

**UNIVERSIDAD DE CHILE**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS**



***SÍNTESIS Y ESTUDIO DE PROPIEDADES  
MAGNÉTICAS DE UN NUEVO COMPLEJO  
MACROCÍCLICO BASADO EN DISPROSIO(III)***

Memoria de título presentada a la Universidad de Chile para optar al título profesional de Químico por:

***Fabián Alberto Bustamante López***

**Directores de Tesis:**

**Dra. Yolimar Gil Sánchez**

**Dr. Daniel Aravena Ponce**

**Patrocinante:**

**Dr. Pablo Fuentealba Castro**

*Pablo Fuentealba*

**Santiago-CHILE**

**2023**

FONDECYT Regular 1210315, “Spin and Chirality: New strategies for spin-dependent functionality in inorganic materials”. Powered@NLHPC: Esta tesis fue parcialmente apoyada por la infraestructura de supercómputo del NLHPC (ECM-02).

# UNIVERSIDAD DE CHILE

## FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

### INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE GRADO

Se informa a la Dirección de la Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Grado presentada por el candidato

## FABIÁN ALBERTO BUSTAMANTE LÓPEZ

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

---

**Directores de Tesis:**

**Dra. Yolimar Gil Sánchez** \_\_\_\_\_

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

**Patrocinante:**

**Dr. Pablo Fuentealba Castro** \_\_\_\_\_

**Comisión Evaluadora de Tesis:**

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

**Dr. Pedro Aguirre Álvarez** \_\_\_\_\_

Dedico este trabajo a la memoria de mi esposa

**CONSTANZA PRADELIA DÍAZ LEIVA**

Q.E.P.D. 01/02/1993-31/08/2022

“Las muchas aguas no podrán apagar el amor, Ni lo ahogarán los ríos.”

Reina Valera, 1909, Cantares 8:7

## AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a Dios primeramente porque es la única razón por la cual esta obra fue terminada, no tan solo porque obra en mi tanto el querer como el hacer durante mi agonía, sino también porque utiliza a personas admirables para que yo pueda vivir y sobrevivir en este mundo hostil. A mi esposa Constanza Diaz quien le da sentido a mi existencia, sin su luz hubiese sido imposible permanecer en la carrera. A mis directores de tesis: Dra. Yolimar Gil y Dr. Daniel Aravena quienes con paciencia y entrega me corrigen y enseñan sobre el fascinante universo de los imanes unimoleculares. A mi profesor Pablo Fuentealba, quien no solo me introdujo en el mundo de los materiales moleculares abriéndome las puertas del Laboratorio de Fisicoquímica Inorgánica, sino también porque me brinda su compañía y amistad en momentos difíciles. A mis amigos Scarlette Contesso quien me acompaño en todo el proceso de tesis y Daniel Troncoso por su continua preocupación. A todos mis profesores partiendo por reconocer la labor de Santiago Zolezzi, Guillermo Larrazábal, Vicente Castro y Orlando Campos, a quienes espero muy pronto volver a ver, pero en particular a quienes hicieron de sus clases un gozo para mi alma: María Angelica Vega, Jorge Reyes, Pedro Aguirre, Evgenia Spodine, Patricio Navarrete, Héctor Aguilar, Claudia Yáñez, J. Arturo Squella, Gerald Zapata, Pablo Jaque, Antonio Zanocco y Germán Gunther, estaré siempre agradecido. A mis amigos de carrera Cristóbal, Eduardo, Gustavo, Juan Pablo, Karin, Sebastián y a mis compañeros de laboratorio Nane, Juli, Paty, Cote, Coni, Marian, Marco, Camilo, Tomi, Raúl, Dani y profesor Patricio Cancino, hacen que el lugar se sienta como un segundo hogar.

Por último, a la familia de mi esposa por acogerme y amarme siempre, y a mis padres por ser un buen ejemplo para mí.

A todos muchas gracias.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN .....	1
1.1	Magnetismo en los materiales .....	2
1.2	Tipos de materiales magnéticos .....	2
1.3	Magnetización y desmagnetización en materiales .....	3
1.4	Efecto de la temperatura en las propiedades magnéticas .....	6
1.5	Imanes unimoleculares (SMMs) .....	7
1.6	Lantánidos y SMM basados en iones $\text{Ln}^{\text{III}}$ .....	12
1.7	SMMs basados en $\text{Ln}^{\text{III}}$ conteniendo Ligandos de Base de Schiff .....	16
2	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS .....	19
2.1	Hipótesis .....	19
2.2	Objetivo general .....	19
2.3	Objetivos específicos .....	19
3	MATERIALES Y EQUIPOS .....	20
3.1	Reactivos .....	20
3.2	Solventes .....	20
3.3	Equipos y Softwares .....	20
4	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	21
4.1	Síntesis de precursor 2,6-piridindicarboxaldehído .....	21
4.2	Síntesis de $[\text{Dy}(\text{L}^{\text{N6}})(\text{NCS})_3]$ (Dy-DACH) .....	21
4.3	Métodos instrumentales .....	22
4.3.1	Estudios espectrales FT-IR .....	22
4.3.2	Análisis Termogravimétrico TGA .....	22
4.3.3	Difracción de rayos X .....	23
4.3.4	Susceptibilidad magnética .....	23
4.3.5	Detalles computacionales .....	24
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	25
5.1	Caracterización de precursor 2,6-piridindicarboxaldehído .....	25
5.2	Caracterización de complejo (Dy-DACH) .....	26
5.2.1	Espectroscopia Infrarroja .....	27
5.2.2	Difracción de rayos X de mono cristal .....	28

5.2.3	Difracción de rayos X de polvo .....	29
5.2.4	Correlación magnetoestructural .....	30
5.2.5	Análisis Termogravimétrico .....	31
5.2.6	Estudios de Susceptibilidad Magnética (dc) .....	32
5.2.7	Estudios de Susceptibilidad Magnética (ac) .....	34
5.2.8	Estudios computacionales .....	39
5.3	Comparación de las propiedades magnéticas con el cambio estructural .....	41
6	CONCLUSIONES .....	46
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47
8	MATERIAL SUPLEMENTARIO.....	53

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Efecto del campo (H) sobre la densidad de flujo o inductancia en materiales de diferente naturaleza magnética. Las flechas dentro de los círculos representan la dirección del momento magnético en las partículas (Askeland & Wright, 2016). .....	3
<b>Figura 2.</b> Características de la curva Magnetización (M) vs Campo (H) (Askeland & Wright, 2016) .....	4
<b>Figura 3.</b> Ciclo de histéresis ferromagnético <i>M-H</i> que muestra el efecto del campo magnético sobre la inductancia o magnetización presentando la magnetización de saturación (punto 3), una remanencia (punto 4) y un campo coercitivo (punto 5) (Askeland & Wright, 2016). .....	5
<b>Figura 4.</b> Comparación entre ciclos de histéresis para materiales magnéticamente blandos (azul) y magnéticamente duros (negro) (Askeland & Wright, 2016). .....	5
<b>Figura 5.</b> Efecto de la temperatura sobre a) el ciclo de histéresis y b) la remanencia (Askeland & Wright, 2016). .....	6
<b>Figura 6.</b> Efecto de la temperatura en la susceptibilidad magnética en materiales: a) paramagnéticos; b) ferromagnéticos; c) anti ferromagnéticos. ....	7
<b>Figura 7.</b> Representación de la magnetización por medio de un campo empleando el diagrama de doble pozo de potencial y distribución de los microestados $M_s$ . Las flechas rojas representan un mecanismo de relajación de la magnetización en ausencia de campo (Neese & Pantazis, 2011). .....	8
<b>Figura 8.</b> Mecanismos de relajación de la magnetización: Orbach (negro); Raman (azul); QTM (naranja); QTM-TA (amarillo). .....	9
<b>Figura 9.</b> Primer SMM (R. Sessoli et al., 1993) $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ , en morado se representan los átomos $\text{Mn}^{\text{III}}$ y en verde los átomos $\text{Mn}^{\text{IV}}$ . .....	10
<b>Figura 10.</b> a) Funciones de distribución radial de electrones 4f, 5s, 5p, 5d, 6s y 6p para cerio; b) forma de los orbitales 4f en iones libres (Tang & Zhang, 2015). .....	12
<b>Figura 11.</b> a) Densidad electrónica 4f en $\text{Ln}^{\text{III}}$ con respecto al entorno del campo cristalino para una densidad oblató y prolato. La flecha verde representa un aumento de la anisotropía y la flecha roja indica una disminución en la anisotropía; b) representación del “eje fácil” y el “plano difícil” en el espacio tridimensional (Feltham & Brooker, 2014; Zabala-Lekuona et al., 2021). .....	14
<b>Figura 12.</b> Visualización de la distribución de densidad electrónica 4f <sup>m</sup> para iones $\text{Ln}^{\text{III}}$ (Zabala-Lekuona et al., 2021). .....	14
<b>Figura 13.</b> a) Los mecanismos más comunes involucrados en la relajación por magnetización de sistemas magnéticamente biestables. Códigos de color: verde = proceso activado térmicamente (Orbach); rojo = túnel cuántico de magnetización (QTM) o QTM asistido térmicamente (TA); azul = relajación spin-red cristalina directa (Raman); b) dependencia angular calculada (aproximada) de cada estado magnético de los lantánidos $[\text{Pc}_2\text{Ln}]^+\text{TBA}^+$ (Bar et al., 2018; Ishikawa, Sugita, Okubo, et al., 2003). .....	16

<b>Figura 14.</b>	Mecanismo de condensación de compuestos carbonílicos con aminas primarias(Gebrezgiabher et al., 2020).....	17
<b>Figura 15.</b>	Síntesis de macrociclo con base de Schiff [1+1] y [2+2]; X e Y representan grupos espaciadores. ....	17
<b>Figura 16.</b>	Síntesis de 2,6-piridindicarboxaldehido.....	21
<b>Figura 17.</b>	Esquema de síntesis del complejo macrocíclico de Dy <sup>III</sup> ( <b>Dy-DACH</b> ). ....	22
<b>Figura 18.</b>	Espectro infrarrojo de 2,6-piridindimetanol (azul) y 2,6-piridindicarboxaldehido (rojo). ....	25
<b>Figura 19.</b>	Espectro infrarrojo de 2,6-piridindicarboxaldehido (azul) y <b>Dy-DACH</b> (rojo)....	27
<b>Figura 20.</b>	Vista frontal (izquierda) y superior (derecha) de la estructura molecular del complejo <b>Dy-DACH</b> . Códigos de color: Dy (celeste), N (azul), S (amarillo), C (gris), H (blanco). ....	28
<b>Figura 21.</b>	Comparación entre difractograma de polvo calculado (rojo) y experimental (azul). ....	29
<b>Figura 22.</b>	Representación de la desviación del poliedro ideal “Hula Hoop” sobre: a) el entorno de coordinación; b) geometría molecular. Códigos de color: Dy (celeste), N (azul), S (amarillo), C (gris), H (blanco), poliedro ideal (morado). ....	31
<b>Figura 23.</b>	Termograma (rojo) y DTGA (azul) de <b>Dy-DACH</b> .....	32
<b>Figura 24.</b>	Dependencia de la Susceptibilidad magnética por temperatura ( $\chi_m T$ ) con la temperatura a un campo estático de 3 kG. ....	33
<b>Figura 25.</b>	Dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado a temperatura de 2K. ....	34
<b>Figura 26.</b>	Izquierda: Componente en fase ( $\chi'$ ) y fuera de fase ( $\chi''$ ) en función de la frecuencia ( $\nu$ ) de oscilación de un campo magnético ac. Derecha: diagrama de Argand con un solo proceso de relajación caracterizado por un solo tiempo de relajación (Tang & Zhang, 2015). ....	35
<b>Figura 27.</b>	Dependencia de la susceptibilidad magnética fuera de fase ( $\chi_m''$ ) con la frecuencia de oscilación a diferentes campos externos registrado a 2 K.....	36
<b>Figura 28.</b>	Gráfica de Argand para <b>Dy-DACH</b> en rango de temperatura que va desde 1,82 K hasta 6,02 K. ....	37
<b>Figura 29.</b>	Relación de $\ln(\tau)$ con el inverso de T. Los cuadrados grises representan el valor experimental, mientras que las líneas rojas representan el ajuste usando la Ecuación 5. ....	38
<b>Figura 30.</b>	Representación gráfica de los procesos de desmagnetización. La pendiente de la recta representa la barrera de desmagnetización efectiva. ....	39
<b>Figura 31.</b>	a) Estructura molecular del complejo <b>Dy-DACH</b> . Colores de átomos: Dy: celeste, N: azul oscuro, S: amarillo, C: gris, H: blanco. La dirección del vector g para el estado fundamental está representado por una línea roja; b) Diagrama de doble pozo calculado del complejo <b>Dy-DACH</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 ( $\tau_{\text{QTM}}$ ) para cada doblete de Kramers. ....41

**Figura 32.** Estructura molecular de complejos de disprosio,  $[\text{Dy}(\text{L}^n)(\text{SCN})_3]$ . Código de color: Dy (verde), N (azul), C (gris) y H (blanco). ....42

**Figura 33.** Barreras de bloqueo de la magnetización *ab initio* de los complejos **Dy-EDA**, **Dy-DAP** y **Dy-OPDA**. Los tiempos de relajación del túnel cuántico ( $\tau_{\text{QTM}}$ ) se representan con números junto al nivel correspondiente y están expresados en escala logarítmica. ....44

**Figura 34.** Comparación de la dependencia del tiempo de relajación con respecto a la temperatura de los complejos **Dy-DACH** (gris), **Dy-DAP** (rojo) y **Dy-EDA** (azul). ....45

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b>	Análisis de señales vibracionales características de FTIR 2,6-piridindimetanol. ....	26
<b>Tabla 2.</b>	Análisis de señales vibracionales características de FTIR 2,6-piridindicarboxaldehido. ....	26
<b>Tabla 3.</b>	Análisis de señales vibracionales características de FTIR de <b>Dy-DACH</b> . ....	27
<b>Tabla 4.</b>	Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de estructura para <b>Dy-DACH</b> . ...	29
<b>Tabla 5.</b>	Medidas de forma continua (CShM) de los poliedros de coordinación para las posibles estructuras metal-ligando nonacoordinadas. ....	30
<b>Tabla 6.</b>	Pérdida de masa (%) calculado y experimental del complejo sintetizado y temperatura a la que ocurre totalmente la pérdida. ....	32
<b>Tabla 7.</b>	Valores calculados para los componentes del vector g de cada subnivel del doblete de Kramers, la energía correspondiente y tiempo de relajación por efecto túnel. ....	39

## Resumen

Se sintetizó y caracterizó un nuevo complejo nonacoordinado de Dy<sup>III</sup> ([Dy(L<sup>N6</sup>)(NCS)<sub>3</sub>]) por medio de una síntesis de base de Schiff vía “template” con disprosio como metal central. Se utilizó 2,6-piridindicarboxaldehído y (±)-trans-1,2-diaminciclohexano para la formación del macrociclo. Además, se empleó tiocianato de tetrabutil amonio para introducir el ligando auxiliar. La caracterización química se llevó a cabo mediante espectroscopia FT-IR, Difracción de rayos X y análisis termogravimétrico, mientras que el estudio de propiedades magnéticas se realizó a través de mediciones de susceptibilidad *dc-ac* y cálculos *ab initio*. Desde el punto de vista estructural, el sistema está compuesto por un centro de disprosio coordinado en el plano ecuatorial por un hexaazamacrociclo y estabilizado por tres ligandos isotiocianato fuera del plano aproximándose a una geometría “Hula Hoop”. El compuesto presenta un comportamiento de imán unimolecular (SMM) inducido por campo con una barrera de desmagnetización efectiva ( $U_{eff}$ ) de 29.7 cm<sup>-1</sup>, consistente con los cálculos computacionales que sugieren una energía del primer estado excitado cercana al fundamental.

## Abstract

A new nonacoordinate complex of Dy<sup>III</sup> was synthesized and characterized ([Dy(L<sup>N6</sup>)(NCS)<sub>3</sub>]), by a synthesis of Schiff base via “template” with dysprosium as central metal. 2,6-pyridinedicarboxaldehyde and (±)-trans-1,2-diamincyclohexane were used to form the macrocycle. Also, tetrabutylammonium thiocyanate was employed to introduce the auxiliary ligand. The characterization was carried out by FT-IR spectroscopy, X-ray diffraction and thermogravimetric analysis, while the study of magnetic properties was conducted through *dc-ac* susceptibility measurements and *ab initio* calculations. From a structural point of view, the system is composed of a dysprosium centre coordinated in the equatorial plane by a hexaazamacrocycle and stabilized by three out-of-plane isothiocyanate ligands approximating a “Hula Hoop” geometry. The compound presents field- induced single molecule magnet (SMM) behaviour with an effective barrier ( $U_{eff}$ ) of 29.7 cm<sup>-1</sup>, consistent with computational calculations that suggest an energy of the excited state laying close to the ground state.

## 1 INTRODUCCIÓN

El magnetismo es un fenómeno natural fascinante que es posible observar en diferentes materiales. Las interacciones magnéticas se manifiestan mediante fuerzas de atracción o repulsión entre materiales, normalmente metálicos. Este fenómeno nos conduce a reflexionar y cuestionar profundamente la naturaleza de la materia y ciertamente como es que ésta afecta realmente la condición de su entorno.

William Gilbert, Hans Christian Oersted, André-Marie Ampere, Carl Friedrich Gauss y Michael Faraday establecieron las bases para que James Clerk Maxwell revolucionara el mundo científico con “A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field”, presentando magistralmente los fundamentos matemáticos que describen los fenómenos eléctricos y magnéticos en la región que los une (J. Clerk Maxwell, 1865).

Hoy entendemos al magnetismo como un fenómeno macroscópico de origen cuántico, lo que nos lleva a explorar esta área a nivel molecular no solo por sus aspectos fundamentales, sino también por las aplicaciones tecnológicas que surgen de los materiales moleculares (Coronado & Day, 2004; Gómez-Romero & Sanchez, 2004).

Un tipo de materiales magnéticos son los imanes unimoleculares o “Single Molecule Magnets” (SMMs) (Zabala-Lekuona et al., 2021). Los SMM son una clase de compuestos que presentan un comportamiento magnético de origen molecular y largos tiempos de relajación de la magnetización en ausencia de un campo externo (R. Sessoli et al., 1993). Es por ello que los SMMs son considerados potenciales candidatos en aplicaciones tecnológicas como dispositivos para almacenamiento de información de alta densidad, spintrónica y computación cuántica (Y. N. Guo et al., 2011; Liddle & Van Slageren, 2015; J. L. Liu et al., 2018; Woodruff et al., 2013).

Algunos lantánidos, especialmente el ion  $Dy^{III}$ , presentan un alto momento magnético de espín y una fuerte anisotropía magnética, lo que los hacen muy atractivos para el diseño de materiales magnéticos (Woodruff et al., 2013). Comprender los fundamentos del magnetismo y las propiedades electrónicas de los lantánidos es primordial para diseñar materiales que presenten un comportamiento de imán unimolecular.

## 1.1 Magnetismo en los materiales

Estrictamente, todos los materiales del mundo presentan magnetismo ya que todos responden de alguna forma a la presencia de un campo magnético, a causa del momento magnético intrínseco (spin) de las partículas elementales que conforman la materia.

El movimiento orbital del electrón alrededor del núcleo y el spin causan momentos magnéticos separados. Estos dos movimientos contribuyen al comportamiento magnético de los materiales. El momento magnético del electrón se expresa en términos del magnetón de Bohr ( $\mu_B$ ), que resulta ser una constante fundamental y se define como:

$$\mu_B = \frac{g\hbar}{4\pi m_e} \quad (1)$$

y equivale a  $9.274 \cdot 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ , donde  $q$  es la carga del electrón,  $\hbar$  la constante de Planck y  $m_e$  la masa del electrón.

Al someter un spin ya sea electrónico, nuclear o molecular a un campo magnético, se puede observar que los vectores de campo y spin tenderán a alinearse de modo paralelo para disminuir la energía o antiparalelo para desestabilizar el sistema (Askeland & Wright, 2016).

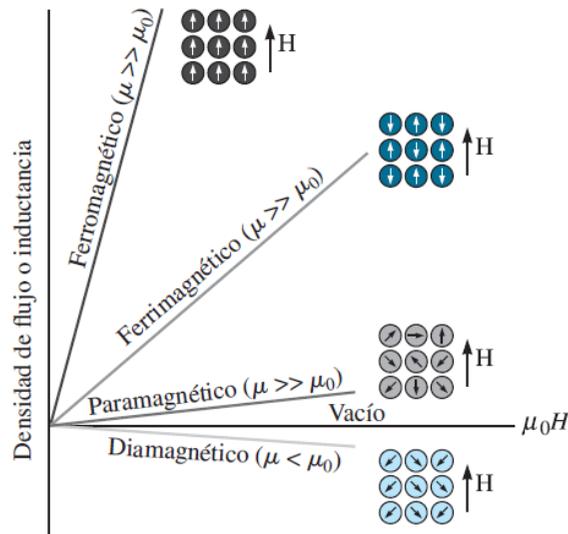
Tomando en cuenta que algunas moléculas pequeñas presentan cientos de electrones, podríamos pensar que los fenómenos magnéticos se vuelven complejos en este tipo de sistemas. Sin embargo, la mayoría de los electrones suelen residir en orbitales doblemente ocupados y permiten describir la repuesta magnética mediante un número reducido de electrones desapareados o “electrones magnéticos”.

## 1.2 Tipos de materiales magnéticos

Los materiales que presentan todos sus electrones formando pares se les conoce como diamagnéticos y muestran una leve repulsión en presencia de un campo magnético externo. Por otro lado, los materiales que presentan electrones desapareados alinearan sus spines de modo paralelo al campo externo. Estos se denominan materiales paramagnéticos y son atraídos por el campo.

Un material ferromagnético es aquel que presenta un momento magnético permanente debido al alineamiento paralelo de sus momentos magnéticos. Por otro lado, un material antiferromagnético

es aquel que presenta un momento magnético nulo debido al alineamiento antiparalelo de sus momentos magnéticos y, por último, un material ferrimagnético es aquel que presenta un momento magnético permanente debido a una diferencia en magnitud del alineamiento antiparalelo de sus momentos magnéticos.



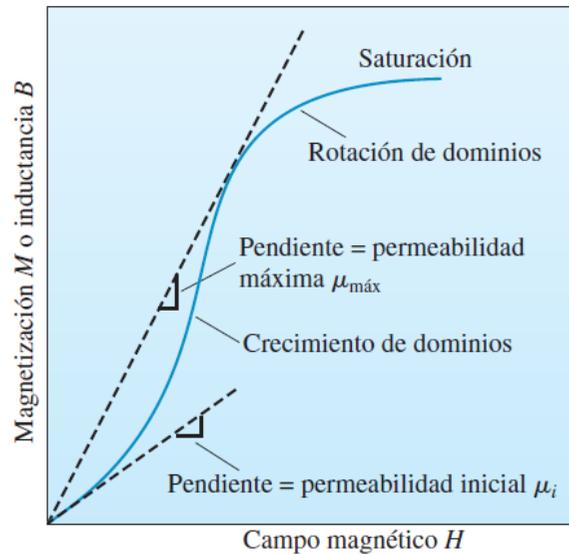
**Figura 1.** Efecto del campo ( $H$ ) sobre la densidad de flujo o inductancia en materiales de diferente naturaleza magnética. Las flechas dentro de los círculos representan la dirección del momento magnético en las partículas (Askeland & Wright, 2016).

### 1.3 Magnetización y desmagnetización en materiales

Algunos materiales si bien son ferromagnéticos, normalmente no muestran una magnetización neta. Esto se debe a que la estructura del monocristal o la estructura policristalina de un material ferromagnético o ferrimagnético se encuentra formando dominios magnéticos organizados de manera tal que la magnetización neta sea cero, reduciendo al mínimo la energía magnetostática, incluso en ausencia de un campo externo.

Inicialmente, los dominios crecen con dificultad y se requieren grandes incrementos en el campo para producir apenas un poco de magnetización. Este régimen está asociado a la permeabilidad inicial del material  $\mu_i$ , lo que gráficamente se representa como una pendiente reducida en el diagrama Magnetización vs Campo (ver Figura 2). Conforme aumenta la intensidad del campo, los dominios con orientación favorable crecen con mayor facilidad, alcanzando una

permeabilidad máxima  $\mu_{max}$ . En última instancia, los dominios con orientación desfavorable desaparecen y la rotación completa la alineación de los dominios en el campo. La magnetización más alta que puede lograrse en el material se conoce como magnetización de saturación y se produce cuando todos los dominios están orientados en dirección al campo magnético. Bajo estas condiciones, la permeabilidad de estos materiales se vuelve realmente pequeña.

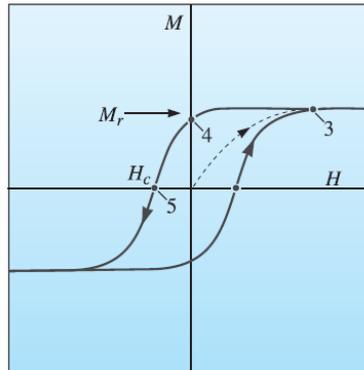


**Figura 2.** Características de la curva Magnetización (M) vs Campo (H) (Askeland & Wright, 2016)

Cuando el campo magnético se elimina, la resistencia que ofrecen las paredes de dominios impide que estos vuelvan a crecer con orientaciones aleatorias, por lo que la mayoría de los dominios mantienen la dirección del campo generando una magnetización residual o remanencia ( $M_r$ ) en el material, logrando que éste se comporte como un imán permanente.

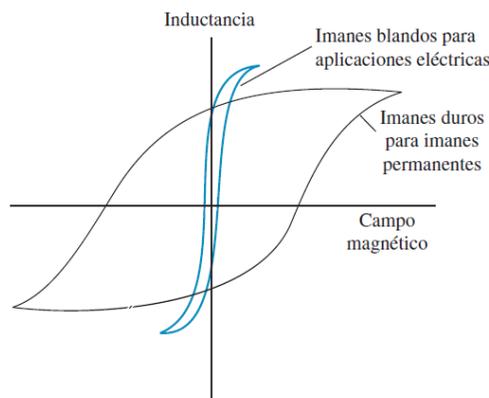
El campo magnético que se necesita para llevar la magnetización inducida a un valor cero se conoce como coercitividad del material. Cuando se invierte la dirección del campo, los dominios crecen con una alineación en la dirección opuesta. Se requiere un campo coercitivo  $H_c$  para obligar a los dominios a adoptar una orientación aleatoria y que se cancelen entre sí. En la medida que se siga aumentando la intensidad del campo, los dominios se alinearan hasta la saturación en la dirección opuesta.

Como el campo cambia continuamente de sentido, la relación entre la magnetización y el campo traza un ciclo de histéresis y el área contenida en el interior de dicho ciclo se relaciona con la energía consumida durante un ciclo del campo alternante.



**Figura 3.** Ciclo de histéresis ferromagnético  $M-H$  que muestra el efecto del campo magnético sobre la inductancia o magnetización presentando la magnetización de saturación (punto 3), una remanencia (punto 4) y un campo coercitivo (punto 5) (Askeland & Wright, 2016).

Los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos se clasifican como magnéticamente blandos o duros, dependiendo de la forma de su ciclo de histéresis (ver Figura 4). En general, si el valor de la coercitividad es  $> \sim 10^4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$ , se considera al material como magnéticamente duro. Por otro lado, si los valores de la coercitividad son inferiores a  $10^3 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$  estos se consideran como magnéticamente blandos.



**Figura 4.** Comparación entre ciclos de histéresis para materiales magnéticamente blandos (azul) y magnéticamente duros (negro) (Askeland & Wright, 2016).

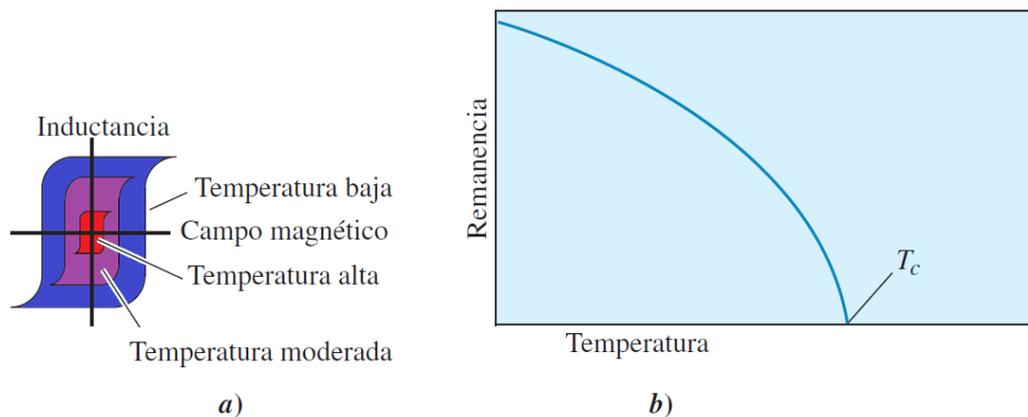
#### 1.4 Efecto de la temperatura en las propiedades magnéticas

Cuando se incrementa la temperatura de un material ferromagnético o ferrimagnético, la energía térmica adicional aumenta la movilidad de los dominios, facilitándoles su alineación, pero también impidiéndoles que se mantengan alineados cuando se elimina el campo. En consecuencia, tanto la magnetización de saturación como la remanencia y el campo coercitivo disminuyen a temperaturas altas (ver Figura 5). Existe un límite de temperatura para cada material en la cual este pierde su comportamiento ferromagnético o ferrimagnético que se conoce como temperatura de Curie ( $T_c$ ), sobre esa temperatura el material se comporta como paramagnético siguiendo la ley de Curie-Weiss (Ecuación 2).

$$\chi_M^{cor} = \frac{C}{T + \theta} \quad (2)$$

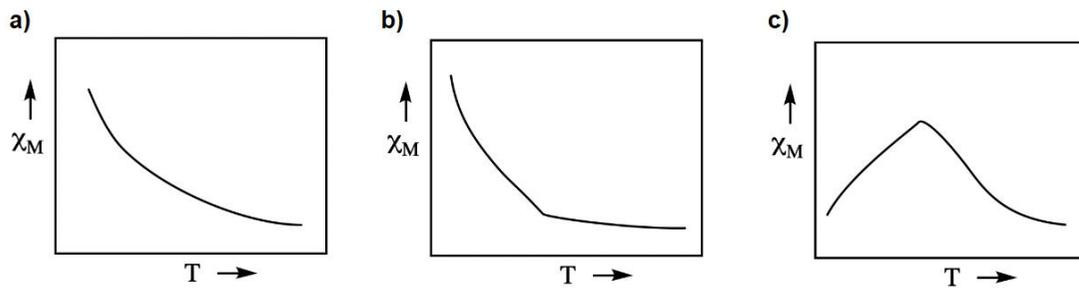
Donde  $\chi_M^{cor}$  es la susceptibilidad magnética molar con correcciones diamagnéticas, C es la constante de Curie, T es la temperatura y  $\theta$  es una constante que da cuenta de los fenómenos cooperativos (interacciones intra o intermoleculares).

Si bien los dipolos pueden alinearse en un campo magnético por encima de la temperatura de Curie, estos lo harán de manera aleatoria cuando el campo magnético sea eliminado.



**Figura 5.** Efecto de la temperatura sobre a) el ciclo de histéresis y b) la remanencia (Askeland & Wright, 2016).

Por debajo de la temperatura de Curie, los materiales ferromagnéticos se vuelven dependientes del campo externo por efecto de interacciones interatómicas o intermoleculares, generando un estado cooperativo de tipo aditivo que refuerza el momento magnético total en dirección al campo. En contraste, los materiales antiferromagnéticos bajo cierta temperatura denominada la temperatura de Néel ( $T_N$ ), presentan una disminución drástica en su respuesta magnética debido al paulatino ordenamiento en forma antiparalela de los dipolos magnéticos de los iones.



**Figura 6.** Efecto de la temperatura en la susceptibilidad magnética en materiales: a) paramagnéticos; b) ferromagnéticos; c) anti ferromagnéticos.

### 1.5 Imanes unimoleculares (SMMs)

Los imanes que encontramos en nuestro diario vivir normalmente están hechos de metales o aleaciones en estado sólido, pero desde 1993 (Caneschi et al., 1991; R. Sessoli et al., 1993; Wernsdorfer, 2007) el descubrimiento de que las moléculas pueden presentar propiedades magnéticas similares a los imanes convencionales (Caneschi et al., 1991; Wernsdorfer, 2007) generó un amplio abanico de posibilidades.

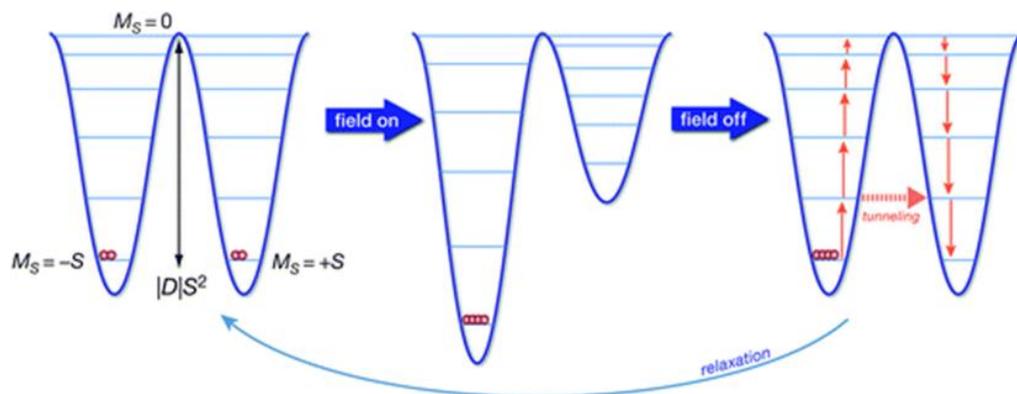
Los imanes unimoleculares (SMMs) pueden retener la orientación de su momento magnético incluso en ausencia de un campo magnético externo mostrando una relajación lenta de la magnetización. A diferencia de los imanes convencionales en donde la desmagnetización está impedida por energías asociadas a la formación de barreras entre dominios, en los imanes unimoleculares el fenómeno se relaciona con la presencia de anisotropía.

Al analizar el estado fundamental de un átomo, encontramos que los distintos microestados del sistema ( $M_s = S$  hasta  $M_s = -S$ ) se encuentran en el mismo nivel energético (estado degenerado), lo que conlleva a tener su momento magnético asociado en cualquier dirección como un paramagneto. Sin embargo, en un SMM hay un fenómeno conocido como anisotropía magnética

que rompe la degeneración del multiplete fundamental, lo que se representa como un doble pozo de potencial escalonado como lo muestra la Figura 7.

La anisotropía magnética es la alineación preferente del momento magnético a lo largo de una dirección específica que surge de la precesión del espín en un campo magnético. Esto normalmente ocurre a lo largo de la dirección energéticamente más favorable de magnetización espontánea en un sistema, el llamado eje fácil (por definición en la dirección z).

Cuando un SMM se magnetiza por medio de un campo se rompe la simetría del doble pozo. En principio, los electrones desapareados de las moléculas se alinean a lo largo del campo magnético aplicado, estabilizando más un lado del pozo debido a la interacción de Zeeman. Cuando se elimina el campo, la magnetización se puede retener en esa dirección durante un cierto período de tiempo a temperaturas inferiores a la temperatura de bloqueo. Esto se atribuye a la presencia de biestabilidad magnética, que tiene su origen en una barrera de energía o barrera de desmagnetización efectiva ( $U_{eff}$ ) que debe superarse para lograr la inversión de spin. Cuanto más grande es esta barrera de energía, más tiempo se puede retener la magnetización (Carlin, 1986).

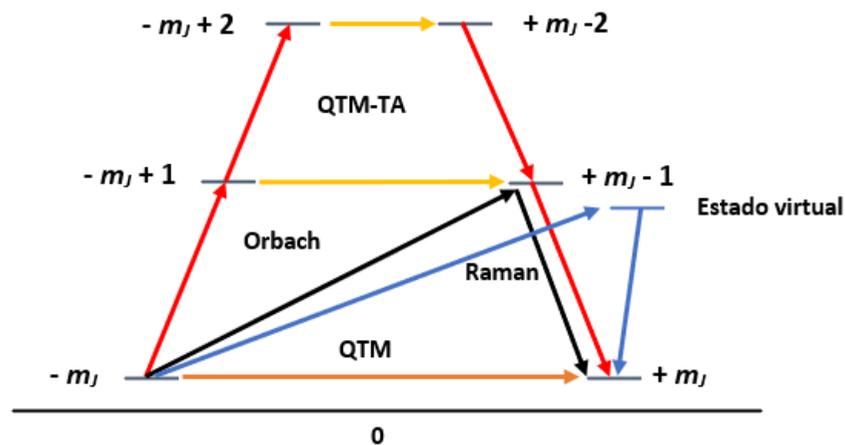


**Figura 7.** Representación de la magnetización por medio de un campo empleando el diagrama de doble pozo de potencial y distribución de los microestados  $M_s$ . Las flechas rojas representan un mecanismo de relajación de la magnetización en ausencia de campo (Neese & Pantazis, 2011).

Existen tres principales mecanismos de relajación de la magnetización (Gatteschi & Sessoli, 2003):

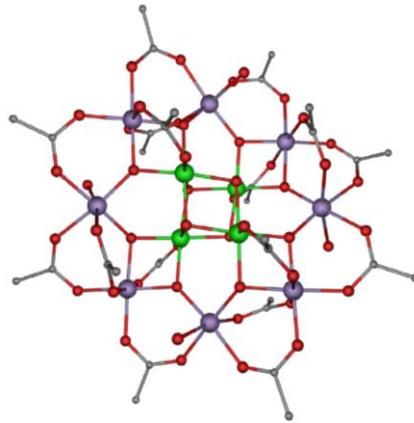
- (i) Procesos directos que involucran la relajación desde estados  $-M_S$  a  $+M_S$  con emisión de un fonón.
- (ii) Proceso de Orbach que implica la absorción de un fonón seguido de la relajación desde un estado excitado electrónico con emisión de un fonón.
- (iii) Proceso Raman, el cual es análogo al mecanismo Orbach con la diferencia que la relajación ocurre mediante estados vibracionales virtuales.

Además, existe un mecanismo independiente de la temperatura que aprovecha las propiedades cuánticas de las partículas (efecto túnel) (QTM) para invertir su momento magnético sin necesidad de alcanzar la energía que determina la barrera anisotrópica (Thomas et al., 1996). Este fenómeno se identifica a temperaturas bajas donde la excitación térmica es mínima y el estado inicial es puro. Cuando este mecanismo de inversión de la magnetización ocurre desde un estado electrónico excitado, el fenómeno se conoce como desmagnetización por túnel cuántico térmicamente asistido (QTM-TA).



**Figura 8.** Mecanismos de relajación de la magnetización: Orbach (negro); Raman (azul); QTM (naranja); QTM-TA (amarillo).

El primer SMM descrito (R. Sessoli et al., 1993) se conoce como  $Mn_{12}$  ( $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$ ) y está formado por ocho iones de  $Mn^{III}$  y cuatro iones de  $Mn^{IV}$  (ver Figura 9), su estado fundamental es  $S=10$  y tiene 21 microestados desdoblados debido a su anisotropía magnética asociada al acoplamiento spin-orbita. A partir de este descubrimiento comenzó una carrera por obtener un sistema SMM con alto valor de spin.



**Figura 9.** Primer SMM (R. Sessoli et al., 1993)  $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$ , en morado se representan los átomos  $Mn^{III}$  y en verde los átomos  $Mn^{IV}$ .

En un SMM, la barrera de energía ( $U_{eff}$ ) está determinada por la anisotropía magnética, la cual se cuantifica mediante el Hamiltoniano de la ecuación 3:

$$\hat{H} = D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (3)$$

Donde D es el parámetro de desdoblamiento a campo nulo que indica la separación energética del multiplete (a mayor parámetro D mayor desdoblamiento) y E es término rómbico que está relacionada con la desviación de la anisotropía magnética del límite uniaxial. Para aumentar la anisotropía magnética, se debe obtener un valor de D lo más alto posible para así conseguir una mayor barrera energética además de un valor de E cercano a cero para que los estados de ambos lados del pozo sean lo más puros posibles.

Dado que el término D en la Ecuación 3 resultaba muy complicado de modular químicamente, las primeras investigaciones que buscaban mejorar las propiedades respecto al  $Mn_{12}$  se enfocaron

en conseguir altos valores de spin para aumentar la barrera (Mishra et al., 2004; Murrie et al., 1999; Tang et al., 2006; Westin et al., 2003).

Sin embargo, debido al escaso progreso en el aumento de la barrera energética por medio del incremento en el spin, fue que el diseño de SMM se enfocó más en los parámetros que incrementan la anisotropía en el ion central. En 2007, Waldmann realizó un estudio completo para correlacionar los parámetros que gobiernan la barrera de anisotropía (S y D) (Waldmann, 2007) y mostró que la barrera anisotrópica no aumenta con  $S^2$  ya que D resulta ser inversamente proporcional a  $S^2$ . Debido a que es contraproducente incorporar un gran número de centros paramagnéticos para producir mejores SMM (Palii et al., 2010), la comunidad científica ha comenzado a tener más en cuenta la anisotropía axial y el cómo mejorarla focalizándose en el entorno coordinativo (Ako et al., 2006; Atanasov et al., 2015; Ishikawa, Sugita, 2003; Neese & Pantazis, 2011; Waldmann et al., 2008).

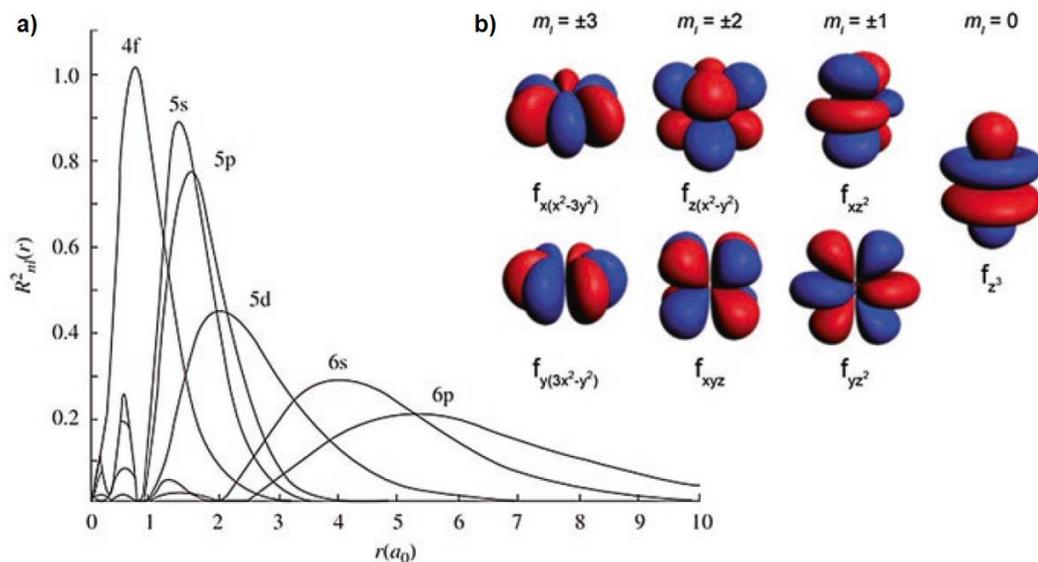
Los compuestos que presentan anisotropía magnética se caracterizan por una respuesta magnética que depende de la dirección del campo aplicado, debido a que el momento magnético presenta una dirección preferente. El momento magnético del electrón tiene dos orígenes, el momento intrínseco del electrón (spin)  $S$  y el momento magnético de origen angular generado por el movimiento orbital del electrón ( $L$ ), estos momentos se acoplan dando origen al momento orbital total ( $J$ ). En el campo del magnetismo molecular, se distinguen dos situaciones en que los efectos anisotrópicos generan desviaciones en el comportamiento magnético esperado a partir de un modelo isotrópico, dependiendo del momento angular del estado fundamental, que puede ser igual o distinto de cero. Si el multiplete fundamental está caracterizado por un momento angular orbital diferente de cero, los microestados con diferente valor de  $m_s$  que lo componen se desdoblarán en energía dependiendo de la orientación relativa de su momento de spin respecto del momento angular, rompiendo así la degeneración del multiplete. En este caso, los estados no pueden ser caracterizados por su momento angular de spin  $S$ , sino por el momento angular  $J$ , que es la suma vectorial de las contribuciones angulares y de spin. Para que el momento angular sea significativo, los electrones desapareados deben poder ocupar diferentes orbitales conectados por  $\hat{l}$ . Sin embargo, en complejos de metales de transición el efecto Jahn-Teller resulta contraproducente, ya que las transiciones electrónicas entre orbitales conectados debido a este efecto tienen un coste energético asociado lo que causa una variación en la degeneración y por consiguiente produce una disminución de la anisotropía magnética. Estas limitantes sumado a las dificultades sintéticas

con elementos del grupo d (Pedersen et al., 2010, 2011) abren las fronteras a la exploración de SMM en base a lantánidos trivalentes.

### 1.6 Lantánidos y SMM basados en iones $\text{Ln}^{\text{III}}$

Los elementos lantánidos contienen un total de 15 elementos con números atómicos que van desde 57 a 71 (La a Lu). Estos átomos presentan dos tipos de configuraciones electrónicas,  $[\text{Xe}]4f^n6s^2$  y  $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^16s^2$ , donde  $n$  toma valores entre 1 y 14. Los lantánidos tienden a encontrarse con estado de oxidación 3+ ( $\text{Ln}^{\text{III}}$ ) en complejos de coordinación. Los orbitales 4f muestran una dependencia angular extremadamente fuerte y se encuentran más cerca del núcleo que los orbitales 5s y 5p (Stevenson et al., 1999; Vieru et al., 2013; Westerström et al., 2012) como lo muestra la Figura 10.

A diferencia de los metales de transición, los iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$  presentan una alta anisotropía debido a que poseen un gran momento angular orbital (a excepción de  $\text{La}^{\text{III}}$ ,  $\text{Gd}^{\text{III}}$  y  $\text{Lu}^{\text{III}}$  con configuración  $4f^0$ ,  $4f^7$  y  $4f^{14}$  respectivamente) y un acoplamiento spin-orbital efectivo en presencia de un campo ligando. La elevada anisotropía magnética de los iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$  es crucial para su comportamiento en SMM, lo que se puede ver en los descubrimientos de numerosos SMM de lantánidos con altas barreras de energía efectivas que superan las de los SMM de metales de transición (Popov et al., 2013; Westerström et al., 2014).

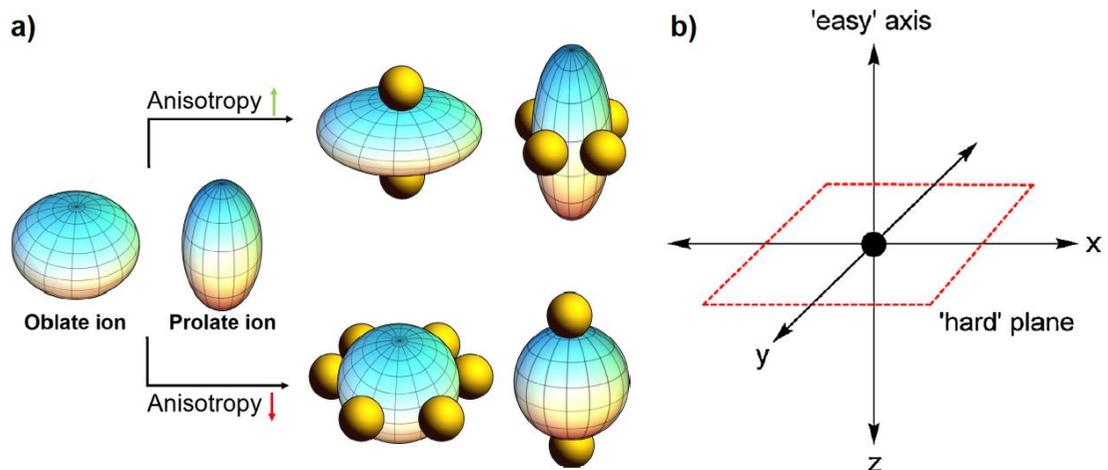


**Figura 10.** a) Funciones de distribución radial de electrones 4f, 5s, 5p, 5d, 6s y 6p para cerio; b) forma de los orbitales 4f en iones libres (Tang & Zhang, 2015).

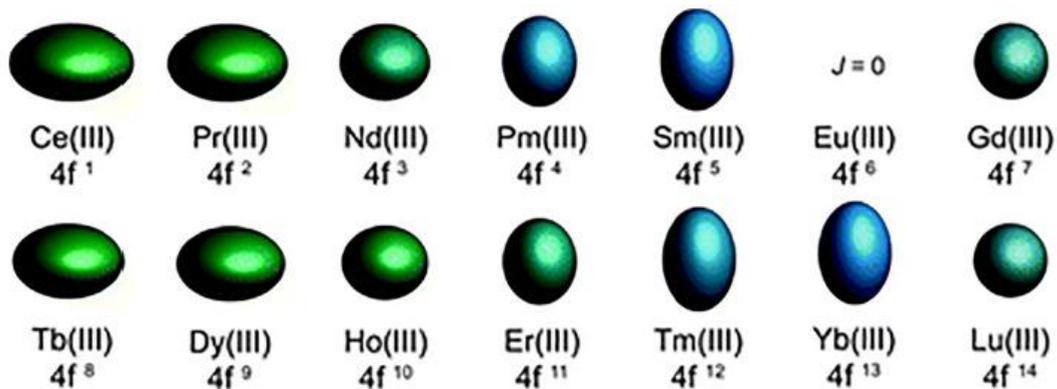
En los sistemas de  $\text{Ln}^{\text{III}}$ , la anisotropía magnética surge del desdoblamiento del multiplete fundamental  $M_J$  causada por el campo del ligando (Baldoví et al., 2014) y se cuantifica mediante el factor  $g$ . Como las propiedades magnéticas dependen de la dirección en que se midan, se emplea un elemento algebraico que las describa en todas las direcciones del espacio, a este elemento se le conoce como tensor  $g$  de Landé o factor  $g$ , el cual caracteriza la forma de los iones y la amplitud de la anisotropía.

Para muchos SMM, hay un eje anisotrópico energéticamente más favorable que orienta la magnetización en dicha dirección, y perpendicular a él, un plano en el que la orientación de la magnetización es energéticamente menos favorable. En tal caso el eje se conoce como “eje fácil” mientras que al plano es llamado “plano difícil” (Figura 11b). Mientras mayor sea la preferencia por el “eje fácil”, mayor será el tiempo de retención de la magnetización en dicha dirección. En este caso el eje magnético del ion metálico está alineado con el eje anisotrópico y el valor de  $g_z$  se maximiza ( $g_z > g_x \approx g_y$ ) (Feltham & Brooker, 2014). Esta anisotropía también se puede llamar anisotropía de tipo Ising, que es una condición ideal para un SMM. Cuanto mayor sea el estado excitado “puro”, mayor será la barrera de energía efectiva obtenida (Boulon et al., 2013).

La anisotropía magnética de un ion lantánido se puede maximizar mediante un apropiado entorno de coordinación tal como sugiere el modelo de Rinehart y Long (Rinehart & Long, 2011). Según este modelo electrostático, para aumentar la anisotropía de los iones oblatos ( $\text{Ce}^{\text{III}}$ ,  $\text{Pr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Nd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Tb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Dy}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ho}^{\text{III}}$ ) que se expanden ecuatorialmente (Figura 12), se deben disponer en un campo ligando tal que la densidad electrónica del ligando se encuentre por encima y por debajo del plano  $xy$  (geometría de ligando tipo "sándwich"), por lo que los átomos donores deben estar en la posición axial (Figura 11). Esto explica por qué la mayoría de las geometrías de los SMM mononucleares  $\text{Tb}^{\text{III}}$  y/o  $\text{Dy}^{\text{III}}$  con las barreras de energía más altas son antiprismáticas cuadradas (SARP-8) (Feltham & Brooker, 2014). Sin embargo, para los iones prolato ( $\text{Pm}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sm}^{\text{III}}$ ,  $\text{Er}^{\text{III}}$ ,  $\text{Tm}^{\text{III}}$ ,  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ) que se expanden axialmente, se prefiere la geometría de coordinación en la cual los átomos donores se ubiquen en el plano  $xy$  o plano ecuatorial (Figura 11b).



**Figura 11.** a) Densidad electrónica 4f en  $\text{Ln}^{\text{III}}$  con respecto al entorno del campo cristalino para una densidad oblato y prolato. La flecha verde representa un aumento de la anisotropía y la flecha roja indica una disminución en la anisotropía; b) representación del “eje fácil” y el “plano difícil” en el espacio tridimensional (Feltham & Brooker, 2014; Zabala-Lekuona et al., 2021).

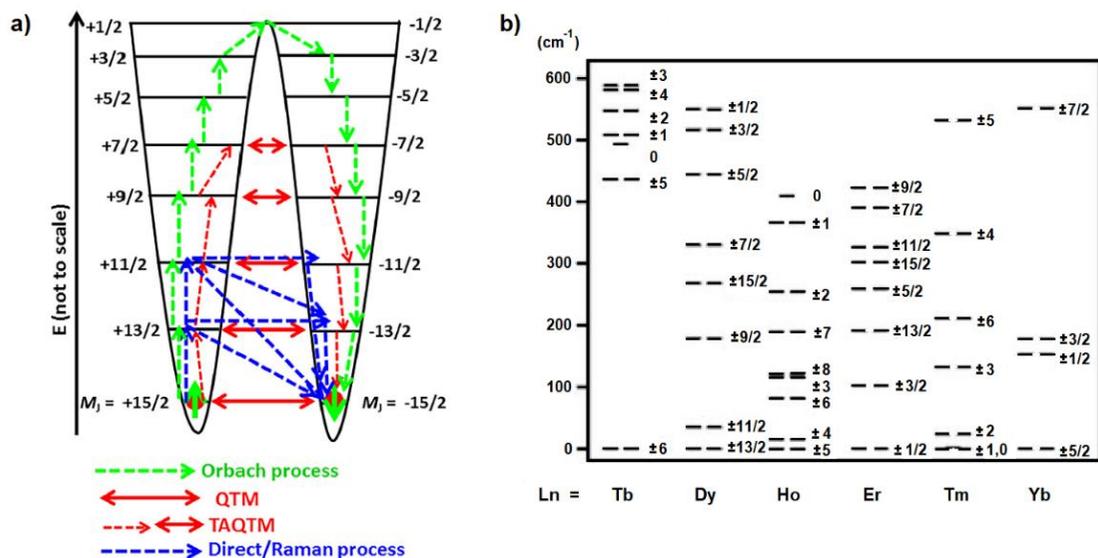


**Figura 12.** Visualización de la distribución de densidad electrónica 4f<sup>n</sup> para iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$  (Zabala-Lekuona et al., 2021).

El ion  $\text{Dy}^{\text{III}}$  es ideal para el diseño de SMMs ya que es un ion Kramers (presenta un número impar de electrones f), 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.

Para un SMM de  $Dy^{III}$  con estado fundamental  $J = 15/2$  bajo un campo cristalino axial, el desdoblamiento energético de los microestados  $m_J$  se asemeja al doble pozo de potencial simétrico mostrado en la Figura 13a. Existe una diferencia entre la altura del potencial de doble pozo y la barrera de energía ( $U_{eff}$ ) para la inversión de la magnetización. Siempre que todos los mecanismos de relajación estén prohibidos (excepto Orbach), las moléculas pueden invertir su momento de magnetización pasando de un pozo de potencial a otro escalando a través de todos los posibles estados de  $M_J$  (Figura 13 a). La energía requerida para tal inversión de magnetización es igual a la altura del potencial de doble pozo ( $U = U_{eff}$ ). Sin embargo, en la práctica, la relajación de la magnetización mediante mecanismos spin-red cristalina (directa/Raman) y por túnel cuántico acompañan al proceso de Orbach. Los mecanismos competitivos son más probables en los estados excitados, por lo que no es necesario que el sistema suba todos los estados  $M_J$  para la inversión de la magnetización. En la mayoría de los SMM que emplean  $Ln^{III}$ , la inversión de la magnetización tiene lugar a través del primer estado excitado (por ejemplo,  $M_J = +15/2 \rightarrow M_J = +13/2 \rightarrow M_J = -13/2 \rightarrow M_J = -15/2$ ) o segundo estado excitado (por ejemplo,  $M_J = +15/2 \rightarrow M_J = +13/2 \rightarrow M_J = +11/2 \rightarrow M_J = -11/2 \rightarrow M_J = -13/2 \rightarrow M_J = -15/2$ ) (Figura 13a) (Kato et al., 2016; K. Liu et al., 2016; Rinehart & Long, 2011; Ungur & Chibotaru, 2016; Zhang et al., 2015). Por lo tanto, la barrera de energía ( $U_{eff}$ ) requerida para la inversión de la magnetización sería en estos casos la energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado ( $M_J = +15/2 \rightarrow M_J = +13/2$ ), o entre el estado fundamental y el segundo estado excitado ( $M_J = +15/2 \rightarrow M_J = +11/2$ ). Sin embargo, los SMM de mejor rendimiento son aquellos en los que la magnetización se relaja a través del tercer, cuarto e incluso quinto estado excitado, ya que esto proporciona una barrera de anisotropía más grande (Gregson et al., 2016; F.-S. Guo et al., 2017; Singh & Rajaraman, 2016).

Vale la pena señalar que los microestados  $M_J$  no están necesariamente organizados siguiendo el orden decreciente/creciente de los valores de  $M_J$ . Como se muestra en la Figura 13b, en el complejo  $[Pc_2Ln]^-TBA^+$  (Pc: anión de pftalocianina;  $TBA^+$ : tetra-n-butilamonio) el estado fundamental, el primer y segundo estado excitado para el  $Dy^{III}$  corresponden a  $M_J = \pm 13/2, \pm 11/2$  y  $\pm 9/2$ , respectivamente. Por otro lado, esos estados para  $Yb^{III}$  corresponden a  $M_J = \pm 5/2, \pm 1/2$  y  $\pm 3/2$ , respectivamente.

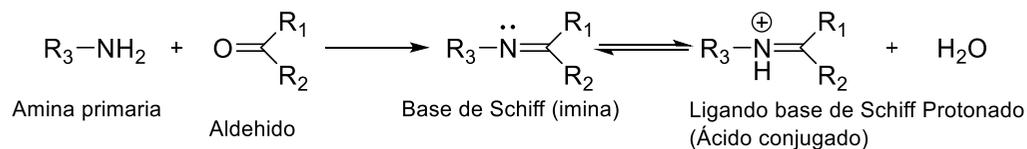


**Figura 13.** a) Los mecanismos más comunes involucrados en la relajación por magnetización de sistemas magnéticamente biestables. Códigos de color: verde = proceso activado térmicamente (Orbach); rojo = túnel cuántico de magnetización (QTM) o QTM asistido térmicamente (TA); azul = relajación spin-red cristalina directa (Raman); b) dependencia angular calculada (aproximada) de cada estado magnético de los lantánidos  $[\text{Pc}_2\text{Ln}]^-\text{TBA}^+$  (Bar et al., 2018; Ishikawa, Sugita, Okubo, et al., 2003).

### 1.7 SMMs basados en $\text{Ln}^{\text{III}}$ conteniendo Ligandos de Base de Schiff

Debido a la importancia del entorno coordinativo para el SMM, el diseño que debe tener el ligando toma un rol fundamental. En este contexto se han empleado ligandos de base Schiff para sintetizar SMM (Y.-N. Guo et al., 2011; Lin et al., 2008, 2011; Long et al., 2011) con  $\text{Ln}^{\text{III}}$  debido a la versatilidad que presentan a la hora de formar complejos.

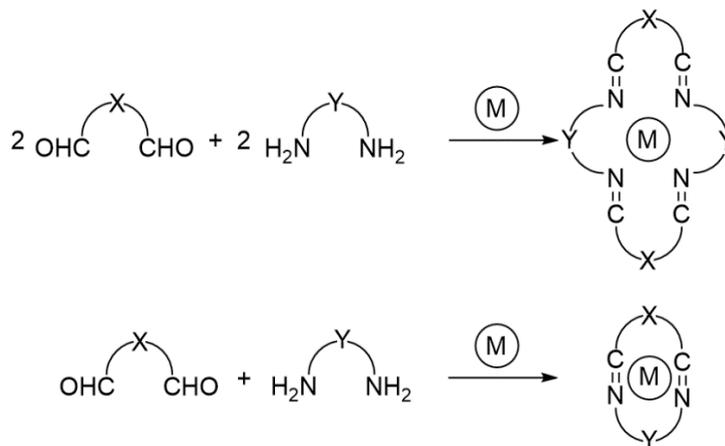
Los ligandos de base de Schiff son moléculas que resultan de la condensación entre aminas primarias y aldehídos, dando lugar a la formación de una imina que presenta un carácter básico y propiedades de aceptor  $\pi$ , por lo que es capaz de coordinar iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$ .



Donde:  $R_1$  y  $R_2$  = H, grupo alquilo o grupo arilo  
y  $R_3$  = grupo alquilo, grupo arilo, OH, NHR, OR

**Figura 14.** Mecanismo de condensaci\u00f3n de compuestos carbon\u00edlicos con aminas primarias (Gebrezgiabher et al., 2020).

Esta reacci\u00f3n resulta muy interesante ya que, empleando el m\u00e9todo “template” (Fenton & Vigato, 1988), se pueden utilizar diaminas y dialdehidos para la formaci\u00f3n de mol\u00e9culas macroc\u00edclicas. Este m\u00e9todo se caracteriza por incorporar un ion met\u00e1lico a la reacci\u00f3n para que la condensaci\u00f3n transcurra en su entorno de coordinaci\u00f3n, favoreciendo la formaci\u00f3n de estructuras macroc\u00edclicas seg\u00fan sea la proporci\u00f3n de los reactivos utilizados o la longitud (grupo espaciador) entre los grupos funcionales de estos como muestra la Figura 15.



**Figura 15.** S\u00edntesis de macrociclo con base de Schiff [1+1] y [2+2]; X e Y representan grupos espaciadores.

Es en parte debido a la versatilidad de la reacci\u00f3n que se han generado una gran variedad de sistemas con ligandos macroc\u00edclicos (Fenton & Vigato, 1988). En los \u00faltimos a\u00f1os, este tipo de ligandos macroc\u00edclicos se han empleado para coordinar al ion disprosio ya que las distancias Dy-N son lo suficientemente largas como para inducir una interacci\u00f3n d\u00e9bil en el plano ecuatorial y

además permite introducir en el eje axial ligandos fuertes para maximizar la anisotropía del ion disprosio al favorecer la densidad electrónica tipo oblato.

Algunos de los trabajos que se han desarrollado han incorporado ligandos macrocíclicos y ligando axiales tales como 2,4-di-<sup>t</sup>Bu-PhO<sup>-</sup>, Ph<sub>3</sub>SiO<sup>-</sup>, con los cuales se ha alcanzado a obtener alta anisotropía magnética y barreras energéticas sobre 1100 K (764 cm<sup>-1</sup>) (Canaj et al., 2019).

Es en este contexto que se propone la síntesis de un nuevo complejo empleando disprosio(III) como centro metálico, que mantenga en el plano ecuatorial un sistema macrocíclico coordinante débil además de ligandos de campo cristalino fuerte en el eje axial, a fin de obtener un comportamiento de imán unimolecular.

## **2 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

### **2.1 Hipótesis**

Los ligandos macrocíclicos poliaza (tipo base de Schiff) permitirán obtener complejos de Dy<sup>III</sup> donde se favorezca la simetría axial por lo que se espera que complejos de Dy<sup>III</sup> con tales ligandos presenten propiedades de SMMs.

### **2.2 Objetivo general**

- Estudiar y analizar las propiedades magnéticas de un complejo macrocíclico poliaza de disprosio(III).

### **2.3 Objetivos específicos**

- Sintetizar y caracterizar un complejo de disprosio(III) con ligando de tipo base de Schiff.
- Caracterizar magnéticamente el complejo.
- Analizar las propiedades magnéticas de un complejo de disprosio(III) mediante métodos de estructura electrónica.

### **3 MATERIALES Y EQUIPOS**

#### **3.1 Reactivos**

- \* 2,6-piridindimetanol 98%, Sigma Aldrich.
- \* Óxido de manganeso (IV) grado técnico  $\geq 90\%$ , Sigma Aldrich.
- \* Trifluorometanosulfonato de disprosio(III) hexahidratado 98%, Sigma Aldrich.
- \* ( $\pm$ )-trans-1,2-diaminociclohexano 99%, Sigma Aldrich.
- \* Tiocianato de tetrabutilamonio 98%, Sigma Aldrich.

#### **3.2 Solventes**

- \* Cloroformo, J.T. Baker.
- \* Alcohol Etilico Absoluto anhidro 99,8%, J.T. Baker.
- \* Acetonitrilo grado HPLC, J.T. Baker.

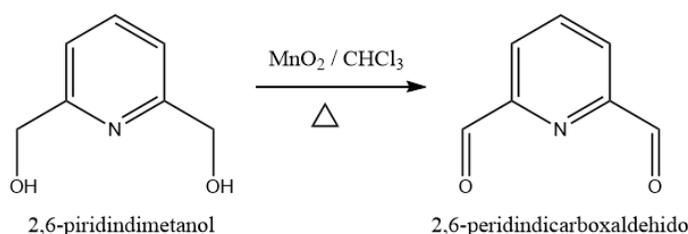
#### **3.3 Equipos y Softwares**

- \* Espectrómetro Infrarrojo FT-IR Thermo Scientific Nicolet IS5 con accesorio de ATR iD5, software OMNIC®.
- \* Equipo de Análisis Termogravimétrico NETZSCH TG 209 F1, software NETZSCH Proteus®.
- \* Equipo de difracción de rayos X Bruker SMART-APEX II CCD, software APEX II®.

## 4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Síntesis de precursor 2,6-piridindicarboxaldehido

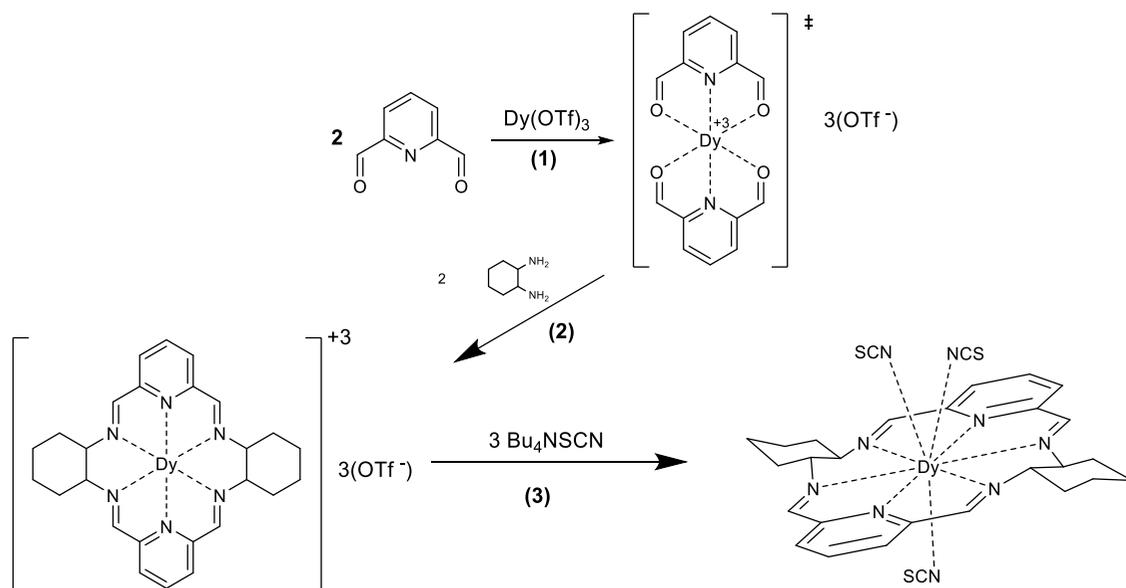
Esta síntesis se llevó a cabo mediante el método empleado por Papadopoulos y col. (Papadopoulos et al., 1966). A una solución de 2,6-piridindimetanol (5.75g; 0,041mol) en cloroformo (250mL), se incorporó dióxido de manganeso (60,06g) dosificado en cinco porciones. Posteriormente, se añadió 250mL de cloroformo. La mezcla se llevó a reflujo durante seis horas. Una vez terminada la reacción se filtró el precipitado, mientras que la solución que contiene el producto 2,6-piridindicarboxaldehido se llevó a sequedad por medio de un rotavapor obteniéndose un sólido color amarillo pálido. Finalmente, el producto fue purificado mediante sublimación obteniéndose un sólido blanco. Rendimiento: 2,79g (49,93%)



**Figura 16.** Síntesis de 2,6-piridindicarboxaldehido.

### 4.2 Síntesis de $[\text{Dy}(\text{L}^{\text{N}6})(\text{NCS})_3]$ (Dy-DACH)

En un balón de 250mL se mezcló una solución de 2,6-piridindicarboxaldehido (0,131g; 1mmol) en acetonitrilo (50mL) con una solución de triflato de disprosio(III),  $\text{Dy}(\text{OTf})_3$  (0,305g; 0,50mmol) en etanol (30mL). Seguidamente, se incorporó una solución de ( $\pm$ )trans-1,2-diaminociclohexano (120 $\mu$ L, 1mmol) en acetonitrilo (30mL). Luego se dejó reaccionar por cinco minutos y posteriormente se agregó lentamente una solución de tiocianato de tetrabutilamonio ( $\text{Bu}_4\text{NCSN}$ : 0,457g; 1,5mmol) en etanol (20mL). Cada etapa del proceso se mantuvo en agitación moderada. La solución resultante se almacenó en un cristizador para proceder con la evaporación lenta del solvente por un periodo de dos semanas hasta apreciar la formación de cristales.



**Figura 17.** Esquema de síntesis del complejo macrocíclico de  $\text{Dy}^{\text{III}}$  (**Dy-DACH**).

### 4.3 Métodos instrumentales

#### 4.3.1 Estudios espectrales FT-IR

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier se empleó a fin de confirmar tanto la formación del precursor como la formación de macrociclo, además de la coordinación de ligandos al átomo central. Para ello se pulverizó una pequeña cantidad de muestra en un mortero de ágata para luego ser dispuesta sobre el cristal del ATR. El espectro de infrarrojo fue obtenido para todos los compuestos en un rango entre  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.3.2 Análisis Termogravimétrico TGA

El análisis termogravimétrico se empleó para determinar los ligandos presentes en la primera y segunda esfera de coordinación, así como la estabilidad térmica del complejo. Para realizar el análisis, se toma una muestra de 10 mg del compuesto y se introduce dentro del porta muestra inerte para ser sometido a calentamiento progresivo por medio de un horno en una atmosfera controlada. El calentamiento permite que la muestra almacene suficiente energía como para desplazar componentes volátiles de solvente o humedad, así como para remover la coordinación de ligandos e incluso descomponer las moléculas orgánicas produciendo así un cambio de la masa inicial de la muestra en función de la temperatura. Para ello se utilizó un equipo marca NETZSCH

TG 209 F1 Iris y el programa de temperatura usado fue de 10°C/min, en un rango de 25°C a 1000°C.

#### 4.3.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos-X de monocristal permitió obtener la estructura de la molécula. La técnica de difracción de rayos X utiliza la ley de Bragg (ver ecuación 4) para identificar posiciones atómicas entre planos cristalográficos.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta) \quad (4)$$

Donde  $n$  es un número entero asociado a un plano de la red cristalina,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X,  $d$  es la distancia entre planos cristalográficos y  $\theta$  es el ángulo entre la radiación incidente y los planos de dispersión producto de la interacción con los electrones.

La muestra de cristal se coloca en un portamuestra para ser bombardeada desde una fuente móvil con radiación electromagnética que pueda atravesar el cristal (rayos X). Al cambiar la posición de la fuente de rayos X, se hace variar el ángulo de incidencia del frente de ondas y por consiguiente se obtienen patrones de difracción a diferentes ángulos de incidencia. La colección de patrones de difracción permite caracterizar estructuralmente la molécula, identificar la posición de los planos cristalográficos y determinar el tipo de celda unitaria.

El estudio se realizó en un equipo Bruker SMART-APEX II CCD que se encuentra en la Universidad Andrés Bello (UNAB). A partir de los parámetros de celda obtenidos del CIF (crystallographic information files) se calculó el patrón de 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 fuese 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.

#### 4.3.4 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 kG. El análisis de los datos se realizó mediante dos gráficas típicas: dependencia de susceptibilidad molar por la temperatura ( $\chi_M T$ ) en función de la temperatura y la dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado (Zhang et al., 2015). Las mediciones de susceptibilidad *ac* se realizaron para determinar las propiedades de SMMs del complejo. En este caso, se utilizó un campo magnético externo de 700 G 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 ( $\chi''$ ) (Woodruff et al., 2013).

#### 4.3.5 Detalles computacionales

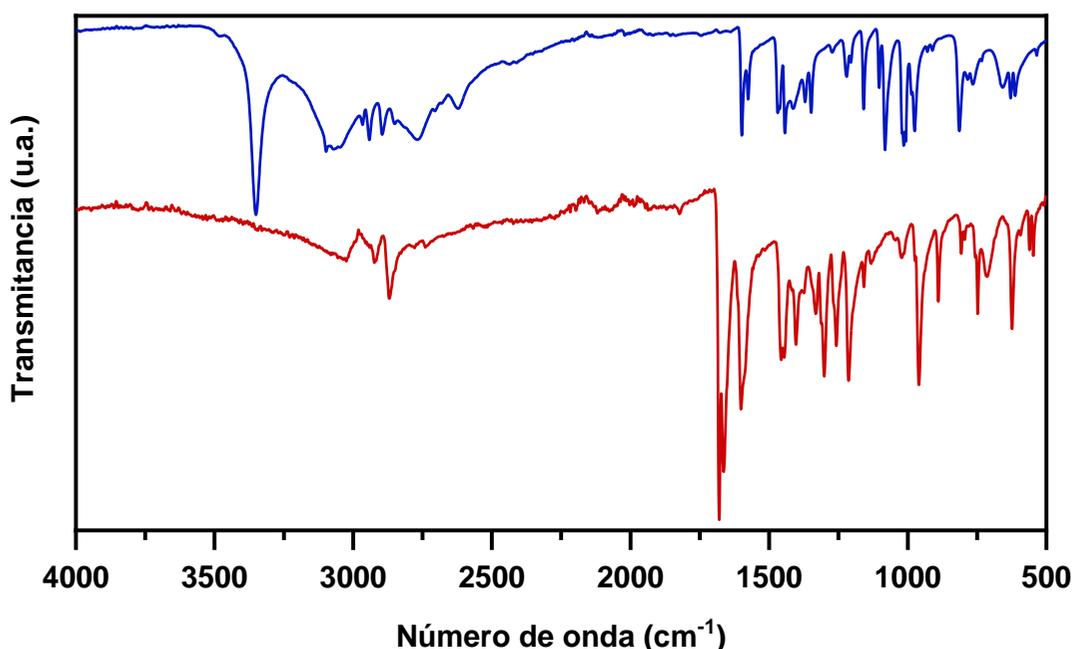
Los cálculos de estructura electrónica fueron realizados usando el programa ORCA 5.0.2. Todos los cálculos se realizaron a partir de las coordenadas de los átomos de la estructura cristalina obtenida por difracción de rayos-X (archivos CIF). El átomo de disprosio fue descrito por la base SARC2-QZVP (Aravena et al., 2016) y los demás átomos fueron descritos por la base Def2-TZVP (Weigend & Ahlrichs, 2005). En ambos casos fueron incluidos los efectos relativistas por medio del Hamiltoniano DKH2 (Nakajima & Hirao, 2012; Reiher, 2012; Rösch et al., 1996).

Los cálculos de estructura electrónica para SMMs se basaron en métodos *ab initio* multi-referenciales. En concreto, se utilizó el método CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) (Roos et al., 1980) para determinar la energía del estado fundamental y primeros estados excitados, además de los parámetros del Hamiltoniano de spin correspondientes. El método CASSCF es la aproximación estándar para tratar sistemas SMM, ya que incorpora el efecto del acoplamiento spin órbita sobre los multipletes correspondientes a las configuraciones formadas por los electrones de la capa f del lantánido. Los cálculos CASSCF incluyen los siete orbitales 4f 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 spin-orbita, mediante un paso posterior QDPT (Quasi-Degenerate Perturbation Theory), con lo cual se pudo calcular el tensor g del doblete de Kramers fundamental. Los tiempos de relajación por efecto túnel fueron calculados mediante el programa UandTau (Aravena, 2018). El input para esta metodología utiliza los archivos de información cristalográfica (CIF) y el tensor g del doblete de Kramers fundamental calculado por CASSCF/QDPT.

## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Caracterización de precursor 2,6-piridindicarboxaldehído

La formación del precursor fue corroborada empleando espectroscopia infrarroja. Esta técnica da cuenta de la oxidación del 2,6-piridindimetanol debido a la desaparición de la banda vibracional en  $3351\text{ cm}^{-1}$ , propia del estiramiento del enlace O-H para dar origen a la banda vibracional del estiramiento del doble enlace C=O en  $1680\text{ cm}^{-1}$  y  $1664\text{ cm}^{-1}$  del aldehído como muestra la Figura 18. La banda vibracional del enlace C=N en 2,6-piridindimetanol aparece en  $1599\text{ cm}^{-1}$  mientras que para el 2,6-piridindicarboxaldehido esta se encuentra en  $1602\text{ cm}^{-1}$ . Una comparación detallada de las señales vibracionales se presenta en las Tablas 1 y 2.



**Figura 18.** Espectro infrarrojo de 2,6-piridindimetanol (azul) y 2,6-piridindicarboxaldehído (rojo).

**Tabla 1.** Análisis de señales vibracionales características de FTIR 2,6-piridindimetanol.

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Vibración	Enlace
3351	<i>Fuerte</i>	Elongación	O-H
3098	<i>Débil</i>	Elongación	C-H (aromático)
2941	<i>Débil</i>	Elong. asimétrico	C-H (alifático)
2895	<i>Débil</i>	Elong. simétrico	C-H (alifático)
1599	<i>Media</i>	Elongación	C=N
1081	<i>Media</i>	Elongación	C-O

**Tabla 2.** Análisis de señales vibracionales características de FTIR 2,6-piridindicarboxaldehído.

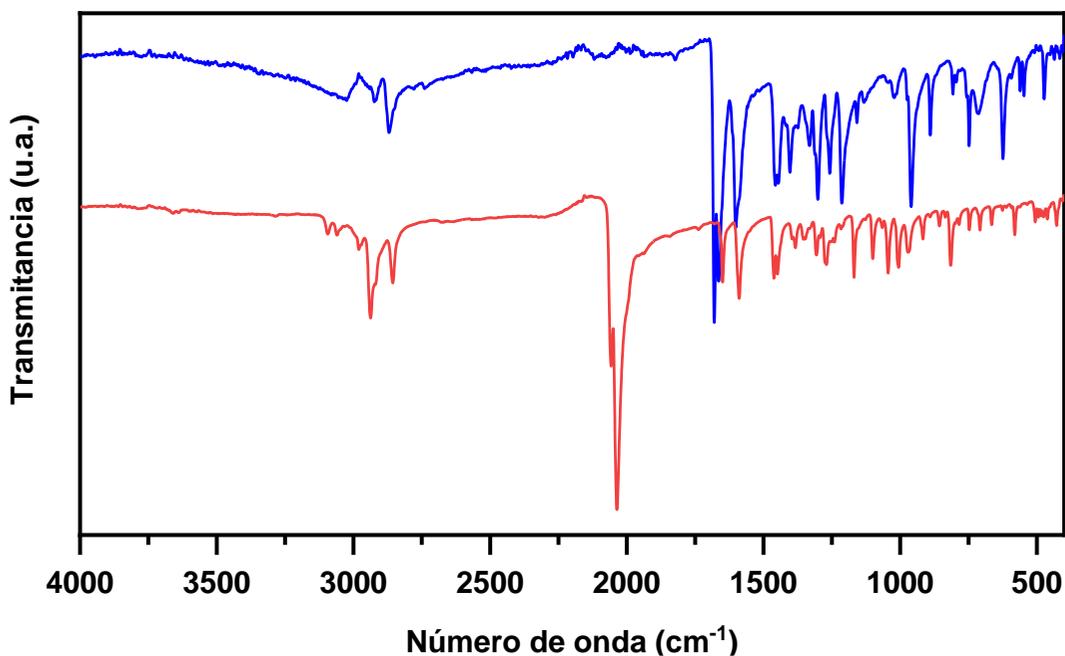
Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Vibración	Enlace
3024	<i>Débil</i>	Elongación	C-H (aromático)
2870	<i>Débil</i>	Elongación	C-H (aldehído)
1680	<i>Fuerte</i>	Elongación	C=O
1602	<i>Media</i>	Elongación	C=N

## 5.2 Caracterización de complejo (Dy-DACH)

Los cristales obtenidos de la reacción de condensación del dialdehído con la diamina en presencia de la sal de Dy<sup>III</sup>, fueron analizados mediante diferentes técnicas de caracterización: espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétrico, DRX de monocristal y de polvo.

### 5.2.1 Espectroscopia Infrarroja

En la Figura 19 se muestra el espectro infrarrojo de **Dy-DACH**, en el cual se identifican ligandos isotiocianato por medio de la señal de vibración de estiramiento del enlace C=N en  $2039\text{ cm}^{-1}$ . También confirma la formación de macrociclo debido a las señales de vibración de estiramiento C=N de la imina en torno a  $1649\text{ cm}^{-1}$ . Además, se corrobora la formación del complejo debido al desplazamiento de la señal vibracional de estiramiento del enlace C=N del grupo piridil desde  $1602$  hasta  $1589\text{ cm}^{-1}$  (ver Figura 19). La caracterización infrarroja completa se resume en la Tabla 3.



**Figura 19.** Espectro infrarrojo de 2,6-piridindicarboxaldehído (azul) y **Dy-DACH** (rojo).

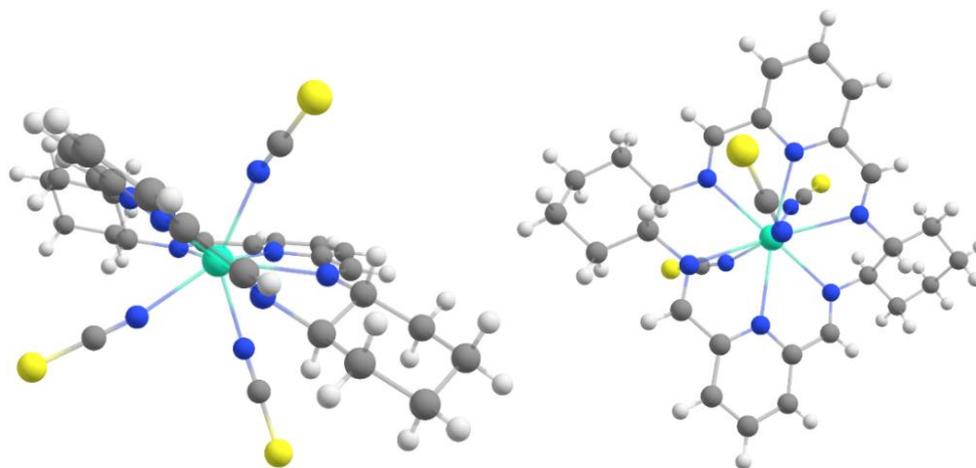
**Tabla 3.** Análisis de señales vibracionales características de FTIR de **Dy-DACH**.

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad	Vibración	Enlace
2936	<i>Débil</i>	Elongación	C-H (aromático)
2854	<i>Débil</i>	Elongación	C-H (alifático)
2039	<i>Intensa</i>	Elongación	C=N (isotiocianato)

1649	<i>Media</i>	Elongación	C=N (imina)
1589	<i>Media</i>	Elongación	C=N (piridil)

### 5.2.2 Difracción de rayos X de mono cristal

Los estudios mediante difracción de rayos X permitieron identificar la estructura molecular del complejo **Dy-DACH** como se observa en la Figura 20. Este complejo presenta un centro metálico nonacoordinado que cristaliza en un sistema monoclinico y grupo espacial  $P2_1/c$ . El átomo de disprosio se encuentra coordinado en el plano ecuatorial por seis átomos de nitrógeno pertenecientes al ligando hexaazamacrocíclico, y perpendicular a este plano es coordinado por tres átomos de nitrógeno provenientes de ligandos isotiocianato.



**Figura 20.** Vista frontal (izquierda) y superior (derecha) de la estructura molecular del complejo **Dy-DACH**. Códigos de color: Dy (celeste), N (azul), S (amarillo), C (gris), H (blanco).

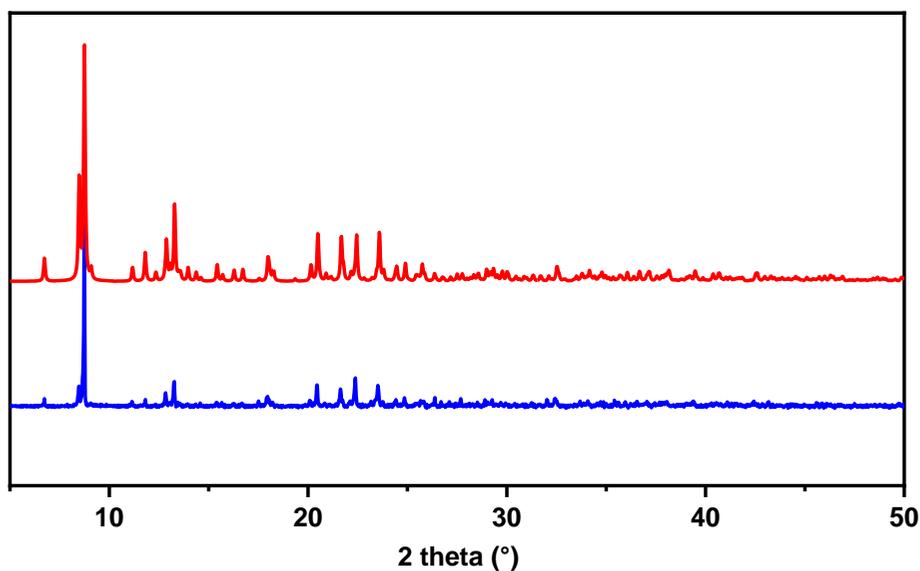
Los detalles cristalográficos se resumen en la Tabla 4, mientras que la distancia interatómicas y ángulos de enlace acorde a la representación molecular se muestran en el material suplementario (Tabla S1, Tabla S2 y Figura S1).

**Tabla 4.** Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de estructura para **Dy-DACH**.

<b>Formula química</b>	C <sub>29</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> Dy <sub>9</sub> S <sub>3</sub>
<b>Sist.crist., grupo spac.</b>	Monoclínico P2 <sub>1</sub> /c(14)
<b>Longitud de celda (Å)</b>	<b>a</b> 14,3402(15) <b>b</b> 15,8253(16) <b>c</b> 15,1009(16)
<b>Ángulo de celda</b>	<b>α</b> 90 <b>β</b> 113,791(3) <b>γ</b> 90
<b>Volumen de celda (Å<sup>3</sup>)</b>	3135,75
<b>Z, Z'</b>	<b>Z:</b> 4 <b>Z':</b> 1
<b>Factor R (%)</b>	2,45

### 5.2.3 Difracción de rayos X de polvo

A partir de la información cristalográfica (CIF) del complejo, se calculó el patrón de difractograma de polvo para ser comparado con el difractograma obtenido desde los cristales molidos. Como se observa en la Figura 21, ambos difractogramas coinciden, lo cual indica que el polvo corresponde a la estructura cristalina obtenida para **Dy-DACH**.



**Figura 21.** Comparación entre difractograma de polvo calculado (rojo) y experimental (azul).

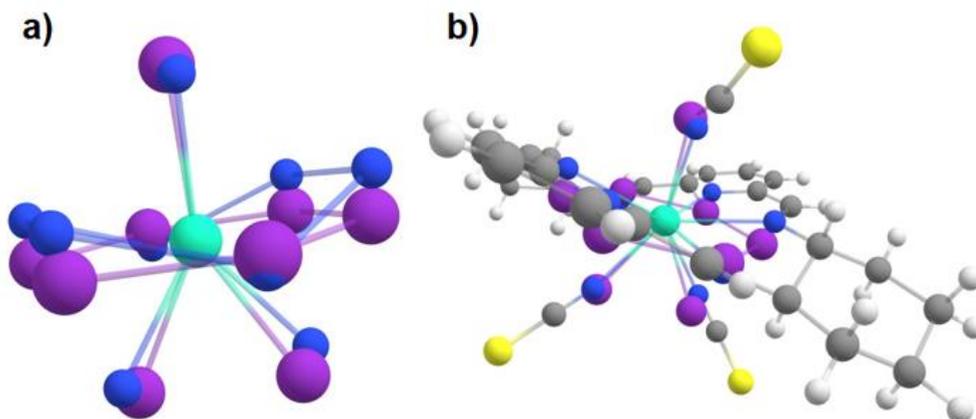
#### 5.2.4 Correlación magnetoestructural

La geometría del entorno de coordinación del complejo sintetizado se estudió utilizando el software SHAPE (Ruiz-Martínez et al., 2008), el cual permite cuantificar el grado de desviación que presenta una estructura en contraste con una geometría ideal por medio del parámetro CShMs (Continuous Shape Measures o medidas de forma continua). En este caso, el complejo **Dy-DACH** fue comparado con un poliedro convexo de nueve vértices y las medidas de forma continua para las distintas geometrías se resumen en la Tabla 5.

El análisis de la geometría indica que, de las trece formas diferentes de entorno de coordinación posibles, la estructura presenta mayor semejanza con un sistema “Hula Hoop”. La estructura “Hula Hoop” se caracteriza por presentar seis vértices distribuidos dentro de un plano formando un hexágono regular y, atravesando perpendicularmente dicho plano, se encuentran tres vértices distribuidos de manera que forman una “Y”. La representación de la desviación de la geometría ideal se muestra en la Figura 22.

**Tabla 5.** Medidas de forma continua (CShM) de los poliedros de coordinación para las posibles estructuras metal-ligando nonacoordinadas.

<b><u>Estructura ML9</u></b>	<b><u>Abreviación</u></b>	<b><u>CShM</u></b>
Eneágono	EP-9	31,114
Pirámide Octagonal	OPY-9	20,464
Bipirámide heptagonal	HBPY-9	14,504
Cúpula triangular J3	JTC-9	13,110
Cubo aumentado J8	JCCU-9	71,580
Cubo esférico-relajado aumentado	CCU-9	6,296
Pirámide cuadrada giroelongada J10	JCSAPR-9	6,487
Antiprisma cuadrado esférico aumentado	CSAPR-9	5,297
Prisma triangular triaumentado J51	JTCTPR-9	5,769
Prisma triangular esférico triaumentado	TCTPR-9	6,454
Icosaedro tridisminuido J63	JTDIC-9	10,346
Hula Hoop	HH-9	<b>3,328</b>
Muffin	MFF-9	4,020



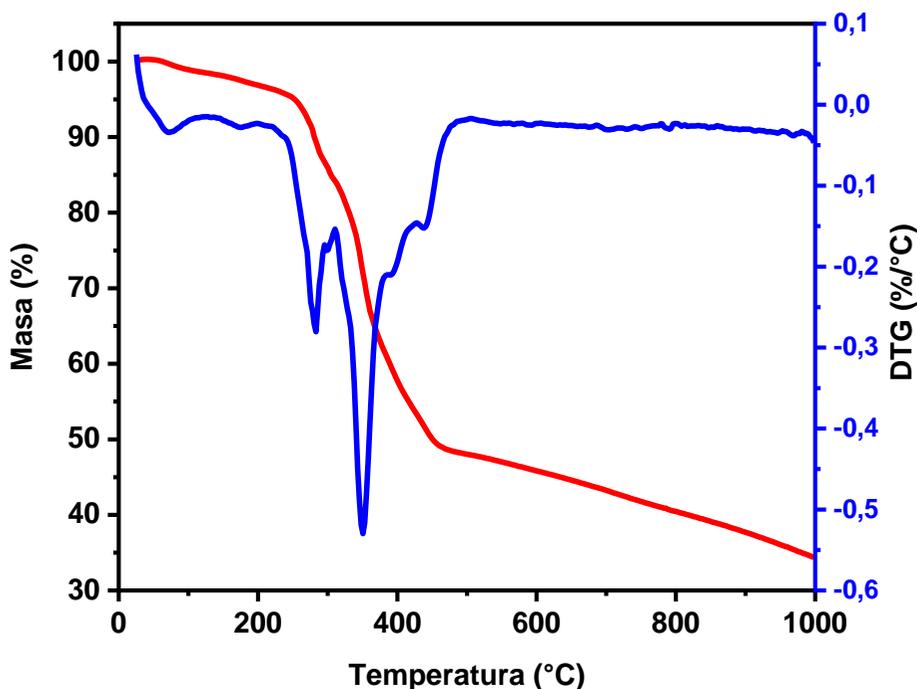
**Figura 22.** Representación de la desviación del poliedro ideal “Hula Hoop” sobre: a) el entorno de coordinación; b) geometría molecular. Códigos de color: Dy (celeste), N (azul), S (amarillo), C (gris), H (blanco), poliedro ideal (morado).

La medida de forma (S) del entorno de coordinación del disprosio respecto a la geometría “Hula Hoop” es igual a 3,328. La Figura 22 (a) muestra la superposición de la geometría ideal con la geometría molecular, donde se observa que el macrociclo está distorsionado respecto al plano correspondiente a la geometría ideal. Dos nitrógenos se ubican sobre el plano y cuatro por debajo, con distancias Dy-N que van desde 2,599 a 2,703 Å (promedio: 2,642 Å). Por otro lado, tres nitrógenos pertenecientes a moléculas SCN<sup>-</sup> se ubican de manera perpendicular al plano del macrociclo con distancias Dy-N de 2,381; 2,379 y 2,391 Å, estos últimos formando un ángulo N-Dy-N de 74,8°. La mayor distancia entre los nitrógenos del macrocíclico al centro de disprosio comparado con las distancias a los ligandos isotiocianato indica una interacción más débil en el plano ecuatorial. Esto junto con la baja distorsión del macrociclo propicia la orientación de la densidad electrónica oblato (“plano difícil”) hacia los átomos N-dadores del macrociclo y a la vez que dirige el momento magnético (“eje fácil”) perpendicular a este plano.

### 5.2.5 Análisis Termogravimétrico

En la Figura 23 se presentan los resultados del análisis termogravimétrico del complejo **Dy-DACH**. El termograma muestra una pérdida de masa inicial menor a un 0,9%, esto se atribuye a la retención de humedad de la muestra por condiciones ambientales de almacenamiento. La primera pérdida significativa de masa es de un 15,25% lo que se atribuye a la descoordinación de

dos moléculas de isotiocianato. Esta fracción se pierde totalmente a 310°C. Luego de este punto, se produce la pérdida de la tercera molécula de isotiocianato junto a la fracción orgánica.



**Figura 23.** Termograma (rojo) y DTGA (azul) de **Dy-DACH**.

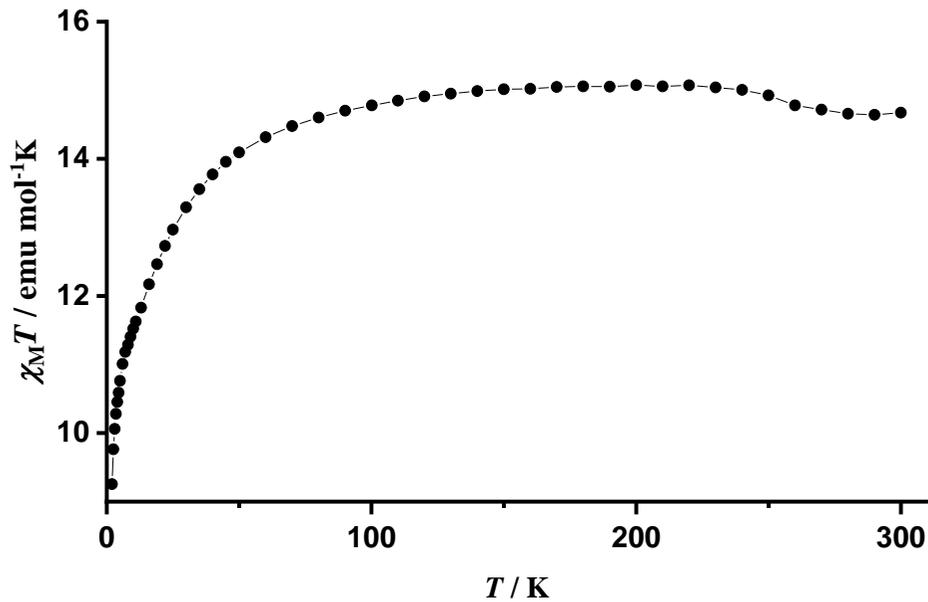
**Tabla 6.** Pérdida de masa (%) calculado y experimental del complejo sintetizado y temperatura a la que ocurre totalmente la pérdida.

Fracción del complejo	Masa (g/mol)	Pérdida calculada (%)	Pérdida experimental (%)	Temperatura (°C)
[DyL(NCS) <sub>3</sub> ]	764.11	0	-	-
[DyL(NCS)]	648.16	15.17	15.25	310

### 5.2.6 Estudios de Susceptibilidad Magnética (dc)

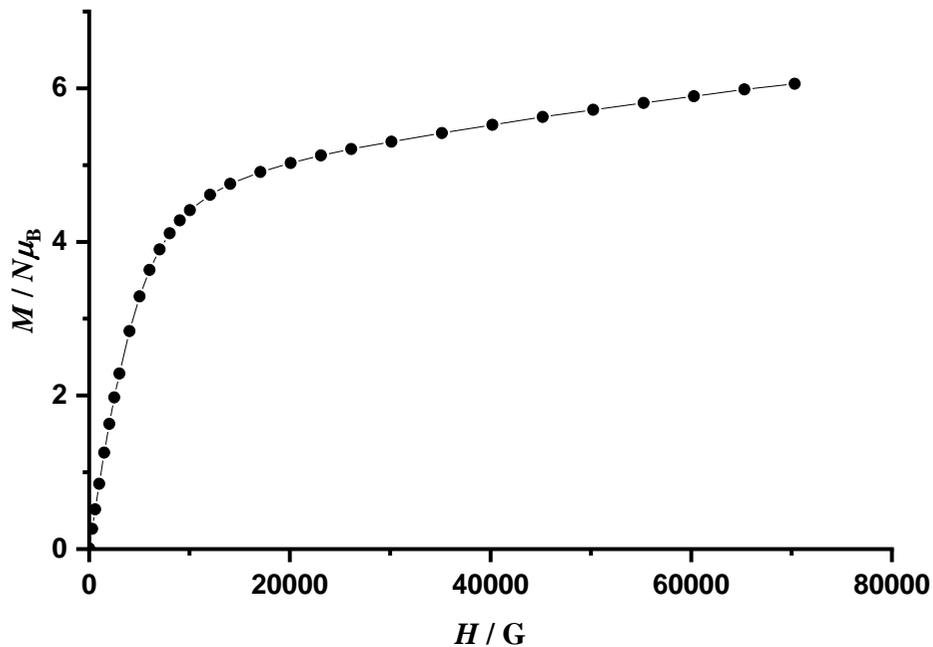
Las mediciones magnéticas se realizaron empleando una muestra de polvo del complejo **Dy-DACH**. La susceptibilidad magnética molar por la temperatura ( $\chi_m T$ ) a un campo constante de 3 kG en un rango de temperatura entre 2-300 K se presenta en la Figura 24. A temperatura

ambiente, el valor de  $\chi_m T$  fue de 14,67 emu mol<sup>-1</sup>K, valor próximo al esperado para un ion libre de Dy<sup>III</sup> (14,17 emu mol<sup>-1</sup>K), (Tang & Zhang, 2015). Los valores de  $\chi_m T$  aumentaron levemente conforme disminuía la temperatura, alcanzando un máximo de 15,07 emu mol<sup>-1</sup>K a 200 K. Luego, este valor decrece gradualmente hasta 14,4 emu mol<sup>-1</sup>K, desde donde se produce un rápido decaimiento alcanzando un valor de 9,25 emu mol<sup>-1</sup>K a 2 K debido a la despoblación térmica de los estados excitados pertenecientes al multiplete fundamental <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> (Tang & Zhang, 2015).



**Figura 24.** Dependencia de la Susceptibilidad magnética por temperatura ( $\chi_m T$ ) con la temperatura a un campo estático de 3 kG.

Por otro lado, la dependencia de la magnetización con el campo aplicado medido a 2 K se muestra en la Figura 25.



**Figura 25.** Dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado a temperatura de 2K.

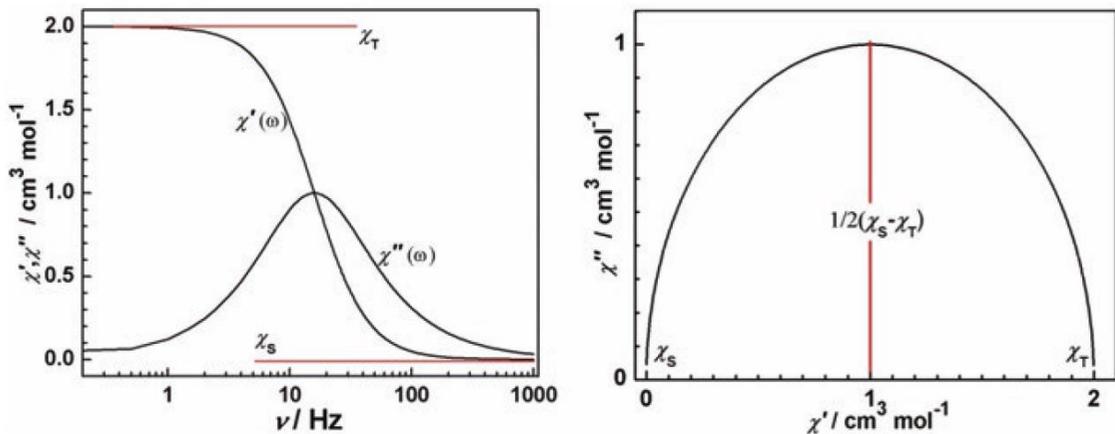
El gráfico de magnetización en función del campo muestra el comportamiento típico de un sistema paramagnético, con un aumento del momento magnético que paulatinamente va alcanzando un valor de saturación a campos elevados. Podemos observar que el sistema presenta anisotropía magnética significativa porque la magnetización a 70000 G (6,05  $N_{\mu B}$ ) es menor al valor de saturación esperado para un ion  $Dy^{III}$  libre (9,84  $N_{\mu B}$ ) (Tang & Zhang, 2015).

### 5.2.7 Estudios de Susceptibilidad Magnética (ac)

Para estudiar los procesos de relajación magnética de **Dy-DACH**, se realizaron medidas de susceptibilidad magnética de corriente alterna (ac). Cuando la muestra se magnetiza frente a un campo directo, presenta una susceptibilidad magnética máxima ( $\chi_T$ ). Si se somete a un campo magnético oscilante, el sistema evolucionara hasta alcanzar una condición de equilibrio y la concentración de moléculas que orientan su momento magnético en dirección al campo será máxima siempre y cuando la frecuencia de oscilación del campo ( $\omega$ ) sea lo suficientemente lenta para que las moléculas alcancen a alinear sus momentos magnéticos con dicho campo. Esta

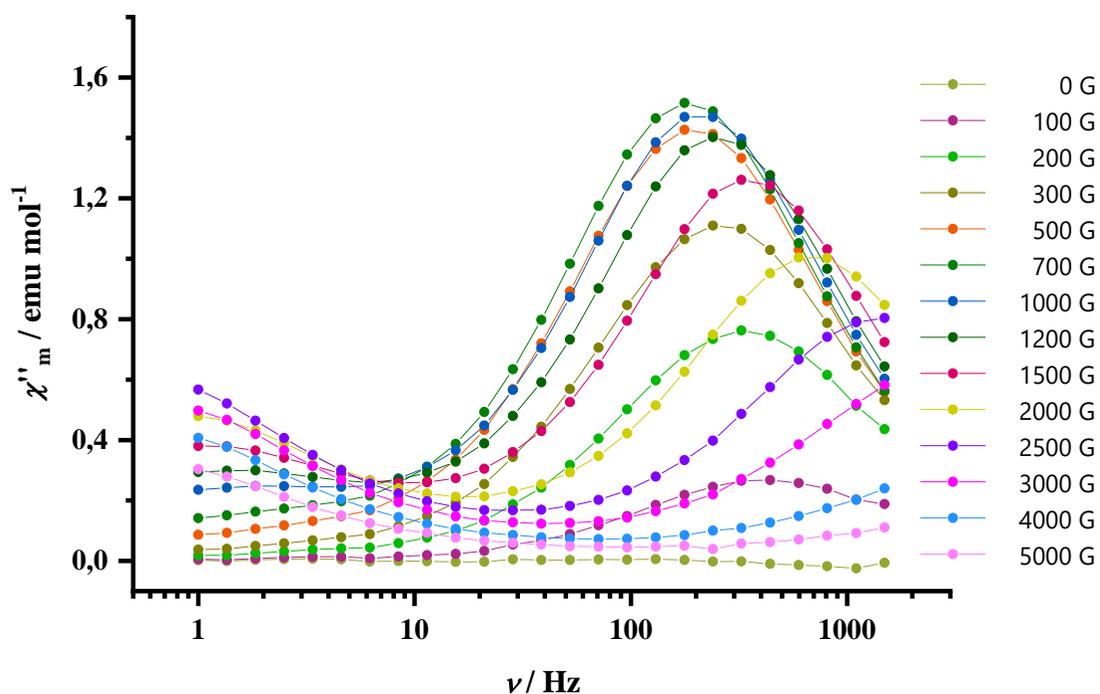
concentración que sigue al campo da origen a lo que se conoce como susceptibilidad magnética en fase ( $\chi'$ ). Sin embargo, a medida que aumenta la frecuencia de oscilación del campo, no todas las moléculas alcanzan a orientar sus momentos magnéticos con el campo, lo que produce un desfase debido al tiempo de relajación intrínseco que estas moléculas presentan. Esta concentración da origen a la susceptibilidad magnética fuera de fase ( $\chi''$ ) (Figura 26 izquierda).

Cuando existe un desfase de  $90^\circ$  con respecto a la frecuencia de oscilación del campo, la susceptibilidad fuera de fase es máxima y es allí donde es posible medir el tiempo de relajación ( $\tau$ ). A velocidades mayores de oscilación, las moléculas son incapaces de seguir al campo magnético por lo que no hay efecto de dicho campo en ellas, alcanzando un valor mínimo de susceptibilidad llamado susceptibilidad adiabática ( $\chi_s$ ). Para identificar el tiempo de relajación ( $\tau$ ) se grafican las componentes  $\chi''$  versus  $\chi'$  dando origen al diagrama de Argand o diagrama Cole-Cole (Figura 26 derecha).



**Figura 26.** Izquierda: Componente en fase ( $\chi'$ ) y fuera de fase ( $\chi''$ ) en función de la frecuencia ( $\nu$ ) de oscilación de un campo magnético ac. Derecha: diagrama de Argand con un solo proceso de relajación caracterizado por un solo tiempo de relajación (Tang & Zhang, 2015).

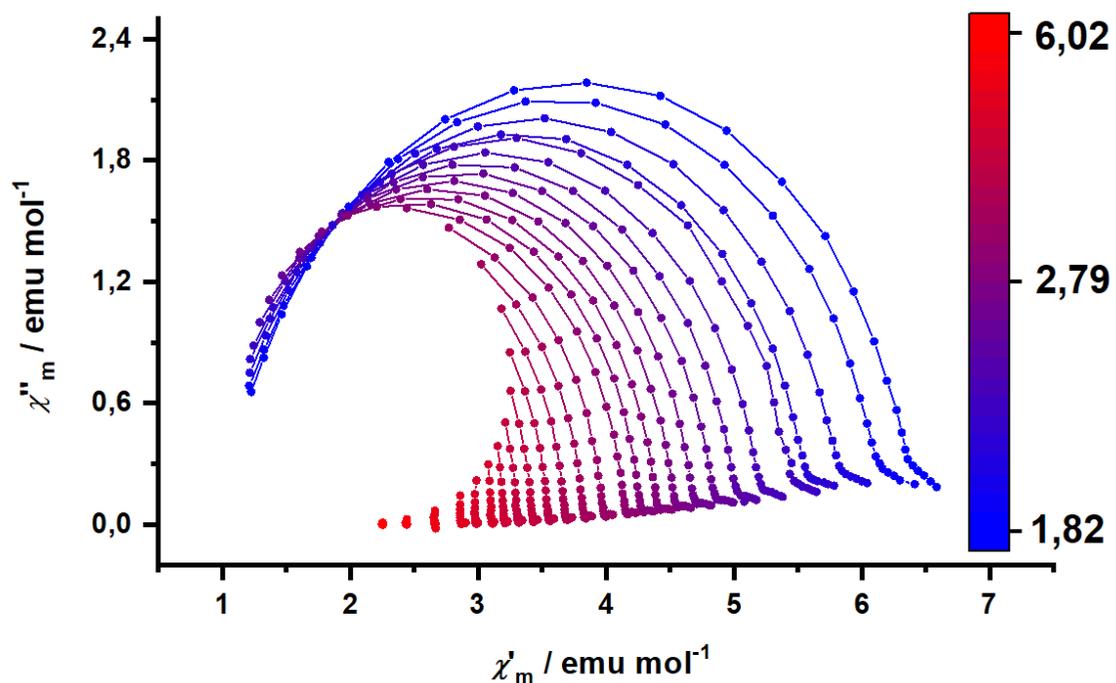
Para el complejo sintetizado, la susceptibilidad magnética fuera de fase ( $\chi''_m$ ) en función de la frecuencia de un campo magnético oscilante determinado a la temperatura de 2K se muestra en Figura 27.



**Figura 27.** Dependencia de la susceptibilidad magnética fuera de fase ( $\chi''_m$ ) con la frecuencia de oscilación a diferentes campos externos registrado a 2 K.

En ausencia de un campo magnético estático, no se observó señal para la susceptibilidad fuera de fase. Debido a esto, se aplicó un campo estático (dc) en el rango 100-5000 G, con lo cual se observa un máximo  $\chi''_m$  en la gráfica. De esta manera, se puede deducir que el complejo **Dy-DACH** es un SMM inducido por campo. A partir de las mediciones esquematizadas en la Figura 27, se escogió 700G como campo dc externo óptimo para medir la dependencia de la susceptibilidad magnética con la frecuencia y temperatura.

En la Figura 28 se muestra el diagrama de Argand ( $\chi''_m$  vs  $\chi'_m$ ) medido en un rango de temperatura de 1,82-6,02 K.



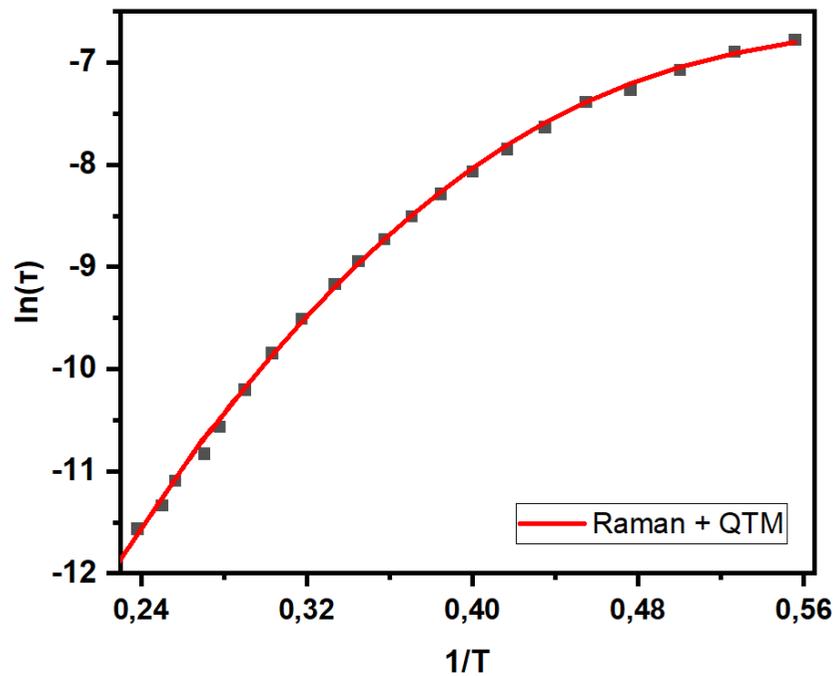
**Figura 28.** Gráfica de Argand para **Dy-DACH** en rango de temperatura que va desde 1,82 K hasta 6,02 K.

La gráfica Argand presenta un único proceso de relajación en todo el rango de temperatura, esto atribuido a que presenta un solo semicírculo asociado a cada temperatura (Y. N. Guo et al., 2011). El diagrama presenta forma semicircular asimétrica y pueden ajustarse bien con el modelo generalizado de Debye que describe la respuesta dieléctrica del material con múltiples procesos que contribuyen a la relajación (Gebrezgiabher et al., 2020).

Cada máximo en el diagrama de Argand permite identificar un tiempo de relajación de la magnetización ( $\tau$ ) a una temperatura dada. A partir de estos valores se graficó el logaritmo natural del tiempo de relajación ( $\tau$ ) en función del inverso de la temperatura como muestra la Figura 29. Al disminuir la temperatura se produce una desviación de la linealidad, lo cual es comúnmente atribuido a una relajación Raman (Tang & Zhang, 2015). Los datos obtenidos muestran que el fenómeno de relajación de la magnetización está gobernado principalmente por mecanismos Raman y QTM que se ajustan a la Ecuación 5. En esta ecuación, la contribución de los mecanismos QTM y Raman se ve reflejado por el primer y segundo término respectivamente.

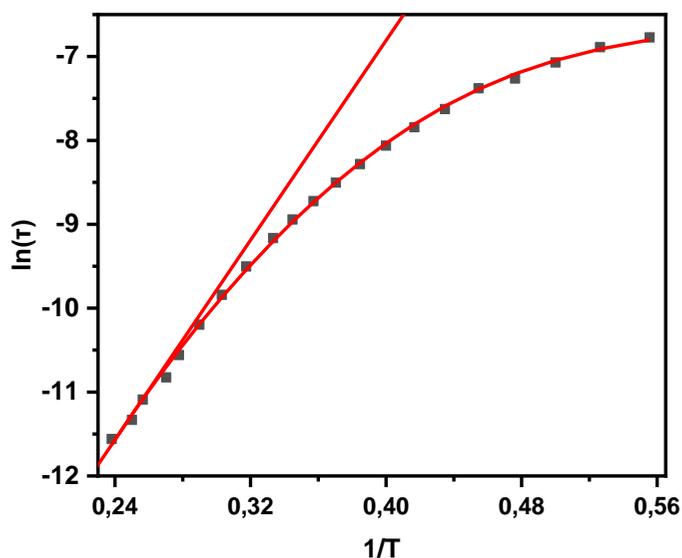
$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{QTM}} + CT^n \quad (5)$$

Los parámetros que mejor se ajustan a la Ecuación (5) son para C: 2,72 [s<sup>-1</sup>K<sup>-n</sup>], n: 7,40 y  $\tau_{QTM}$ : 1,45·10<sup>-3</sup> [s]. De acuerdo con el modelo clásico de relajación Raman de dos fonones (Abragam & Bleaney, 1970), *n* debería ser 7 para un ion no Kramers y 9 para un ion Kramers. En este caso, la desviación de este valor ideal se atribuye a procesos de termalización dinámicos (Herchel et al., 2019).



**Figura 29.** Relación de ln( $\tau$ ) con el inverso de T. Los cuadrados grises representan el valor experimental, mientras que las líneas rojas representan el ajuste usando la Ecuación 5.

Por otra parte, también se estimó un valor de barrera de desmagnetización efectiva ( $U_{eff}$ ) utilizando la región de mayor temperatura del gráfico ln( $\tau$ ) versus 1/T, que se aproximaba a una relación lineal. Se empleó la ecuación de Arrhenius para describir la desmagnetización vía procesos térmicamente activados (Tang & Zhang, 2015) (ver Figura 30), estimándose un valor de  $U_{eff}$  de 29,7 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 30.** Representación gráfica de los procesos de desmagnetización. La pendiente de la recta representa la barrera de desmagnetización efectiva.

### 5.2.8 Estudios computacionales

El resultado de los cálculos CASSCF (Complete active space self-consistent field) se resumen en la Tabla 7, mientras que la Figura 31 representa tanto la barrera de magnetización como la orientación del momento magnético.

**Tabla 7.** Valores calculados para los componentes del vector  $g$  de cada subnivel del doblete de Kramers, la energía correspondiente y tiempo de relajación por efecto túnel.

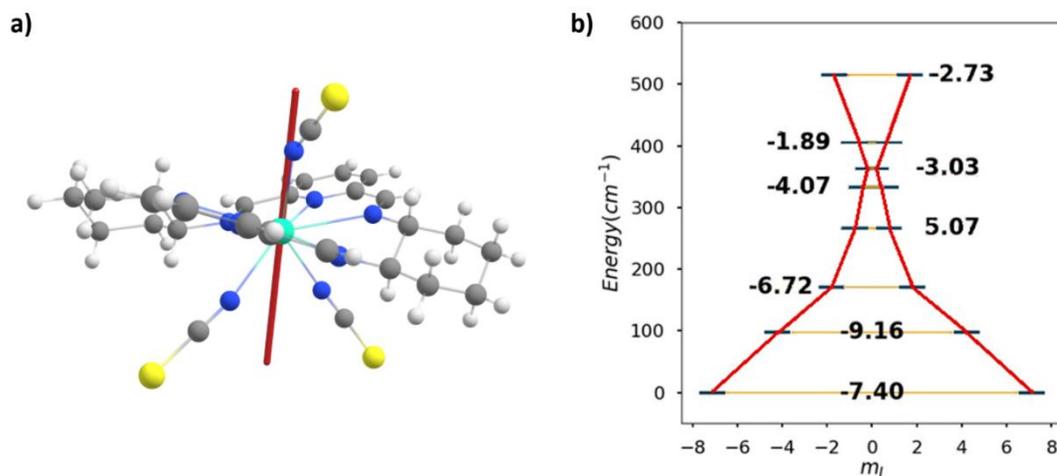
Doblete de Kramers	Energía (cm <sup>-1</sup> )	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$\tau$ (s)
0	0	0,342	0,908	18,944	$3,9 \cdot 10^{-8}$
1	97,4	2,799	6,808	10,983	$6,9 \cdot 10^{-10}$
2	170,8	1,914	3,521	7,028	$1,9 \cdot 10^{-7}$
3	266,2	0,435	1,219	10,673	$8,5 \cdot 10^{-6}$
4	333,4	0,227	0,529	19,036	$8,5 \cdot 10^{-5}$
5	363,4	0,071	0,222	18,699	$9,3 \cdot 10^{-4}$
6	404,2	0,014	0,017	16,784	$1,2 \cdot 10^{-2}$
7	514,9	0,011	0,013	18,647	$1,8 \cdot 10^{-3}$

La energía del primer estado excitado calculado es de  $97,4 \text{ cm}^{-1}$  mientras que el desdoblamiento total es de  $514,9 \text{ cm}^{-1}$ . El valor experimental de  $U_{eff}$  de  $29,7 \text{ cm}^{-1}$  es considerablemente menor que la energía del primer estado excitación calculada, lo que sugiere que hay contribuciones de la relajación por debajo de la barrera de desmagnetización (Lunghi et al., 2017).

Las componentes del vector  $g$  para el doblete fundamental de Kramers muestran una alta anisotropía en dirección al eje fácil debido al elevado valor del componente  $g_z$  (18,944), por otro lado, los componentes transversales ( $g_x$  y  $g_y$ ) exhiben valores significativamente más bajos (0,342 y 0,908). El factor  $g$  ideal para obtener un doblete fundamental con alta anisotropía magnética para  $\text{Dy}^{\text{III}}$  son:  $g_x = 0$ ,  $g_y = 0$  y  $g_z = 20$ .

La Figura 31b) presenta el diagrama de doble pozo donde se muestran las energías de estados ab initio, valores  $m_J$  y tiempos de relajación por túnel para los ocho dobletes de Kramers. El tiempo de relajación por efecto túnel del estado fundamental es de  $3,9 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ , mientras que para el primer y segundo estado excitado son de  $6,9 \cdot 10^{-10} \text{ s}$  y  $1,9 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ , respectivamente. Estos resultados indican que el primer estado excitado domina la relajación de la magnetización vía túnel cuántico térmicamente asistido. Comparado con otros SMMs de disprosio(III) mononucleares (Aravena & Ruiz, 2013), estos valores son consistentes con una relajación de la magnetización inducida por campo, tal como se observó experimentalmente.

En la Figura 31a se muestra como el vector  $g_z$  es casi colineal con la dirección del ligando  $\text{SCN}^-$ . Esto es consistente con el mayor efecto de campo ligando que presentan los ligandos  $\text{SCN}^-$  en comparación con el efecto de los nitrógenos del macrociclo, lo que estabiliza la densidad electrónica oblato en el plano ecuatorial, direccionando el momento magnético en el eje perpendicular.

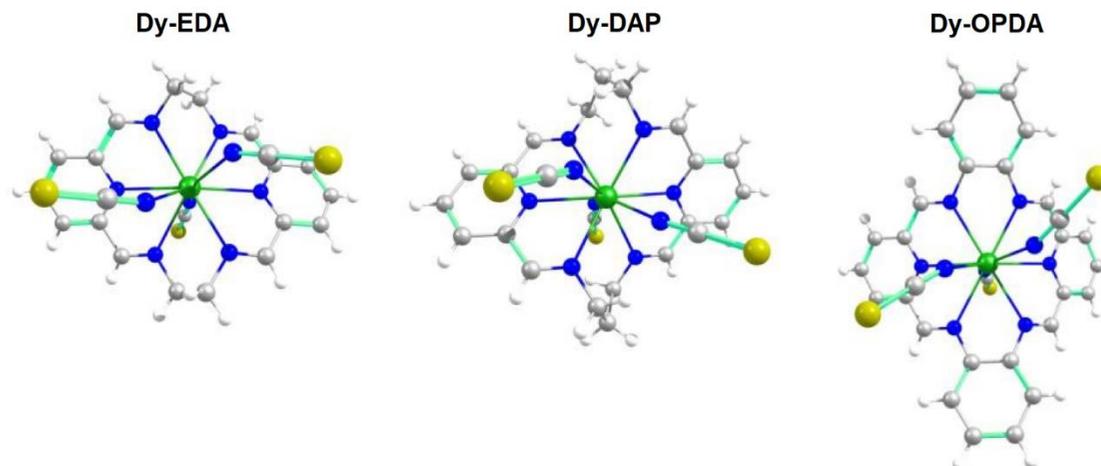


**Figura 31.** a) Estructura molecular del complejo **Dy-DACH**. Colores de átomos: Dy: celeste, N: azul oscuro, S: amarillo, C: gris, H: blanco. La dirección del vector  $g$  para el estado fundamental está representado por una línea roja; b) Diagrama de doble pozo calculado del complejo **Dy-DACH**. 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.

### 5.3 Comparación de las propiedades magnéticas con el cambio estructural

A fin de profundizar en las propiedades magnéticas del material sintetizado se realizó una comparación con los materiales obtenidos por Y.Gil y col. (Gil et al., 2020). En dicho estudio se presenta una familia de ligandos macrocíclicos y su efecto en las propiedades magnéticas en complejos de disprosio(III) ( $[Dy(L^n)(SCN)_3]$ ) y erbio(III). Esta sección se limita a analizar solo los resultados de complejos de disprosio(III) y compararlos con el complejo sintetizado en esta tesis que también presenta tres ligandos isotiocianato en torno al eje axial.

Se presentaron tres complejos con ligando hexaazamacrocíclicos derivados de piridina que emplearon diferentes diaminas como precursor para la conformación el grupo espaciador. Para mayor simplicidad se utilizará el termino **Dy-EDA** para identificar el complejo que empleó etilendiamina como precursor mientras que los que utilizaron 1,3-diaminopropano y o-fenilendiamina serán identificados como **Dy-DAP** y **Dy-OPDA**, respectivamente. La estructura molecular de estos complejos se presenta en la Figura 32.



**Figura 32.** Estructura molecular de complejos de disprosio,  $[\text{Dy}(\text{L}^n)(\text{SCN})_3]$ . Código de color: Dy (verde), N (azul), C (gris) y H (blanco).

En el estudio anterior, la distancia promedio Dy-N fue de 2,624 Å para **Dy-OPDA**, seguido de **Dy-EDA** con 2,597 Å y finalizando con 2,588 Å para el complejo **Dy-DAP**. Por otro lado, **Dy-DACH** presenta la distancia promedio mayor entre todos los complejos con 2,642 Å. La diferencia radica en la distorsión del macrociclo. Los espaciadores cíclicos entregan tensión estructural al macrociclo debido al efecto estérico asociado a estos grupos espaciadores voluminosos. Por otro lado, se espera una menor tensión estructural para los espaciadores acíclicos debido a su menor volumen y mayor flexibilidad.

Los complejos **Dy-EDA**, **Dy-DAP** y **Dy-OPDA**, presentaron valores de CShM asociados a la estructura “Hula Hoop” de 4,292; 6,323 y 2,338, respectivamente. El complejo **Dy-OPDA** mostró una mejor aproximación a la geometría “Hula Hoop” en comparación al complejo **Dy-DACH** (3,328). Esto demuestra que los complejos con espaciadores cíclicos (**Dy-OPDA** y **Dy-DACH**) presentan una menor distorsión del macrociclo y por tanto una mayor axialidad en comparación con los complejos de espaciador acíclicos (**Dy-EDA** y **Dy-DAP**).

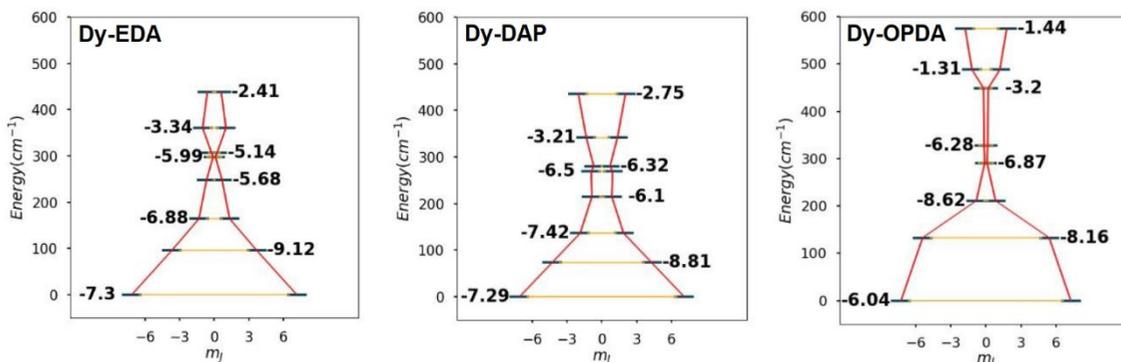
Extendiendo la comparación a las propiedades magnéticas, las mediciones de susceptibilidad ac mostraron que el compuesto **Dy-OPDA** presenta una débil señal fuera de fase. El proceso de relajación dominante comienza a aparecer a frecuencias muy altas, dejando el máximo fuera del intervalo de medición. De este modo, **Dy-OPDA** presentó mayor axialidad que **Dy-EDA** y **Dy-**

**DAP**, pero peores propiedades SMM. Este comportamiento es contraintuitivo y se asoció a las diferencias en empaquetamiento cristalino entre los compuestos, donde **Dy-EDA** y **Dy-DAP** cristalizaron en el grupo  $P\bar{1}$  y **Dy-OPDA** en el grupo  $P2_1/c$ . En el caso de **Dy-DACH**, se determinó que éste cristaliza en el mismo grupo espacial que **Dy-OPDA** ( $P2_1/c$ ). Esta observación es consistente con la menor distorsión respecto a la geometría “Hula-Hoop” de los dos complejos basados en espaciadores cíclicos.

Las medidas de susceptibilidad ac indican que el proceso de desmagnetización de **Dy-EDA** y **Dy-DAP** involucra los mecanismos de relajación Orbach y Raman, obteniéndose valores  $U_{eff}$  de 35,3 K ( $24,5 \text{ cm}^{-1}$ ) y 35,8 K ( $24,9 \text{ cm}^{-1}$ ), respectivamente. En el caso de **Dy-DACH**, la relajación de la magnetización está gobernada por mecanismos Raman y QTM, donde el valor de  $U_{eff}$  estimado fue  $29,7 \text{ cm}^{-1}$ .

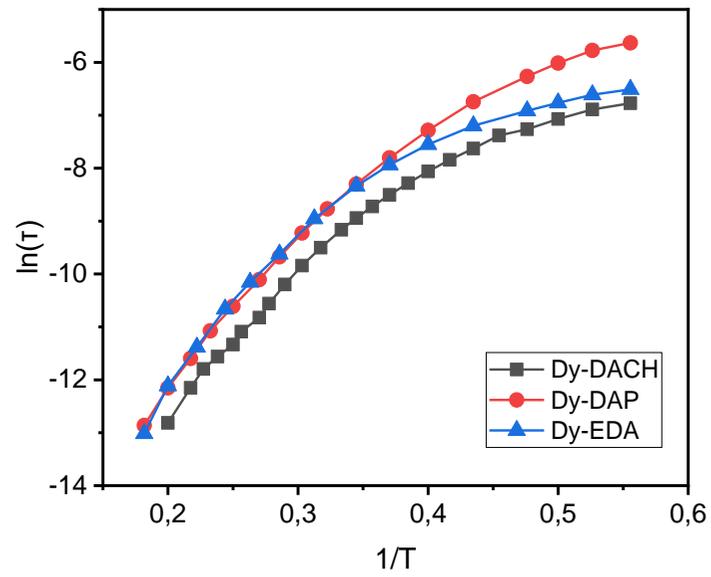
Los cálculos CASSCF mostraron que **Dy-DAP** presenta la menor energía del primer estado excitado con valor de  $73 \text{ cm}^{-1}$  de un desdoblamiento total de  $435 \text{ cm}^{-1}$  y un valor de 18,471 para  $g_z$  (Figura 33). Seguido de **Dy-EDA** con energía de  $96 \text{ cm}^{-1}$  para un desdoblamiento total de  $438 \text{ cm}^{-1}$  y 18.657 para  $g_z$ . Mientras que **Dy-OPDA** presenta la mayor energía con  $133 \text{ cm}^{-1}$  en el primer estado de un desdoblamiento total de  $575 \text{ cm}^{-1}$  además de presentar el mayor parámetro  $g_z$  (18,926).

Por otro lado, el complejo **Dy-DACH** presenta una energía del primer estado excitado de  $97,4 \text{ cm}^{-1}$  sobre un desdoblamiento total de  $514,9 \text{ cm}^{-1}$  y el mayor valor para el parámetro  $g_z$  de 18,944. Con relación a los tiempos de relajación, **Dy-OPDA** presenta la relajación por efecto túnel más lenta con  $9,1 \cdot 10^{-7} \text{ s}$  seguido de **Dy-DAP** con  $5,1 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ , luego **Dy-EDA** con  $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ s}$  y finalmente el complejo **Dy-DACH** con  $3,9 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ .



**Figura 33.** Barreras de bloqueo de la magnetización *ab initio* de los complejos **Dy-EDA**, **Dy-DAP** y **Dy-OPDA**. Los tiempos de relajación del túnel cuántico ( $\tau_{QTM}$ ) se representan con números junto al nivel correspondiente y están expresados en escala logarítmica.

Para comparar las propiedades SMM de **Dy-DAP**, **Dy-EDA** y **Dy-DACH** de una forma más intuitiva, se representó la relación entre  $\ln(\tau)$  y  $1/T$  para cada uno de los sistemas en la misma gráfica (Figura 34). Se puede observar que el complejo **Dy-DACH** (gris) presenta un tiempo de relajación levemente menor en comparación con los demás complejos en todo el rango de temperatura. De esta manera, el complejo **Dy-DACH** exhibe el peor comportamiento SMM dentro de este grupo. Esta situación es análoga a lo observado para **Dy-OPDA**, que presentaba las peores propiedades SMM a pesar de mostrar mejor axialidad que los compuestos basados en espaciadores acíclicos. Considerando que **Dy-DACH** y **Dy-OPDA** cristalizaron en el mismo grupo espacial, es posible que los menores tiempos de relajación observados para **Dy-DACH** se expliquen por el mismo fenómeno que determinaba la imposibilidad de medir los tiempos de relajación en **Dy-OPDA**. Como se mencionó en el artículo original, la disposición del compuesto **Dy-OPDA** en el empaquetamiento  $P2_1/c$  está asociado con una orientación perpendicular de los ejes de anisotropía magnética de compuestos vecinos. Esta orientación favorece un campo local orientado en la dirección transversal de  $g$  (a lo largo de  $g_x$  y  $g_y$ ) y promueve la relajación magnética.



**Figura 34.** Comparación de la dependencia del tiempo de relajación con respecto a la temperatura de los complejos **Dy-DACH** (gris), **Dy-DAP** (rojo) y **Dy-EDA** (azul).

## 6 CONCLUSIONES

El complejo hexaazamacrocíclico de Dy<sup>III</sup>, Dy(L<sup>N6</sup>)(NCS)<sub>3</sub>] (**Dy-DACH**) fue exitosamente obtenido mediante un procedimiento basado en síntesis “template”. Este compuesto cristalizó en un sistema monoclinico P2<sub>1</sub>/c, donde el metal presentó un entorno nonacoordinado compuesto exclusivamente por nitrógenos actuando como átomos donores.

El análisis SHAPE permitió identificar a la geometría “Hula Hoop” como la geometría ideal para realizar la correlación magnetoestructural siendo el valor de CShM para esta geometría de 3,328.

Las mediciones de susceptibilidad ac mostraron que el proceso de desmagnetización involucra mecanismos Raman y QTM, obteniéndose una barrera de energía  $U_{eff}$  estimada de 29,7 cm<sup>-1</sup>.

Los cálculos *ab initio* permitieron determinar que el momento magnético en **Dy-DACH** se orienta perpendicular al plano del macrociclo. Además, describen una energía asociada al primer estado excitado de 97,4 cm<sup>-1</sup>, un desdoblamiento total de 514,9 cm<sup>-1</sup> y un tiempo de relajación por efecto túnel de  $3,9 \cdot 10^{-8}$ s.

La comparación de las propiedades estructurales y magnéticas de **Dy-DACH** respecto a complejos similares reportados en literatura (**Dy-DAP**, **Dy-EDA** y **Dy-OPDA**) evidencian una mejora en la anisotropía axial respecto a **Dy-DAP** y **Dy-EDA**, además de una mayor energía para el primer estado electrónico excitado. Contrario a lo esperado, las propiedades SMM de **Dy-DACH** fueron inferiores a **Dy-EDA** y **Dy-DAP** a pesar de la mayor anisotropía magnética de **Dy-DACH**. Esta anomalía se atribuye al empaquetamiento cristalino de **Dy-DACH** determinado por su grupo espacial (P2<sub>1</sub>/c). Esta disposición geométrica favorecería interacciones dipolares que promueven la desmagnetización. Un comportamiento similar ya había sido observado para **Dy-OPDA**.

De este modo, este trabajo presenta un interesante ejemplo del efecto que puede ejercer el empaquetamiento cristalino en las propiedades SMM de complejos de lantánidos y abre perspectivas para profundizar sobre los efectos estructurales que determinan esta interacción y en la búsqueda de nuevos sistemas que presenten esta clase de fenómenos.

## 7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abragam, A., & Bleaney, B. (1970). *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Clarendon P, Ed.). Oxford University Press.
- Ako, A. M., Hewitt, I. J., Mereacre, V., Clérac, R., Wernsdorfer, W., Anson, C. E., & Powell, A. K. (2006). A Ferromagnetically Coupled Mn<sub>19</sub> Aggregate with a Record S=83/2 Ground Spin State. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(30), 4926–4929. <https://doi.org/10.1002/anie.200601467>
- Aravena, D. (2018). Ab Initio Prediction of Tunneling Relaxation Times and Effective Demagnetization Barriers in Kramers Lanthanide Single-Molecule Magnets. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(18), 5327–5333. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02359>
- Aravena, D., Neese, F., & Pantazis, D. A. (2016). Improved Segmented All-Electron Relativistically Contracted Basis Sets for the Lanthanides. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 12(3), 1148–1156. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b01048>
- Aravena, D., & Ruiz, E. (2013). Shedding Light on the Single-Molecule Magnet Behavior of Mononuclear Dy<sup>III</sup> Complexes. *Inorganic Chemistry*, 52(23), 13770–13778. <https://doi.org/10.1021/ic402367c>
- Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2016). *Ciencia e ingeniería de materiales 7ª edición*. <http://latinoamerica.cengage.com>
- Atanasov, M., Aravena, D., Suturina, E., Bill, E., Maganas, D., & Neese, F. (2015). First principles approach to the electronic structure, magnetic anisotropy and spin relaxation in mononuclear 3d-transition metal single molecule magnets. *Coordination Chemistry Reviews*, 289–290, 177–214. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.015>
- Baldoví, J. J., Coronado, E., Gaita-Ariño, A., Gamer, C., Giménez-Marqués, M., & Mínguez Espallargas, G. (2014). A SIM-MOF: Three-Dimensional Organisation of Single-Ion Magnets with Anion-Exchange Capabilities. *Chemistry - A European Journal*, 20(34), 10695–10702. <https://doi.org/10.1002/chem.201402255>
- Bar, A. K., Kalita, P., Singh, M. K., Rajaraman, G., & Chandrasekhar, V. (2018). Low-coordinate mononuclear lanthanide complexes as molecular nanomagnets. *Coordination Chemistry Reviews*, 367, 163–216. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.03.022>
- Boulon, M.-E., Cucinotta, G., Luzon, J., Degl'Innocenti, C., Perfetti, M., Bernot, K., Calvez, G., Caneschi, A., & Sessoli, R. (2013). Magnetic Anisotropy and Spin-Parity Effect Along the Series of Lanthanide Complexes with DOTA. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(1), 350–354. <https://doi.org/10.1002/anie.201205938>
- Canaj, A. B., Dey, S., Martí, E. R., Wilson, C., Rajaraman, G., & Murrie, M. (2019). Insight into  $D_{6h}$  Symmetry: Targeting Strong Axiality in Stable Dysprosium(III) Hexagonal

- Bipyramidal Single-Ion Magnets. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(40), 14146–14151. <https://doi.org/10.1002/anie.201907686>
- Caneschi, A., Gatteschi, D., Sessoli, R., Barra, A. L., Brunel, L. C., & Guillot, M. (1991). Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter band EPR evidence for a ground  $S = 10$  state in  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of the American Chemical Society*, 113(15), 5873–5874. <https://doi.org/10.1021/ja00015a057>
- Carlin, R. L. (1986). *Magnetochemistry*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-70733-9>
- Coronado, E., & Day, P. (2004). Magnetic Molecular Conductors. In *Chemical Reviews* (Vol. 104, Issue 11, pp. 5419–5448). <https://doi.org/10.1021/cr030641n>
- Feltham, H. L. C., & Brooker, S. (2014). Review of purely 4f and mixed-metal nd-4f single-molecule magnets containing only one lanthanide ion. *Coordination Chemistry Reviews*, 276, 1–33. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.05.011>
- Fenton, D. E., & Vigato, P. A. (1988). Macrocyclic Schiff base complexes of lanthanides and actinides. *Chemical Society Reviews*, 17, 69. <https://doi.org/10.1039/cs9881700069>
- Gatteschi, D., & Sessoli, R. (2003). Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(3), 268–297. <https://doi.org/10.1002/anie.200390099>
- Gebrezgiabher, M., Bayeh, Y., Gebretsadik, T., Gebreslassie, G., Elemo, F., Thomas, M., & Linert, W. (2020). Lanthanide-Based Single-Molecule Magnets Derived from Schiff Base Ligands of Salicylaldehyde Derivatives. *Inorganics*, 8(12), 66. <https://doi.org/10.3390/inorganics8120066>
- Gil, Y., Fuentealba, P., Vega, A., Spodine, E., & Aravena, D. (2020). Control of magnetic anisotropy by macrocyclic ligand distortion in a family of Dy<sup>III</sup> and Er<sup>III</sup> single molecule magnets. *Dalton Transactions*, 49(48), 17709–17718. <https://doi.org/10.1039/D0DT03370G>
- Gómez-Romero, Pedro., & Sanchez, C. (2004). *Functional hybrid materials*. Wiley-VCH.
- Gregson, M., Chilton, N. F., Ariciu, A.-M., Tuna, F., Crowe, I. F., Lewis, W., Blake, A. J., Collison, D., McInnes, E. J. L., Winpenny, R. E. P., & Liddle, S. T. (2016). A monometallic lanthanide bis(methanediide) single molecule magnet with a large energy barrier and complex spin relaxation behaviour. *Chemical Science*, 7(1), 155–165. <https://doi.org/10.1039/C5SC03111G>
- Guo, F.-S., Day, B. M., Chen, Y.-C., Tong, M.-L., Mansikkamäki, A., & Layfield, R. A. (2017). A Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet Functioning at the Axial Limit. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(38), 11445–11449. <https://doi.org/10.1002/anie.201705426>

- Guo, Y. N., Xu, G. F., Guo, Y., & Tang, J. (2011). Relaxation dynamics of dysprosium(III) single molecule magnets. *Dalton Transactions*, 40(39), 9953–9963. <https://doi.org/10.1039/c1dt10474h>
- Guo, Y.-N., Xu, G.-F., Wernsdorfer, W., Ungur, L., Guo, Y., Tang, J., Zhang, H.-J., Chibotaru, L. F., & Powell, A. K. (2011). Strong Axiality and Ising Exchange Interaction Suppress Zero-Field Tunneling of Magnetization of an Asymmetric Dy<sub>2</sub> Single-Molecule Magnet. *Journal of the American Chemical Society*, 133(31), 11948–11951. <https://doi.org/10.1021/ja205035g>
- Herchel, R., Zoufalý, P., & Nemeč, I. (2019). The effect of the second coordination sphere on the magnetism of [Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]- (18-crown-6) (Ln = Dy and Er). *RSC Advances*, 9(1), 569–575. <https://doi.org/10.1039/C8RA09648A>
- Ishikawa, N., Sugita, M., Ishikawa, T., Koshihara, S., & Kaizu, Y. (2003). Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level. *Journal of the American Chemical Society*, 125(29), 8694–8695. <https://doi.org/10.1021/ja029629n>
- Ishikawa, N., Sugita, M., Okubo, T., Tanaka, N., Iino, T., & Kaizu, Y. (2003). Determination of Ligand-Field Parameters and f-Electronic Structures of Double-Decker Bis(phthalocyaninato)lanthanide Complexes. *Inorganic Chemistry*, 42(7), 2440–2446. <https://doi.org/10.1021/ic026295u>
- J. Clerk Maxwell. (1865). *A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field*. <http://rstl.royalsocietypublishing.org/>
- Katoh, K., Komeda, T., & Yamashita, M. (2016). The Frontier of Molecular Spintronics Based on Multiple-Decker Phthalocyaninato Tb<sup>III</sup> Single-Molecule Magnets. *The Chemical Record*, 16(2), 987–1016. <https://doi.org/10.1002/tcr.201500290>
- Liddle, S. T., & Van Slageren, J. (2015). Improving f-element single molecule magnets. *Chemical Society Reviews*, 44(19), 6655–6669. <https://doi.org/10.1039/c5cs00222b>
- Lin, P.-H., Burchell, T. J., Clérac, R., & Murugesu, M. (2008). Dinuclear Dysprosium(III) Single-Molecule Magnets with a Large Anisotropic Barrier. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(46), 8848–8851. <https://doi.org/10.1002/anie.200802966>
- Lin, P.-H., Sun, W.-B., Yu, M.-F., Li, G.-M., Yan, P.-F., & Murugesu, M. (2011). An unsymmetrical coordination environment leading to two slow relaxation modes in a Dy<sub>2</sub> single-molecule magnet. *Chemical Communications*, 47(39), 10993. <https://doi.org/10.1039/c1cc14223b>
- Liu, J. L., Chen, Y. C., & Tong, M. L. (2018). Symmetry strategies for high performance lanthanide-based single-molecule magnets. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 47, Issue 7, pp. 2431–2453). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c7cs00266a>
- Liu, K., Zhang, X., Meng, X., Shi, W., Cheng, P., & Powell, A. K. (2016). Constraining the coordination geometries of lanthanide centers and magnetic building blocks in frameworks:

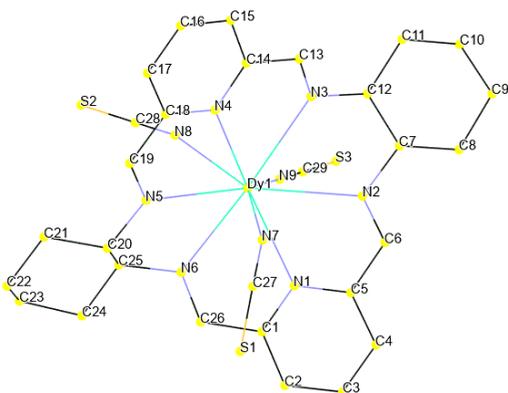
- a new strategy for molecular nanomagnets. *Chemical Society Reviews*, 45(9), 2423–2439. <https://doi.org/10.1039/C5CS00770D>
- Long, J., Habib, F., Lin, P.-H., Korobkov, I., Enright, G., Ungur, L., Wernsdorfer, W., Chibotaru, L. F., & Murugesu, M. (2011). Single-Molecule Magnet Behavior for an Antiferromagnetically Superexchange-Coupled Dinuclear Dysprosium(III) Complex. *Journal of the American Chemical Society*, 133(14), 5319–5328. <https://doi.org/10.1021/ja109706y>
- Lunghi, A., Totti, F., Sessoli, R., & Sanvito, S. (2017). The role of anharmonic phonons in under-barrier spin relaxation of single molecule magnets. *Nature Communications*, 8(1), 14620. <https://doi.org/10.1038/ncomms14620>
- Mishra, A., Wernsdorfer, W., Abboud, K. A., & Christou, G. (2004). Initial Observation of Magnetization Hysteresis and Quantum Tunneling in Mixed Manganese–Lanthanide Single-Molecule Magnets. *Journal of the American Chemical Society*, 126(48), 15648–15649. <https://doi.org/10.1021/ja0452727>
- Murrie, M., Parsons, S., Winpenny, R. E. P., Atkinson, I. M., & Benelli, C. (1999). Turning up the heat: synthesis of octanuclear chromium(III) carboxylates. *Chemical Communications*, 3, 285–286. <https://doi.org/10.1039/a808304e>
- Nakajima, T., & Hirao, K. (2012). The Douglas–Kroll–Hess Approach. *Chemical Reviews*, 112(1), 385–402. <https://doi.org/10.1021/cr200040s>
- Neese, F., & Pantazis, D. A. (2011). What is not required to make a single molecule magnet. *Faraday Discuss.*, 148, 229–238. <https://doi.org/10.1039/C005256F>
- Palii, A. V., Clemente-Juan, J. M., Coronado, E., Klokishner, S. I., Ostrovsky, S. M., & Reu, O. S. (2010). Role of Orbital Degeneracy in the Single Molecule Magnet Behavior of a Mononuclear High-Spin Fe(II) Complex. *Inorganic Chemistry*, 49(17), 8073–8077. <https://doi.org/10.1021/ic1011296>
- Papadopoulos, E. P., Jarrar, A., & Issidorides, C. H. (1966). Oxidations with Manganese Dioxide. *The Journal of Organic Chemistry*, 31(2), 615–616. <https://doi.org/10.1021/jo01340a520>
- Pedersen, K. S., Dreiser, J., Nehrkorn, J., Gysler, M., Schau-Magnussen, M., Schnegg, A., Holldack, K., Bittl, R., Piligkos, S., Weihe, H., Tregenna-Piggott, P., Waldmann, O., & Bendix, J. (2011). A linear single-molecule magnet based on  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_3^-$ . *Chemical Communications*, 47(24), 6918. <https://doi.org/10.1039/c1cc12158h>
- Pedersen, K. S., Schau-Magnussen, M., Bendix, J., Weihe, H., Palii, A. V., Klokishner, S. I., Ostrovsky, S., Reu, O. S., Mutka, H., & Tregenna-Piggott, P. L. W. (2010). Enhancing the Blocking Temperature in Single-Molecule Magnets by Incorporating 3d-5d Exchange Interactions. *Chemistry - A European Journal*, 16(45), 13458–13464. <https://doi.org/10.1002/chem.201001259>
- Popov, A. A., Yang, S., & Dunsch, L. (2013). Endohedral Fullerenes. *Chemical Reviews*, 113(8), 5989–6113. <https://doi.org/10.1021/cr300297r>

- R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, & M.A. Novak. (1993). Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature*, *141*.
- Reiher, M. (2012). Relativistic Douglas–Kroll–Hess theory. *WIREs Computational Molecular Science*, *2*(1), 139–149. <https://doi.org/10.1002/wcms.67>
- Rinehart, J. D., & Long, J. R. (2011). Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chemical Science*, *2*(11), 2078. <https://doi.org/10.1039/c1sc00513h>
- Roos, B. O., Taylor, P. R., & Sigbahn, P. E. M. (1980). A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach. *Chemical Physics*, *48*(2), 157–173. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(80\)80045-0](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)80045-0)
- Rösch, N., Krüger, S., Mayer, M., & Nasluzov, V. A. (1996). *The Douglas-Kroll-Hess Approach to Relativistic Density Functional Theory: Methodological Aspects and Applications to Metal Complexes and Clusters* (pp. 497–566). [https://doi.org/10.1016/S1380-7323\(96\)80096-3](https://doi.org/10.1016/S1380-7323(96)80096-3)
- Ruiz-Martínez, A., Casanova, D., & Alvarez, S. (2008). Polyhedral Structures with an Odd Number of Vertices: Nine-Coordinate Metal Compounds. *Chemistry - A European Journal*, *14*(4), 1291–1303. <https://doi.org/10.1002/chem.200701137>
- Singh, M. K., & Rajaraman, G. (2016). Acquiring a record barrier height for magnetization reversal in lanthanide encapsulated fullerene molecules using DFT and ab initio calculations. *Chemical Communications*, *52*(97), 14047–14050. <https://doi.org/10.1039/C6CC08232G>
- Stevenson, S., Rice, G., Glass, T., Harich, K., Cromer, F., Jordan, M. R., Craft, J., Hadju, E., Bible, R., Olmstead, M. M., Maitra, K., Fisher, A. J., Balch, A. L., & Dorn, H. C. (1999). Small-bandgap endohedral metallofullerenes in high yield and purity. *Nature*, *401*(6748), 55–57. <https://doi.org/10.1038/43415>
- Tang, J., Hewitt, I., Madhu, N. T., Chastanet, G., Wernsdorfer, W., Anson, C. E., Benelli, C., Sessoli, R., & Powell, A. K. (2006). Dysprosium Triangles Showing Single-Molecule Magnet Behavior of Thermally Excited Spin States. *Angewandte Chemie International Edition*, *45*(11), 1729–1733. <https://doi.org/10.1002/anie.200503564>
- Tang, J., & Zhang, P. (2015). *Lanthanide Single Molecule Magnets*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-46999-6>
- Thomas, L., Lioni, F., Ballou, R., Gatteschi, D., Sessoli, R., & Barbara, B. (1996). Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets. *Nature*, *383*(6596), 145–147. <https://doi.org/10.1038/383145a0>
- Ungur, L., & Chibotaru, L. F. (2016). Strategies toward High-Temperature Lanthanide-Based Single-Molecule Magnets. *Inorganic Chemistry*, *55*(20), 10043–10056. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01353>

- Vieru, V., Ungur, L., & Chibotaru, L. F. (2013). Key Role of Frustration in Suppression of Magnetization Blocking in Single-Molecule Magnets. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(21), 3565–3569. <https://doi.org/10.1021/jz4017206>
- Waldmann, O. (2007). A Criterion for the Anisotropy Barrier in Single-Molecule Magnets. *Inorganic Chemistry*, 46(24), 10035–10037. <https://doi.org/10.1021/ic701365t>
- Waldmann, O., Ako, A. M., Güdel, H. U., & Powell, A. K. (2008). Assessment of the Anisotropy in the Molecule Mn<sub>19</sub> with a High-Spin Ground State  $S = 83/2$  by 35 GHz Electron Paramagnetic Resonance. *Inorganic Chemistry*, 47(9), 3486–3488. <https://doi.org/10.1021/ic800213w>
- Weigend, F., & Ahlrichs, R. (2005). Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(18), 3297–3305. <https://doi.org/10.1039/b508541a>
- Wernsdorfer, W. (2007). A long-lasting phase. *Nature Materials*, 6(3), 174–176. <https://doi.org/10.1038/nmat1852>
- Westerström, R., Dreiser, J., Piamonteze, C., Muntwiler, M., Weyeneth, S., Brune, H., Rusponi, S., Nolting, F., Popov, A., Yang, S., Dunsch, L., & Greber, T. (2012). An Endohedral Single-Molecule Magnet with Long Relaxation Times: DySc<sub>2</sub> N@C<sub>80</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, 134(24), 9840–9843. <https://doi.org/10.1021/ja301044p>
- Westerström, R., Dreiser, J., Piamonteze, C., Muntwiler, M., Weyeneth, S., Krämer, K., Liu, S.-X., Decurtins, S., Popov, A., Yang, S., Dunsch, L., & Greber, T. (2014). Tunneling, remanence, and frustration in dysprosium-based endohedral single-molecule magnets. *Physical Review B*, 89(6), 060406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.060406>
- Westin, L. G., Kritikos, M., & Caneschi, A. (2003). Self assembly, structure and properties of the decanuclear lanthanide ring complex, Dy<sub>10</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>30</sub>. *Chemical Communications*, 8, 1012–1013. <https://doi.org/10.1039/b300237c>
- Woodruff, D. N., Winpenny, R. E. P., & Layfield, R. A. (2013). Lanthanide single-molecule magnets. In *Chemical Reviews* (Vol. 113, Issue 7, pp. 5110–5148). <https://doi.org/10.1021/cr400018q>
- Zabala-Lekuona, A., Seco, J. M., & Colacio, E. (2021). Single-Molecule Magnets: From Mn<sub>12</sub>-ac to dysprosium metallocenes, a travel in time. In *Coordination Chemistry Reviews* (Vol. 441). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213984>
- Zhang, P., Zhang, L., & Tang, J. (2015). Lanthanide single molecule magnets: progress and perspective. *Dalton Transactions*, 44(9), 3923–3929. <https://doi.org/10.1039/C4DT03329A>

## 8 MATERIAL SUPLEMENTARIO

### Detalles de análisis cristalográfico de Dy-DACH.



**Figura S1.** Identificación de átomos en estructura de **Dy-DACH**.

**Tabla S1.** Distancias de enlace (Å) seleccionados en Figura 21.

<u>Enlace</u>	<u>Longitud (Å)</u>	<u>Enlace</u>	<u>Longitud (Å)</u>
<b>Dy1—N1</b>	2.609(3)	<b>C2—C3</b>	1.366(6)
<b>Dy1—N2</b>	2.703(3)	<b>C3—C4</b>	1.367(5)
<b>Dy1—N3</b>	2.619(2)	<b>C4—C5</b>	1.383(6)
<b>Dy1—N4</b>	2.623(3)	<b>C5—C6</b>	1.444(4)
<b>Dy1—N5</b>	2.699(2)	<b>C7—C8</b>	1.526(5)
<b>Dy1—N6</b>	2.599(2)	<b>C7—C12</b>	1.518(5)
<b>Dy1—N7</b>	2.381(3)	<b>C8—C9</b>	1.527(6)
<b>Dy1—N8</b>	2.379(3)	<b>C9—C10</b>	1.494(8)
<b>Dy1—N9</b>	2.391(3)	<b>C10—C11</b>	1.524(6)
<b>N1—C1</b>	1.339(3)	<b>C11—C12</b>	1.519(5)
<b>N1—C5</b>	1.342(4)	<b>C13—C14</b>	1.465(6)
<b>N2—C6</b>	1.263(5)	<b>C14—C15</b>	1.390(7)
<b>N2—C7</b>	1.480(3)	<b>C15—C16</b>	1.367(6)
<b>N3—C12</b>	1.480(4)	<b>C16—C17</b>	1.368(5)
<b>N3—C13</b>	1.261(6)	<b>C17—C18</b>	1.393(6)
<b>N4—C14</b>	1.336(3)	<b>C18—C19</b>	1.455(4)

<b>N4—C18</b>	1.337(4)	<b>C20—C21</b>	1.529(4)
<b>N5—C19</b>	1.263(5)	<b>C20—C25</b>	1.519(5)
<b>N5—C20</b>	1.475(3)	<b>C21—C22</b>	1.519(5)
<b>N6—C25</b>	1.473(4)	<b>C22—C23</b>	1.487(7)
<b>N6—C26</b>	1.261(5)	<b>C23—C24</b>	1.520(5)
<b>N7—C27</b>	1.154(5)	<b>C24—C25</b>	1.526(4)
<b>N8—C28</b>	1.143(5)	<b>C27—S1</b>	1.615(4)
<b>N9—C29</b>	1.143(5)	<b>C28—S2</b>	1.610(4)
<b>C1—C2</b>	1.388(6)	<b>C29—S3</b>	1.622(4)
<b>C1—C26</b>	1.459(4)		

**Tabla S2.** Ángulos de enlace (°) seleccionados en Figura 20.

<b>N1—Dy1—N2</b>	61.06(8)	<b>Dy1—N6—C25</b>	119.1(2)
<b>N1—Dy1—N3</b>	120.16(8)	<b>Dy1—N6—C26</b>	121.1(2)
<b>N1—Dy1—N4</b>	153.23(8)	<b>C25—N6—C26</b>	118.7(3)
<b>N1—Dy1—N5</b>	113.10(8)	<b>Dy1—N7—C27</b>	134.7(3)
<b>N1—Dy1—N6</b>	61.80(8)	<b>Dy1—N8—C28</b>	163.6(3)
<b>N1—Dy1—N7</b>	73.11(9)	<b>Dy1—N9—C29</b>	169.0(3)
<b>N1—Dy1—N8</b>	129.29(9)	<b>N1—C1—C2</b>	122.7(3)
<b>N1—Dy1—N9</b>	72.79(9)	<b>N1—C1—C26</b>	115.3(3)
<b>N2—Dy1—N3</b>	59.51(8)	<b>C2—C1—C26</b>	121.9(3)
<b>N2—Dy1—N4</b>	110.67(8)	<b>C1—C2—C3</b>	119.5(4)
<b>N2—Dy1—N5</b>	151.99(8)	<b>C2—C3—C4</b>	118.3(4)
<b>N2—Dy1—N6</b>	122.82(9)	<b>C3—C4—C5</b>	119.8(4)
<b>N2—Dy1—N7</b>	80.54(9)	<b>N1—C5—C4</b>	122.5(3)
<b>N2—Dy1—N8</b>	138.00(9)	<b>N1—C5—C6</b>	116.5(3)
<b>N2—Dy1—N9</b>	71.14(9)	<b>C4—C5—C6</b>	121.0(3)
<b>N3—Dy1—N4</b>	61.52(8)	<b>N2—C6—C5</b>	121.0(3)
<b>N3—Dy1—N5</b>	122.28(8)	<b>N2—C7—C8</b>	115.5(3)
<b>N3—Dy1—N6</b>	171.28(9)	<b>N2—C7—C12</b>	106.6(2)
<b>N3—Dy1—N7</b>	103.24(9)	<b>C8—C7—C12</b>	111.5(3)
<b>N3—Dy1—N8</b>	92.52(9)	<b>C7—C8—C9</b>	111.7(4)

<b>N3—Dy1—N9</b>	82.43(9)	<b>C8—C9—C10</b>	110.8(4)
<b>N4—Dy1—N5</b>	60.97(8)	<b>C9—C10—C11</b>	110.1(4)
<b>N4—Dy1—N6</b>	121.15(8)	<b>C10—C11—C12</b>	110.3(4)
<b>N4—Dy1—N7</b>	80.49(9)	<b>N3—C12—C7</b>	105.1(2)
<b>N4—Dy1—N8</b>	74.98(9)	<b>N3—C12—C11</b>	116.7(3)
<b>N4—Dy1—N9</b>	131.08(9)	<b>C7—C12—C11</b>	110.5(3)
<b>N5—Dy1—N6</b>	60.32(8)	<b>N3—C13—C14</b>	119.8(3)
<b>N5—Dy1—N7</b>	71.81(9)	<b>N4—C14—C13</b>	116.0(3)
<b>N5—Dy1—N8</b>	68.49(9)	<b>N4—C14—C15</b>	123.0(3)
<b>N5—Dy1—N9</b>	135.69(9)	<b>C13—C14—C15</b>	121.0(3)
<b>N6—Dy1—N7</b>	85.48(9)	<b>C14—C15—C16</b>	119.2(4)
<b>N6—Dy1—N8</b>	80.70(9)	<b>C15—C16—C17</b>	118.5(4)
<b>N6—Dy1—N9</b>	90.45(9)	<b>C16—C17—C18</b>	119.3(4)
<b>N7—Dy1—N8</b>	139.8(1)	<b>N4—C18—C17</b>	122.7(3)
<b>N7—Dy1—N9</b>	143.2(1)	<b>N4—C18—C19</b>	116.6(3)
<b>N8—Dy1—N9</b>	74.8(1)	<b>C17—C18—C19</b>	120.7(3)
<b>Dy1—N1—C1</b>	120.7(2)	<b>N5—C19—C18</b>	120.7(3)
<b>Dy1—N1—C5</b>	122.1(2)	<b>N5—C20—C21</b>	115.6(3)
<b>C1—N1—C5</b>	117.2(3)	<b>N5—C20—C25</b>	107.5(2)
<b>Dy1—N2—C6</b>	119.0(2)	<b>C21—C20—C25</b>	111.2(3)
<b>Dy1—N2—C7</b>	122.0(2)	<b>C20—C21—C22</b>	112.3(3)
<b>C6—N2—C7</b>	118.4(3)	<b>C21—C22—C23</b>	111.5(4)
<b>Dy1—N3—C12</b>	119.3(2)	<b>C22—C23—C24</b>	111.2(4)
<b>Dy1—N3—C13</b>	121.6(2)	<b>C23—C24—C25</b>	110.0(3)
<b>C12—N3—C13</b>	118.0(3)	<b>N6—C25—C20</b>	106.4(2)
<b>Dy1—N4—C14</b>	120.8(2)	<b>N6—C25—C24</b>	116.8(3)
<b>Dy1—N4—C18</b>	122.0(2)	<b>C20—C25—C24</b>	110.8(2)
<b>C14—N4—C18</b>	117.1(3)	<b>N6—C26—C1</b>	120.5(3)
<b>Dy1—N5—C19</b>	119.7(2)	<b>N7—C27—S1</b>	179.1(3)
<b>Dy1—N5—C20</b>	121.3(2)	<b>N8—C28—S2</b>	178.4(4)
<b>C19—N5—C20</b>	118.9(3)	<b>N9—C29—S3</b>	179.6(3)