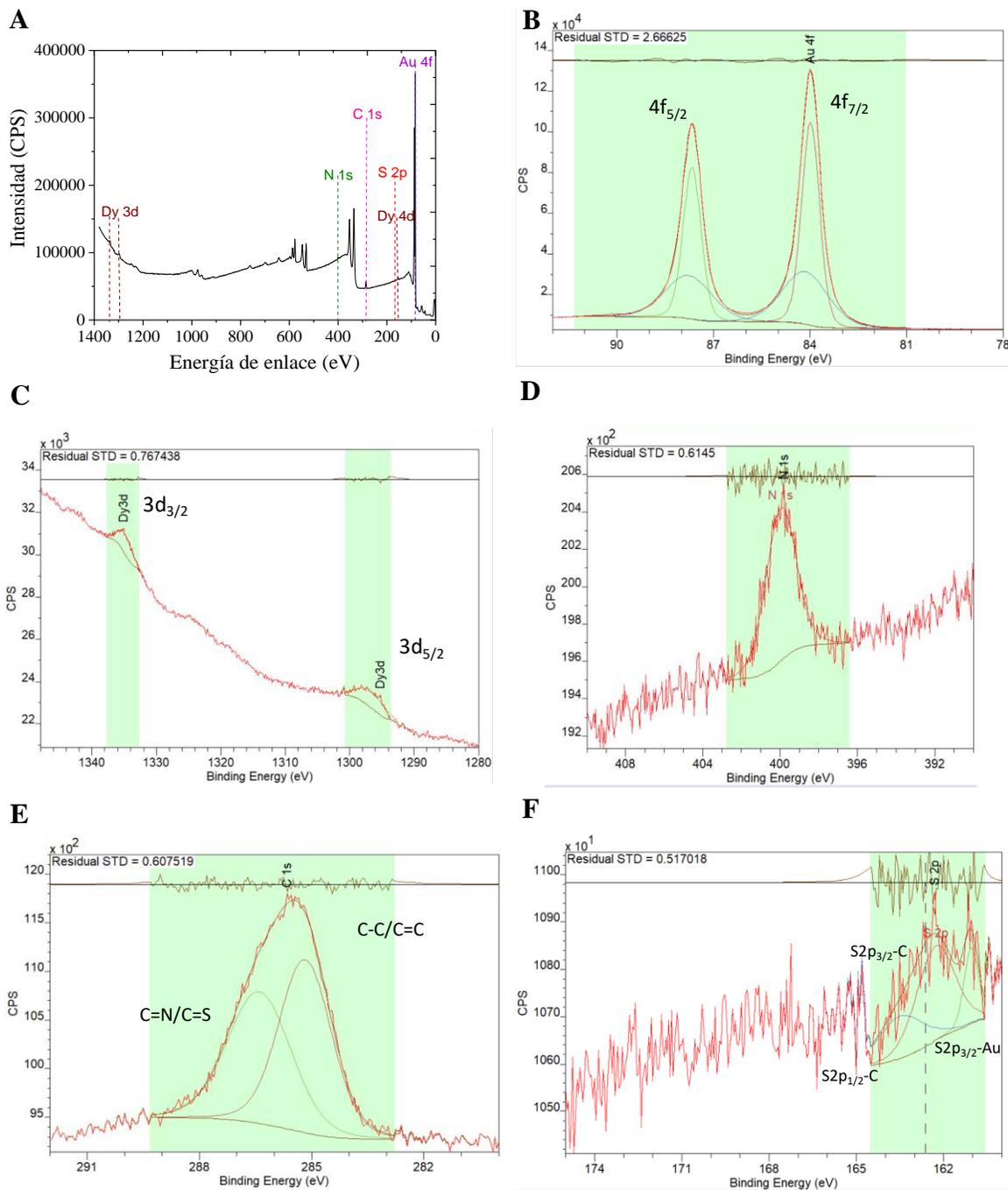
**Figura S30.** Espectro XPS para la 6-SAM (A) y deconvolución de las regiones Dy3d (B), N1s (C), C1s (D) y S2p (E).



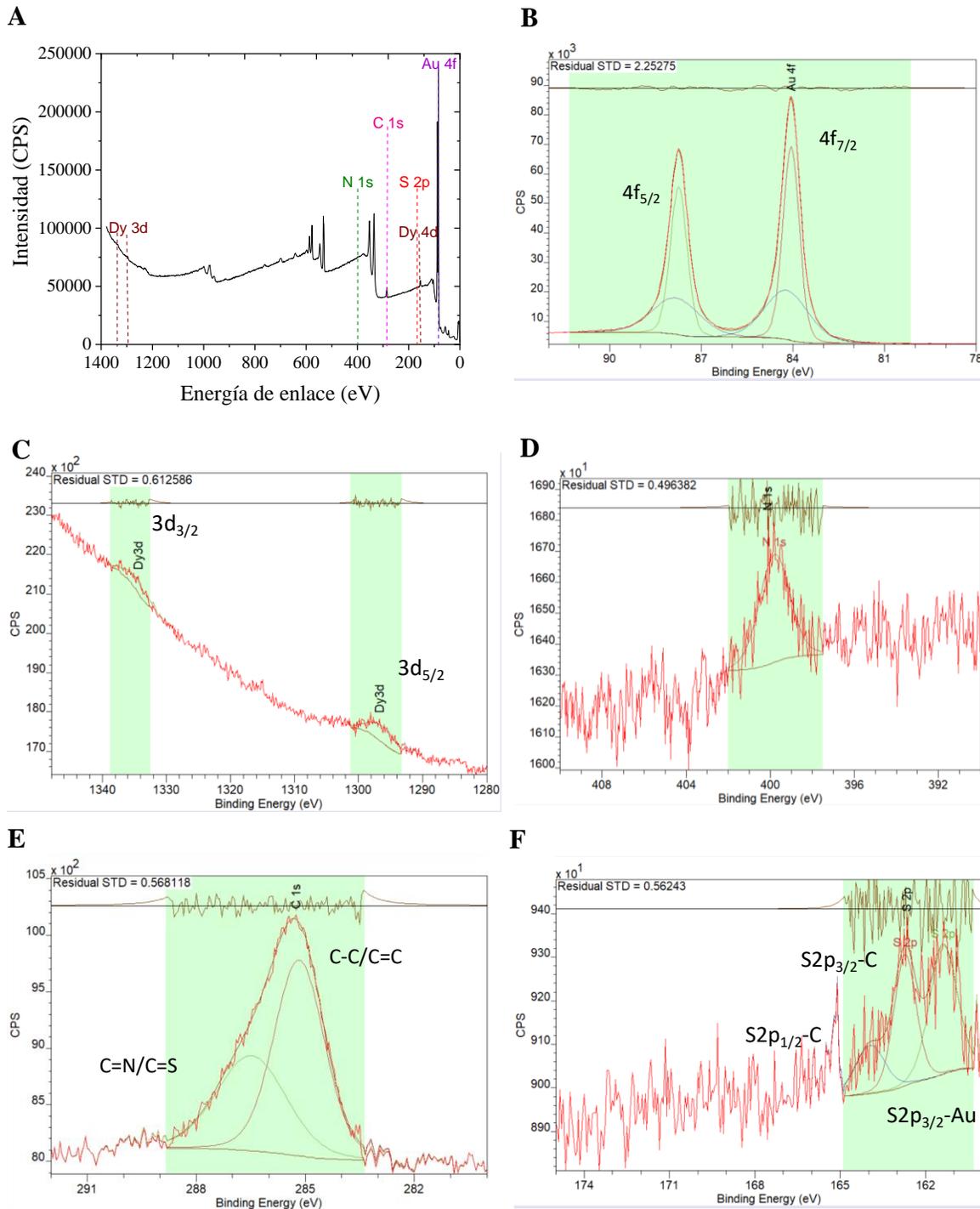
**Figura S31.** Ilustración esquemática de una punta AFM escaneando una superficie rugosa, que resulta en un efecto de convolución de punta. El círculo rojo resalta el supuesto punto de contacto, mientras que la cruz roja muestra el punto de contacto real entre el AFM punta y la superficie (imagen reimpresa del artículo de Haba y col.<sup>167</sup>).



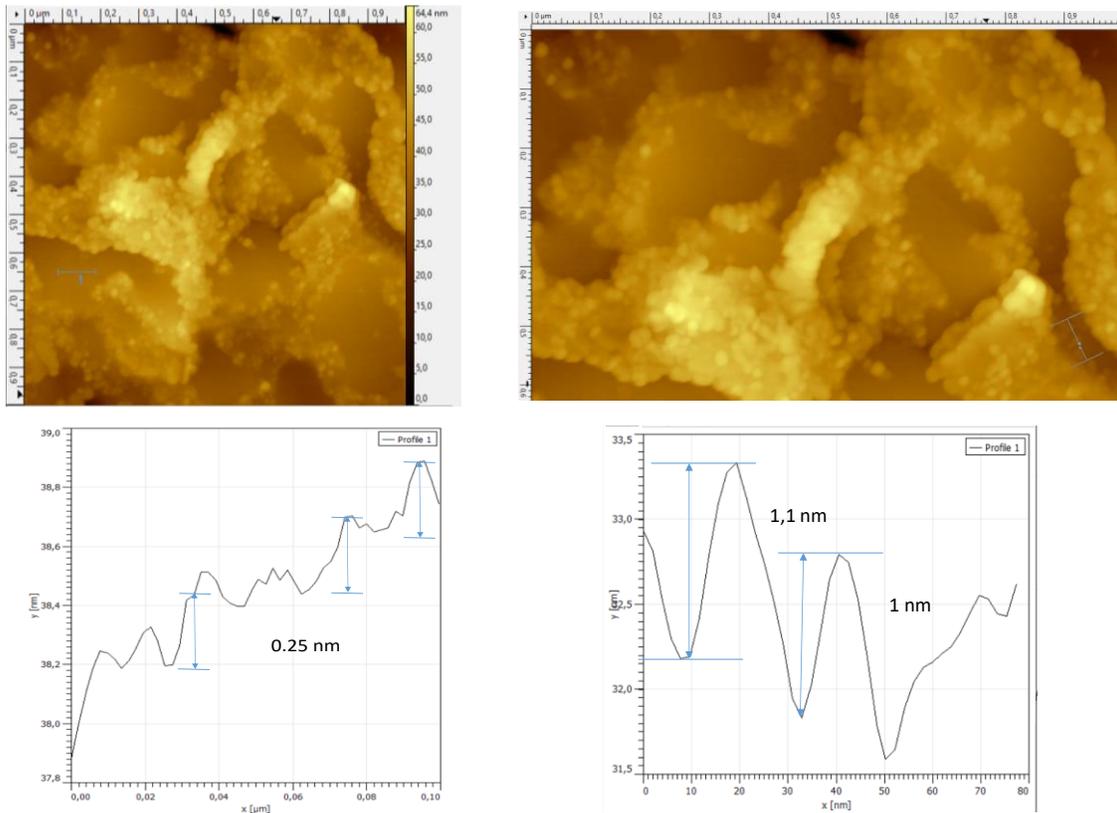
**Figura S32.** Espectro XPS para el complejo **4** depositado en oro (111) (A) y deconvolución de las regiones Au 4f (B), Dy3d (C), N1s (D), C1s (E) y S2p (F).



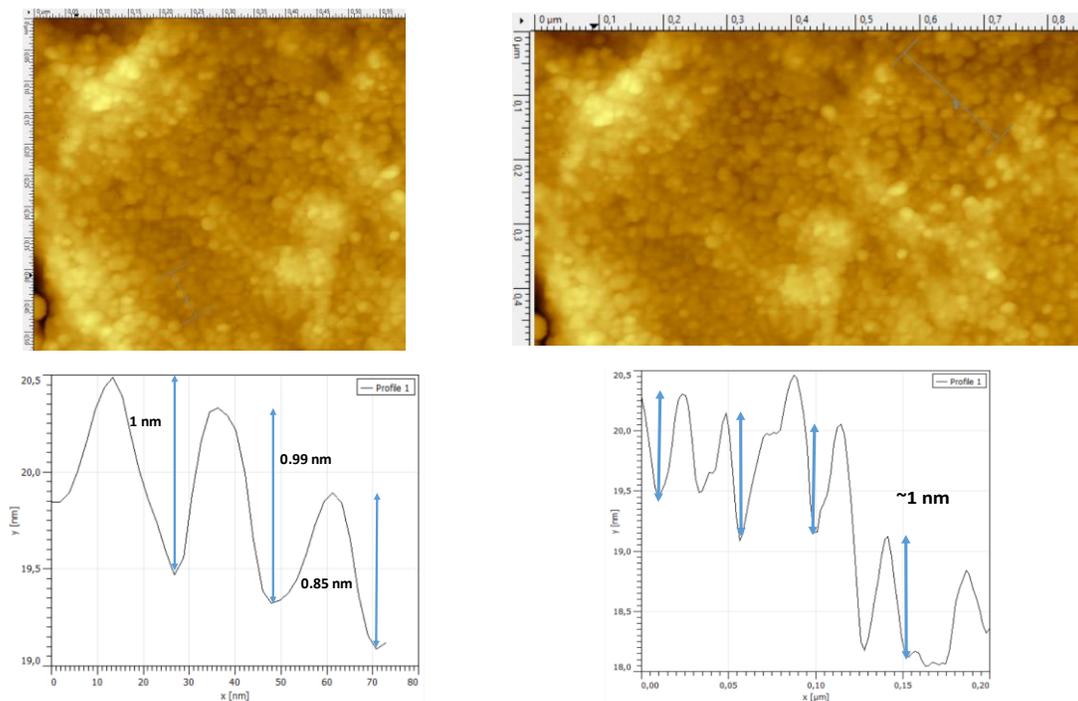
**Figura S33.** Espectro XPS para el complejo **5** depositado en oro (111) (A) y deconvolución de las regiones Au 4f (B), Dy3d (C), N1s (D), C1s (E) y S2p (F).



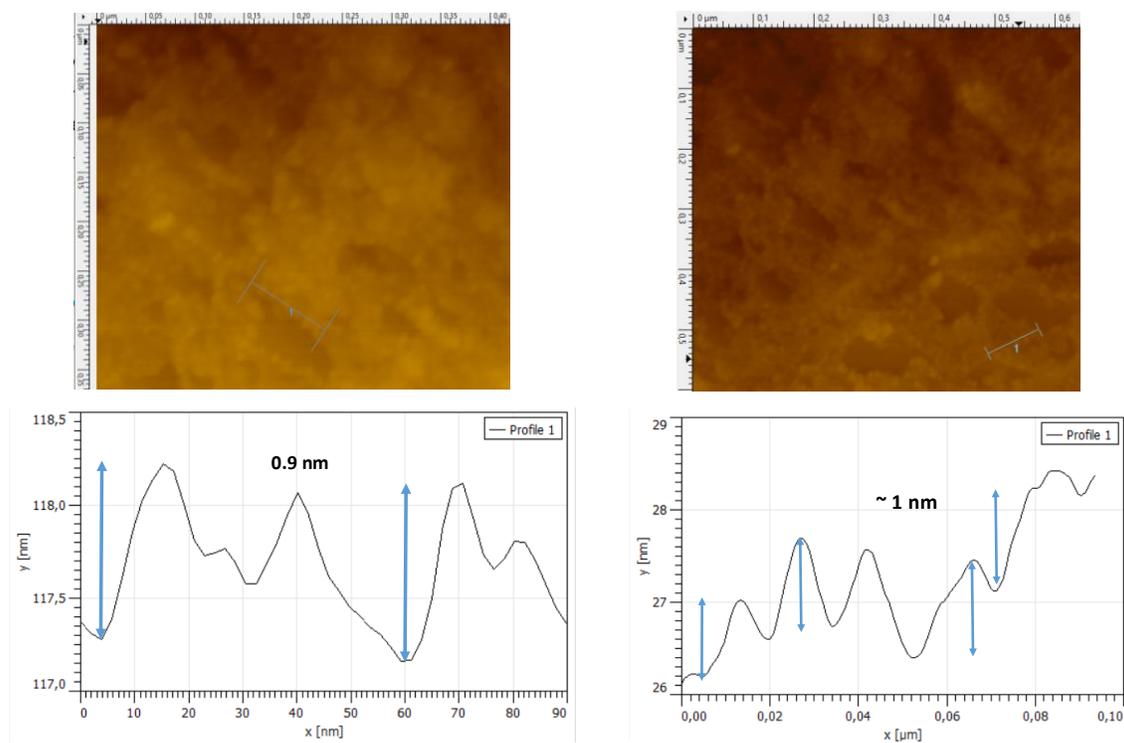
**Figura S34.** Espectro XPS para el complejo **6** depositado en oro (111) (A) y deconvolución de las regiones Au 4f (B), Dy3d (C), N1s (D), C1s (E) y S2p (F).



**Figura S35.** Imágenes topográficas de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  (arriba) y perfiles de altura (abajo) para diferentes zonas de 4-Au.



**Figura S36.** Imágenes topográficas de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  (arriba) y perfiles de altura (abajo) para diferentes zonas de 5-Au.



**Figura S37.** Imágenes topográficas de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  (arriba) y perfiles de altura (abajo) para diferentes zonas de **6-Au**.