

Estudio de Imanes Moleculares de Co^{II}: desde sistemas aislados hasta sistemas organizados y multifuncionales



Tesis Doctoral

Programa de doctorado en Nanociencia y Nanotecnología (3141)

Instituto de Ciencia Molecular - Departamento de Química Inorgánica

Facultad de Química - Universitat de València

2016

Julia Vallejo Navarret

Dirigida por los Dres. Isabel Castro Bleda y Joan Cano Boquera

Isabel Castro Bleda, Doctora en Ciencias Químicas, Profesora de la Universidad, miembro del Instituto de Ciencia Molecular (ICMol) y del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universitat de València y **Joan Cano Boquera**, Doctor en Ciencias Químicas, Investigador contratado Doctor de la Fundació General de la Universitat de València y miembro del Instituto de Ciencia Molecular (ICMol).

CERTIFICAN:

Que el trabajo que presenta D.^a **Julia Vallejo Navarret** en esta Memoria, con el título “*Estudio de Imanes Moleculares de Co^{II}: desde sistemas aislados hasta sistemas organizados y multifuncionales*”, en el marco del programa de doctorado de Nanociencia y Nanotecnología ha sido realizado bajo nuestra dirección en el Instituto de Ciencia Molecular y el Departamento de Química Inorgánica de la Universitat de València para optar al título de Doctor en Nanociencia y Nanotecnología.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Paterna a 23 de febrero de 2016.




Fdo.: **Isabel Castro Bleda**



Fdo.: **Joan Cano Boquera**

D.^a **Julia Vallejo Navarret**, Licenciada en Ciencias Químicas por la Universitat de València, presenta esta memoria con el título “*Estudio de Imanes Moleculares de Co^{II}: desde sistemas aislados hasta sistemas organizados y multifuncionales*”, en el marco del programa de doctorado en Nanociencia y Nanotecnología (3141) con el fin de optar al grado de Doctor en Nanociencia y Nanotecnología.

Y para que así conste, firma la presente en Paterna a 23 de febrero de 2016.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Julia Vallejo Navarret', with a stylized, cursive script.

Fdo.: **Julia Vallejo Navarret**

*Deuríem aprendre el que la vida
i la historia ens volen ensenyar.*

*Si no podem desfer-nos-en
mai no podrem caminar!*

Lluís Llach (L'estaca)

*Que se n'adonen que ja som el present
Que quede patent
D'un temps, d'un país que ja anem fent!
Aspencat (L'herencia)*

Agraïments

Un cop finalitzat aquest treball, vull expressar el meu agraïment a totes les persones i institucions que han col·laborat d'alguna forma en la realització d'aquesta tesi.

En primer lloc vull agrair especialment als meus directors, la Dra. Isabel Castro Bleda i el Dr. Joan Cano Boquera per la seua direcció de la Tesi. No obstant, no sols és tracta de la direcció de la tesi, sinó també les hores que m'han dedicat al llarg d'aquests 5 anys i tot el que m'han ensenyat. Sols nosaltres sabem totes les hores que hem compartit, hi han moltes i molt bones.

Per suposat, vull donar-li les gràcies a la resta d'integrants del grup de química de coordinació, que per a mi són com la meua família científica: a Paco, per ensenyar-me tantes coses de magnetisme, de la vida i de la política. A Miquel, per ser com és i transmetre tota eixa il·lusió i passió per tot el que fa, sense ell la química no seria igual. A Rafa, per ser tan especial i tindre tanta paciència amb mi quan sols era una estudiant de projecte cabuda i "preguntona". A Emilio, per estar ací per a tot ja fora una consulta de ciència, un cafè o ajuda amb una síntesis, per a mi has sigut un cap més. A més a més, has sigut i ets un bon amic i un gran científic, he après moltíssimes coses de tu. A la resta de membres del grup que han estat, en major o menor mesura, formant part de la meua vida al llarg d'aquests anys; Jesús, Salah, José Lillo, Xelo, Thais, Ben-Tama gràcies a tots.

Una part important del treball es desenvolupa amb el dia a dia de la resta de gent que no són del grup però formen part de l'Institut i han ajudat a que açò fora una realitat. Vull donar-li les gràcies a Chema i a Gloria, inestimables treballadors i valuosíssimes persones que han estat per a mi en qualsevol cosa que necessités. També a Samia i a Carlos per la seua paciència i ajuda quan la he necessitat; Samia va ser un plaer treballar amb tu.

También quiero mostrar mis más sincero agradecimiento a Tonino y Donatella, para mi formáis parte de mi familia científica y debo agradecerlos todo lo que habéis hecho por mí, tanto a nivel personal como científico. No puedo agradecer toda la labor que hacéis en estas pocas palabras, pero al menos espero que os hagáis una idea de ello. Por supuesto, fue un placer estar con vosotros de estancia y espero poder repetir en un futuro y seguir compartiendo momentos tan buenos como los recuerdos que tengo.

Per suposat una part molt important del dia a dia son els companys que es converteixen en amics. El primer de tots Fran, què dir-te? Jo crec que ja saps tot el que t'estime, per a mi eres magnífic com a persona i com a treballador, m'encanta quan m'ajudes a vore la part divertida de tot el que passa. Alex, la teua frescor i diversió han fet que els dies foren mes ràpids dels que ja eren. A les xiques noves; Marta V. i

Marta M., que faria jo sense elles? Estic molt contenta per haver compartit amb vosaltres aquest últim any, les dos sou genials i espere seguir compartint moltes coses amb vosaltres! No he oblidat al més menut, Jose Miguel! Ets un tio genial, simpàtic, divertit i molt molt intel·ligent, fes bon ús d'eixe cap i porta bé amb Marta V. que per a això es la teua supervisora.

Per últim, donar-li les gràcies als meus amics i a la meua família. No puc oblidar-me de la meua família socialista; en especial dels meus caps: Juan Carlos i Adrián, els dos sent tan diferents, creguéreu en mi per dur en davant un projecte i els dos me heu fet sentir valuosa i volguda, moltes gràcies per estar sempre amb mi. Zulema, Maria i Sandra sou les millors, a pesar del poc temps que hem estat juntes aquests dos últims mesos sempre he sabut que estàveu per a qualsevol cosa que necessitarà, crec que no es necessari dir-vos lo molt que vos vull. Als meus papis que sempre han estat ací recolzant-me en tot el que jo he triat i repetint-me que jo podia fer-ho, per suposat també a la meua germaneta, que en breu serà una magnífica cuinera i em farà tots els postres de xocolata que li demane. Per últim al meu xic, Francesc, que sempre està amb mi, passe el que passe, donant-me ànim i el suport que necessite en cada moment, en especial aquests últims dies...quin estrès i que poques hores hem dormit!

Índice

Agraïments	i
Resumen	iii
Abstract	v
List of publications	v
I	
Introducción	1
I.1. Antecedentes y Desarrollo Histórico	3
I.1.1. Magnetismo Molecular	3
I.1.2. Moléculas Imán (SMMs)	5
I.1.3. Moléculas Imán Mononucleares (SIMs)	9
I.2. Propiedades Magnéticas de Complejos Mononucleares de Co ^{II}	12
I.3. Comportamiento de Moléculas Imán y Cálculo de Tiempos de Relajación	24
Bibliografía	28
Sección A	33
A.I. Introducción	35
II	
Capítulo II	41
Compuestos mononucleares octaédricos de Co ^{II}	
II.1. Objetivos	43
II.2. Resultados y Discusión	44
II.2.1. Síntesis y Caracterización	44
II.2.2. Estructuras Cristalinas	46
II.2.3. Modelos Teóricos	54
II.2.4. Espectroscopía HFEPR	56
II.2.5. Propiedades Magnéticas	59
II.2.6. Cálculos NEVPT2 de los Parámetros zfs	64
II.2.7. Análisis del Comportamiento de Molécula Imán	69
II.2.8. Reflexiones Teóricas sobre el Comportamiento de Molécula Imán	83
II.3. Conclusiones	89
Bibliografía	90
Anexo capítulo II	91

III	Capítulo III	105
	Compuestos mononucleares de Co ^{II} de más baja simetría	
	III.1. Objetivos	107
	III.2. Resultados y Discusión	108
	III.2.1. Síntesis y Caracterización	108
	III.2.2. Estructuras Cristalinas	109
	III.2.3. Propiedades Magnéticas	115
	III.2.4. Análisis del Comportamiento de Molécula Imán	124
	III.3. Conclusiones	132
	Bibliografía	134
	Anexo capítulo III	137
IV	Capítulo IV	141
	Interruptores magnéticos	
	IV.1. Antecedentes y Objetivos	143
	IV.1.1. Antecedentes	143
	IV.1.2. Objetivos	144
	IV.2. Resultados y Discusión	145
	IV.2.1. Síntesis y Caracterización	145
	IV.2.2. Estructuras Cristalinas	149
	IV.2.3. Propiedades Magnéticas	154
	IV.2.4. Análisis del comportamiento de Molécula Imán	159
	IV.3. Conclusiones	165
	Bibliografía	166
	Anexo capítulo IV	169
	Sección B	177
V	Capítulo V	179
	Compuestos dinucleares de Co ^{II}	
	V.1. Antecedentes y Objetivos	181
	V.1.1. Antecedentes	181
	V.1.2. Objetivos	182
	V.2. Resultados y Discusión	184
	V.2.1. Síntesis y Caracterización	184
	V.2.2. Estructuras Cristalinas	185
	V.2.3. Cálculos NEVPT2 de los Parámetros ξ/ζ	192
	V.2.4. Propiedades Magnéticas	194
	V.2.5. Análisis del Comportamiento de Molécula Imán	198
	V.3. Conclusiones	206

	Bibliografía	207
	Anexo capítulo V	209
VI	Capítulo VI	215
	Sistemas de alta dimensionalidad	
	VI.1. Antecedentes y Objetivos	217
	VI.1.1. Antecedentes	217
	VI.1.2. Objetivos	218
	VI.2. Resultados y Discusión	219
	VI.2.1. Síntesis y Caracterización	219
	VI.2.2. Estructuras Cristalinas	222
	VI.2.3. Propiedades Magnéticas	225
	VI.2.4. Análisis del Comportamiento de Molécula Imán	231
	VI.3. Conclusiones	241
	Bibliografía	242
	Anexo capítulo VI	245
VII	Capítulo VII	251
	Conclusions	253

Resumen

Dentro de la disciplina conocida como Magnetismo Molecular, y a raíz del descubrimiento del Mn_{12} en 1993, ha surgido un gran interés por las moléculas que presentan una lenta relajación de la magnetización por debajo de una temperatura de bloqueo. A estas moléculas se les conoce como Imanes Unimoleculares (Single Molecule Magnets, SMMs). En la última década, la utilización de compuestos con un único centro metálico paramagnético (Single Ion Magnets, SIMs) se ha postulado como una de las nuevas estrategias utilizadas para la obtención de compuestos que presentan lenta relajación de la magnetización con barreras efectivas más elevadas. Además, desde un punto de vista experimental y teórico, los SIMs constituyen el modelo más simple para el estudio y comprensión de los fenómenos de lenta relajación de la magnetización y túnel cuántico.

Debido a todas estas razones, en esta Tesis Doctoral hemos focalizado nuestro interés en el estudio y la comprensión de, principalmente, compuestos mononucleares de Co^{II} que presentan un comportamiento de molécula imán, aprovechando la inherente anisotropía magnética del ion Co^{II} de espín alto ($S = 3/2$) y reforzándola con la utilización de ligandos que conduzcan a simetrías altamente distorsionadas. Así pues, estas geometrías podrán conducirnos a compuestos con grandes valores de la anisotropía magnética axial.

Los resultados obtenidos en este trabajo se han agrupado en cinco capítulos:

- (i) Un primer capítulo que se centra en el estudio magneto-estructural de compuestos mononucleares de Co^{II} en una simetría octaédrica. Estos compuestos nos permitirán analizar cómo afectan los cambios electrónicos y estructurales a los parámetros que determinan la anisotropía magnética e, indirectamente, al comportamiento de molécula imán.
- (ii) Un segundo capítulo que se centra en el análisis de compuestos de Co^{II} con un índice de coordinación más bajo, donde el efecto del campo de los ligandos es menor y puede ser determinante en la modulación de la anisotropía magnética axial. De ese modo completamos el estudio magneto-estructural desarrollado en el primer capítulo.
- (iii) Un tercer capítulo donde se desarrolla una nueva estrategia de síntesis de materiales que pueden actuar como sensores químicos o “interruptores”

magnéticos. En este capítulo se presenta una pareja de complejos de coordinación de Co^{II} capaces de exhibir y modificar los efectos de lenta relajación de la magnetización al modularse su entorno de coordinación.

- (iv) Un cuarto capítulo en el que, utilizando los conocimientos obtenidos en el estudio de los complejos mononucleares, se han diseñado y estudiado compuestos dinucleares de Co^{II} débilmente conectados electrónicamente. Estos compuestos se encuentran unidos mediante un ligando puente de tipo carboxilato, manteniendo su comportamiento de SIM, y pudiendo comportarse como 2-qubits QG.
- (v) Un quinto y último capítulo en el que se ha preparado y caracterizado una nueva familia de compuestos en la que se han conjugado dos propiedades; la alta porosidad y el comportamiento de SIM, dando lugar a una nueva familia de SIM-MOFs donde el comportamiento de SIM está modulado por la naturaleza del huésped alojado en sus poros.

Abstract

In the discipline known as Molecular Magnetism, and following the disclosure of Mn_{12} in 1993, has awakened a great interest in molecules that shows slow relaxation effects of the magnetization below a blocking temperature (T_B). These molecules are known as Single Molecule Magnets (SMMs). During the last decade, mononuclear complexes with a single slow-relaxing metal centre, the so-called Single Ion Magnets (SIMs), has been used as a new strategy to obtain metal complexes with larger energy barriers. These compounds have emerged as the simplest model systems for fundamental research on magnetic relaxation dynamics and tunnelling effects from both the experimental and theoretical points of view.

For all these reasons, in this Thesis, we have focused on the study and comprehension of Co^{II} complexes that show slow magnetic relaxation behaviour, making the most of the inherent anisotropy of the high-spin Co^{II} ion ($S = 3/2$). In addition, the Co^{II} complexes have been designed with ligands that impose a high-distorted symmetry. Hence, these geometries can lead us to metal complexes with large axial-magnetic anisotropy values.

The results obtained in this work has been arranged in five chapters:

- (i) The first chapter focus on the study of mononuclear Co^{II} complexes with an octahedral symmetry. These compounds allow us to analyse how the electronic and structural changes affect the magnetic anisotropy parameters and, indirectly, the slow magnetic relaxation effects.
- (ii) The second chapter deals with the analysis of Co^{II} complexes with a lower coordination index, where there is a lesser effect of the ligand field. These geometrical parameters can be decisive in the axial-magnetic anisotropy. In this way, the magneto-structural study developed in the first chapter is concluded.
- (iii) The third chapter expands a new strategy to synthesise materials that are able to act as chemical sensors or magnetic switches. To achieve this, we have used a couple of mononuclear complexes that modulate their coordination sphere by a reversible hydration/dehydration process, being

only one of them capable of showing slow magnetic relaxation behaviour when the coordination environment is modulated.

- (iv) In the fourth chapter, we have used the acquired knowledge of mononuclear compounds of chapter II to design polynuclear systems: dinuclear compounds with Co^{II} weakly electronically connected by carboxylate ligands. The choice of the selected bridge, i.e. carboxylate-based ligand, exploit the possibility of keeping their SIM behaviour and being able to behave as a 2-qubits QG.
- (v) The fifth and last chapter shows a new family of compounds that combines together two properties; the high porosity and the SIM behaviour, leading to a new SIM-MOFs family where the chemical nature of the hosted molecules in its pores modulates the SIM behaviour.

List of publications

The work which was carried out in this Thesis has given rise to the following publications, some described in this dissertation:

- (1) Julia Vallejo, Isabel Castro, Laura Cañadillas-Delgado, Catalina Ruiz-Pérez, Jesús Ferrando-Soria, Rafael Ruiz-García, Joan Cano, Francesc Lloret and Miguel Julve. *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 2350.
- (2) Julia Vallejo, Isabel Castro, Jesús Ferrando-Soria, Maria del Pino Déniz-Hernández, Catalina Ruiz-Pérez, Francesc Lloret, Miguel Julve, Rafael Ruiz-García and Joan Cano. *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 2073.
- (3) Jesús Ferrando-Soria, Rafael Ruiz-García, Joan Cano, Salah-Eddine Stiriba, Julia Vallejo, Isabel Castro, Miguel Julve, Francesc Lloret, Pedro Amorós, Jorge Pasán, Catalina Ruiz-Pérez, Yves Journaux and Emilio Pardo. *Chem Eur.J.*, **2012**, 18, 1608.
- (4) Julia Vallejo, Isabel Castro, Maria del Pino Déniz-Hernández, Catalina Ruiz-Pérez, Francesc Lloret, Miguel Julve, Rafael Ruiz-García and Joan Cano. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 3289.
- (5) Julia Vallejo, Joan Cano , Isabel Castro , Miguel Julve , Francesc Lloret , Oscar Fabelo , Laura Cañadillas-Delgado and Emilio Pardo. *Chem Comm.* **2012**, 48, 7726.
- (6) Julia Vallejo, Isabel Castro, Maria del Pino Déniz-Hernández, Catalina Ruiz-Pérez, Francesc Lloret, Miguel Julve, Rafael Ruiz-García and Joan Cano. *Polyhedron*, **2012**, 52, 1246.
- (7) Julia Vallejo, Isabel Castro , Rafael Ruiz-García , Joan Cano , Miguel Julve , Francesc Lloret , Giovanni De Munno , Wolfgang Wernsdorfer , and Emilio Pardo. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 15704.
- (8) Francisco R. Fortea-Perez, Julia Vallejo, Miguel Julve, Francesc Lloret, Giovanni De Munno, Donatella Armentano, and Emilio Pardo. *Inorg. Chem* **2013**, 52, 4777.

-
- (9) Alina S. Dinca, Julia Vallejo, Sergiu Shova, Francesc Lloret, Miguel Julve, Marius Andruh. *Polyhedron* **2013**, 65, 238.
- (10) Francisco R. Fortea-Pérez, Julia Vallejo, Mario Inclán, Mariadel Déniz, Jorge Pasán, Enrique García-España, Miguel Julve. *Journal of Coordination Chemistry*, **2013**, 19, 3349.
- (11) Julia Vallejo, Alejandro Pascual-Alvarez, Joan Cano, Isabel Castro, Miguel Julve, Francesc Lloret, Jurek Krzystek, Giovanni De Munno, Donatella Armentano, Wolfgang Wernsdorfer, Rafael Ruiz-Garcia, and Emilio Pardo. *Angewandte Chemie* **2013**, 52, 14075.
- (12) Mariadel Déniz, Irene Hernández-Rodríguez, Jorge Pasán, Oscar Fabelo, Laura Cañadillas-Delgado, Julia Vallejo, Miguel Julve, Francesc Lloret and Catalina Ruiz-Pérez. *Cryst Eng Comm*, **2014**, 16, 2766.
- (13) Maria-Gabriela Alexandru¹, Diana Visinescu, Nadia Marino, Giovanni De Munno, Julia Vallejo, Francesc Lloret and Miguel Julve. *Eur J Inorg Chem*, **2014**, 27, 4564.
- (14) Adrian E. Ion, Simona Nica, Augustin M. Madalan, Sergiu Shova, Julia Vallejo Miguel Julve, Francesc Lloret and Marius Andruh. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 16.
- (15) Joanna Pallion-Gazda, Tomasz Klemens, Barbara Machura, Julia Vallejo, Francesc Lloret and Miguel Julve. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 2989.
- (16) Alejandro Pascual-Alvarez; Julia Vallejo; Emilio Pardo, Miguel Julve, Francesc Lloret, Jurek Krzystek, Donatella Armentano, Wolfgang Wernsdorfer and Joan Cano. *Chemistry A Eur. J.*, **2015**, 48, 17299.
- (17) Nadia Marino, Donatella Armentano, Emilio Pardo, Julia Vallejo, Francesco Neve, Leonardo Di Donna and Giovanni De Munno. *Chemical Science*. **2015**, 6, 4300.
- (18) Julia Vallejo, Francisco R. Fortea-Pérez, Emilio Pardo, Samia Benmansour, Isabel Castro, J. Krzystek, Donatella Armentano and Joan Cano. *Chemical Science*. **2016**, DOI:10.1039/C5SC04461H.

I

Introducción

I.1. Antecedentes y Desarrollo Histórico

I.1.1. Magnetismo Molecular

El origen de esta disciplina, denominada magnetismo molecular¹, podría situarse a principio de los años cincuenta cuando Bhagwati Charan Guha² publicó el estudio de las propiedades magnéticas del acetato de cobre(II). Dicho compuesto presentaba un comportamiento magnético inusual y desconocido hasta el momento, con un máximo de la susceptibilidad entre 250 y 300 K, y que disminuye hasta anularse al seguir bajando la temperatura. Un año más tarde, Brebis Bleaney y Klaus D. Bowers³ explicaron dicho comportamiento sugiriendo la existencia de interacciones antiferromagnéticas entre los dos centros paramagnéticos, los dos iones Cu^{II}. A partir de este modelo, los autores adaptaron la ecuación de Van Vleck dando lugar a la que se conoce como ecuación de Bleaney-Bowers (ecuación I.1).

$$\chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \left[3 + e\left(\frac{-J}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (\text{I.1})$$

Unos años más tarde se demostró que la hipótesis de Bleaney y Bowers era cierta: la estructura cristalina confirmaba la presencia de entidades dinucleares perfectamente aisladas⁴ de fórmula $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ y la ecuación permitió simular y ajustar perfectamente la curva de la susceptibilidad magnética respecto a la temperatura dando lugar a un valor de la constante de acoplamiento $J = -296 \text{ cm}^{-1}$ y un factor de Landé, $g = 2.09$.¹

El trabajo de Bleaney y Bowers resultó un hito en la comunidad científica y dio paso al debate sobre el modo en que interaccionaban los centros metálicos paramagnéticos. Esa interacción podría ser directa entre los centros metálicos o indirecta, es decir, una interacción de supercanje a través del ligando que se encarga de transmitirla. Desde los años cincuenta y hasta mediados de 1980 se publicaron diferentes libros que recopilaban una gran cantidad de compuestos de coordinación con metales de transición y su correspondiente estudio de las propiedades magnéticas, contribuyendo de manera importante al conocimiento de la estructura y a establecer correlaciones magneto-estructurales.⁵⁻⁷ Se podría considerar que el magnetismo molecular se desarrolló con mayor fuerza a partir 1980, cuando la química y el diseño de ligandos para la síntesis racional se usaron como herramientas para la obtención de propiedades magnéticas deseadas o preestablecidas de antemano.

Los primeros modelos teóricos del canje magnético basados en la teoría de orbitales moleculares, formulados por R. Hoffman⁸ y O. Kahn⁹ supusieron un punto de inflexión en el magnetismo molecular. El trabajo pionero y excepcional que realizó O. Kahn –considerado por muchos como elemento fundador y muy activo de esta disciplina– abrió paso al diseño y la síntesis de una gran cantidad de materiales magnéticos tanto moleculares como de alta dimensionalidad.

Desde entonces, el Magnetismo Molecular ha atraído la atención de un elevado número de grupos de investigación. El diseño y obtención de materiales moleculares con un orden magnético a altas temperaturas utilizando el ensamblaje racional de unidades moleculares más pequeñas es un área del Magnetismo Molecular en la que se han conseguido resultados muy satisfactorios. Destacan los trabajos del grupo de Joel S. Miller¹⁰ en 1991, que obtuvo el primer imán de base orgánica molecular de fórmula $V(\text{TCNE})_x \cdot y\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (TCNE = tetracianoetileno) y del grupo de Michel Verdaguer¹¹ en 1995, con la síntesis del primer imán molecular diseñado de forma racional y con una Temperatura de Curie (T_c , temperatura crítica) por encima de los 300K en compuestos tipo azul de Prusia de fórmula $[\text{V}^{\text{II}}_{0.42}\text{V}^{\text{III}}_{0.58}(\text{Cr}(\text{CN})_6)_{0.86}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Posteriormente y con similares fundamentos a los mencionados, ha surgido otro tipo de materiales que combinan orden magnético con otra propiedad física adicional, por ello llamados materiales magnéticos multifuncionales, que pueden mostrar diferentes propiedades adicionales: quiralidad^{12–17}, conductividad eléctrica^{18,19}, óptica no lineal^{20–22}, porosidad²³, etc. Otros compuestos que han suscitado gran interés en este campo son los compuestos que presentan el fenómeno de transición de espín. Los primeros ejemplos en los que se observó este fenómeno fueron los complejos de fórmula $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2]$ {dónde L = α, α' -diimina}²⁴. Sin embargo, se trataba de compuestos que no presentaban ciclo de histéresis en la dependencia térmica de la susceptibilidad magnética o ésta era muy débil. La histéresis es más bien una particularidad de redes con sitios o individuos interconectados, relacionándose, que llevan a fenómenos emergentes. Un año más tarde, en el grupo de José A. Real²⁵ se prepararon redes cristalinas que favorecen efectos cooperativos entre los complejos mononucleares, dando lugar a los primeros sistemas de transición de espín con grandes ciclos de histéresis. En las últimas dos décadas han surgido con enorme fuerza un nuevo tipo de compuestos 1D y, finalmente, 0D que presentan efectos de lenta relajación de la magnetización, las llamadas cadenas imán (SCMs) y moléculas imán (SMMs). Los primeros ejemplos de este tipo de compuestos fueron publicados por el grupo de Dante Gatteschi. La primera molécula imán, de fórmula $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, también conocido como Mn_{12} ,²⁶ se basaba en las interacciones magnéticas entre iones metálicos Mn^{III} y Mn^{IV} ; mientras que la primera cadena imán, de fórmula $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]$, se trataba de una cadena ferrimagnética en la que las

unidades de $\text{Co}(\text{hfac})_2$ se encuentran separadas por e interaccionando con el radical nitronil nitróxido.²⁷

La presente Tesis Doctoral se centra en el estudio de sistemas magnéticos moleculares con efectos de lenta relajación de la magnetización. En particular en las llamadas Moléculas Imán Mononucleares (SIMs) por analogía a las Moléculas Imán (SMMs). Es importante destacar que al hablar de molécula imán se entenderá como un imán formado por una única molécula con n centros metálicos (del inglés Single Molecule Magnets, SMMs), y que cuando hablemos de moléculas imán mononucleares nos referimos a un único centro metálico paramagnético (del inglés Single Ion Magnets, SIMs)

I.1.2. Moléculas Imán (SMMs)

Uno de los objetivos fundamentales del Magnetismo Molecular ha sido y es la obtención de materiales moleculares con un orden magnético como en los imanes clásicos, es decir, que presenten una magnetización espontánea por debajo de su temperatura crítica (T_c), lo que sólo es posible en presencia de interacciones a lo largo de un retículo. Esta condición únicamente se alcanza cuando existe una interacción entre los centros metálicos paramagnéticos en un retículo tridimensional (3D). El diseño de redes tridimensionales genuinas no es tarea fácil en el magnetismo molecular ya que la baja simetría intrínseca de las moléculas que forman el retículo tiende a favorecer ordenamientos de tipo cadena (1D) y planos (2D). Esta sinergia entre orden magnético y estructuras tridimensionales se rompió con el descubrimiento, realizado por Sessoli et al.²⁶ en 1993, de la existencia de moléculas que presentan una lenta relajación de la magnetización por debajo de una temperatura, conocida como temperatura de bloqueo (T_B). Este tipo de moléculas se conocen como SMMs. Durante las últimas décadas se ha prestado mucha atención a este tipo de moléculas por sus posibles aplicaciones tecnológicas; pueden llegar a ser unos excelentes candidatos como futuros dispositivos moleculares, por ejemplo en sistemas de almacenamiento de información binaria donde cada molécula se asocia a un *bit* de información; o, incluso más especulativo, como *bits* de información en sistemas de información más complejos que los binarios, lo que permitiría un gran aumento de la capacidad de almacenamiento de la información.

Tres son los requisitos para que una molécula pueda postularse como SMM: (i) poseer un estado fundamental con valores de espín altos (S), (ii) una marcada anisotropía magnética axial negativa en la molécula ($D < 0$), lo que se traduce en una

barrera energética [$E_a = -DS^2$ y $-D(S^2 - 1/4)$ para espín entero y espín semientero, respectivamente] para la inversión de la magnetización entre los dos estados $m_s = \pm S$ fundamentales, (iii) la ausencia de interacciones intermoleculares que conduzcan a un estado fundamental no magnético.²⁸ Hay que remarcar que la anisotropía magnética axial tiene su origen en la distribución no equivalente en todas las direcciones del espacio de los electrones desapareados del átomo metálico y esto depende en última instancia de la naturaleza del ion metálico y de la geometría molecular.

Como decíamos, la primera molécula imán referenciada fue el compuesto de valencia mixta Mn_{12} (figura I.1). Consta de un cubano central formado por cuatro iones Mn^{IV} y una corona externa de ocho iones Mn^{III} unidos entre ellos por ligandos puente de tipo oxo y carboxilato. Entre los iones Mn^{IV} y los iones Mn^{III} hay un acoplamiento antiferromagnético a través de los ligandos μ_3-O^{2-} que da lugar a un estado fundamental de espín $S = 10$. Por otro lado, el ion Mn^{III} es conocido por presentar un marcado desdoblamiento a campo cero (también conocido como zero field splitting, $\tilde{\nu}_f$) que asegura cierta anisotropía magnética del estado fundamental. Así, los dos requisitos más importantes para obtener un SMM se cumplen en este caso.

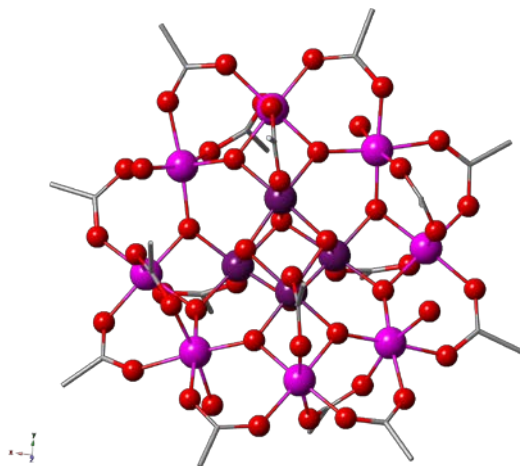


Figura I.1. Geometría del $[Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4]$. El cubano formado por los átomos de Mn^{IV} se encuentra representado en color magenta, mientras que los átomos de la corona externa de Mn^{III} y los oxígenos se encuentran representados en rosa y rojo, respectivamente.

Una evidencia clara de la presencia de una lenta relajación de la magnetización proviene del estudio de la variación de la magnetización en función del tiempo y de la observación de la histéresis en las medidas de magnetización en función del campo. En la figura I.2, podemos apreciar que a 1,8 K la molécula Mn_{12} tiene una lenta

relajación de la magnetización, mientras que al aumentar la temperatura ($T > 2,1$ K) la relajación se acelera; asimismo, vemos que presenta una serie de escalones en su bucle de histéresis. Dichos escalones se atribuyen al efecto túnel cuántico entre parejas de niveles contiguos que aparecen degenerados al aumentar el campo magnético aplicado. Este efecto es un mecanismo adicional de relajación junto al mecanismo de activación térmica.

La presencia de cierta anisotropía magnética hace que aparezca, a lo largo de una dirección, el llamado “eje fácil de imantación”, a lo largo del cual es energéticamente favorable la alineación del momento magnético. Este eje facilita la existencia de una histéresis magnética, que es la base de que los imanes se utilicen como dispositivos de almacenamiento de información. Para ello la relajación no debe ser rápida puesto que si lo fuese la información almacenada se perdería.

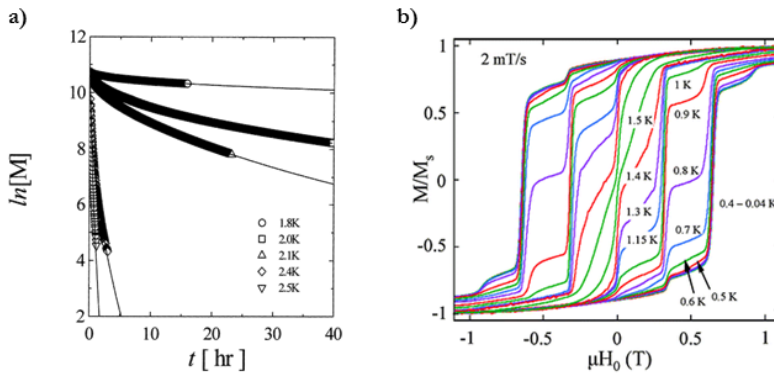


Figura I.2. a) Variación del logaritmo de la magnetización en función del tiempo a diferentes temperaturas para una muestra de Mn_{12} . b) Dependencia térmica de la curva de magnetización del bucle de histéresis sobre un monocristal de Mn_{12} mostrando una dependencia de la temperatura a una velocidad de barrido fija. Reimpreso con el permiso de *Inorganic Chemistry*.^{29,30} Copyright 1999 y 2005 *American Chemical Society* a) y b), respectivamente.

A raíz del descubrimiento del Mn_{12} , gran cantidad de grupos de investigación han dedicado sus esfuerzos a la obtención de imanes moleculares con características semejantes a éste ($D = -0,46$ cm^{-1} y $E_a = 43$ cm^{-1}). Por ello, la primera estrategia fue aumentar el valor de S . El primer complejo que cumplió esta condición fue el denominado Fe_{19} , que está formado por diecinueve ion Fe^{III} interaccionando magnéticamente para dar un estado fundamental $S = 33/2$.^{31,32} Sin embargo, esta estrategia no fue eficiente en este caso ya que la barrera energética de inversión de la magnetización resultó ser inferior ($E_a = 10,9$ cm^{-1}) a la del Mn_{12} , debido a la poca

anisotropía magnética del estado fundamental. En la tabla I.1 se recogen algunos de los SMMs de manganeso más relevantes obtenidos hasta la fecha.

Tabla I.1. Valores del espín, de D y de la barrera efectiva obtenidos experimentalmente para diferentes SMMs con metales de la primera serie de transición.

Compuesto	S	D (cm ⁻¹)	E_a	Año, Ref.
Mn ₁₂	10	-0,46 ^[a]	43	1993 ²⁶
Mn ₄	8	-0,25 ^[b]	12	1999 ³³ , 2000 ³⁴
Mn ₄	9	-0,35 ^[a]	11	2001 ³⁵
Mn ₂₅	51/2	-0,02 ^[b]	8,3	2004 ³⁶
Mn ₂₅	61/2	-0,01 ^[b]	6,4	2007 ³⁷
Mn ₆	12	-0,43 ^[b]	60,5	2007 ³⁸ , 2009 ³⁹
[Mn ^{III} (opbaCl ₂)(py) ₂] ⁻	2	-3,4 ^[a]	12,6	2013 ⁴⁰
[Mn ^{III} {(OPPh ₂) ₂ N} ₃]	2	-3,4 ^[b]	8,3	2013 ⁴¹
Na ₅ [Mn ^{III} (L-tar) ₂]	2	-3,23 ^[a]	9,9	2015 ⁴²

^[a] Valores obtenidos a partir de medidas de resonancia paramagnética electrónica (EPR). ^[b] Valores obtenidos del ajuste de las magnetizaciones a diferentes temperaturas.

Como podemos ver en la tabla, únicamente el compuesto de Mn₆ supera la barrera del Mn₁₂. Este hecho se atribuyó a que, con un mismo o similar valor de la anisotropía magnética axial, el momento de espín del estado fundamental ($S = 12$) es mayor. A lo largo de los años varios grupos han obtenido y estudiado compuestos de la familia del Mn₆ llegando a obtener barreras de hasta 60,5 cm⁻¹.^{43,44} El éxito de esta familia se debe a que todos los iones metálicos implicados son anisotrópicos y que sus correspondientes tensores D son colineales, permitiendo que la anisotropía local se traslade completamente al estado fundamental de la molécula. Todos estos resultados evidencian el hecho de que a pesar del aumento del espín del estado fundamental, las temperaturas de bloqueo siguen siendo muy bajas. De hecho, estudios teóricos sobre sistemas de Mn₆⁴⁵⁻⁴⁷ muestran claramente que la barrera energética permanece constante, como se demuestra a través del teorema de Wigner-Eckart, a pesar del mayor valor del estado fundamental. Por todo ello, el aumento de la anisotropía

magnética axial se postuló como el mejor candidato para incrementar la barrera energética y mejorar el comportamiento de SMM. Sin embargo, el control de dicho parámetro no es fácil y para ello se debería predecir la topología del complejo y, sobre todo, la alineación del eje anisotrópico de cada metal, algo que resulta prácticamente imposible.

I.1.3. Moléculas Imán Mononucleares (SIMs)

En la tabla I.1 se muestra como en los últimos años se han obtenido algunos complejos mononucleares de Mn^{III} . El primer ejemplo encontrado fue el de fórmula $\text{PPh}_4[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{opbaCl}_2)(\text{py})_2]$ publicado por Vallejo et al.⁴⁰ en 2013 (figura I.3a). Este compuesto posee una anisotropía magnética axial elevada ($D = -3,4 \text{ cm}^{-1}$) –valor dentro del habitual para complejos de Mn^{III} – y una $E_a = 12,6 \text{ cm}^{-1}$, presentando una lenta relajación por debajo de 3 K (figura I.3b). Sorprende el hecho de que hasta ese momento no se conociese ningún ejemplo de complejo mononuclear de Mn^{III} SIM teniendo en cuenta la importancia que ha tenido el manganeso en el nacimiento y la historia de los nanoimanés moleculares. Esto se comprende porque, a pesar de los valores moderados de D de este sistema, su pequeño momento de espín ($S = 2$) lleva a barreras de energía no muy elevadas y a temperaturas de bloqueo muy bajas o incluso por debajo de las temperaturas mínimas habituales de medida.

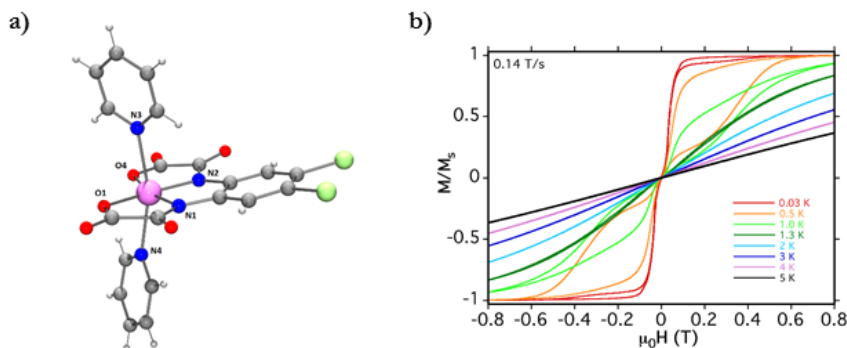


Figura I.3. (a) Geometría molecular de la entidad aniónica del compuesto $\text{PPh}_4[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{opbaCl}_2)(\text{py})_2]$ con la numeración de los átomos. (b) Dependencia térmica de la magnetización correspondiente al ciclo de histéresis del compuesto las experiencias fueron realizadas a una velocidad de barrido fija.

La utilización de compuestos con un único centro metálico paramagnético es una de las nuevas estrategias llevadas a cabo para la obtención de compuestos que presenten lenta relajación de la magnetización con barreras efectivas más elevadas.

Una ventaja importante de estos sistemas es que al tener un único centro metálico, la anisotropía magnética no se va a debilitar ni anular debido a una inadecuada orientación relativa de los ejes de anisotropía magnética axial. Por otra parte, tampoco existirán interacciones magnéticas intramoleculares que conduzcan a un estado fundamental no magnético o $S = 1/2$, que no permita presentar una lenta relajación de la magnetización. Además, desde un punto de vista experimental y teórico, los SIMs constituyen el modelo más simple para el estudio y comprensión de los fenómenos de lenta relajación de la magnetización y túnel cuántico.

En 2003, el grupo de Ishikawa obtuvo el primer SIM; un complejo mononuclear con un ion lantánido de fórmula $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{TbPc}_2]$ ⁴⁸ (Pc = Ftalocianina). Éste presenta una elevada barrera energética, $E_a = 230 \text{ cm}^{-1}$. La barrera energética de este compuesto supera claramente la de sus predecesores SMMs Mn_{12} y Mn_6 . Este hecho se sustentaba en la alta anisotropía magnética y momento de espín de los iones lantánidos. Por ello, desde entonces, la utilización de iones lantánidos como Tb^{III} , Dy^{III} , Ho^{III} o Er^{III} para obtener SIMs ha sido muy empleada. Así, se sintetizaron posteriormente diversos compuestos con el ligando ftalocianina, con barreras mucho más elevadas que la de su predecesor, como ocurre con el compuesto $[\text{Tb}(\text{Pc}(\text{OEt})_8)_2]$ ⁴⁹ con una barrera de activación de 509 cm^{-1} . Durante los años siguientes se obtuvieron una gran cantidad de SIMs con iones lantánidos^{50–59} y esta estrategia se extendió también a compuestos con iones actínidos.^{60–64} Sin embargo, las sales de tierras raras son escasas y caras, contrariamente a las sales de metales de la primera serie de transición. Por ello, encontrar SIMs basados en estos metales más asequibles y en ocasiones menos contaminantes empezó a ser un reto interesante.

En 2010, el grupo de Jeffrey R. Long obtuvo el primer complejo mononuclear de la primera serie de transición que se comporta como un SIM. Este compuesto presentaba un ion de Fe^{II} en una geometría de pirámide trigonal, de fórmula $\text{K}[(\text{tpa}^{\text{Mes}})\text{Fe}]$ ⁶⁵ (tpa^{Mes} = tris-(mesitilpirrolil- α -metil)-amina), con un valor de la energía de activación de 42 cm^{-1} , que es similar a la del Mn_{12} . Esta investigación se extendió rápidamente a otros complejos mononucleares de metales de transición de la primera (Ni^{I} ,⁶⁶ Ni^{II} ,⁶⁷ Fe^{II} ,^{65,68–70} Co^{II} ^{71–79} y Mn^{III} ^{40,41,80}) y tercera^{81,82} series. Unos años más tarde, en 2013, también el grupo de Jeffrey R. Long publicó otro SIM de Fe^{II} ,⁷⁰ que fue el precursor del primer SIM de Fe^{I} , $[\text{K}(\text{crypt-222})][\text{Fe}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]$.⁸³ El bajo índice de coordinación redujo el campo de los ligandos, lo que permitió acercar los estados excitados al estado fundamental y, en consecuencia, incrementar la mezcla o interacción entre ellos y, en extensión, el valor de D del estado fundamental. La barrera energética de este compuesto ($E_a = 226 \text{ cm}^{-1}$) sigue siendo la más grande obtenida hasta la fecha para un compuesto de la primera serie de transición. Además,

las señales de bloqueo de la magnetización de este compuesto aparecen por debajo de 29 K siendo un valor considerablemente alto. Sin embargo, la estrategia de utilizar bajos estados de oxidación y bajos índices de coordinación no garantiza la obtención de barreras energéticas con valores elevados. Esto lo podemos ver en el compuesto $[(cAAC)_2Fe][B(C_6F_5)_4]^{84}$ {donde cAAC = ciclo alquil(amino) carbeno} que posee un valor de la energía de activación de tan sólo $22,4 \text{ cm}^{-1}$.

De entre los SIMs con metales de la primera serie de transición, los de Co^{II} han sido y serán ampliamente investigados para la obtención de moléculas imán debido a la fuerte anisotropía magnética que presenta y otras particularidades típicas. El primer ejemplo de SIM de Co^{II} fue publicado en 2011 por T. Jurca et al.⁷² En dicho trabajo se presentaron dos compuestos pentacoordinados de fórmula $[Co^{II}(ArN=CX)_2(NPh)(NCS)_2]$ {donde X = Me (1) o Ph (2)} con una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada para ambos casos. Estos compuestos, en presencia de un campo magnético *dc*, muestran señales fuera de fase de la susceptibilidad adiabática y se convertían así en la primera familia de complejos mononucleares de Co^{II} con comportamiento de molécula imán. Aunque los valores de la energía de activación ($12\text{--}17 \text{ cm}^{-1}$) no eran los más elevados, estos compuestos parecían prometedores.

Pasados unos meses, el grupo de Jeffrey R. Long publicó el primer compuesto tetraédrico de Co^{II} , $(Ph_4P)_2[Co(SPh)_4]^{73}$, que presentaba lenta relajación de la magnetización a campo cero con un valor del parámetro $D = -70 \text{ cm}^{-1}$. Recordemos que el anterior SIM de Co^{II} sólo se comportaba como tal en presencia de un campo magnético aplicado. Al año siguiente, el mismo grupo publica otro complejo de Co^{II} tetraédrico distorsionado, $[CoCl(3G)](CF_3SO_3)^{85}$ (donde 3G es un derivado de la guanidina). Hasta este momento, las evidencias experimentales y el modelo teórico usado restringían el comportamiento de SIM a valores negativos de la componente axial del \hat{z}/\hat{s} , D . Sin embargo, éste fue el primer caso en que este tipo de comportamiento se manifestó con valores positivos de D del estado fundamental ($D = 12,7 \text{ cm}^{-1}$). Ésta es una de las razones por las que los SIMs de Co^{II} son de gran interés tanto para experimentalistas como para teóricos. A lo largo de estos tres últimos años, el interés por los compuestos de Co^{II} se ha ido incrementando sobremanera, obteniéndose decenas de estos compuestos entre los cuales sólo unos pocos presentan comportamiento de molécula imán con un valor de D positivo. Sin embargo, cabe remarcar que, independientemente del signo del parámetro D , las barreras energéticas encontradas en todos ellos son bastante inferiores a las esperadas según el modelo teórico vigente, que tan bien ha funcionado en otros SMMs y SIMs con grandes valores de D .

Debido a todas estas razones, nuestro interés y el objetivo de esta Tesis es el estudio de compuestos con Co^{II} que presenten un comportamiento de molécula imán. Aprovecharemos la inherente anisotropía magnética del ion Co^{II} de espín alto ($S = 3/2$) y la reforzaremos con la utilización de ligandos que conduzcan a simetrías altamente distorsionadas que puedan dar lugar a compuestos con grandes valores de anisotropía magnética axial.

I.2. Propiedades Magnéticas de Complejos Mononucleares de Co^{II}

Dado que en la presente Tesis necesitamos entender e interpretar las propiedades magnéticas de los compuestos de Co^{II} , en el siguiente apartado discutiremos sus propiedades y cómo analizarlas.

Los complejos mononucleares de Co^{II} de espín alto en una simetría octaédrica (grupo puntual O_h) presentan propiedades magnéticas que se desvían sustancialmente de la ley de Curie debido a que presentan un importante acoplamiento espín-órbita de primer orden. Este ion tiene una configuración electrónica $3d^7$ y su estado fundamental es un término 4F . Como podemos ver en la figura I.4, el primer estado excitado es un término 4P y se encuentra a $15B$, siendo B el parámetro de Racah de repulsión bielectrónica que es aproximadamente de unos 16500 cm^{-1} . El primer estado excitado se encuentra des poblado a temperatura ambiente y por ello, su influencia en las propiedades magnéticas puede considerarse menospreciada y su única contribución viene de la mezcla con el estado fundamental por medio de un acoplamiento de los momentos de espín y orbital. Los demás estados excitados no contribuyen de ningún modo al comportamiento magnético del ion Co^{II} porque no están mezclados con el estado fundamental, ya que poseen diferente momento de espín. La degeneración de cada término se rompe por el efecto del campo cristalino en función de la simetría de la molécula. Por ello consideraremos diferentes opciones de simetría y analizaremos el resultado del efecto del campo cristalino sobre el término fundamental.

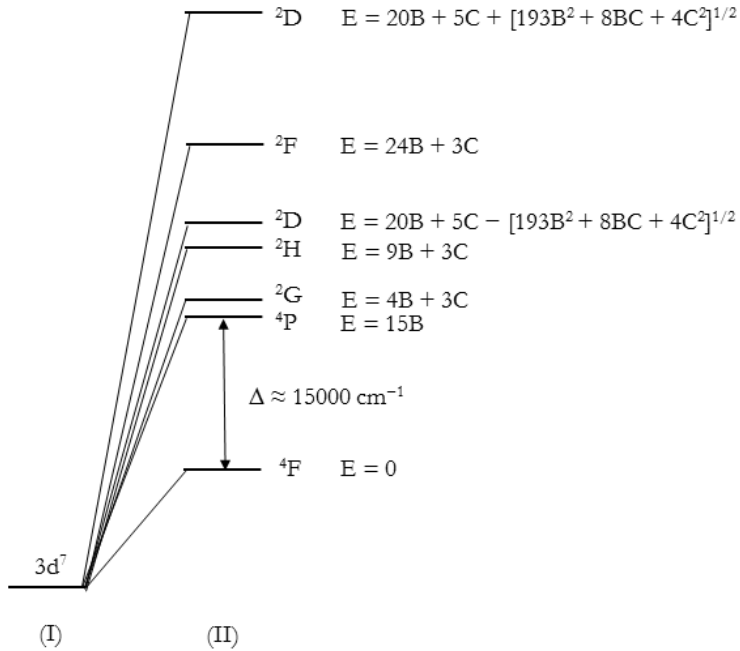


Figura I.4. Esquema de la configuración electrónica para un ion Co^{II} de espín alto. (I) Niveles sin repulsiones electrónicas. (II) Teniendo en cuenta la interacción de las repulsiones interelectrónicas.

Simetría estrictamente octaédrica, grupo puntual O_h

Para el grupo puntual O_h , el término fundamental 4F se desdobla dando lugar a dos tripletes ($^4T_{1g}$ y $^4T_{2g}$) y un singulete ($^4A_{2g}$), siendo el triplete $^4T_{1g}$ el estado fundamental (Figura I.5). Los estados excitados, que se encuentran a unos 8000 cm^{-1} , no están poblados a temperatura ambiente. El estado fundamental (cuadruplete de espín, $S = 3/2$) es un triplete orbital ($L = 1$), por lo que existirá una interacción del momento orbital con el momento angular de espín, lo que se conoce como acoplamiento espín-órbita (*aso*) de primer orden. El *aso* de primer orden desdobla el estado fundamental en un sextuplete ($G' + E'$), un cuadruplete (G'') y un doblete de Kramers (E''), siendo este último el de más baja energía.

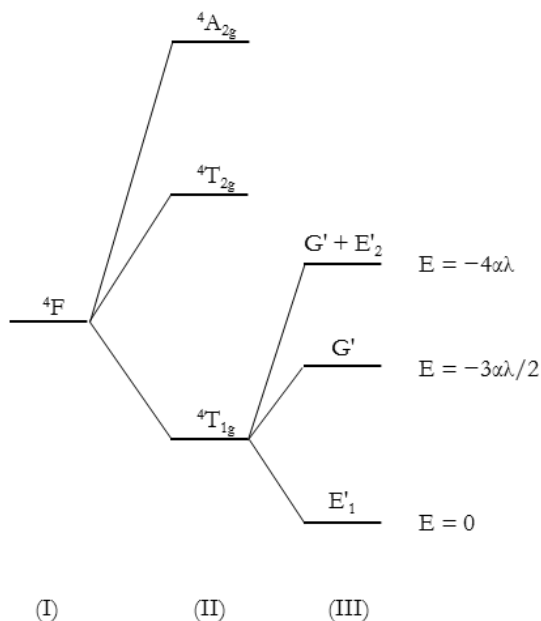


Figura I.5. Esquema de la configuración electrónica para un ion Co^{II} de espín alto con simetría estrictamente octaédrica. (I) Nivel fundamental teniendo en cuenta la interacción de repulsiones interelectrónicas. (II) Entorno con simetría octaédrica sin distorsión, O_h . (III) Desdoblamiento del estado fundamental debido al efecto del acoplamiento espín-órbita.

Con el objetivo de simplificar los cálculos se recurre al isomorfismo entre el triplete T_1 , perteneciente al término 4F , y el triplete $L = 1$ de un término 4P ($M_L = 0, \pm 1$)⁸⁶. Así, los elementos contenidos en la matriz \mathbf{L} dentro de los estados del 4T_1 son los mismos que los elementos de la matriz $(-3/2)\mathbf{L}$ en el estado asociado 4P . De esta manera $\|\mathbf{T}_1\| = -(3/2)\|\mathbf{P}\|$, donde el factor $(-3/2)$ tiene en cuenta la mezcla entre el estado fundamental triplete perteneciente al 4F y el primer estado excitado perteneciente al 4P con una débil interacción del campo de los ligandos. En general se utilizará la relación $\|\mathbf{T}_1\| = -\alpha\|\mathbf{P}\|$ donde α es un parámetro de reducción orbital debido a la covalencia metal-ligando y a la fuerza del campo de los ligandos.

Las funciones propias para estos estados pueden ser obtenidas con la diagonalización de la matriz de energía creada con el hamiltoniano que considera el *aso* (ecuación I.2).

$$\hat{H} = -A\kappa\lambda\hat{L}\hat{S} \quad (I.2)$$

En este Hamiltoniano, κ y A son factores de reducción orbital asociados, respectivamente, con el carácter covalente del enlace metal-ligando y con la mezcla del estado fundamental con el primer estado excitado ${}^4T_{1g}$. Los valores típicos para κ son entre 0.75 y 1. A mayor covalencia menor valor de κ , esto se puede entender si se considera que el momento orbital de un electrón se encuentra asociado con el orbital d del metal: una pequeña fracción del electrón desapareado se transfiere a los ligandos por la covalencia del enlace, es decir, el momento orbital se ve reducido por esa pequeña fracción electrónica que se transfiere al ligando. Por otro lado, como hemos dicho los niveles 4T_1 de los términos 4F y 4P interactúan entre ellos debido a su misma simetría dando lugar a una pequeña mezcla entre estados. Esta mezcla es una fuente de reducción orbital del triplete orbital fundamental y es inducida por el campo de los ligandos. Cuanto mayor sea ésta, mayor será la mezcla. De esta forma los valores usuales de A se encuentran entre 1.5 (campo de ligando débil) y 1 (campo de ligando fuerte). El parámetro λ , la constante del acoplamiento espín-órbita, nos indica la fuerza con que interactúan estos dos momentos que, debido a la covalencia del enlace metal-ligando, tendrá un valor inferior al conocido para el ion libre.

La figura I.6 muestra cómo afectan al producto de $\chi_M T$ vs T los diferentes valores que pueden tomar λ y α en un complejo de Co^{II} estrictamente octaédrico, siendo $\alpha = \kappa A$. Como podemos observar en la figura I.6a, la reducción orbital causa un decrecimiento en el valor del producto de la susceptibilidad por la temperatura. Mientras, en la figura I.6b podemos ver el cambio del valor de λ tiene un gran efecto a temperaturas medias. Esto se debe a la mezcla entre el estado fundamental y el primer estado excitado causada por una interacción Zeeman de segundo orden.

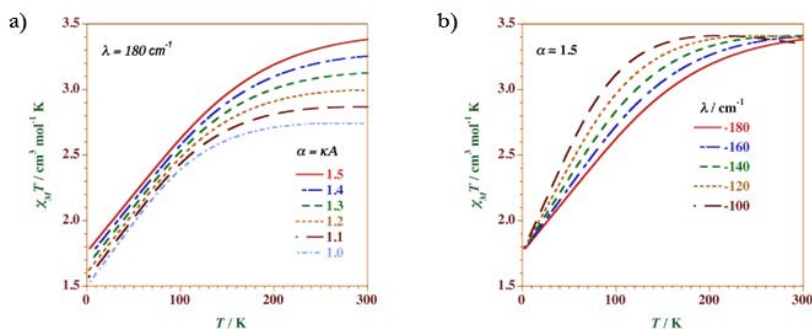


Figura I.6. (a) Representación gráfica del producto de $\chi_M T$ vs T donde se varía el valor de α , entre 1.5 y 1 (b) Representación gráfica del producto de $\chi_M T$ vs T donde se varía el valor de λ .

Como podemos ver en la figura I.5, el doblete de Kramer fundamental (E'_1) se encuentra separado del primer y segundo estado excitado por $3\alpha\lambda/2$ ($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$) y $4\alpha\lambda$ ($\sim 900 \text{ cm}^{-1}$), respectivamente. Esto implica que a temperatura ambiente la población del segundo estado excitado es prácticamente inexistente y por debajo de 30 K únicamente el doblete de Kramers fundamental estará poblado. Como, en general, las interacciones magnéticas en estos sistemas son de menor magnitud que el $as\sigma$, a bajas temperaturas el sistema puede ser considerado como un doblete de Kramers con un espín efectivo $S_{\text{eff}} = 1/2$ que interaccionará con otros centros paramagnéticos. En esta aproximación el desdoblamiento del primer estado excitado puede ser incluido a través de un factor- g dependiente de la temperatura.

La discusión llevada a cabo en el presente apartado únicamente es válida para complejos con simetría estrictamente octaédrica. Sin embargo, los compuestos suelen presentar geometrías octaédricas distorsionadas. En este caso, deberíamos contemplar ambas perturbaciones simultáneamente (campo cristalino y $as\sigma$) y, sólo, cuando nos encontrásemos con complejos altamente distorsionados los efectos del acoplamiento espín-órbita de primer orden para un ion Co^{II} de espín alto podrán ser convenientemente obviados.

Simetría octaédrica distorsionada axialmente, grupo puntual D_{4h}

Como hemos visto, el estado fundamental para una geometría O_h es un triplete $^4T_{1g}$ (figura I.5) y los estados excitados $^4T_{2g}$ y $^4A_{2g}$ están lo suficientemente separados del fundamental y no se encuentran térmicamente poblados. Para el caso de una

distorsión tetragonal, o lo que es lo mismo, una elongación o compresión axial, grupo puntual D_{4h} , el estado fundamental ${}^4T_{1g}$ se desdobra en dos estados ${}^4A_{2g}$ y 4E_g , separados por Δ , donde Δ es la energía de estabilización del campo cristalino (figura I.7).

Cuando la distorsión es importante y positiva, caso de la elongación axial, el singlete ${}^4A_{2g}$ es el nivel fundamental. En ese caso podemos decir que el sistema se acerca a comportamiento de espín sólo, es decir, un $S = 3/2$ con un desdoblamiento a campo cero. Sin embargo, si la distorsión es negativa, caso de la compresión axial, el comportamiento que cabe esperar es mucho más complejo, donde un término E_g es el fundamental, debido al acoplamiento espín-órbita de primer orden existente en el doblete fundamental.

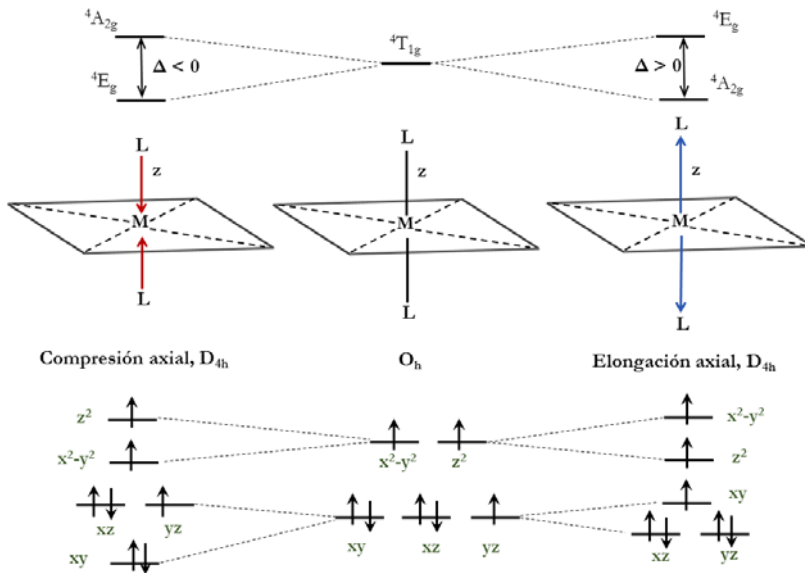


Figura I.7. Esquema de un entorno con simetría octaédrica y la evolución de los orbitales y el término fundamental cuando sufre una distorsión axial.

Cuando esta distorsión (Δ) es similar al acoplamiento espín-órbita deberemos tratar ambas perturbaciones simultáneamente, según se indica en el Hamiltoniano de la ecuación I.3.

$$\hat{H} = -A\kappa\lambda\hat{L}\hat{S} + \Delta \left[\widehat{L}_z^2 - \frac{1}{3}L(L+1) \right] \quad (I.3)$$

El primer término es el acoplamiento espín-órbita y el último tiene en cuenta la distorsión orbital del triplete ($L = 1$ según el isomorfismo del término T_{1g} del 4F y del 4P). En el caso de que la distorsión sea grande y produzca una separación entre los estados 4E y 4A_2 mucho mayor que la producida por el acoplamiento espín-órbita (λ), no necesitaremos aplicar simultáneamente los dos operadores de la ecuación I.3 y la susceptibilidad magnética podrá determinarse aplicando la teoría de perturbaciones. En la figura I.8 se puede ver el desdoblamiento del triplete fundamental y los niveles excitados para una distorsión de elongación axial. Así, el estado fundamental queda desdoblado debido a la interacción entre el momento magnético de espín y el momento magnético orbital dando lugar a una separación entre los denominados dobletes de Kramers. Este desdoblamiento a campo cero, también conocido como “zero-field splitting (λ/β)”, puede ser muy importante debido a los efectos del acoplamiento espín-órbita de segundo orden. Esta situación da lugar a un valor elevado de la anisotropía magnética axial, valor determinado por el parámetro D , que puede ser positivo o negativo dependiendo de la naturaleza de la distorsión axial.

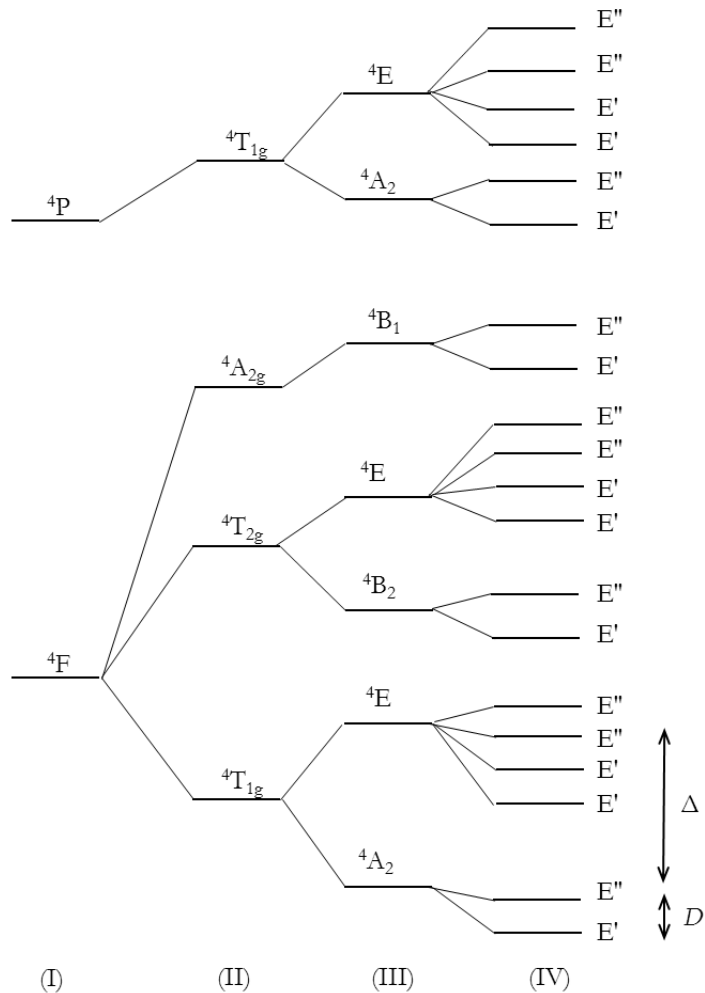


Figura. I.8. Esquema de: (I) nivel fundamental y primer excitado para un ion Co^{II} libre, (II) niveles para un entorno octaédrico, (III) desdoblamiento del triplete fundamental y los estados excitados para un entorno en simetría octaédrica con distorsión axial y (IV) acoplamiento espín-órbita de segundo orden.

Si la distorsión fuese una compresión axial en lugar de una elongación, el estado fundamental $4E$ estaría desdoblado debido a un acoplamiento espín-órbita de primer orden. Del mismo modo, si la distorsión fuese rómbica en lugar de axial entonces el estado $4E$ se encontraría desdoblado en dos nuevos componentes y cada uno de ellos en dos dobletes de Kramers por el acoplamiento espín-órbita. Debemos hacer notar

que en el caso de que exista una distorsión rómbica los ejes x e y no serán equivalentes y será el valor de E o E/D el que nos de la magnitud de dicha distorsión.

Simetrías más bajas

Como hemos comentado, los efectos del desdoblamiento por el acoplamiento espín-órbita de segundo orden dan lugar a un valor elevado de la anisotropía magnética axial, D , que puede ser negativa o positiva. Para poder conocer el signo de D deberemos hacer uso de la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica, EPR.

Por ello, vamos a intentar entender un poco mejor la técnica centrándonos en las propiedades de un ion Co^{II} de espín alto, el cual posee tres electrones desapareados. En los entornos de coordinación en los que solemos encontrar este ion, los niveles excitados se encuentran relativamente cerca del fundamental. Como consecuencia de esto, las señales del espectro de EPR no están lo suficientemente definidas para detectarlas a temperatura ambiente. Incluso a la temperatura del nitrógeno, podríamos encontrar este problema. Será por debajo de 30 K cuando podamos registrar un buen espectro para un Co^{II} de espín alto. En principio un espectro de EPR de Co^{II} debería ser interpretado con el hamiltoniano de espín de la ecuación I.4 aplicado a un espín $S = 3/2$,

$$\hat{H} = B \cdot g \cdot S + S \cdot D \cdot S + I \cdot A \cdot S \quad (\text{I.4})$$

dónde g , D y A son tensores. El primer término hace referencia a la energía de Zeeman, el segundo se conoce como interacción espín-espín, que determina el desdoblamiento a campo cero de los niveles de energía y el último término hace referencia al acoplamiento hiperfino entre los momentos de espín nuclear y electrónico. Este último término suele ser poco importante en términos energéticos, pero tiene gran importancia en espectroscopía EPR. El acoplamiento espín-órbita es el responsable del desdoblamiento de los niveles de energía. Si la simetría de la molécula es más baja que la simetría cúbica, el comportamiento magnético del sistema vendrá definido por los dobletes de Kramers. A bajas temperaturas, $T < 30$ K, podremos asumir que únicamente el doblete de Kramers fundamental se encontrará poblado. En dicha situación, el espectro podría ser interpretado utilizando la aproximación del espín efectivo, $S_{\text{eff}} = 1/2$, lo que implica que únicamente una transición puede ser observada.

Con el objetivo de analizar la relación entre los valores de g observados y la estructura electrónica de un ion Co^{II} , debemos considerar por separado los

compuestos con simetría octaédrica, pirámide de base cuadrada, bipirámide trigonal y simetría tetraédrica.

En el caso de complejos con simetría tetraédrica y bipirámide trigonal, el nivel fundamental ${}^4A_{2g}$ se desdoblará por el acoplamiento espín-órbita en dos dobles de Kramers, $m_s = \pm 1/2$ y $m_s = \pm 3/2$, y la separación energética vendrá dada por la ecuación I.5

$$S = 2(D^2 + 3E^2)^{1/2} \quad (I.5)$$

donde E y D son los parámetros axial y rómbico del desdoblamiento a campo cero, respectivamente. Una correcta redefinición del término ζf_s en el hamiltoniano hace que el cociente de $\frac{E}{D}$ tome valores entre 0 y 1/3. Cuando $\frac{E}{D} = 0$ la distorsión es puramente axial y cuando $\frac{E}{D} = \frac{1}{3}$ corresponderá al máximo de distorsión rómbica. Un valor superior a 1/3 de E/D lleva a una reorientación de los ejes, volviendo a tomar valores de E/D inferiores a 1/3 y a un cambio en el signo de D . Dante Gatteschi y Alessandro Bencini hacen un completo análisis teórico⁸⁷ que permite relacionar las componentes del parámetro g de Landé del espín efectivo $S_{eff} = 1/2$ con aquellos del verdadero espín $S = 3/2$, el término axial del ζf_s (D) y el término de E/D . La figura I.10a muestra un resumen de este trabajo para una simetría tetraédrica o bipirámide trigonal. Debemos hacer constar que gracias a los valores que pueda tomar g_i' , se podrá predecir fácilmente el signo de la anisotropía magnética (D). En una geometría octaédrica o de pirámide de base cuadrada, la teoría descrita por Abragam and Pryce⁸⁷ para complejos con una distorsión axial predice una relación entre los valores del g_{\parallel} y g_{\perp} como se muestra en la figura I.10b.

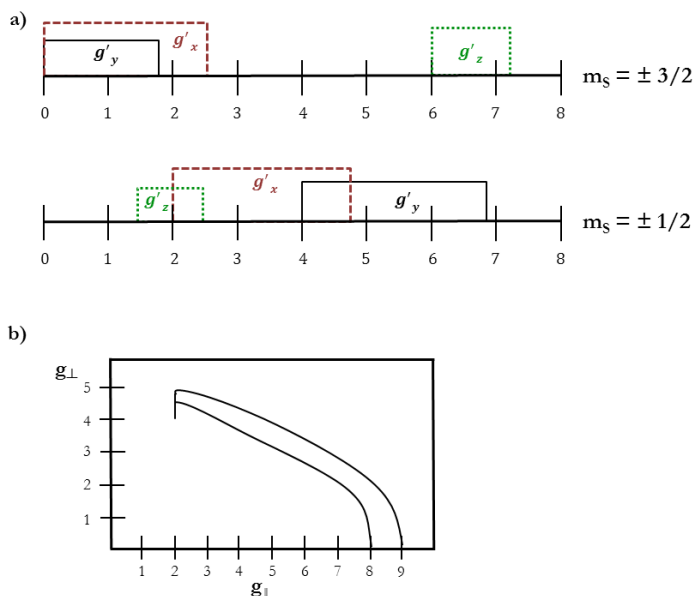


Figura. I.10. a) Esquema con los posibles valores de g para complejos con una simetría tetraédrica o de bipirámide trigonal. b) Esquema que representa la relación existente entre el g_{\parallel} y el g_{\perp} para una simetría octaédrica o pirámide de base cuadrada.

Esta teoría se ha ampliado a simetrías más bajas obteniéndose una relación para los valores de g'_i . En cualquier caso, ya que los complejos presentan simetrías altamente distorsionadas y diferentes cromóforos, no siempre es fácil predecir los valores de g'_i , ya que éstos se aproximan a sus valores límites.

Suponiendo valores muy elevados de $|D|$, lo cual es habitual en la mayoría de los complejos de cobalto(II), las relaciones entre las componentes límite g'_i y las componentes de g_i se establecen tal como se muestra en la figura I.9. Remarcamos que éstas no son estrictamente iguales a las ecuaciones previamente publicadas, donde existía un leve error tipográfico.

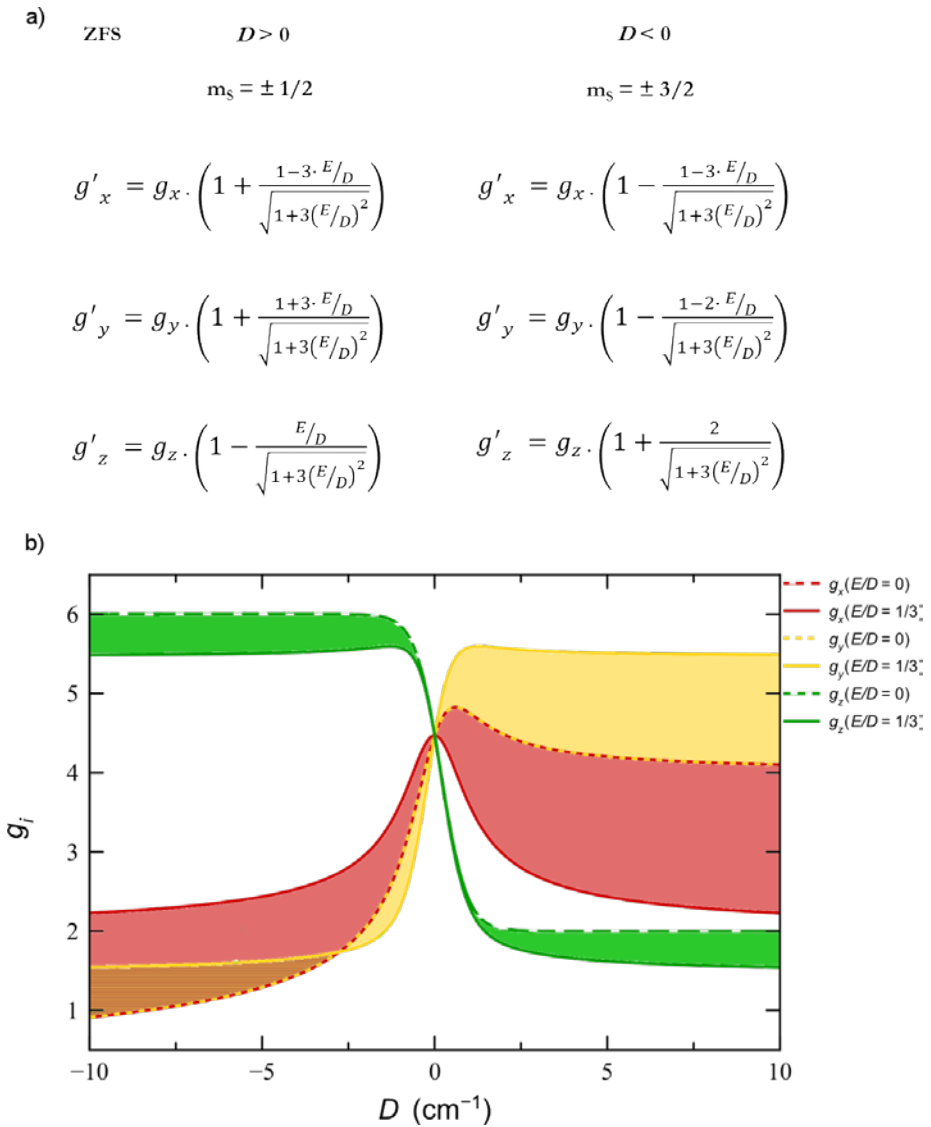


Figura. I.9. (a) Esquema con las ecuaciones que relacionan los valores de g obtenidos mediante la aproximación del espín efectivo y el g real para un Co^{II} de espín alto. (b) Rango de los valores de g_i posibles para un Co^{II} en una geometría octaédrica en función de los valores de D .

I.3. Comportamiento de Moléculas Imán y Cálculo de Tiempos de Relajación

Como ya hemos comentado en el apartado previo, una molécula imán es aquella que presenta una lenta relajación de la magnetización por debajo de una temperatura de boqueo (T_B). Para que se dé una lenta relajación de la magnetización deben cumplirse principalmente dos requisitos: i) debe existir un estado fundamental con valores de espín mayor o igual a 1 ($S \geq 1$), ii) que se de una marcada anisotropía magnética axial negativa en la molécula ($D < 0$). Esto se traducirá en un desdoblamiento de los estados $m_s = \pm S$ por el desdoblamiento a campo cero (conocido como Zero Field Splitting, \mathcal{ZFS}), ya que se rompe la degeneración del estado multiplete S (figura I.10). Los niveles de energía pueden ser representados como un pozo de doble potencial. Cuando no hay un campo magnético aplicado y a bajas temperaturas ambos $m_s = \pm S$ se encontrarán igualmente poblados. Sin embargo, al enfriar la muestra en presencia de un campo magnético externo (dc) aplicado, el espín de las moléculas se alinearán con el campo magnético, poblando mayoritariamente uno de los estados fundamentales de espín. Debido al efecto Zeeman se favorecerá la población del $m_s = -S$.

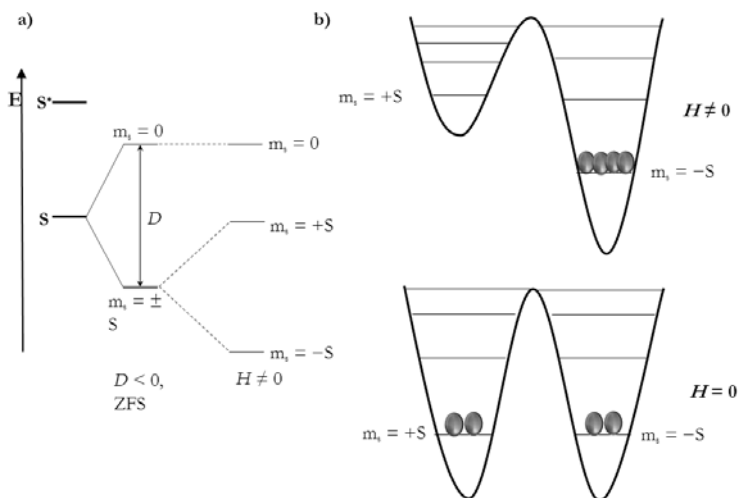


Figura. I.10. a) Esquema del desdoblamiento de los estados m_s por el efecto del \mathcal{ZFS} y en presencia de un campo magnético. b) Representación del doble pozo en la curva de energía potencial a bajas temperaturas y en ausencia de campo magnético externo (bajo) y al aplicar un campo magnético externo (arriba).

Si el campo magnético aplicado es eliminado, el sistema volverá a un punto de equilibrio térmico, es decir, la mitad de las moléculas podrán encontrarse en el estado $m_s = -S$ y la otra mitad en el $m_s = +S$. Esta relajación se da a través de dos mecanismos²⁸. El primero de ellos es el favorecido térmicamente: la barrera energética será superada gracias a la energía térmica y las moléculas podrán pasar a través de los diferentes niveles de una parte del pozo a la otra. Un segundo mecanismo de relajación conocido como relajación por efecto túnel, ocurre principalmente cuando no hay aplicado un campo magnético. En tal caso y si las funciones m_s están convenientemente mezcladas, las moléculas pueden atravesar la barrera. Debemos tener presente que el efecto túnel sigue las reglas de selección. Por este motivo, únicamente se podrá atravesar la barrera entre niveles de energía con $\Delta S = \pm 1$. Cuando se aplique un campo magnético, los niveles de energía con m_s de signo contrario no coincidirán en energía, las funciones m_s están menos mezcladas y la efectividad de la relajación por efecto túnel disminuye (figura I.11).

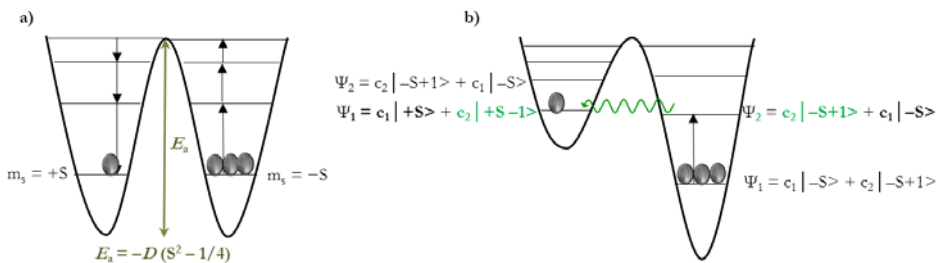


Figura. I.11. Mecanismos de relajación de la magnetización: a) Relajación térmica, superando la barrera energética; b) relajación por efecto túnel entre niveles que posean una pequeña mezcla de las funciones.

En el caso de que exista una distorsión rómbica y una fuerte anisotropía, los ejes x e y no serán equivalentes (D_{xx} y D_{yy}), los estados m_s poseerán una pequeña mezcla de funciones y será más probable la relajación por efecto túnel.

Una medida magnética de gran utilidad para el estudio de las propiedades magnéticas de las moléculas imán es la medida en corriente alterna o medida en *ac*. Durante el registro de estas medidas también se puede aplicar un campo magnético estático (*dc*) con el fin de romper la relajación por efecto túnel. Al aplicar un campo magnético oscilante, la magnetización de las moléculas no puede cambiar su dirección al hacerlo el campo magnético aplicado. Esto es más notable con frecuencias mayores de oscilación del campo magnético. De hecho, la susceptibilidad magnética fuera de fase o imaginaria es una medida de la energía absorbida por la muestra en presencia de

un campo *ac*. Si la muestra no es capaz de relajar su momento magnético con el campo alternante parte de la energía es absorbida por la molécula dando lugar a un valor no nulo de la susceptibilidad imaginaria.

A través del análisis de los datos de las medidas en *ac* se puede obtener el tiempo de relajación del momento magnético en compuestos superparamagnéticos. En estos compuestos, la susceptibilidad *ac* viene dada por la ecuación I.6 y los valores de χ' y χ'' en las mismas condiciones, por las ecuaciones I.7 y I.8. Estas relaciones matemáticas son las mismas desarrolladas por Debye para dieléctricos.⁸⁸⁻⁹⁰

$$\chi_{AC}(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + i\omega\tau} \quad (I.6)$$

$$\chi' = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (I.7)$$

$$\chi'' = \frac{(\chi_T - \chi_S)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (I.8)$$

Si consideramos que únicamente existe un tiempo de relajación para el compuesto, es decir, que todos los centros metálicos se comportan de la misma manera y que sólo existe una única barrera de energía potencial, el tiempo de relajación variará con la temperatura siguiendo la ecuación de Arrhenius (ecuación I.9).

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (I.9)$$

Una modificación de la ecuación I.9 permite evaluar los parámetros que caracterizan la lenta relajación de la magnetización: la barrera de energía, E_a , y el tiempo de relajación, τ_0 . Deberíamos remarcar que para relajación por efecto túnel, el valor de τ permanece constante con la temperatura. La presencia de otros mecanismos de relajación de la magnetización o de diversas interacciones intermoleculares que pueden llevar a un cambio en el comportamiento magnético provocan una pérdida de linealidad en la representación de la ley de Arrhenius en la forma $\ln \tau$ vs $1/T$.

Para aquellos compuestos de este trabajo que se desvían de la ley de Arrhenius, se han analizado los datos experimentales con una ecuación similar que incluye dos procesos de relajación actuando al unísono y, por tanto, se obtendrán dos tiempos de relajación y dos barreras de energía (ecuación I.10). Esta discusión será tratada más profundamente con casos reales a lo largo de la presente memoria.

$$\tau = \left[\left(\frac{1}{\tau_{01}} \right) e^{-\frac{Ea_1}{k_B T}} + \left(\frac{1}{\tau_{02}} \right) e^{-\frac{Ea_2}{k_B T}} \right]^{-1} \quad (\text{I.10})$$

Una representación de χ'' frente a χ' conducirá a curvas equivalentes a un semicírculo, tal como sugiere la ecuación I.11 derivada a partir de las correspondientes ecuaciones I.7 y I.8.

$$\left[\chi' - \left(\frac{\chi_T - \chi_S}{2} \right)^2 \right] + (\chi'')^2 = \left(\frac{\chi_T - \chi_S}{2} \right)^2 \quad (\text{I.11})$$

A partir de esta nueva ecuación se puede obtener el valor del tiempo de relajación, τ_0 , desde el valor de la frecuencia en el máximo del semicírculo representado. Esta representación se conoce como diagrama de Argand. Es una representación muy útil para demostrar la existencia o no de un único proceso de relajación. En el caso en que no tengamos una única distribución en el tiempo de relajación o, lo que es lo mismo, varias barreras de potencial, deberemos utilizar la representación Cole-Cole⁸⁹, que no es más que una representación de Argand modificada con un parámetro α cuyo valor se encuentra en el intervalo $[0, 1]$ y que nos informa de la amplitud de los tiempos de relajación, es decir, de cuantos diferentes procesos de relajación coexisten. Este nuevo modelo que tiene en cuenta una distribución de tiempos de relajación se analiza en la ecuación I.12.

$$\chi''(\chi) = \frac{\chi_T - \chi_S}{2 \tan[(1+\alpha)\pi/2]} + \sqrt{(\chi' - \chi_S)(\chi_T - \chi') + \frac{(\chi_T - \chi_S)^2}{2 \tan^2[(1+\alpha)\pi/2]}} \quad (\text{I.12})$$

Cuando $\alpha = 0$, obtenemos una representación semicircular de χ''_M vs χ'_M , o lo que es lo mismo, se llega a la representación de Argand con un único tiempo de relajación. Al aumentar α , el semicírculo representado se achata debido a una distribución más amplia de tiempos de relajación. Valores de α entre 0 y 0,3 son normales para imanes moleculares. Si α toma valores cercanos a la unidad, nuestro sistema será mejor descrito como un vidrio de espín, donde deben ser considerados un gran número de dominios con sus correspondientes barreras de potencial, que pueden incluso ser dependientes de la temperatura (caso de interacciones intermoleculares).

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers: New York, 1993.
- (2) Guha, B. C. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1951, pp 353–373.
- (3) Bleaney, B.; Bowers, K. D. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1952**, *214*, 451.
- (4) van Niekerk, J. N.; Schoening, F. R. L. *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 227.
- (5) Mabbs, F. E.; Machin, D. J. *Magnetism and Transition Metal Complexes*; Chapman and Hall: London, 1973.
- (6) Boudreaux, E. A.; Mulay, L. N. *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*; John Wiley & Sons, 1976.
- (7) Carlin, R. L. *Magnetochemistry*; Springer-Verlag, 1986.
- (8) Hay, P. J.; Thibault, J. C.; Hoffmann, R. J. *Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884.
- (9) Kahn, O. *Angew. Chemie. Int. Ed. English* **1985**, *24*, 834.
- (10) Manriquez, J. M.; Yee, G. T.; Mclean, R. S.; Epstein, A. J.; Millert, J. S. **1991**, No. 252, 1415.
- (11) Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahès, R.; Veillet, P.; Verdager, M. *Nature* **1995**, *378*, 701.
- (12) Hernández-Molina, M.; Lloret, F.; Ruiz-Pérez, C.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (16), 4131.
- (13) Kumagai, H.; Inoue, K. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1999**, *38* (11), 1601.
- (14) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Martínez-Agudo, J. M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (1), 113.
- (15) Andrés, R.; Brissard, M.; Gruselle, M.; Train, C.; Vaissermann, J.; Malézieux, B.; Jamet, J.-P.; Verdager, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (18), 4633.
- (16) Minguet, M.; Luneau, D.; Lhotel, E.; Villar, V.; Paulsen, C.; Amabilino, D. B.; Veciana, J. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41* (4), 586.
- (17) Inoue, K.; Kikuchi, K.; Ohba, M.; Okawa, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42* (39), 4810.
- (18) Kurmoo, M.; Graham, A. W.; Day, P.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B.; Caulfield, J. L.; Singleton, J.; Pratt, F. L.; Hayes, W. J. *Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (49), 12209.
- (19) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Laukhin, V. *Nature* **2000**, *408* (6811), 447.
- (20) Bénard, S.; Yu, P.; Coradin, T.; Rivière, E.; Nakatani, K.; Clément, R. *Adv. Mater.* **1997**, *9* (12), 981.
- (21) Bénard, S.; Yu, P.; Audièrre, J. P.; Rivière, E.; Clément, R.; Guilhem, J.; Tchertanov, L.; Nakatani, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (39), 9444.
- (22) Evans, J. S. O.; Bénard, S.; Yu, P.; Clément, R. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (11), 3813.
- (23) MasPOCH, D.; Ruiz-Molina, D.; Veciana, J. In *Magnetism: Molecules to Materials V*; 2005; pp 261–282.
- (24) Gütlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1994**, *33* (20), 2024.

- (25) Real, J. A.; Andrés, E.; Muñoz, M. C.; Julve, M.; Granier, T.; Bousseksou, A.; Varret, F. *Science* **1995**, *268* (5208), 265.
- (26) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. *Nature* **1993**, *365* (6442), 141.
- (27) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Lalioi, N.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Venturi, G.; Vindigni, A.; Rettori, A.; Pini, M. G.; Novak, M. A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40* (9), 1760.
- (28) Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, *42* (3), 268.
- (29) Aubin, S. M. J.; Sun, Z.; Pardi, L.; Krzystek, J.; Foltling, K.; Brunel, L.; Rheingold, A. L.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (23), 5329.
- (30) Chakov, N. E.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (15), 5304.
- (31) Powell, A. K.; Heath, S. L.; Gatteschi, D.; Pardi, L.; Sessoli, R.; Spina, G.; Delgiallo, F.; Pieralli, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (9), 2491.
- (32) Goodwin, J. C.; Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Wernsdorfer, W.; Powell, A. K.; Heath, S. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, No. 12, 1835.
- (33) Brechin, E. K.; Huffman, J. C.; Christou, G.; Yoo, J.; Nakano, M.; Hendrickson, D. N. *Chem. Commun.* **1999**, No. 9, 783.
- (34) Yoo, J.; Brechin, E. K.; Yamaguchi, A.; Nakano, M.; Huffman, J. C.; Maniero, A. L.; Brunel, L.-C.; Awaga, K.; Ishimoto, H.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (16), 3615.
- (35) Yoo, J.; Yamaguchi, A.; Nakano, M.; Krzystek, J.; Streib, W. E.; Brunel, L.-C.; Ishimoto, H.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (18), 4604.
- (36) Murugesu, M.; Habrych, M.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (15), 4766.
- (37) Stamatatos, T. C.; Abboud, K. A.; Wernsdorfer, W.; Christou, G. *Polyhedron* **2007**, *26* (9-11), 2095.
- (38) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wood, P. A.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Perlepes, S. P.; Brechin, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (1), 8.
- (39) Inglis, R.; Jones, L. F.; Milios, C. J.; Datta, S.; Collins, A.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Hill, S.; Perlepes, S. P.; Piligkos, S.; Brechin, E. K. *Dalton Trans.* **2009**, No. 18, 3403.
- (40) Vallejo, J.; Pascual-Álvarez, A.; Cano, J.; Castro, I.; Julve, M.; Lloret, F.; Krzystek, J.; De Munno, G.; Armentano, D.; Wernsdorfer, W.; Ruiz-García, R.; Pardo, E. *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.* **2013**, *52* (52), 14075.
- (41) Grigoropoulos, A.; Pissas, M.; Papatolis, P.; Psycharis, V.; Kyritsis, P.; Sanakis, Y. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12869.
- (42) Craig, G. A.; Marbey, J. J.; Hill, S.; Roubeau, O.; Parsons, S.; Murrie, M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (1), 13.
- (43) Cremades, E.; Cano, J.; Ruiz, E.; Rajaraman, G.; Milios, C. J.; Brechin, E. K. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (16), 8012.
- (44) Inglis, R.; Milios, C. J.; Jones, L. F.; Piligkos, S.; Brechin, E. K. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (2), 181.
- (45) Ruiz, E.; Cirera, J.; Cano, J.; Alvarez, S.; Loose, C.; Kortus, J. *Chem. Commun. (Camb)*. **2008**, 2 (1), 52.

- (46) Scaringe, R. P.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Mol. Phys.* **1978**, *35* (3), 701.
- (47) Martínez-Lillo, J.; Cano, J.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (24), 8790.
- (48) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.-Y.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (29), 8694.
- (49) Takamatsu, S.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Ishikawa, N. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (18), 7250.
- (50) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (31), 11265.
- (51) Sugita, M.; Ishikawa, N.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (3), 1299.
- (52) Lopez, N.; Prosvirin, A. V.; Zhao, H.; Wernsdorfer, W.; Dunbar, K. R. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15* (42), 11390.
- (53) Li, D.-P.; Wang, T.-W.; Li, C.-H.; Liu, D.-S.; Li, Y.-Z.; You, X.-Z. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (17), 2929.
- (54) Yamashita, A.; Watanabe, A.; Akine, S.; Nabeshima, T.; Nakano, M.; Yamamura, T.; Kajiwara, T. *Angew. Chemie* **2011**, *123* (17), 4102.
- (55) Watanabe, A.; Yamashita, A.; Nakano, M.; Yamamura, T.; Kajiwara, T. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17* (27), 7428.
- (56) Cucinotta, G.; Perfetti, M.; Luzon, J.; Etienne, M.; Car, P.-E.; Caneschi, A.; Calvez, G.; Bernot, K.; Sessoli, R. *Angew. Chemie* **2012**, *124* (7), 1638.
- (57) Tanaka, D.; Inose, T.; Tanaka, H.; Lee, S.; Ishikawa, N.; Ogawa, T. *Chem. Commun. (Camb)*. **2012**, *48* (63), 7796.
- (58) Jiang, S.-D.; Liu, S.-S.; Zhou, L.-N.; Wang, B.-W.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (5), 3079.
- (59) Feltham, H. L. C.; Brooker, S. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *276*, 1.
- (60) Rinehart, J. D.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (35), 12558.
- (61) Magnani, N.; Apostolidis, C.; Morgenstern, A.; Colineau, E.; Griveau, J.-C.; Bolvin, H.; Walter, O.; Caciuffo, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50* (7), 1696.
- (62) Mougél, V.; Chatelain, L.; Pécaut, J.; Caciuffo, R.; Colineau, E.; Griveau, J.-C.; Mazzanti, M. *Nat. Chem.* **2012**, *4* (12), 1011.
- (63) King, D. M.; Tuna, F.; McMaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; McInnes, E. J. L.; Liddle, S. T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52* (18), 4921.
- (64) Magnani, N.; Colineau, E.; Griveau, J.-C.; Apostolidis, C.; Walter, O.; Caciuffo, R. *Chem. Commun. (Camb)*. **2014**, *50* (60), 8171.
- (65) Freedman, D. E.; Harman, W. H.; Harris, T. D.; Long, G. J.; Chang, C. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (4), 1224.
- (66) Poulten, R. C.; Page, M. J.; Algarra, A. G.; Le Roy, J. J.; López, I.; Carter, E.; Llobet, A.; Macgregor, S. a; Mahon, M. F.; Murphy, D. M.; Murugesu, M.; Whittlesey, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (37), 13640.
- (67) Miklovič, J.; Valigura, D.; Boča, R.; Titiš, J. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (28), 12484.

- (68) Harman, W. H.; Harris, T. D.; Freedman, D. E.; Fong, H.; Chang, A.; Rinehart, J. D.; Ozarowski, A.; Sougrati, M. T.; Grandjean, F.; Long, G. J.; Long, J. R.; Chang, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (51), 18115.
- (69) Lin, P.-H.; Smythe, N. C.; Gorelsky, S. I.; Maguire, S.; Henson, N. J.; Korobkov, I.; Scott, B. L.; Gordon, J. C.; Baker, R. T.; Murugesu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (40), 15806.
- (70) Zadrozny, J. M.; Atanasov, M.; Bryan, A. M.; Lin, C.-Y.; Rekken, B. D.; Power, P. P.; Neese, F.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (1), 125.
- (71) Martínez-Lillo, J.; Dolan, N.; Brechin, E. K. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (36), 12824.
- (72) Jurca, T.; Farghal, A.; Lin, P.; Korobkov, I.; Murugesu, M.; Richeson, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (40), 15814.
- (73) Zadrozny, J. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (51), 20732.
- (74) Vallejo, J.; Castro, I.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; De Munno, G.; Wernsdorfer, W.; Pardo, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (38), 15704.
- (75) Cao, D.-K.; Feng, J.-Q.; Ren, M.; Gu, Y.-W.; Song, Y.; Ward, M. D. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (78), 8863.
- (76) Zhu, Y.-Y.; Cui, C.; Zhang, Y.-Q.; Jia, J.-H.; Guo, X.; Gao, C.; Qian, K.; Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (4), 1802.
- (77) Chen, L.; Wang, J.; Wei, J.-M.; Wernsdorfer, W.; Chen, X.-T.; Zhang, Y.-Q.; Song, Y.; Xue, Z.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (35), 12213.
- (78) Herchel, R.; Váhovská, L.; Potočná, I.; Trávníček, Z. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (12), 5896.
- (79) Ion, A. E.; Nica, S.; Madalan, A. M.; Shova, S.; Vallejo, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Andruh, M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (1), 16.
- (80) Ishikawa, R.; Miyamoto, R.; Nojiri, H.; Breedlove, B. K.; Yamashita, M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (15), 8300.
- (81) Martínez-Lillo, J.; Mastropietro, T. F.; Lhotel, E.; Paulsen, C.; Cano, J.; De Munno, G.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Nellutla, S.; Krzystek, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (37), 13737.
- (82) Pedersen, K. S.; Sigrist, M.; Sørensen, M. A.; Barra, A. L.; Weyhermüller, T.; Piligkos, S.; Thuesen, C. A.; Vinum, M. G.; Mutka, H.; Weihe, H.; Clerac, R.; Bendix, J. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53*, 1351.
- (83) Zadrozny, J. M.; Xiao, D. J.; Atanasov, M.; Long, G. J.; Grandjean, F.; Neese, F.; Long, J. R. *Nat. Chem.* **2013**, *5* (7), 577.
- (84) Samuel, P. P.; Mondal, K. C.; Amin Sk, N.; Roesky, H. W.; Carl, E.; Neufeld, R.; Stalke, D.; Demeshko, S.; Meyer, F.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Christian, J.; Ramachandran, V.; van Tol, J.; Dalal, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (34), 11964.
- (85) Zadrozny, J. M.; Liu, J.; Piro, N.; Chang, C. J.; Hill, S.; Long, J. R. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (33), 3927.
- (86) Lines, M. E. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 2977.
- (87) Banci, L.; Bencini, A.; Benelli, C.; Gatteschi, D.; Zanchini, C. In *Structures versus Special Properties*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1982; pp 37–86.
- (88) Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9* (4), 341.

- (89) Weia, Y.-Z.; Sridhar, S. J. *Chem. Phys.* **1993**, *99* (4), 3119.
- (90) Bishay, S. T. *Egypt. J. Sol.* **2000**, *23* (2), 179.

A

Sección A

Capítulo II

Capítulo III

Capítulo IV

A.1. Introducción

En el marco del estudio de complejos con comportamiento de molécula imán, podemos distinguir entre complejos polinucleares y aquellos en los que únicamente existe un centro metálico paramagnético, el que presenta el comportamiento de lenta relajación de la magnetización. Los últimos compuestos son conocidos como Single Ion Magnets (SIMs) (ver Introducción).

A raíz de la publicación en 2003 del primer SIM de fórmula $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{Tb}^{\text{III}}\text{Pc}_2]$ (Pc = Ftalocianina),¹ han aparecido numerosos estudios sobre complejos mononucleares con iones metálicos de la primera serie de transición² y lantánidos³ que presentan lenta relajación de la magnetización. El interés de estos compuestos radica en que, al poseer un único centro metálico, la anisotropía magnética de la molécula no se anula o debilita por un inadecuado alineamiento de los tensores locales asociados al π de los centros metálicos, tal y como ocurre en algunos SMMs. Como el compuesto conocido Mn₁₉, que presenta un estado fundamental con el momento de espín más elevado conocido entre los SMMs ($S = 83/2$). Sin embargo, su valor de D de tan sólo 0,004 cm⁻¹, conduce a una barrera de energía muy pequeña⁴ para un compuesto de este tipo.

Focalizándonos en los SIMs de Co^{II}, no fue hasta 2011 cuando se publicó un estudio sobre dos compuestos de Co^{II} con lenta relajación de la magnetización, en presencia de un campo magnético dc , de fórmula $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{ArN}=\text{CX})_2(\text{NPh})(\text{NCS})_2]$ {donde X = Me (1) o Ph (2)}⁵, ambos con geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada. En el mismo año, se publicó otro estudio sobre un compuesto tetraédrico de Co^{II}, de fórmula $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{SPh})_4]$ ⁶, que es el primero de este tipo en mostrar lenta relajación de la magnetización a campo cero. Al año siguiente, apareció otro estudio sobre un compuesto de Co^{II} tetraédrico distorsionado, $[\text{CoCl}(\text{3G})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ ⁷ (donde el 3G es un derivado de la guanidina), que también exhibe una lenta relajación de la magnetización a pesar del valor positivo de D ($D = 12,7$ cm⁻¹). Recordemos que el modelo teórico vigente sólo prevé que estos procesos de lenta relajación de la magnetización puedan aparecer en sistemas con valores negativos del parámetro D . Esto, junto con alguna particular característica en el comportamiento de algunos SIMs de Co^{II}, ha provocado un enorme interés en el estudio de estos sistemas para encontrar un modelo teórico que permite entender mejor dichas particularidades.

Tal y como hemos explicado en la introducción, el que la anisotropía magnética axial tenga valores negativos para compuestos con valores enteros de espín es una condición sine qua non. En el caso de compuestos con valores semi-enteros de espín

el doblete de Kramers fundamental es magnético, independientemente del signo de D . Pero sólo un valor negativo de D podría llevar a un comportamiento de SIM. Hoy en día existen dos teorías postuladas para intentar explicar la existencia de SIMs de Co^{II} con valores positivos de D . Una de ellas propone que la lenta relajación de la magnetización es el resultado de la presencia de una anisotropía transversal (plano xy) y no tanto de la anisotropía axial (eje z). Este modelo considera la aparición de una barrera energética transversal (en el plano xy) de espín generada por el zfs rómbico (E) que dificulta el libre giro en el plano xy del espín clásico. Esta barrera, y no la generada por medio del zfs axial, sería la que gobernaría el comportamiento de SIM en estos sistemas.⁸ Este modelo no sólo podría explicar la aparición de la barrera energética en sistemas con valores positivos de D , sino que también proporciona valores de las barreras energéticas más de acuerdo con las experimentales que las proporcionadas por el parámetro D . Recordemos que en estos sistemas, las barreras de energía obtenidas experimentalmente son mucho menores que las que sugeriría un gran valor del parámetro D habitual en muchos SIMs de Co^{II} . Una explicación alternativa a esta propuesta se basa en la idea de que la relajación suceda a través de relajaciones inducidas de los fonones en la red, esto puede tener lugar si consideramos que los diferentes estados quedan desdoblados por el acoplamiento hiperfino posibilitando la relajación entre parejas de estados.^{7,9} Sin embargo, parece que ambas opciones pueden explicar el comportamiento de unos compuestos pero no el de otros. Por ejemplo, en el caso del compuesto $[\text{Co}(\text{L})(\text{OAc})\text{Y}(\text{NO}_3)]$ estudios de diluciones sólidas no conducen a un cambio en los tiempos de relajación ni en la barrera de energía, sugiriendo más bien que probablemente en estos compuestos la relajación magnética no está ayudada por una relajación inducida de en la red.¹⁰

En estos tres últimos años, se han obtenido decenas de compuestos que presentan lenta relajación de la magnetización donde el centro metálico es el ion Co^{II} . Podrían ser clasificados en relación a su geometría; tetraédrica,^{6,7,11–23} bipirámide trigonal^{24–26}, pirámide de base cuadrada,^{5,24} octaédrica^{8–10,27–33} y bipirámide pentagonal.^{34,35} De ellos, únicamente alrededor de una decena muestran comportamiento de molécula imán con valores positivos de D (tabla A.1). Muchos de estos compuestos han sido sintetizados y estudiados con el fin de obtener respuestas acerca del cómo y por qué estos casos particulares exhiben lenta relajación de la magnetización. Responder a estas preguntas ayudaría a mejorar el diseño de los SIMs de Co^{II} . Indirectamente, esto ha suscitado un interés por conocer los factores, geométricos o estructurales, que controlen el signo y la magnitud del parámetro D .

Tabla A.1. Compuestos mononucleares de Co^{II} de espín alto que presentan lenta relajación de la magnetización con valores de $D > 0$ ordenados por año de publicación. En la tabla se muestran la geometría, los valores de D , de E/D y la barrera energética, E_a .

Compuesto	Geometría	D (cm ⁻¹) ^{a, b}	E/D ^b	E_a (cm ⁻¹) ^c	Año, Ref.
[Co ^{II} Cl(3G)](CF ₃ SO ₃)	Tetraédrica	+12,7 ^a	-	24 (1500)	2012 ⁷
<i>cis</i> -[Co ^{II} (dmphen) ₂ (NCS) ₂]	Octaédrica	+98 ^b	0,086 ^b	18,1 (2500)	2012 ⁸
[Co ^{II} (μ-I)(μ-OAc) Y(NO ₃) ₂]	Octaédrica	+41,7 ^b	0,031 ^b	15,7 (1000)	2013 ¹⁰
*[Co ^{II} L ₂ Cl ₂]	Tetraédrica	+11,4 ^a	0,21 ^a	-	2013 ¹³
[Co ^{II} (dmphen)Br ₂]	Tetraédrica	+11,7 ^a	0,22 ^a	22,9 (1000)	2013 ¹⁴
[Co ^{II} (abpt) ₂ (tcm) ₂]	Octaédrica	+48 ^b	0,27 ^b	59,9 (3000)	2014 ³¹
[Co ^{II} L ₃ Cl ₂]	Pirámide trigonal	+151	0,077	6,39 (2000)	2014 ³⁶
[Co ^{II} LCl ₂ (MeCN)]	Tetraédrica	+15,61	0,20	10,3 (2500)	2015 ²³
[Co ^{II} LBr ₂ (MeCN)]	Tetraédrica	+11,16	0,24	8,2 (2500)	2015 ²³
[Co ^{II} (biq)Cl ₂]	Tetraédrica	+10,5 ^b	-	29,6 (2000)	2015 ²²
[Co ^{II} (biq)Br ₂]	Tetraédrica	+12,5 ^b	-	27,5 (2000)	2015 ²²
[Co ^{II} (biq)I ₂]	Tetraédrica	+10,3 ^b	-	39,6 (2000)	2015 ²²

^[a] Valores obtenidos a partir de medidas de resonancia paramagnética electrónica (EPR). ^[b] Valores obtenidos del ajuste de las magnetizaciones a diferentes temperaturas. ^[c] Valores de la barrera energética obtenidos experimentalmente, el valor del campo magnético aplicado (Oe) entre paréntesis.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.-Y.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (29), 8694.
- (2) Craig, G. a.; Murrie, M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2135.
- (3) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (7), 5110.
- (4) Waldmann, O.; Ako, A. M.; Güdel, H. U.; Powell, A. K. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (9), 3486.
- (5) Jurca, T.; Farghal, A.; Lin, P.; Korobkov, I.; Murugesu, M.; Richeson, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (40), 15814.
- (6) Zdrozny, J. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (51), 20732.
- (7) Zdrozny, J. M.; Liu, J.; Piro, N.; Chang, C. J.; Hill, S.; Long, J. R. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (33), 3927.
- (8) Vallejo, J.; Castro, I.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; De Munno, G.; Wernsdorfer, W.; Pardo, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (38), 15704.
- (9) Gómez-Coca, S.; Urtizberea, A.; Cremades, E.; Alonso, P. J.; Camón, A.; Ruiz, E.; Luis, F. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1.
- (10) Colacio, E.; Ruiz, J.; Ruiz, E.; Cremades, E.; Krzystek, J.; Carretta, S.; Cano, J.; Guidi, T.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52* (35), 9130.
- (11) Buchholz, A.; Eseola, A. O.; Plass, W. *Comptes Rendus Chim.* **2012**, *15* (10), 929.
- (12) Yang, F.; Zhou, Q.; Zhang, Y.; Zeng, G.; Li, G.; Shi, Z.; Wang, B.; Feng, S. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (46), 5289.
- (13) Idešicová, M.; Titiš, J.; Krzystek, J.; Boča, R. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (ii), 9409.
- (14) Huang, W.; Liu, T.; Wu, D.; Cheng, J.; Ouyang, Z. W.; Duan, C. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (43), 15326.
- (15) Zdrozny, J. M.; Telsler, J.; Long, J. R. *Polyhedron* **2013**, *64*, 209.
- (16) Cao, D.-K.; Feng, J.-Q.; Ren, M.; Gu, Y.-W.; Song, Y.; Ward, M. D. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (78), 8863.
- (17) Titiš, J.; Miklovič, J.; Boča, R. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *35*, 72.
- (18) Fataftah, M. S.; Zdrozny, J. M.; Rogers, D. M.; Freedman, D. E. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (19), 10716.
- (19) Boča, R.; Miklovič, J.; Titiš, J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (5), 2367.
- (20) Saber, M. R.; Dunbar, K. R. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (82), 12266.
- (21) Cao, D.-K.; Wei, R.-H.; Li, X.-X.; Gu, Y.-W. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (12), 5755.

- (22) Smolko, L.; Černák, J.; Dušek, M.; Miklovič, J.; Titiš, J.; Boča, R. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (40), 17565.
- (23) Vaidya, S.; Upadhyay, A.; Singh, S. K.; Gupta, T.; Tewary, S.; Langley, S. K.; Walsh, J. P. S.; Murray, K. S.; Rajaraman, G.; Shanmugam, M. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (18), 3739.
- (24) Habib, F.; Luca, O. R.; Vieru, V.; Shiddiq, M.; Korobkov, I.; Gorelsky, S. I.; Takase, M. K.; Chibotaru, L. F.; Hill, S.; Crabtree, R. H.; Murugesu, M. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52* (43), 11290.
- (25) Nedelko, N.; Kornowicz, A.; Justyniak, I.; Aleshkevych, P.; Prochowicz, D.; Krupiński, P.; Dorosh, O.; Slawska-Waniewska, A.; Lewiński, J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (24), 12870.
- (26) Piñero Cruz, D. M.; Woodruff, D. N.; Jeon, I.-R.; Bhowmick, I.; Secu, M.; Hillard, E. a.; Dechambenoit, P.; Clérac, R. *New J. Chem.* **2014**, *38* (8), 3443.
- (27) Gomez-Coca, S.; Cremades, E.; Aliaga-Alcalde, N.; Ruiz, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (18), 7010.
- (28) Wu, D.; Zhang, X.; Huang, P.; Huang, W.; Ruan, M.; Ouyang, Z. W. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (19), 10976.
- (29) Chandrasekhar, V.; Dey, A.; Mota, A. J.; Colacio, E. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (8), 4554.
- (30) Zhu, Y.-Y.; Cui, C.; Zhang, Y.-Q.; Jia, J.-H.; Guo, X.; Gao, C.; Qian, K.; Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (4), 1802.
- (31) Herchel, R.; Váhovská, L.; Potočník, I.; Trávníček, Z. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (12), 5896.
- (32) Zhu, Y.-Y.; Zhu, M.-S.; Yin, T.-T.; Meng, Y.-S.; Wu, Z.-Q.; Zhang, Y.-Q.; Gao, S. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (8), 3716.
- (33) Novikov, V. V.; Pavlov, A. A.; Nelyubina, Y. V.; Boulon, M.-E.; Varzatskii, O. A.; Voloshin, Y. Z.; Winpenny, R. E. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (31), 9792.
- (34) Huang, X.-C.; Zhou, C.; Shao, D.; Wang, X.-Y. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (24), 12671.
- (35) Chen, L.; Chen, S.-Y.; Sun, Y.-C.; Guo, Y.-M.; Yu, L.; Chen, X.-T.; Wang, Z.; Ouyang, Z. W.; Song, Y.; Xue, Z.-L. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (25), 11482.
- (36) Rajnák, C.; Titiš, J.; Fuhr, O.; Ruben, M.; Boča, R. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8200.

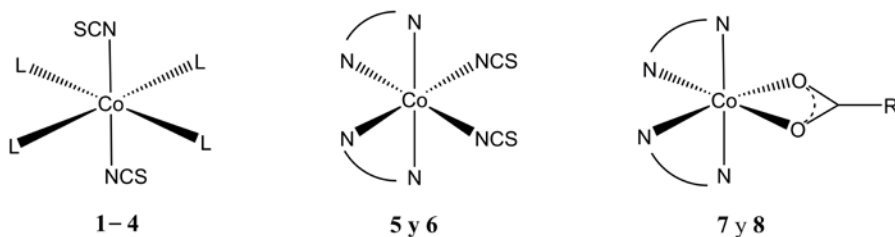
II

Capítulo II

Compuestos mononucleares octaédricos de Co^{II}

II.1. Objetivos.

En este capítulo se presentan una serie de complejos de cobalto(II) con una esfera de coordinación constituida por cuatro ligandos piridínicos y dos ligandos pseudohaluros o un grupo carboxilato, que nos han permitido analizar cómo afectan los cambios electrónicos y estructurales a los parámetros que determinan la anisotropía magnética e, indirectamente, al comportamiento de imán molecular. Los compuestos estudiados presentan las siguientes fórmulas: $[\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$ (1), $[\text{Co}(\text{pdz})_4(\text{NCS})_2]$ (2), $[\text{Co}(4\text{-pic})_4(\text{NCS})_2]$ (3), $[\text{Co}(3\text{-pic})_4(\text{NCS})_2]$ (4), $[\text{Co}(\text{dmphen})_2(\text{NCS})_2] \cdot 0,25\text{EtOH}$ (5), $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (6), $[\text{Co}(\text{dmphen})_2(\text{bz})]\text{ClO}_4$ (7) y $[\text{Co}(\text{dmbpy})_2(\text{bz})]\text{ClO}_4$ (8) (donde py = piridina, 3-pic = 3-metilpiridina, 4-pic = 4-metilpiridina, pdz = piridazina, dmbpy = 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina, dmphen = 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina, phen = 1,10-fenantrolina y bzH = ácido benzoico) (esquema II.1). Los compuestos 1-4 presentan un mismo entorno de coordinación con dos ligandos tiocianato emplazados en las posiciones *trans* y cuatro ligandos piridínicos en el plano ecuatorial del ion metálico. El carácter monodentado de estos ligandos favorece la ausencia de distorsiones importantes en la esfera de coordinación del ion Co^{II} . Esta característica estructural permite considerar a estos cuatro sistemas como una única familia en el posterior análisis. Aunque estos compuestos ya habían sido descritos previamente, únicamente la síntesis, estructura cristalina y, en algún caso, la dependencia térmica de la susceptibilidad magnética eran conocidas. Sin embargo, estos compuestos constituían unos claros candidatos a mostrar un comportamiento de imán molecular. Por ello, se sintetizaron de nuevo para completar su estudio magnético. Además, en la búsqueda para establecer correlaciones magneto-estructurales y buscar una conexión entre éstas y el comportamiento de SIM, disponer del máximo número de ejemplos es de gran ayuda.



Complejos octaédricos *trans*-

Complejos octaédricos *cis*-

Esquema II.1. Visualización del entorno de coordinación del Co^{II} para las diferentes familias (1-4, 5-6 y 7-8) en las que se aprecia la distorsión inducida por el cambio de ligando.

Adecuadas modificaciones de los ligandos piridínicos, como el uso de ligandos bidentados quelatantes, permitieron ir desde una geometría octaédrica ligeramente comprimida en la esfera de coordinación del ion Co^{II} a una más distorsionada (esquema II.1). Para este fin, se han sustituido los ligandos piridínicos monodentados usados en **1-4** por los ligandos bidentados dmphen y phen, obteniendo los compuestos **5** y **6**. Estos dos sistemas pueden constituir una nueva familia cercanamente emparentada a la de los compuestos **1-4**. Si los primeros compuestos permiten estudiar el efecto de la estructura electrónica en la anisotropía magnética y, en última instancia, en el comportamiento de imán molecular, estos dos nuevos compuestos permiten indagar sobre la influencia que puedan tener ciertas distorsiones estructurales.

La sustitución de los ligandos pseudohaluros por un grupo carboxilato bidentado quelatante constituye un paso más en el estudio del efecto de las distorsiones estructurales sobre los parámetros que definen un comportamiento de SIM (E_a y τ_0) y, sobre aquellos responsables de dicho comportamiento, D y E/D (esquema II.1). Así, se obtuvieron dos nuevos compuestos con esta estrategia, **7** y **8**, que constituyen por sí solos una nueva familia. Sin embargo, un cambio de la naturaleza del ligando supone también un cambio de la estructura electrónica, por lo que el modo cómo afecta ésta a los parámetros D y E/D también es introducida con estos dos compuestos.

Las tres familias presentan características físicas particulares que, en ocasiones, los diferencian lo suficiente para ser analizados o discutidos de forma separada. Sin embargo, se ha hecho un esfuerzo para llevar una línea conductora a lo largo del capítulo que permita trazar un discurso único para todos ellos.

II.2. Resultados y Discusión

II.2.1. Síntesis y caracterización

Los compuestos **1-4** fueron obtenidos a través de la misma ruta sintética: a un equivalente de $\text{Co}(\text{NCS})_2$ disuelto en metanol se le adicionó un exceso del correspondiente ligando para favorecer un alto índice de coordinación. La disolución resultante se dejó evaporar a temperatura ambiente. Al cabo de unos días, aparecieron monocristales de buena calidad para ser estudiados por difracción de Rayos X. Monocristales de los compuestos **5** y **6** se obtuvieron a partir de una difusión lenta en tubo en H de dos disoluciones de $\text{Co}(\text{NCS})_2$ y los ligandos dmphen o phen (1:2),

utilizando una mezcla agua/etanol (1:1, v/v) como disolvente. Finalmente, los compuestos 7 y 8 se obtuvieron cuando a una disolución acuosa de sal de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se le añadió una disolución metanólica con dos equivalentes de la dmphen o dmbpy y un equivalente de la sal sódica del coligando bz. La evaporación a temperatura ambiente de la disolución resultante condujo a la aparición de monocristales de **7** y **8**.

Una primera caracterización de estos compuestos se realizó mediante análisis elemental (C, H, N y S) y por análisis de elementos pesados por microscopía electrónica (Co, S y Cl), que confirmaron la composición esperada (tabla II.1).

Tabla II.1. Datos químico-físicos^[a] de los compuestos mononucleares **1-8**.

Complejo	R. [%] ^[b]	Co/Cl ^[c]	Co/S ^[c]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
1	72	-	2,01	54,14 (53,76)	4,39 (4,10)	17,05 (17,10)	12,98 (13,05)
2	61	-	2,01	42,98 (43,64)	3,79 (3,26)	28,12 (28,27)	12,89 (12,94)
3	73	-	2,05	56,97 (57,03)	5,23 (5,15)	15,41 (15,35)	11,64 (11,71)
4	71	-	1,98	57,50 (57,03)	5,25 (5,15)	15,01 (15,35)	11,94 (11,71)
5	79	-	1,95	61,08 (60,73)	3,98 (4,26)	13,92 (13,93)	9,98 (10,06)
6	83	-	1,99	58,01 (58,30)	3,35 (3,00)	15,85 (15,70)	11,90 (12,0)
7	78	1,93	-	58,96 (59,13)	4,73 (4,47)	7,61 (7,77)	-
8	92	1,90	-	57,95 (57,46)	4,63 (4,51)	8,79 (8,65)	-

^[a] Los valores teóricos del análisis elemental se dan entre paréntesis. ^[b]Rendimiento de la reacción. ^[c] Relación obtenida mediante análisis EDAX acoplado a un microscopio electrónico de barrido.

Como las estructuras cristalinas de los compuestos **1-4** eran ya conocidas, se verificó que las nuevas muestras se correspondían con las precedentes mediante una difracción de Rayos-X en polvo (figura II.1). Los espectros obtenidos coincidían, tanto en intensidad como en posición de los picos, con los difractogramas teóricos obtenidos a partir de los ficheros cif ya publicados.

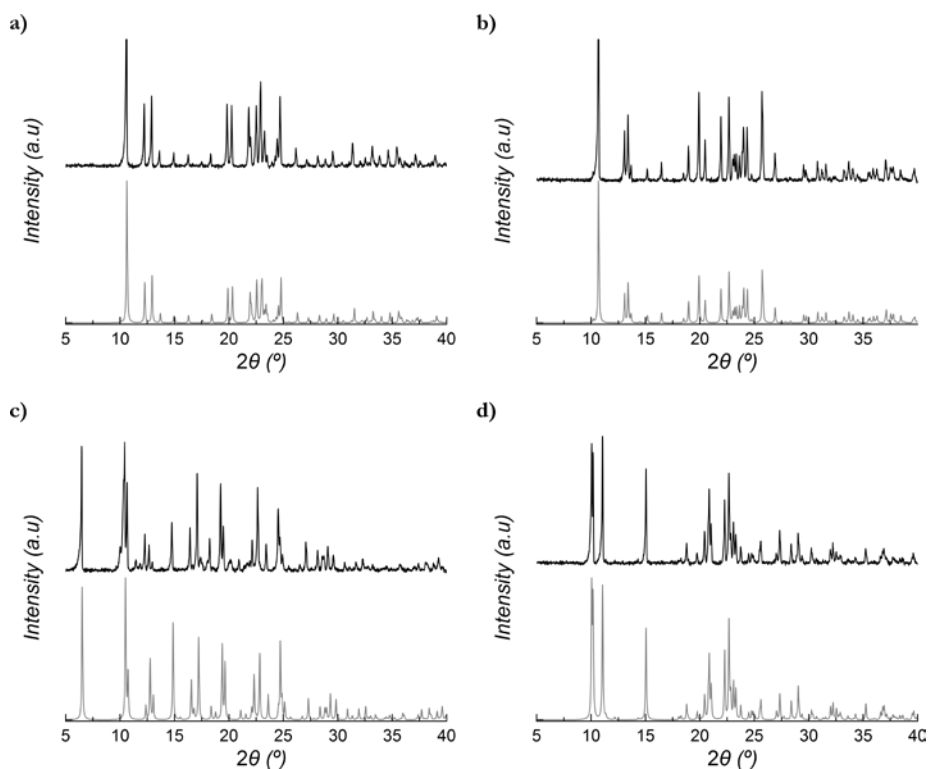


Figura II.1. Difractogramas de Rayos-X en polvo de los compuestos **1** (a), **2** (b), **3** (c) y **4** (d) en el rango de 2θ entre 5 – 40 °. Difractograma experimental línea negra (parte superior) y teórico línea gris (parte inferior).

II.2.2 Estructuras cristalinas

$[\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$ (**1**), $[\text{Co}(\text{pdz})_4(\text{NCS})_2]$ (**2**), $[\text{Co}(\text{4-pic})_4(\text{NCS})_2]$ (**3**) y $[\text{Co}(\text{3-pic})_4(\text{NCS})_2]$ (**4**). Las estructuras cristalográficas de estos cuatro compuestos son conocidas.¹⁻³ Por ello, no se hará una descripción detallada de ellas y únicamente se comentarán los datos más relevantes para la discusión de las propiedades magnéticas y electrónicas.

Los grupos espaciales de las estructuras cristalinas son centrosimétricos en **1-4**. Mientras que **1** y **2** cristalizan en el sistema cristalino monoclinico $C2/c$, **3** lo hace en el grupo $I4_1/a$ del sistema cristalino tetragonal y **4** en el grupo $Pbcn$ del sistema cristalino ortorrómbico. La estructura de estos compuestos consiste en complejos mononucleares octaédricos neutros de cobalto(II). En todos ellos, la geometría de la esfera de coordinación del ion Co^{II} corresponde a un octaedro comprimido con

ligandos piridínicos en las posiciones ecuatoriales y grupos tiocianato en las posiciones axiales, es decir, en posiciones *trans* (figura II.2).

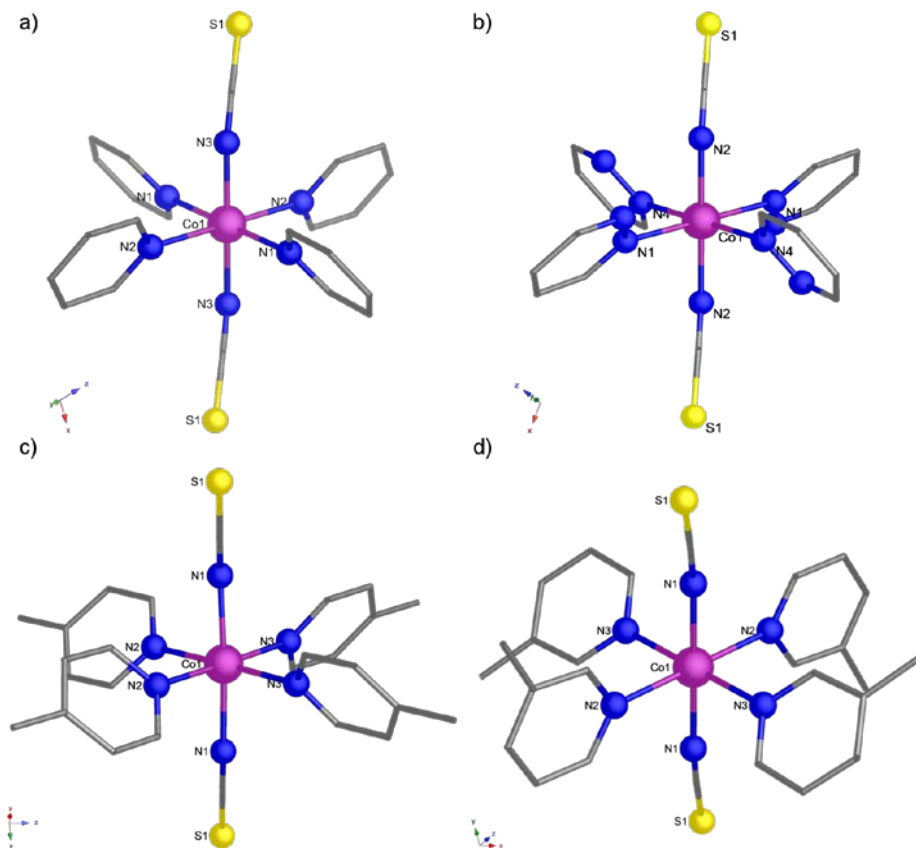


Figura II.2. Vista en perspectiva de los compuestos **1** (a), **2** (b), **3** (c) y **4** (d) con el esquema de numeración del entorno metálico.

En **1-4**, las distancias metal-ligando axiales son más cortas que las ecuatoriales, de acuerdo con el menor carácter coordinante de los grupos piridínicos. Si bien existe una simetría en la coordinación de los ligandos que ocupan posiciones opuestas o *trans*, no ocurre lo mismo con el resto de posiciones, aunque impliquen ligandos de la misma naturaleza. Así, existe simetría en las posiciones axiales ocupadas por los ligandos tiocianato [$\text{Co-N}_{\text{NCS}} = 2,055(3); 2,084(1); 2,093(3)$ y $2,085(2)$ Å, para **1-4**, respectivamente], pero ésta no se traslada a las posiciones ecuatoriales. Sin embargo, esta asimetría ecuatorial que reduce la simetría D_{4h} de la molécula a una C_{2v} , únicamente es marcada en **4** [$\text{Co-N}_{\text{py}} = 2,163(3)/2,170(3)$ Å; $2,199(2)/2,207(1); 2,178(4)/2,187(4)$ Å y $2,193(2)/2,252(2)$ Å, respectivamente para **1-4**]. En todos los

casos, esta simetría obliga a que el ion Co^{II} no se desplace del plano ecuatorial. En ninguno de los cuatro compuestos, el ligando piridínico se sitúa perpendicular ($\alpha = 90^\circ$) al plano ecuatorial del ion Co^{II}, probablemente para minimizar interacciones repulsivas con los ligandos coordinados tiocianato. Esta reducción de simetría también se observa en este ángulo [56,2/65,1° (**1**); 50,3/59,7° (**2**); 65,2/50,0° (**3**) y 43,4/89,8° (**4**)]. Probablemente, la presencia de grupos metilos del ligando 3-pic, más cercanos al átomo coordinante en **4**, provoca mayores impedimentos estéricos en el compuesto, éstos no se manifiestan en ninguna otra distorsión más que en el alargamiento de las distancias metal-ligando ecuatoriales, relajando la geometría molecular. Esta relajación en **4** conduce a que únicamente el grupo piridínico más alejado del ion Co^{II} [Co-N_{py} = 2,252(2) Å] se sitúe prácticamente perpendicular al plano ecuatorial del metal ($\alpha = 89,8^\circ$). El sentido del giro de los ligandos piridínicos respecto al plano basal no siempre es el mismo en **1** y **4**.

En **1-4** existen contactos intermoleculares S...C entre un grupo tiocianato y un grupo piridínico de la molécula vecina (3,669(4) Å y 3,833(2) Å; 3,682(3) Å; 3,899(8); y 3,771(3) Å, respectivamente). Por otra parte, sólo existen apilamientos π - π en **1** y **2** (distancia entre centroides de los anillo: 3,827(3) Å y 3,753(2) Å, respectivamente), probablemente porque los grupos metilos en **3** y **4** se encargan de separar las unidades moleculares. Sin embargo, los grupos aromáticos se encuentran desplazados y las interacciones son muy débiles (anexo, figuras SII.1-SII.4). Así, las distancias intermetálicas más cortas son: 8,955 Å; 8,944 Å; 7,764 Å y 8,678 Å para **1-4**. En conclusión, ambos tipos de interacciones intermoleculares no deben ser eficientes para la transmisión del canje magnético.

[Co(dmphen)₂(NCS)₂·0,25 EtOH (5) y **[Co(dmphen)₂(NCS)₂] (6)**. La estructura de estos compuestos consiste en un complejo neutro mononuclear en el que el ion Co^{II} se encuentra en un entorno octaédrico distorsionado. A diferencia de los compuestos **1-4**, dos átomos de nitrógeno de los ligandos quelatantes y dos de los grupos tiocianato conforman el plano ecuatorial, es decir, los grupos tiocianatos están en posición *axi*. Los restantes átomos de nitrógeno de los grupos quelatantes ocupan las posiciones axiales (figura II.3).

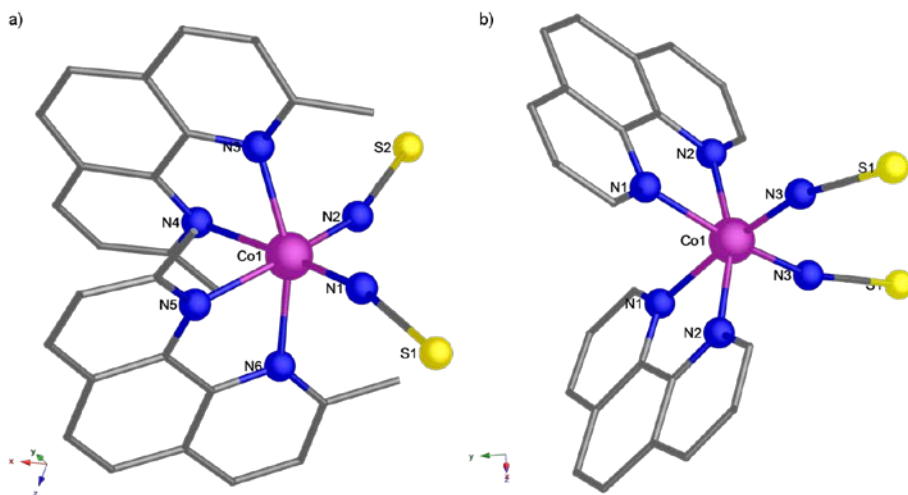


Figura II.3. Vista en perspectiva del compuesto **5** (a) y **6** (b), con el esquema de numeración del entorno del Co^{II} . Los átomos de hidrógeno están omitidos para mayor claridad.

Las distancias $\text{Co}-\text{N}_{\text{NCS}}$ en **5** y **6** [2,041(3); 2,038(3) y 2,0596(19) Å, respectivamente] son las más cortas en la esfera de coordinación. En **5**, las distancias ecuatoriales $\text{Co}-\text{N}_{\text{dmphen}}$ [2,275(3) y 2,255(3) Å] son claramente más largas que las distancias axiales $\text{Co}-\text{N}_{\text{dmphen}}$ [2,188(3) y 2,194(3) Å]; sin embargo, en **6** son similares [2,1642(15) y 2,174(2) Å]. Todas ellas se encuentran dentro de valores de distancias para un entorno octaédrico en un ion Co^{II} de espín alto. La mayor distorsión en **5** se manifiesta, asimismo, en los ángulos de la esfera de coordinación: los ángulos del plano ecuatorial difieren de manera significativa del esperado para un octaedro ideal [$\text{N}_{\text{NCS}}-\text{Co}-\text{N}_{\text{NCS}} = 99,9(1)^\circ$ y $\text{N}_{\text{L}}-\text{Co}-\text{N}_{\text{L}} = 80,3(1)^\circ$ para **5** y $\text{N}_{\text{NCS}}-\text{Co}-\text{N}_{\text{NCS}} = 94,25(7)^\circ$ y $\text{N}-\text{Co}-\text{N} = 90,78(7)^\circ$ para **6**]. Del mismo modo, el ángulo axial $\text{N}-\text{Co}-\text{N}$ es significativamente inferior al esperado [160,4(1)° en **5** y 162,72(6) en **6**]. Estas desviaciones del octaedro ideal nos conducen a una distorsión rómbica (C_{2v}) del entorno del metal en ambos compuestos. La gran distorsión que presenta el compuesto **5** podría estar causada tanto por el impedimento estérico que inducen los ligandos dmphen como por las interacciones intramoleculares $\pi-\pi$ y $\text{H}_{\text{CH}_3} \cdots \pi$ [distancias centroide – centroide = 3,70 (1) Å y $\text{H}_{\text{CH}_3} - \text{centroide} = 2,77 - 2,79$ Å]. En el compuesto **6** también hay presentes interacciones intramoleculares pero no ejercen el mismo efecto que en el compuesto **5** [$\text{H1} \cdots \text{N2} = 2,75$ Å y $\text{H1} \cdots \text{C10} = 2,90$ Å] (figura II.4).

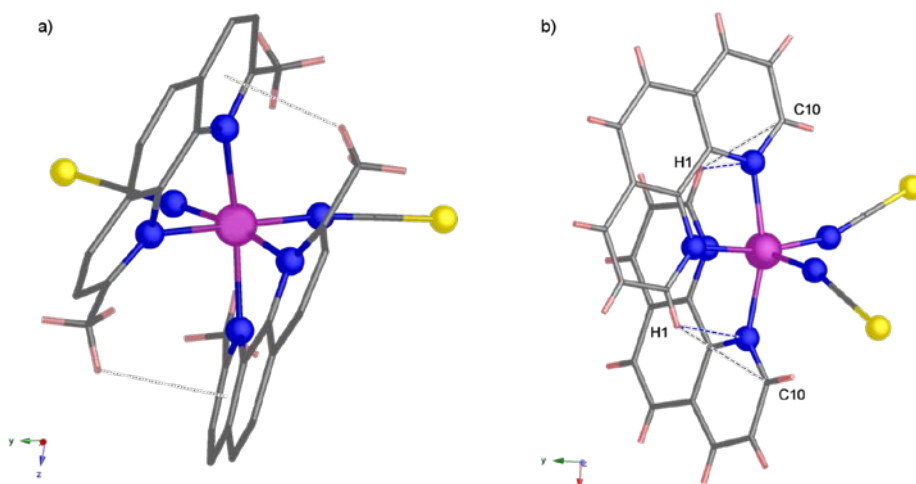


Figura II.4. Vista en perspectiva del complejo mononuclear **5** (a) y **6** (b) en el que se muestran las interacciones intermoleculares $\pi - \pi$, las $\text{C} - \text{H} \cdots \pi$ y $\text{C} - \text{H} \cdots \text{N}$, respectivamente (línea punteadas).

La presencia de débiles interacciones intermoleculares de apilamiento $\pi - \pi$ dan lugar a la formación de cadenas heteroquirales a lo largo del eje x en **5**, mientras que en **6** las interacciones intermoleculares $\pi - \pi$ [$\text{C} \cdots \text{Centroide} = 3,531 - 3,595 \text{ \AA}$] dan lugar a una estructura 2D a lo largo del eje y (figura II.5 y II.6).

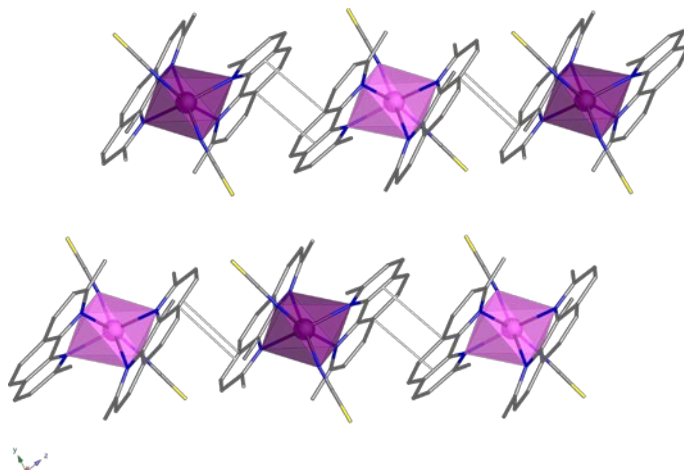


Figura II.5. Vista de las cadenas adyacentes formadas a través de interacciones $\pi - \pi$ (línea punteada) a lo del eje x en **5**. Dichas cadenas presentan quiralidad alternada (Λ , Δ), los poliedros con quiralidad alternada se muestran en diferentes colores (Λ , rosa y Δ , morado).

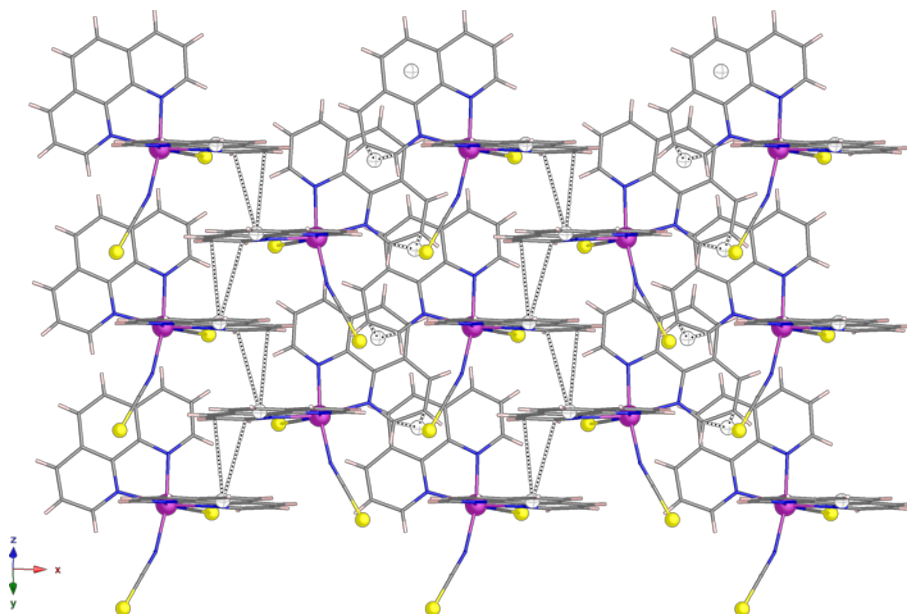


Figura II.6. Vista de la estructura 2D formada a través de interacciones $\pi - \pi$ a lo del eje y en **6**. Para mayor claridad las interacciones $\pi - \pi$ están marcadas como líneas punteadas y los centroides con esferas vacías de color blanco.

[Co(dmphen)₂(PhCOO)](ClO₄)·0,5EtOH·0,5H₂O (7) y **[Co(dmbpy)₂(PhCOO)](ClO₄)** (8). Ambos compuestos cristalizan en grupos centrosimétricos, el compuesto **7** en el grupo espacial P-1 y el **8** en P2₁/c. Las estructuras de ambos muestran un compuesto mononuclear formado por una unidad catiónica [Co(L)₂(PhCOO)]⁺¹ (figura II.7) y un anión perclorato para equilibrar las cargas. En **7** existen media molécula de metanol y media de agua como disolvente de cristalización por unidad de Co^{II}.

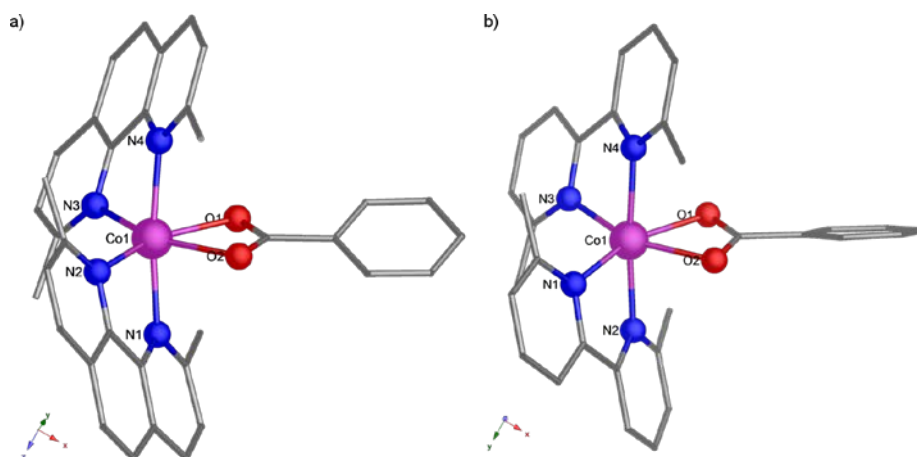


Figura II.7. Vista de la unidad catiónica $[\text{Co}(\text{L})_2(\text{PhCOO})]^{+1}$ para **7** (a) y **8** (b) con el esquema de numeración del entorno del Co^{II} . Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por mayor claridad.

En ambos compuestos, el ion Co^{II} se encuentra en un entorno octaédrico altamente distorsionado, CoN_4O_2 , donde los dos átomos de oxígeno y dos átomos de nitrógeno de los ligandos diimina definen el plano ecuatorial, mientras que los otros dos nitrógenos definen el plano axial, del mismo modo que ocurría en **5** y **6**. El compuesto **7** posee dos cobaltos cristalográficamente independientes con distancias de enlace similares. A pesar de que el carboxilato coordina de forma simétrica en **8** lo hace de forma asimétrica en **7** (tabla II.2).

Tabla II.2. Distancias de enlace seleccionadas para el compuesto **6** y **7**.

	7 ^b	8
Co(1)–N(1)	2.1465(17)	2.131(5)
Co(1)–N(2)	2.1315(16)	2.176(6)
Co(1)–N(3)	2.1188(17)	2.140(6)
Co(1)–N(4)	2.1722(17)	2.186(6)
Co(1)–O(1)	2.2148(15)	2.175(4)
Co(1)–O(2)	2.1629(15)	2.160(6)
Co(2)–N(5)	2.1302(18)	
Co(2)–N(6)	2.1694(18)	
Co(2)–N(7)	2.1266(17)	
Co(2)–N(8)	2.1216(17)	
Co(2)–O(3)	2.2621(15)	
Co(2)–O(4)	2.1538(15)	

^[a] Entre paréntesis se dan los valores de la desviación estándar.

Mientras en **5** y **6** el ángulo ecuatorial $N_{L'}-Co-N_{L'}$ es inferior al del octaedro ideal, para **7** y **8** es bastante superior [$108,62(2)^\circ$ y $103,74(2)^\circ$]; esto es debido al pequeño ángulo que forma el carboxilato (*bite angle*) [$60,55(2)^\circ$ y $60,8(2)^\circ$ para **7** y **8**]. Todas estas desviaciones del octaedro ideal dan lugar a una distorsión importante en el entorno del metal, pudiendo referirnos a la existencia de un único *pseudo*-eje C_2 .

Únicamente se observan interacciones intermoleculares de apilamiento $\pi - \pi$ en el compuesto **7** [$Co1 \cdots Co1 = 8,978 \text{ \AA}$, $Co2 \cdots Co2 = 8,989 \text{ \AA}$ y $Co1 \cdots Co2 = 9,326 \text{ \AA}$], que conducen a la formación de una cadena de parejas heteroquirales (Δ, Λ) a lo largo del eje x . La distancia intermetálica más corta es de $7,511 \text{ \AA}$ correspondiente a $Co1 \cdots Co2$ (figura II.8).

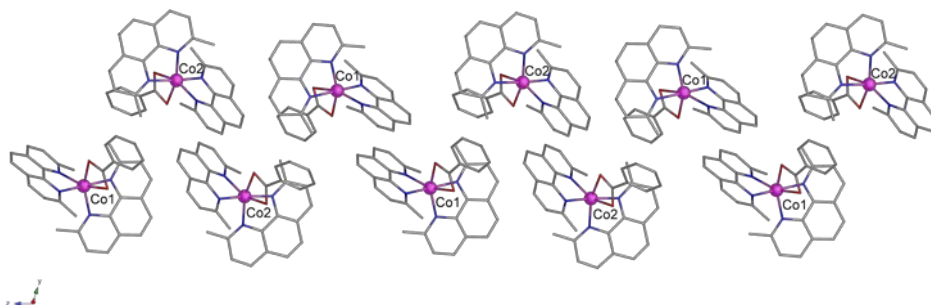


Figura II.8. Vista de las cadenas formadas a través de interacciones $\pi - \pi$ a lo largo del eje x del compuesto **7**.

En el compuesto **8** existe un emparejamiento de dímeros con quiralidad alternada a lo largo del eje z semejando una cadena. La distancia intermetálica $Co \cdots Co$ es de $7,925 \text{ \AA}$ (figura II.9). Al igual que en los compuestos anteriores, ninguna de estas interacciones intermoleculares serán eficientes para transmitir un canje magnético.

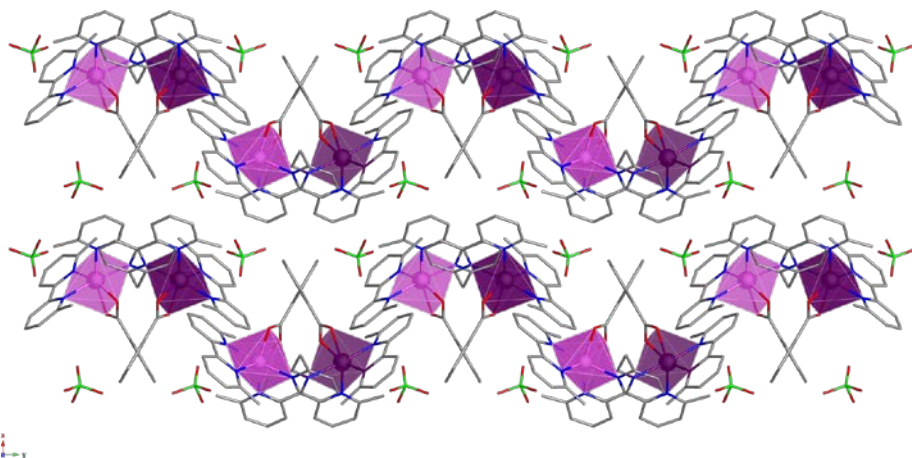


Figura II.9. Vista a lo largo del eje z del compuesto **8** en la que se aprecian las parejas de dimeros con quiralidad alternada (Λ , rosa y Δ , morado).

II.2.3. Modelos teóricos

En este apartado, vamos a discutir los posibles modelos teóricos que se podrían usar para analizar los comportamientos magnéticos experimentales de los complejos estudiados de cobalto(II). Ya hemos dado unas pautas sobre este punto en la introducción, pero aquí vamos a hacerlo con más profundidad, sentando las bases de los estudios realizados sobre la gran mayoría de compuestos presentados en la memoria.

Como ya fue mencionado, el ion libre cobalto(II) de espín alto presenta una configuración electrónica d^7 y un estado fundamental descrito por un término 4F . El estado excitado más próximo descrito por un término 4P se sitúa a unos 15000 cm^{-1} y, puesto que a temperatura ambiente está totalmente desdoblado, puede ser excluido de este estudio. Realmente, las funciones de este término pueden mezclarse ligeramente con las del término fundamental a través de un acoplamiento espín-órbita (SOC) de segundo orden, es decir, un tratamiento perturbacional de segundo orden. El campo de ligando generado en un complejo genera la pérdida de degeneración de estos términos. Así, en un campo de ligandos octaédrico (O_h) desdobra el término 4F en tres estados: dos tripletes orbitales ($^4T_{1g}$ y $^4T_{2g}$) y un singulete ($^4A_{2g}$), siendo el estado fundamental el primero de todos. El estado fundamental posee un momento orbital ($L = 1$) y uno de espín ($S = 3/2$) no nulos, que conducen a un acoplamiento espín-órbita de primer orden, que desdobra el estado fundamental en un estado séxtuple ($J=5/2$), un cuadruplete ($J = 3/2$) y un doblete ($J = 1/2$). Acoplamiento de primer

orden, porque los estados son muy próximos para tratar su interacción por la teoría perturbacional de segundo orden. Por otro lado, este acoplamiento espín-órbita puede ser tratado de forma sencilla haciendo uso del isomorfismo T-P que existe entre los momentos angulares entre un estado T y un término P y del modo en que se opera sobre ellos. De manera muy simplificada, los momentos de espín ($S = 3/2$) y angular ($L = 1$) son tratados como dos momentos de espín que interactúan entre ellos a través de un término $\alpha\lambda$, siendo λ la constante de acoplamiento espín-órbita en el complejo –que es menor que la conocida para el ion libre ($\lambda = -170 \text{ cm}^{-1}$)– y α , el producto κA . Ambos parámetros recogen la reducción orbital sufrida en el complejo, una por la mezcla de la función del estado fundamental con el triplete orbital excitado (término 4P) y otra por la reducción debida a la covalencia de los enlaces metal-ligando. Mientras, el momento de espín es considerado el de un ion libre, es decir con un factor de Landé correspondiente al de un electrón ($g_e = 2,0023$), el factor de Landé correspondiente al momento angular es $g_L = -\alpha$. Todo esto se sintetiza en el Hamiltoniano de espín de la ecuación II.1.

En la realidad, lo usual es encontrar distorsiones en la geometría octaédrica ideal supuesta para la esfera de coordinación del ion Co^{II} , lo que disminuye la simetría molecular y lleva un desdoblamiento del término $^4T_{1g}$ en dos estados (A y E_g) o incluso en tres estados (A_g , B_g y A) en simetrías D_{4h} y menos simétricas C_{2v} , respectivamente. La primera simetría se da a partir de una distorsión axial, mientras que una posterior distorsión rómbica conduciría a la simetría C_{2v} . La magnitud de la influencia de estas distorsiones sobre la energía de los estados viene dada por los parámetros Δ y ϵ , que se deben de tratar a la par que el SOC, cuando son importantes. Estas distorsiones sobre la degeneración orbital pueden ser tratadas como un ξ/δ o una anisotropía sobre el momento angular, tal y como se describe en el siguiente Hamiltoniano:

$$H_{\text{soc} + \text{zeeman}} = \alpha\lambda\hat{L}\hat{S} + \Delta[\hat{L}_z^2 - L(L+1)/3] + \epsilon[\hat{L}_x^2 - \hat{L}_y^2] + \beta H[g_e\hat{S} + g_L\hat{L}] \quad (\text{II.1})$$

Bajo este supuesto, la anisotropía axial (D) puede ser tanto positiva como negativa y la rómbica, menor que la axial, sólo puede tomar valores que cumplan la relación $0 < |E/D| < 1/3$.

El modelo basado en un acoplamiento espín-órbita de primer orden SOC⁴ nos lleva a varios estados (J) que se desdoblan en varios dobletes de Kramers ($|M_J|$) por la acción de los términos que dan cuenta de las distorsiones geométricas (Δ y ϵ). En general, suele haber un doblete fundamental bien separado del primer doblete excitado, pero mucho más del resto. A bajas temperaturas se puede considerar que tan sólo el doblete fundamental y el primer excitado se encuentran altamente poblados, de

modo que esta situación se asemejaría a la de un modelo \mathcal{J}^{fs} con únicamente dos dobletes ($|M_s| = 3/2$ o $1/2$). En tal caso, aunque no sea totalmente adecuado, el comportamiento magnético de este tipo de sistemas podría tratarse como un momento de espín con un \mathcal{J}^{fs} . Este método debería de dar una separación energética entre los dos dobletes de Kramers similar a la que proporcionaría el modelo más sofisticado de SOC. La despoblación del resto de estados M_J , menos estables y poco poblados, se aproximaría con un paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP). Este modelo en ocasiones da resultados aceptables hasta temperatura ambiente, pero lo más adecuado sería aplicarlo a temperaturas inferiores a 100 K o incluso algo menores.⁵ Es importante recordar que en estos casos no existe un verdadero \mathcal{J}^{fs} proveniente de un SOC de segundo orden responsable del comportamiento magnético, sino que este último más bien corresponde a un SOC de primer orden.

II.2.4. Espectroscopía HFEPR

Una de las ventajas de la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR) es su alta sensibilidad, su directa relación con la estructura electrónica del estado fundamental, en ocasiones también con la de estados excitados próximos, y su menor ambigüedad respecto a las medidas clásicas de susceptibilidad magnética. Esta técnica ha sido de gran importancia en el estudio del \mathcal{J}^{fs} de algunos iones metálicos, principalmente en compuestos de manganeso(III). Dado los grandes valores de \mathcal{J}^{fs} axial (D) en estos últimos sistemas, se requiere el uso de fuentes más energéticas de las convencionales (frecuencias mayores) y campos magnéticos muy elevados. En estos casos, la técnica se pasa a denominar HFEPR (High Field-EPR). Sin embargo, en complejos octaédricos de cobalto(II), donde la separación entre los dos primeros dobletes es mucho mayor que en los equivalentes de manganeso(III), incluso estos campos magnéticos y fuentes electromagnéticas no son suficientes para permitir una evaluación del parámetro D . Aun así, esta técnica nos puede brindar mucha información, como el tipo de estado fundamental, el carácter axial o rómbico del tensor g y, sobre todo, el signo del parámetro D y una buena estimación de la proporción E/D .⁶ Por ello, se ha llevado a cabo un estudio con la técnica HFEPR sobre los compuestos **1-8**. Los resultados del análisis se muestran resumidos en la tabla II.3. En general, se ha podido obtener bastante información de todos los sistemas, a pesar de que en algunos casos ha sido difícil por problemas con la alta cristalinidad de las muestras (**2**, **3** y **8**). A pesar de las particularidades de cada sistema, todos ellos se caracterizan por tener un valor del parámetro D positivo. Las simulaciones con valores de D negativos o bien no casan con los espectros experimentales, o bien sugieren un espectro silencioso en el rango de campos

magnéticos usados (figura II.10). El estudio a varias frecuencias sobre muestras en polvo permite una mejor evaluación de las componentes paralela y perpendicular del factor g (g_{\parallel} y g_{\perp}) y de la relación E/D (anexo figura SII.5).

Las dificultades encontradas en este estudio son: (i) la indeterminación de g_{\perp} en el compuesto **3**; (ii) la alta cristalinidad de la muestra **2**, que imposibilita extraer información, a excepción del signo positivo del parámetro del término D , gracias a que en la multitud señales se vislumbra un espectro similar al del compuesto **3**; y (iii) el espectro EPR de **6** y **3** no fue posible interpretarlos como un momento de espín $S = 3/2$ con un \mathcal{H} , por lo que fueron simulados como un momento de espín efectivo $S_{\text{eff}} = 1/2$ (tabla II.3). Un intento de simular los espectros EPR multi-frecuencia usando un $S = 3/2$ sólo pudo facilitar un valor de g_{\parallel} de 2.7 y uno de g_{\perp} de 3.3, que no tiene ningún sentido físico. Esta particularidad en **6** podría ser debida a la presencia de un estado fundamental degenerado de tipo E, por lo que la aproximación de un $S = 3/2$ con un \mathcal{H} no sería adecuada.

Tabla II.3. Valores experimentales obtenidos del ajuste de los espectros de HFEPFR para los compuestos **1-8**, todos los compuestos fueron simulados con un $D > 0$.

Compuesto	g_{\perp} [a]	g_{\parallel} [a]	g_{average}	E/D [a]
1 (py)	2,48	2,65	2,54	0,081
2 (pdz)	-	-	-	[0,25–0,30]
3 (4pic) [b]	3,35	5,6	-	0,190
4 (3pic)	2,54	2,70	2,59	0,164
5 (mphén)	2,59	2,58	2,59	0,185
6 (phén) [b]	2,75	6,63	-	-
7 (mphén-bz)	2,57	2,19	2,45	0,165
8 (mbpybz)	2,55	2,22	2,44	0,052

[a] Valores de g_i y E/D obtenidos de la simulación del espectro de HFEPFR para un estado fundamental $S = 3/2$. [b] Valores obtenidos utilizando un espín efectivo $S_{\text{eff}} = 1/2$.

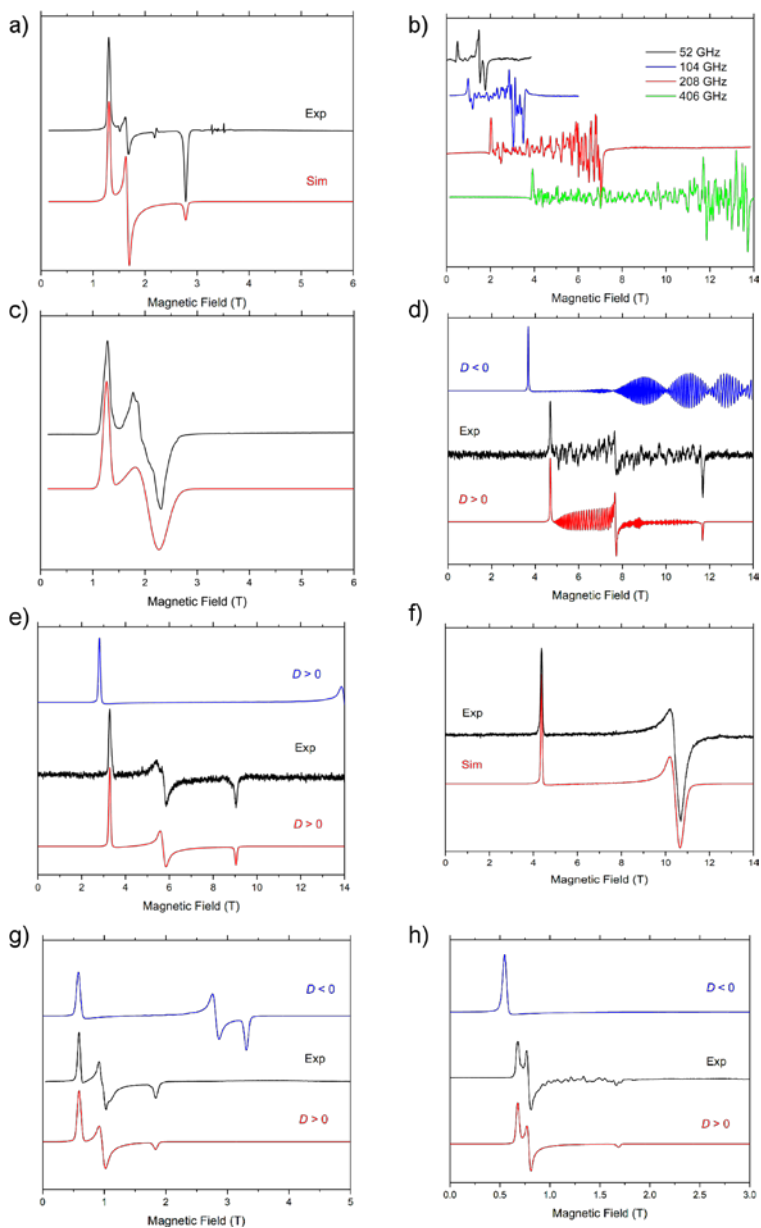


Figura II.10. Espectro experimental de HFEPR (línea negra) y simulaciones (línea azul, $D < 0$ y línea roja, $D > 0$) de los compuestos 1-8 a 4,5 K y a 52 GHz (7 y 8), 101,6 GHz (3, 8) 406,4 GHz (4, 5 y 6). Las simulaciones se han realizado utilizando el correspondiente hamiltoniano para un momento de espín $S = 3/2$ (excepto para 3 y 6) y con los valores de g_{\parallel} , g_{\perp} y E/D mostrados en la tabla II.3. En algunos casos, la simulación con $D < 0$ lleva a un espectro silencioso, por ello no se muestra en la figura.

II.2.5. Propiedades Magnéticas

La dependencia térmica de la susceptibilidad magnética molar (χ_M) de **1-8** se muestra en la figura II.11. Los valores de $\chi_M T$ a temperatura ambiente se encuentran en el intervalo 3,32–2,80 cm³ mol⁻¹ K, siendo valores bastante superiores al esperado para un $S = 3/2$ ($\chi_M T = 1,9$ cm³ mol⁻¹ K con $g = 2,0$; ecuación II.2), algo que es habitual en complejos octaédricos de Co^{II} de espín alto.

$$\chi_M T = \left(\frac{N\beta^2}{3kT}\right) g_{Co}^2 S_{Co}(S_{Co} + 1) \quad (\text{II.2})$$

Al enfriar, $\chi_M T$ disminuye suavemente y por debajo de 60 K disminuye de manera más brusca alcanzando valores a 5 K de 1,68–1,80 cm³ mol⁻¹ K, valores esperados para un doblete de Kramers fundamental. Este tipo de comportamiento es atribuido a la presencia de un acoplamiento espín-órbita de primer orden, descartando la presencia de cualquier interacción entre los centros paramagnéticos.

La susceptibilidad magnética para todos los compuestos fue analizada a través de los modelos de acoplamiento espín-órbita y del desdoblamiento a campo cero explicados en el apartado II.2.3, utilizando el programa VPMAG.⁷ En estos modelos se incluyó el parámetro TIP. Los resultados se muestran en las tablas II.4 y II.5. Un buen acuerdo entre los datos experimentales y los simulados se obtuvo en la mayoría de los sistemas, excepto para **2**. Tanto el modelo SOC o el ζf_i proporcionan una separación energética similar entre el primer doblete de Kramers y el fundamental, tal como esperábamos la segunda aproximación no fue muy inadecuada.

Mientras que **1-6** muestran un valor positivo de Δ obtenido a partir del modelo de SOC, **7** y **8** invierten su signo. Esto sugiere un claro cambio de la configuración electrónica del estado fundamental. Es curioso porque existe un cambio en la configuración electrónica del GS al pasar de la familia **A** a la familia **B**, pero el cambio de signo en Δ se da dentro de la segunda familia.

Tabla II.4. Valores obtenidos del ajuste de la susceptibilidad magnética (5–300 K) para los compuestos **1-8** a partir del modelo SOC.

Compuesto	α ^[a]	λ cm ⁻¹ ^[b]	Δ cm ⁻¹ ^[c]	ϵ/Δ ^[d]	TIP $\times 10^6$	F $\times 10^6$ ^[e]
1 (py)	1,25	-124,0	-446,8	-	+497	6,1
2 (pdz)	1,34	-124,0	-645,0	0,162	+1635	25
3 (4pic)	1,41	-139,6	-411,3	-	-12	2,4
4 (3pic)	1,40	-130,0	-564,4	-	+66	1,7
5 (mphen)	1,32	-125,9	-620,2	-	+1004	7,0
6 (phen)	1,35	-129,0	-575,2	-	-496	5,8
7 (mphen-bz)	1,38	-130,8	+591,8	-	-438	3,3
8 (mbpybz)	1,43	-134,0	+631,4	-	-611	5,6

^[a] Parámetro de reducción orbital. ^[b] Parámetro de acoplamiento espín-órbita. ^[c] Parámetro que considera la distorsión axial. ^[d] Parámetro que considera la distorsión rómbica. ^[e] Factor de acuerdo definido como $\sum[(P)_{\text{exp}} - (P)_{\text{calcul}}]^2 / \sum[(P)_{\text{exp}}]^2$.

Tabla II.5. Valores obtenidos del ajuste de la susceptibilidad magnética (T < 100 K) para los compuestos **1-8** considerando un ζ/δ .

Compuesto	$ D $ ^[a] (cm ⁻¹)	g_{cor} ^[b]	TIP $\times 10^6$	F $\times 10^6$ ^[c]
1 (py)	72,7	2,53	1248	9,2
2 (pdz)	93,6	2,57	-702	7,7
3 (4pic)	98,5	2,55	1926	3,4
4 (3pic)	87,2	2,62	842	1,1
5 (mphen)	77,3	2,62	628	7,9
6 (phen)	83,1	2,61	852	8,2
7 (mphen-bz)	53,4	2,45	386	1,5
8 (mbpybz)	57,7	2,47	252	6,4

^[a] Constante de la anisotropía magnética axial. ^[b] Factor de Landé, según la ecuación II.2. ^[c] Factor de acuerdo definido como $\sum[(P)_{\text{exp}} - (P)_{\text{calcul}}]^2 / \sum[(P)_{\text{exp}}]^2$.

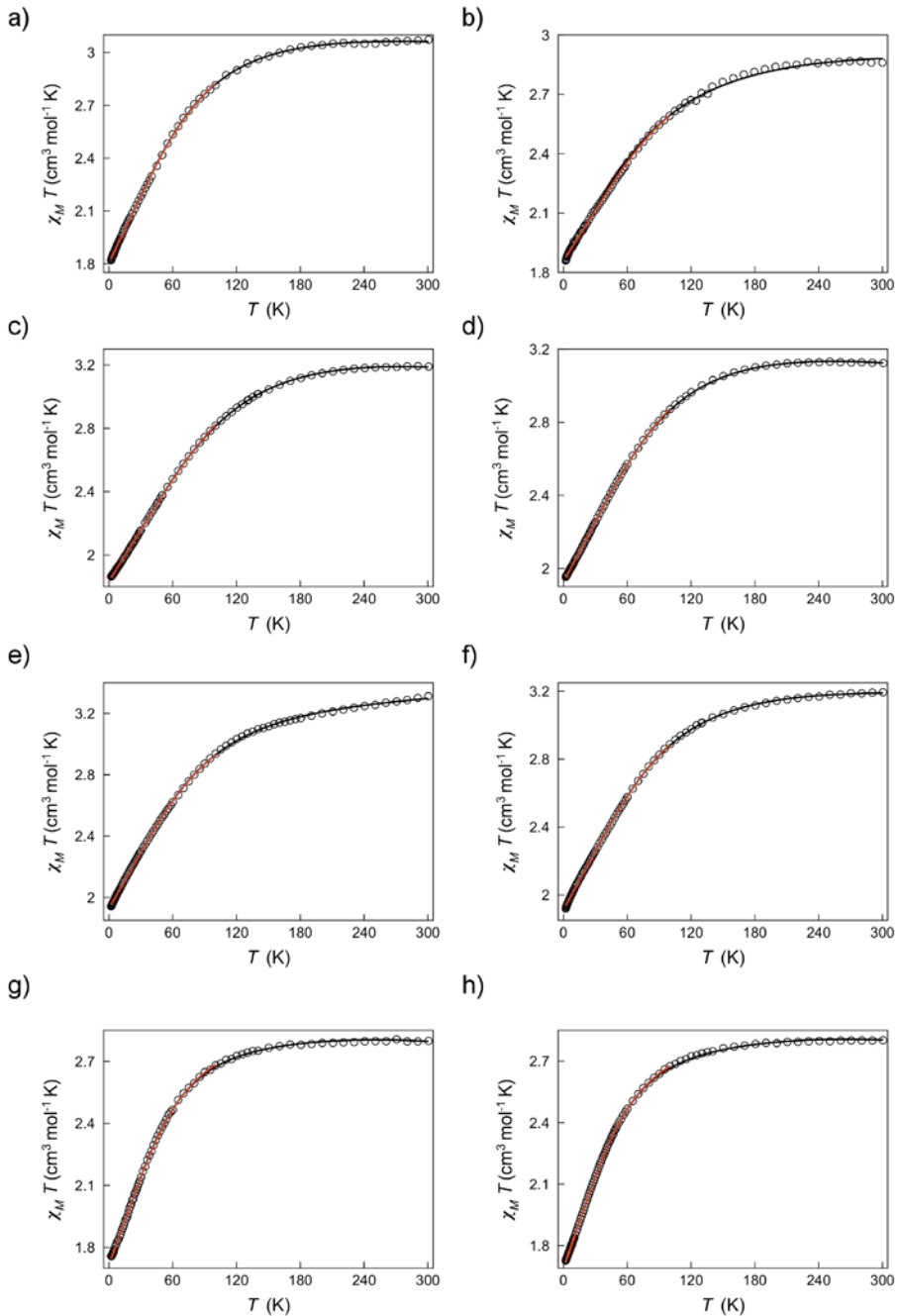


Figura II.11. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T para los compuestos 1-8 [en orden de la (a) a la (h)]. Las líneas negras muestran el ajuste a partir del modelo SOC y las rojas el ajuste con el modelo de ζf .

Por otro lado, las medidas de la variación de la magnetización con el campo a diferentes temperaturas se realizan con el objeto de obtener los valores de los parámetros de distorsión axial (D) y rómbica (E/D) del desdoblamiento a campo cero (χ_0) a partir de su ajuste. En aquellos casos en que el parámetro D sea muy grande como ocurre en **1-6**, únicamente el doblete de Kramers fundamental se encuentra poblado y la variación de la temperatura no ejerce un efecto sobre las curvas de magnetización. Así, cuando representemos M frente a H/T (magnetizaciones reducidas) encontraremos que las curvas colapsan. En estos casos, obtener información de D y E/D a partir de las curvas de magnetización es una tarea casi imposible. En la figura II.12 se muestran las magnetizaciones reducidas de **1-8** en las que se observa dicha situación. Cabe destacar que para **7** y **8** las curvas de magnetización no llegan a colapsar completamente debido a que el valor de D es ligeramente inferior, sin embargo sigue siendo suficientemente grande como para no poder ajustarlas de manera poco ambigua.

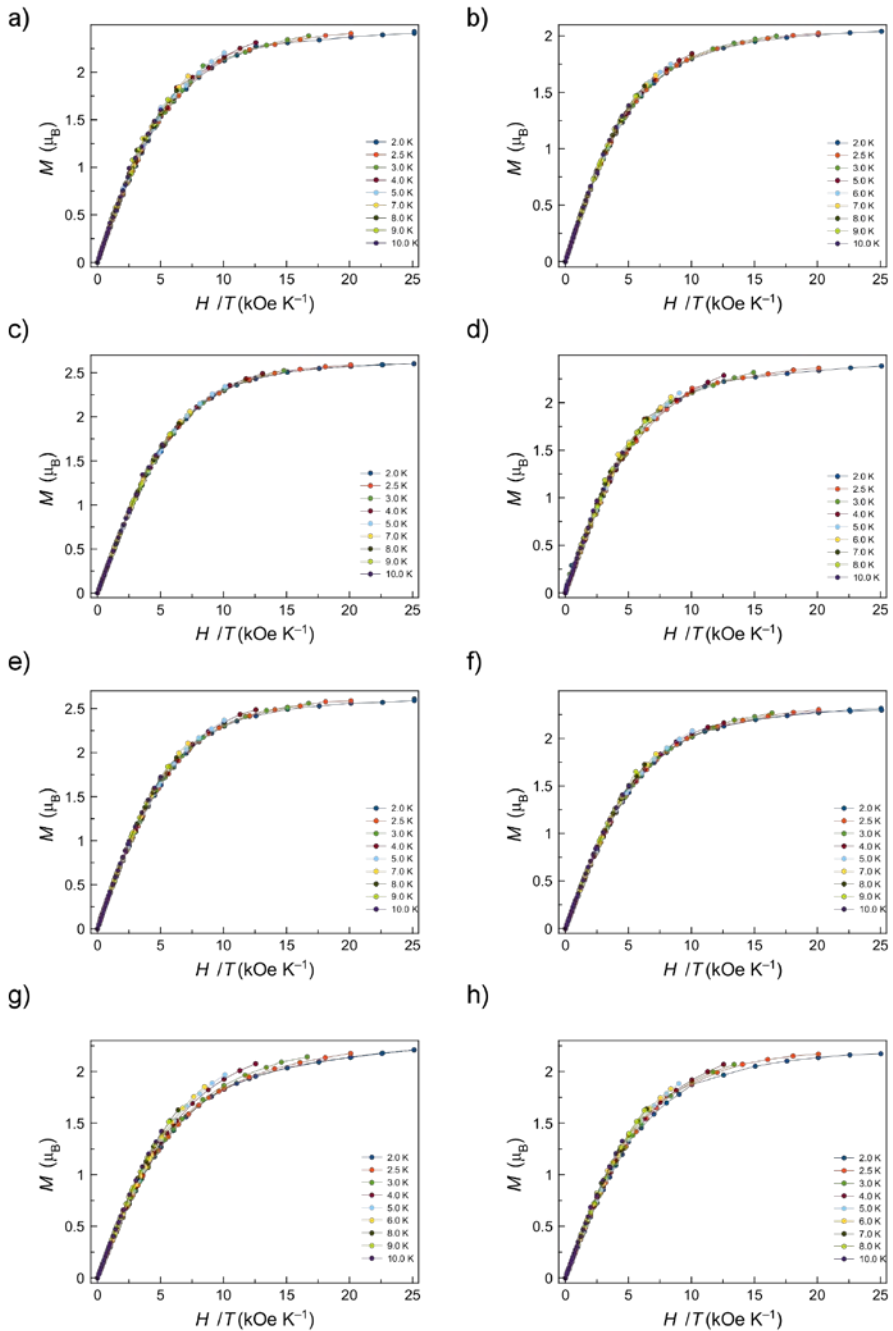


Figura II.12. Representación gráfica de M frente a H/T para los compuestos 1–8 [en orden de la (a) a la (h)]. Las líneas continuas únicamente marcan el trazado de los puntos.

II.2.6. Cálculos NEVPT2 de los Parámetros zfs

La disposición de los grupos tiocianatos o carboxilatos, que generan un campo de ligando más intenso que el de los derivados piridínicos, en la esfera de coordinación determinan el orden de los orbitales d y, por consiguiente, el de los estados electrónicos (figura II.13). Así, cuando los grupos tiocianatos se encuentran en posiciones *trans* uno del otro en **1–4**, estos determinan el eje z o axial, y los orbitales xz , yz y z^2 se desestabilizan respecto a los xy y x^2-y^2 . Sin embargo, en **5–8** encontramos el caso inverso, que es inducido por una posición *cis* de los grupos tiocianato o carboxilato, los cuales definen el plano ecuatorial del octaedro de coordinación. Esta diferencia en la configuración electrónica se manifiesta también en las componentes del factor de Landé (g) obtenidos del estudio de espectroscopía HFEPR, donde $g_{\parallel} > g_{\perp}$ para la familia **A**, que incluye los compuestos **1–4**, y al revés en **5–8**, familia **B**, y en el valor de Δ del modelo de SOC, que sólo es negativo en los primeros.

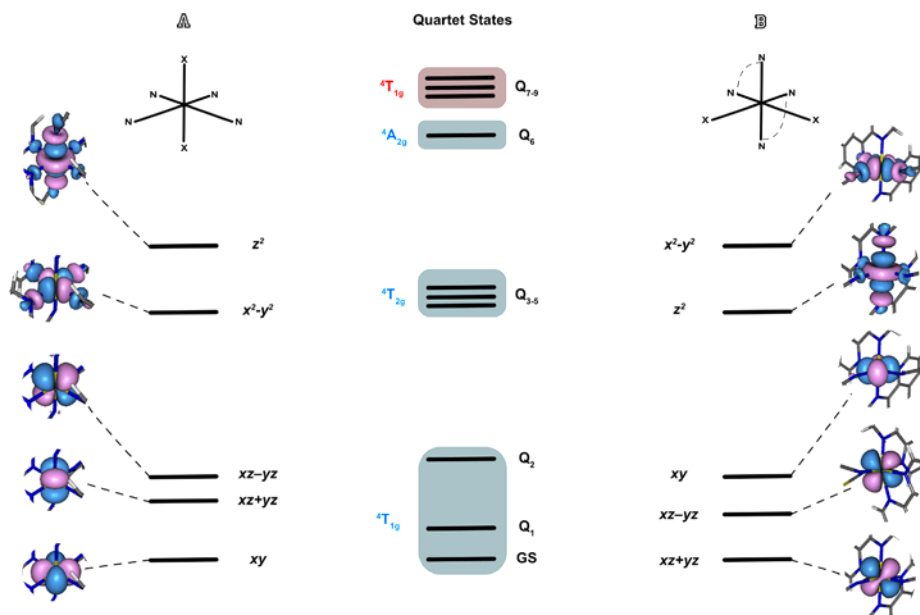


Figura II.13 Distribución de los orbitales d para las conformaciones de las familias **A** (**1–4**) y **B** (**5–8**). Distribución de los estados cuadrupletes y su relación con los términos de mayor simetría. En azul se muestran aquellos provenientes del término 4F , y en rojo los del término 4F . Todo ello confirmado por cálculos CAS y NEVPT2.

En cualquier caso, una disposición cualitativamente similar de los estados electrónicos cuadrupletes se encuentra en todos los casos: un primer grupo de tres estados que incluye el fundamental, otro grupo de tres estados y un estado individual

menos estable que conforman los términos ${}^4T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$ y A_{1g} provenientes de un estado 4F (en azul, figura II.13) y, por último, tres estados que forman parte del término ${}^4T_{1g}$ de un estado 4P (en rojo, figura II.13). Todos estos estados, junto con los 20 estados dobles generados por una diferente ocupación de los orbitales d , son los principales responsables del ζ/β del estado fundamental.

La contribución de cada uno de estos estados excitados al parámetro D viene gobernada, entre otros factores, por la energía relativa de cada uno de ellos, siendo mayor cuando éstos se encuentran más próximos al estado fundamental. Es de esperar que los estados Q_1 y Q_2 , mucho más estables que el resto de estados excitados, contribuyan más. Así lo confirman los cálculos NEVPT2 que sugieren, en acuerdo con los valores experimentales, unos valores positivos y muy grandes de D que vienen determinados, casi exclusivamente, por la contribución de los estados cuadrupletes (D_Q) y, en concreto, por los dos primeros cuadrupletes excitados (D_{Q1} y D_{Q2}) (tabla II.6).

Tabla II.6. Contribuciones del cuadruplete (D_Q) y el doblete (D_D) más significativas al parámetro axial del ζ/β y las energías obtenidas para los compuestos 1-8 obtenidas a partir del cálculo NEVPT2.

	1	2	3	4	5	6	7	8
D_i	+89,8	-116,4	+92,5	+144,3	+94,8	+112,8	+55,1	+60,7
E/D	0,174	0,268	0,168	0,106	0,115	0,276	0,214	0,071
D_Q	+67,6	-109,5	+77,9	+104,4	+81,5	+101,3	+47,1	+51,2
D_D	-7,2	-3,5	+3,0	-3,6	+8,5	+14,8	+2,1	+1,5
D_{Q1}	+47,1	-130,6	+48,7	+65,0	+44,5	+62,8	+31,4	+30,0
D_{Q2}	+30,2	+21,9	+30,7	+46,1	+32,2	+28,9	+17,6	+24,1
Δ_{Q1}	471	206,6	486	71	635	188	980	1018
Δ_{Q2}	882	1208,8	917	401	815	948	1672	1301
$g_{average}$	2,391	2,415	2,444	2,206	2,456	2,353	2,384	2,402

^(a) Contribuciones al parámetro axial del ζ/β y las energías están dadas en cm^{-1} .

Estas contribuciones (D_i) y los valores de D fueron obtenidos por medio de una aproximación de hamiltoniano efectivo en vez de una perturbación de segundo orden del acoplamiento espín-órbita, puesto que esta última da resultados sin sentido físico en algunos casos debido probablemente a que Q_1 y Q_2 están cercanos a ser degenerados con GS. De hecho, las ecuaciones analíticas para las contribuciones al parámetro D , se pueden obtener a partir de una perturbación de segundo orden que justifica un valor negativo de D . Por lo tanto, se puede concluir que estas contribuciones provienen claramente de un SOC de primer orden. El valor de E/D en **2** es próximo a $1/3$, por lo que el signo de D no tiene tanto sentido y, así, su sorprendente signo negativo podría ser invertido.

Es de esperar que cuando más cercano esté un estado excitado del fundamental, Δ_{Q_i} menor, éste contribuya más al χ_f axial. En este sentido, exceptuando el valor D_{Q_1} calculado para **2**, se encuentra una correlación clara entre estos parámetros e, independientemente del estado considerado, esta correlación es única. En cambio, en un acoplamiento espín-órbita de segundo orden, no es nuestro caso, cada estado mostraría una correlación diferente. Lo lógico es que un estado excitado no contribuya al χ_f cuando éste se encuentre muy alejado del GS. También lo es, que esta contribución sea máxima pero con un valor finito cuando este estado excitado y el GS estén degenerados. En ese sentido, D_{Q_i} y Δ_{Q_i} podrían relacionarse por un decaimiento con una distribución de probabilidad de Poisson, $D = D_0 \text{Exp}^{-\alpha E}$, donde D_0 y α representan el valor de la contribución para un estado excitado degenerado con el GS y el coeficiente de atenuación de D_i . Nuestros datos calculados siguen perfectamente esta ley (figura II.14) con un valor de D_0 de $71,5 \text{ cm}^{-1}$.

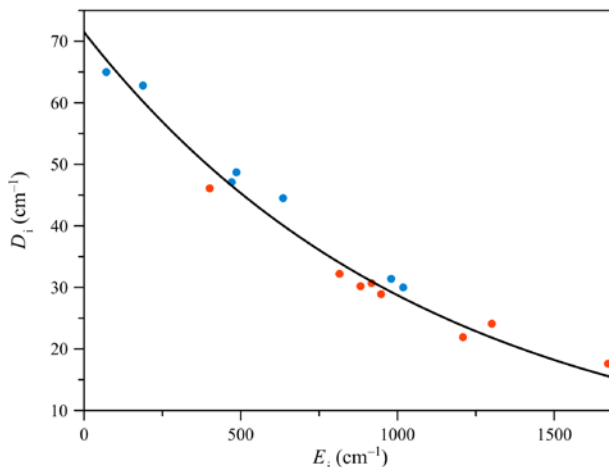


Figura II.14. Correlación entre las contribuciones al parámetro axial del \mathcal{Z}^S de los estados excitados más estables (Q_i) y su energía (Δ_{Q_i}) para los compuestos **1-8**, exceptuando el valor negativo de D_{Q_1} en **2**. La línea corresponde al mejor ajuste, el color azul corresponde a las contribuciones de Q_1 y el rojo a Q_2 .

Las similitudes geométricas y electrónicas en **5-8** son grandes, incluso los orbitales $x\mathcal{Z}$ e $y\mathcal{Z}$ (t_{2g}) aparecen combinados en todos ellos (figura II.13). Sin embargo, un ángulo de mordida menor del grupo carboxilato en **7** y **8** desestabiliza los estados Q_1 y Q_2 , por lo que la componente axial del \mathcal{Z}^S es menor en estos compuestos, lo que en el modelo SOC nos condujo a un cambio de signo en el valor de Δ , probablemente debido al cambio de orden de los estados excitados Q_1 y Q_2 . En **5**, Q_1 y Q_2 son cercanos en energía, tal y como cabía esperar. Pero, una fuerte distorsión geométrica en **6** lleva a un estado Q_1 cuasi-degenerado con el GS, lo que implica un término fundamental 4E y justifica los problemas para simular su espectro HFEPB bajo una aproximación de un momento de espín $S = 3/2$ con un \mathcal{Z}^S , que en este caso no sería completamente adecuada. La diferente distorsión entre **6** y **5** también se manifiesta en un mayor valor calculado de la relación E/D en el primero.

En los compuestos **1** y **3**, todos los ligandos piridínicos ecuatoriales sufren un giro en el mismo sentido respecto al plano ecuatorial que nos acerca a una simetría pseudo D_{4h} . Sin embargo, estos giros no son equivalentes en **4** y no se dan siempre en el mismo sentido para **2**, lo que disminuye aún más la simetría y los orbitales $x\mathcal{Z}$ e $y\mathcal{Z}$ no aparecen mezclados, lo que podría ser una fuente de anisotropía rómbica. Sin embargo, el valor de E/D o \mathcal{Z}^S rómbico en **1-4** viene gobernado principalmente por el ligando axial, es decir, el ligando tiocianato. La presencia de un orbital π del grupo tiocianato dirigido en una particular dirección conduce a un solapamiento, una

interacción, únicamente con uno de los dos orbitales xz o yz o sus correspondientes mezclas (figura II.15).

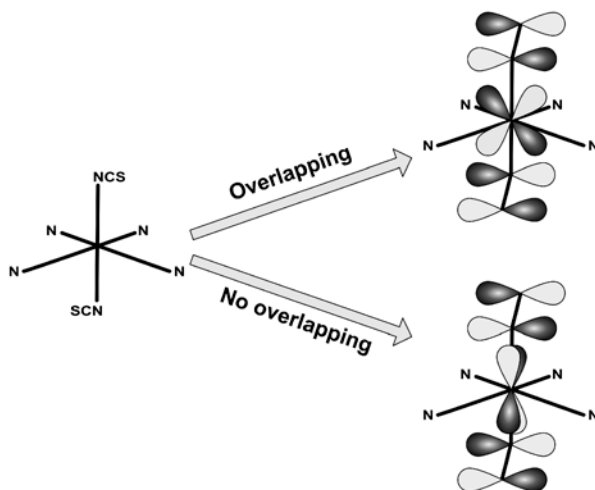


Figura II.15 Esquema del solapamiento entre los orbitales $xz+y^2z$ y $xz-y^2z$ con el orbital π más cercano del grupo tiocianato.

Así, en los casos con una distancia metal-ligando axial más corta, la diferencia en las componentes x e y del z^2 se intensifica y aumenta la relación E/D (tabla II.7 y figura II.16). El parámetro E/D es mayor de lo esperado en **2** debido a una anisotropía adicional causada por el diferente sentido de giro de los ligandos piridazina, como ya hemos comentado. También en **4**, E/D es mayor de lo que se preveía debido a que la gran asimetría entre las distancias metal-ligando ecuatoriales provocada por efectos estéricos desde el ligando, asimetría que no se observa en el resto de compuestos de la familia **A**.

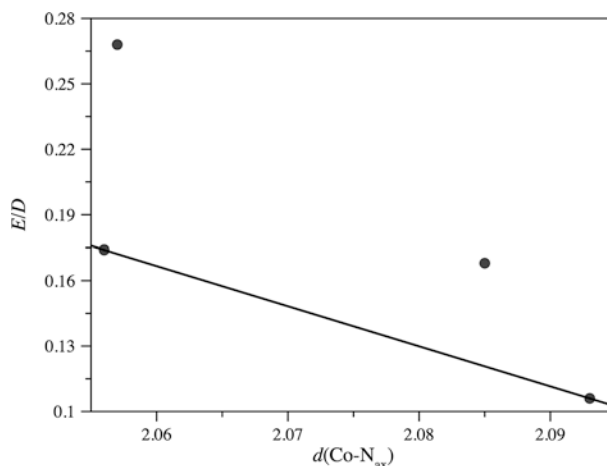


Figura II.16 Correlación entre el parámetro E/D y la distancia metal-ligando axial en 1–4. La línea da cuenta únicamente de los sistemas con una simetría pseudo D_{4h} (1 y 3).

Tabla II.7. Correlación, a la que hace referencia la figura II.16, entre las distancias de enlace^[a] y el valor de E/D ^[b] para los compuestos 1–4.

Compuesto	$d_{\text{Co-Naxial}}$ (Å)	E/D	Signo de D
1 (py)	2,056	0,174	> 0
2 (pdz)	2,057	0,268	< 0
3 (4pic)	2,093	0,106	> 0
4 (3pic)	2,085	0,168	> 0

^[a] Valores obtenidos de los datos de las estructuras cristalográficas. ^[b] Valor obtenido de los cálculos teóricos.

II.2.7. Análisis del Comportamiento de Molécula Imán

Los valores grandes y positivos de D obtenidos para los ocho compuestos puso de manifiesto la existencia de una significativa anisotropía magnética axial. Por consiguiente, estos compuestos podrían exhibir una lenta relajación de la magnetización, como ya sea observado en algunos complejos mononucleares octaédricos de Co^{II} de alto espín.^{8–16}

Las medidas de susceptibilidad magnética en presencia de un campo alternante (ac) para 1–4 se muestran en las figuras II.17–II.20.

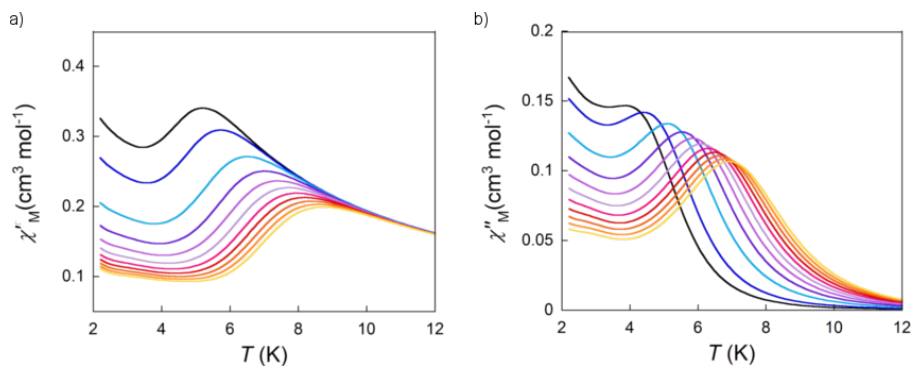


Figura II.17. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 1000 G en un rango de frecuencias de 1,0 (negro) hasta 10,0 (amarillo) kHz para el compuesto **1**.

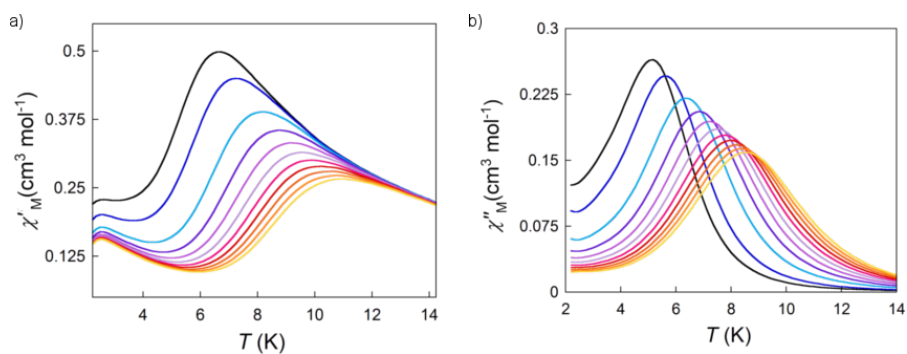


Figura II.18. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 1000 G en un rango de frecuencias de 1,0 (negro) hasta 10,0 (amarillo) kHz para el compuesto **2**.

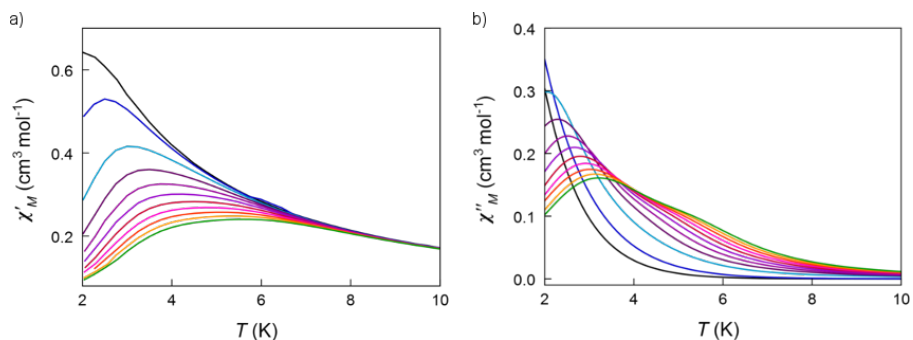


Figura II.19. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 1000 G en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **3**.

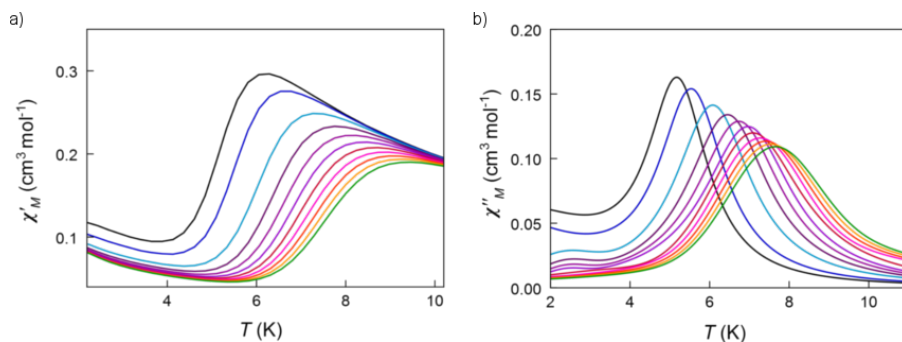


Figura II.20. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 1000 G en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **4**.

En todos ellos existe una fuerte dependencia de χ' y χ'' con la frecuencia por debajo de la temperatura de bloqueo. El compuesto **3** es significativamente diferente a los otros compuestos, exhibiendo señales de lenta relajación de la magnetización a temperaturas más bajas y con la presencia de un hombro a 5–6 K. Este particular comportamiento se verá reflejado en sus valores inferiores de las energías de activación. A diferencia de éste, el resto presenta señales amplias y muy claras similares a gaussianas. El resto de medidas de susceptibilidad magnética en presencia de un campo ac y a diferentes campos estáticos aplicados (dc) se muestran en el anexo (figuras SII.6–SII.9). Tan sólo el compuesto **1** mostró señales fuera de fase de la susceptibilidad magnética (χ''_M) en ausencia de un campo dc aplicado (figura II.21). Estas señales muestran una dependencia con la frecuencia muy pequeña, similar a un comportamiento de vidrio de espín que puede ser causado por la presencia de interacciones intermoleculares que dan lugar a dominios.¹⁷

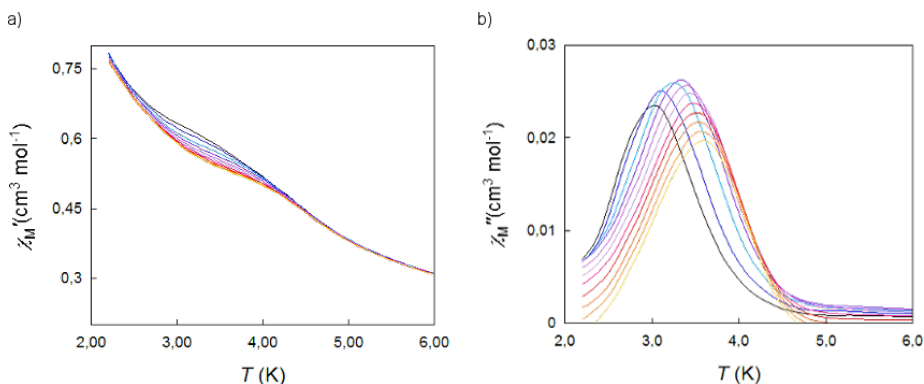


Figura II.21. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 0 G en un rango de frecuencias 1,0 (negro) hasta 10,0 (amarillo) kHz para el compuesto **1**.

Para confirmar este tipo de comportamiento se realizó una dilución del ion Co^{II} en la muestra y se repitieron las medidas en ausencia de campo dc . Se realizó la misma síntesis utilizando la sal de cadmio(II) y la de cobalto(II) en proporción 10:1(compuesto **1-dil**). La muestra se caracterizó mediante análisis EDAX (obteniéndose una proporción 1/10, Co/Cd) y por difracción de RX en polvo (anexo, figura SII.10). Los espectros registrados para **1-dil** y **1** coincidían tanto en intensidad como en posición de los picos, confirmándose que ambos son isoestructurales. Las medidas en ausencia de campo dc aplicado en **1-dil** no se observó efectos de lenta relajación magnética (anexo figura SII.11), lo que sugiere la presencia de interacciones entre moléculas a baja temperatura en **1**, a pesar de que en la estructura cristalina a temperatura ambiente no se encontraron interacciones significativas.

La lenta relajación magnética de **1-4** se analizó mediante la ecuación de Arrhenius (ecuación I.9 y figura II.22) y el modelo de Debye¹⁸ (gráficos Cole-Cole, ecuación I.12), lo que permitió obtener los tiempos de relajación (τ_0), la energía de activación (E_a) y el valor de α , parámetro que da cuenta de la distribución de procesos de relajación en la muestra. Los valores obtenidos se resumen en la tabla II.8.

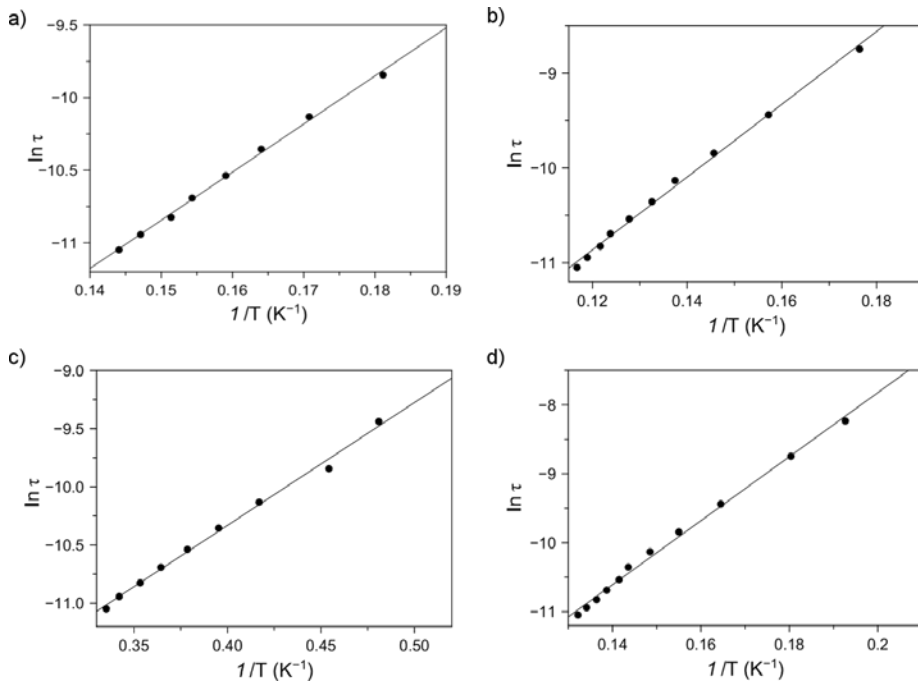


Figura II.22. Representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ para los compuestos **1** (a), **2** (b), **3** (c) y **4** (d). La línea continua muestra el ajuste para cada uno de los compuestos.

Tabla II.8. Datos magnéticos obtenidos de las medidas *ac* para los compuestos **1-4**.

Compuesto	$\tau_0^{[b]}$ (s)	$E_a^{[c]}$ (cm ⁻¹)	$\alpha^{[d]}$	$\chi_T^{[e]}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$\chi_S^{[f]}$ (cm ³ mol ⁻¹)
1	$1,35 \cdot 10^{-7}$	23,0	0,062 (5,5 K)	0,366 (5,5 K)	0,069 (5,5 K)
			0,029 (6,0 K)	0,327 (6,0 K)	0,062 (6,0 K)
			0,043 (6,5 K)	0,296 (6,5 K)	0,048 (6,5 K)
			0,044 (7,0 K)	0,282 (7,0 K)	0,044 (7,0 K)
			0,033 (7,5 K)	0,477 (7,5 K)	0,063 (7,5 K)
2	$1,92 \cdot 10^{-7}$	26,7	0,042 (8,0 K)	0,435 (8,0 K)	0,053 (8,0 K)
			0,042 (8,5 K)	0,416 (8,5 K)	0,050 (8,5 K)
			0,057 (9,0 K)	0,382 (9,0 K)	0,034 (9,0 K)
3	$4,79 \cdot 10^{-7}$	7,3	0,152 (3,5 K)	0,486 (3,5 K)	0,077 (3,5 K)
			0,134 (4,0 K)	0,424 (4,0 K)	0,087 (4,0 K)
			0,083 (4,5 K)	0,377 (4,5 K)	0,101 (4,5 K)
			0,003 (6,0 K)	0,326 (6,0 K)	0,040 (6,0 K)
4	$3,69 \cdot 10^{-8}$	32,3	0,007 (6,5 K)	0,303 (6,5 K)	0,037 (6,5 K)
			0,003 (7,0 K)	0,282 (7,0 K)	0,037 (7,0 K)
			0,005 (7,5 K)	0,264 (7,5 K)	0,036 (7,5 K)

^[a] Resultados obtenidos para un campo *dc* aplicado de 1000G. ^[b]Factor pre-exponencial. ^[c] Barrera de energía. ^[d] Parámetro del Cole-Cole. ^[e] Susceptibilidad isoterma. ^[f] Susceptibilidad adiabática.

La representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M a diferentes temperaturas se muestra en la figura II.23 para los cuatro compuestos. Todos ellos tienen forma de semicírculo *cuasi*-perfecto cuando se aplica un campo magnético *dc*, algo que se pone de manifiesto en los pequeños valores encontrados de α , indicando que todas las moléculas relajan del mismo modo o que únicamente existe un único proceso de relajación a las temperaturas analizadas.

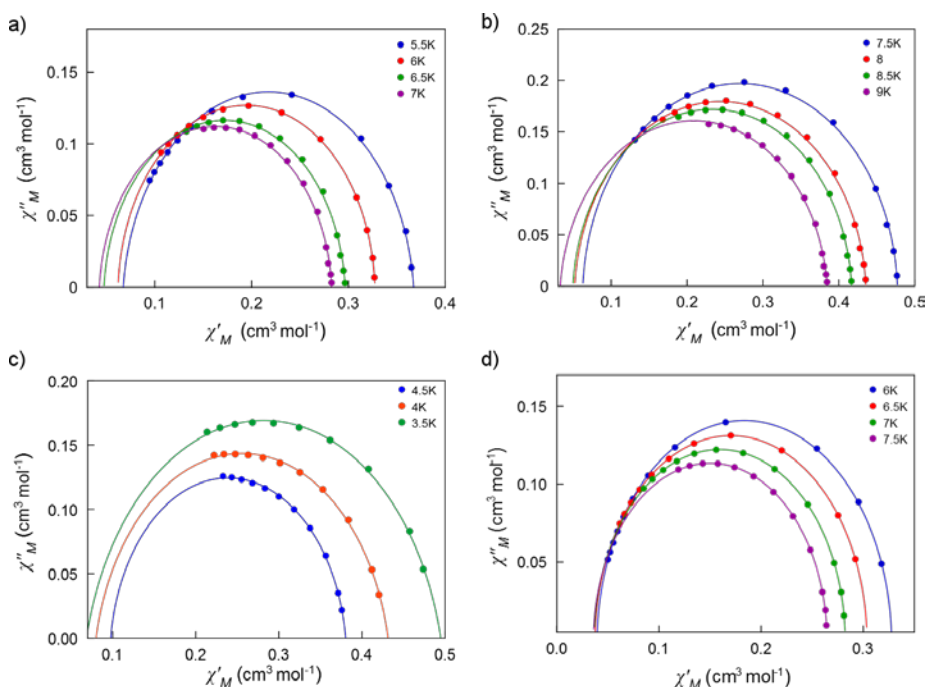


Figura II.23. Representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M bajo un campo *dc* de 1000 G para los compuestos **1** (a), **2** (b), **3** (c) y **4** (d). Las líneas continuas muestran el ajuste para cada uno de los compuestos a las diferentes temperaturas.

La variación de los tiempos de relajación con la temperatura sigue una ley de Arrhenius característica de un mecanismo Orbach (figura II.22), sin la presencia de ningún otro tipo de relajación (Raman, fonones y/o efecto túnel). En general, los valores obtenidos de τ_0 y E_a son similares en todos los casos y del orden de los observados en otros SIMs de Co^{II} octaédricos.⁸⁻¹⁶ Sin embargo, la energía de activación en **3** es bastante inferior a la del resto. Actualmente, resulta complicado relacionar las energías de activación con parámetros electrónicos, incluidos los parámetros axial y rómbico del \mathcal{H} , y justificar los procesos de lenta relajación con valores de D positivos. Por ello, no es obvio explicar el diferente comportamiento de **3**. En cualquier caso, recordemos la presencia de un hombro en las señales fuera de fase de la

susceptibilidad magnética entre 5 y 6 K, que podría responder a una segunda relajación con energías de activaciones más elevadas que, desgraciadamente, no han podido ser analizadas.

En las figuras II.24–II.27 se muestra la dependencia térmica de la susceptibilidad magnética en fase y fuera de fase para **5–8**.

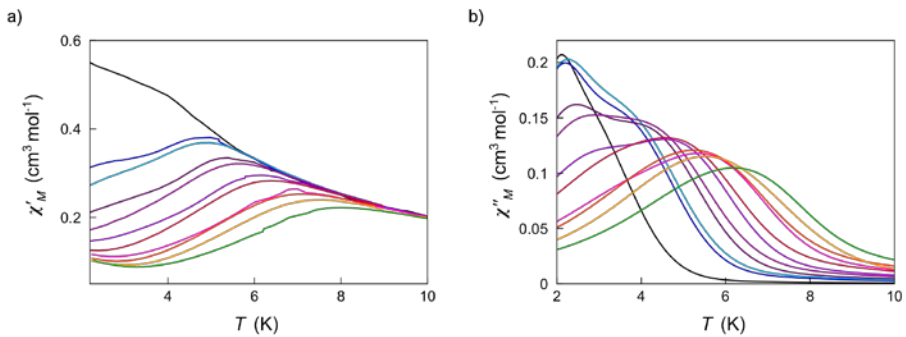


Figura II.24. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 1000 G en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **5**.

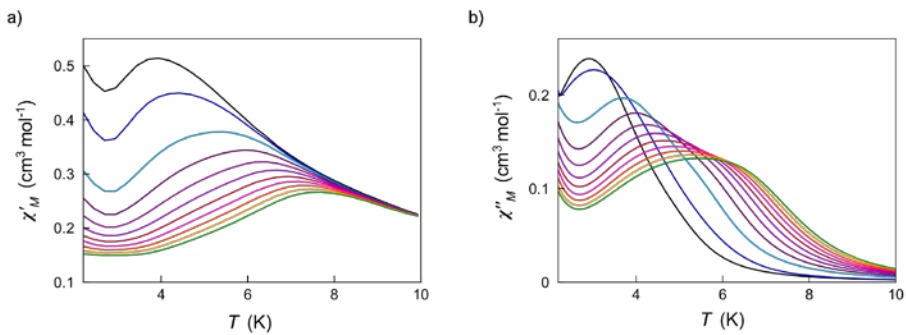


Figura II.25. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 1000 G en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **6**.

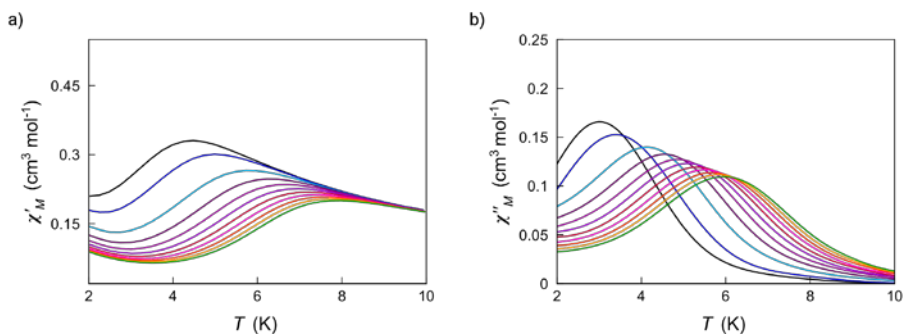


Figura II.26. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 1000 G en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto 7.

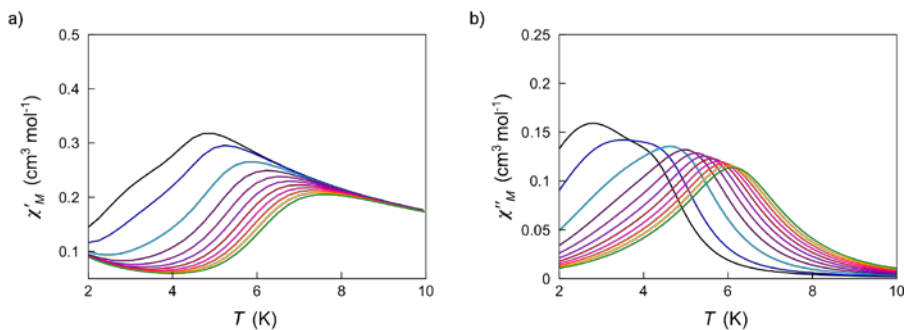


Figura II.27. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 1000 G en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto 8.

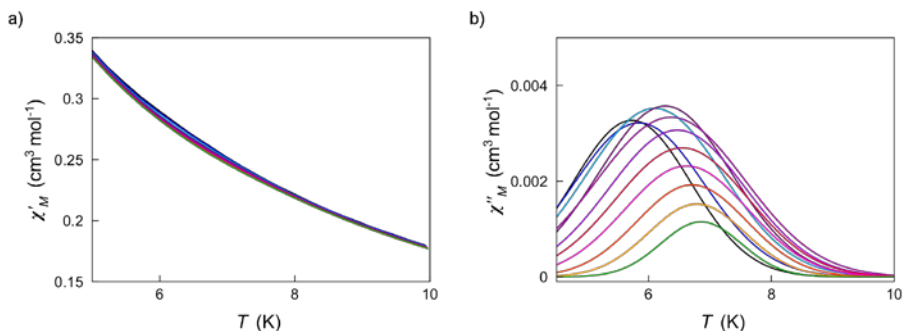


Figura II.28. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 0 G en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto 7.

Únicamente en el compuesto **7** se observó una dependencia de la señal con la frecuencia de oscilación del campo *ac* en ausencia de campo *dc* aplicado (figura II.28).

Se trata de un comportamiento cualitativamente similar al de **1**: la escasa dependencia con la frecuencia que muestran los máximos de χ''_M sugiere un comportamiento de vidrio de espín. A pesar de que no se observaron interacciones intermoleculares significativas en la estructura cristalina, el comportamiento característico de un SIM suele ocurrir a temperaturas muy inferiores. Desgraciadamente no se pudo verificar la presencia de interacciones intermoleculares mediante una dilución sólida ni tampoco, debido a la baja solubilidad del producto, por medidas en disolución. Los datos experimentales fueron analizados mediante el modelo Vogel-Fulcher^{17,19} (ecuación II.3) obteniendo unos valores de $E_a = 6,05 \text{ cm}^{-1}$; $\tau_0 = 5,73 \times 10^{-7}$ y un valor de T_0 de 6,05 K, el cual nos da una estimación de la interacción entre los dominios. Curiosamente el valor de E_a es del mismo orden que el observado en **3**.

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{k(T-T_0)}} \quad (\text{II.3})$$

A excepción del compuesto **7**, los otros compuestos de la familia **B** exhiben un máximo intenso sobre 6 K y un hombro (primer máximo) por debajo de 4 K. Este primer máximo aparece a todos los campos a los que se realizaron las medidas (anexo, figura SII.12–15). Por ello, los datos experimentales se tuvieron que analizar previa deconvolución de las señales. Los dos procesos de relajación independientes fueron de nuevo tratados mediante la ecuación de Arrhenius (ecuación I.9) y el modelo de Debye (figuras II.29–32).

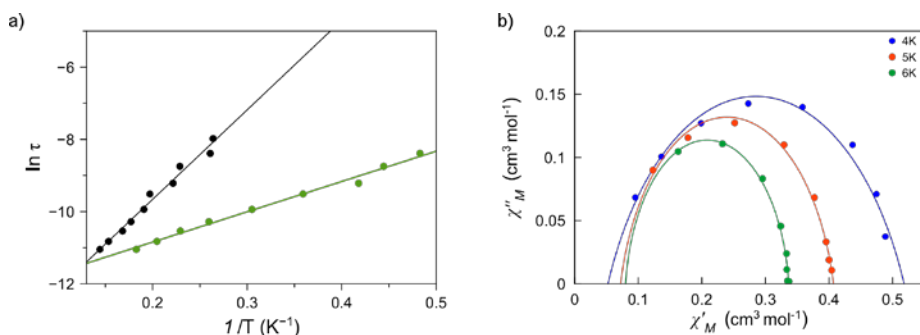


Figura II.29. Representación gráfica para **5** de $\ln \tau$ frente a $1/T$ a 1000 G (a), líneas continuas muestran los ajustes para cada proceso de relajación (línea verde corresponde al primer máximo y línea negra al segundo). (b) Representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M bajo un campo *dc* de 1000 G.

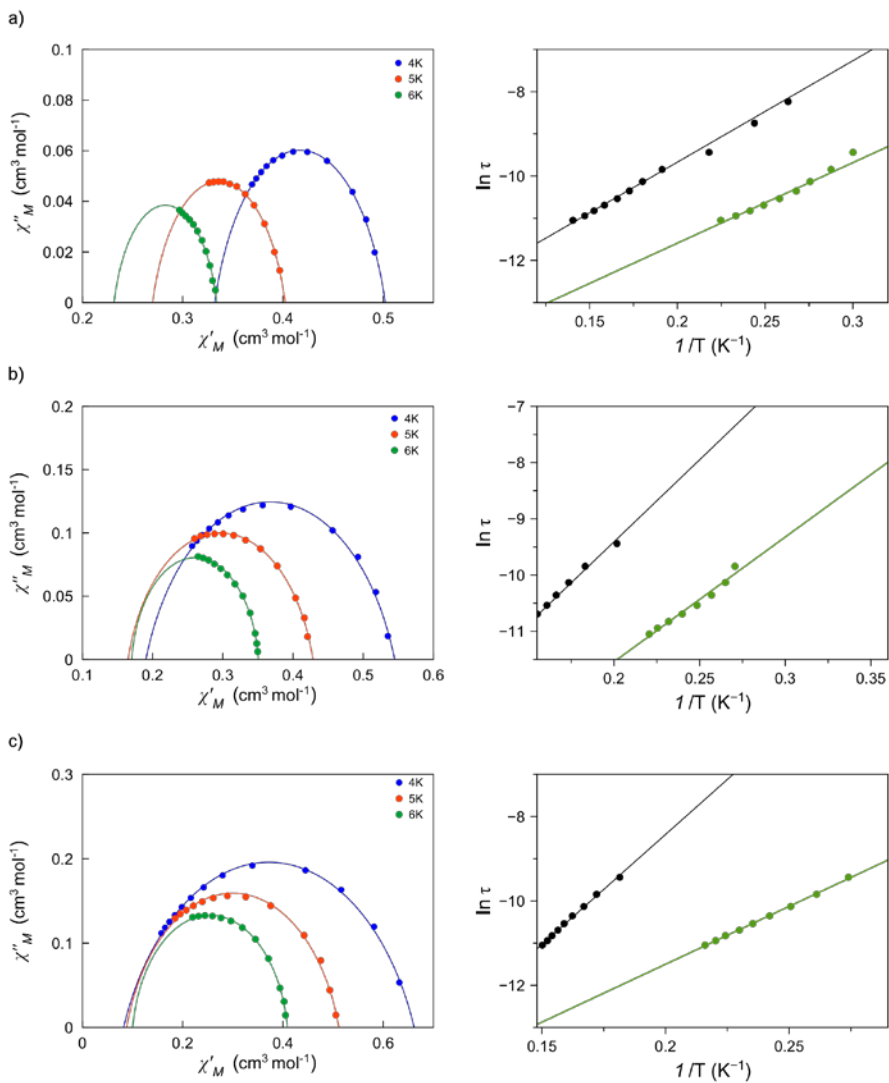


Figura II.30. Representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M bajo un campo dc (izquierda) a diferentes temperaturas y representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ (derecha) a 250 (a), 500 (b) y 1000 (c) G, líneas continuas muestran los ajustes para cada proceso de relajación (línea verde corresponde al primer máximo y línea negra al segundo) para el compuesto 6.

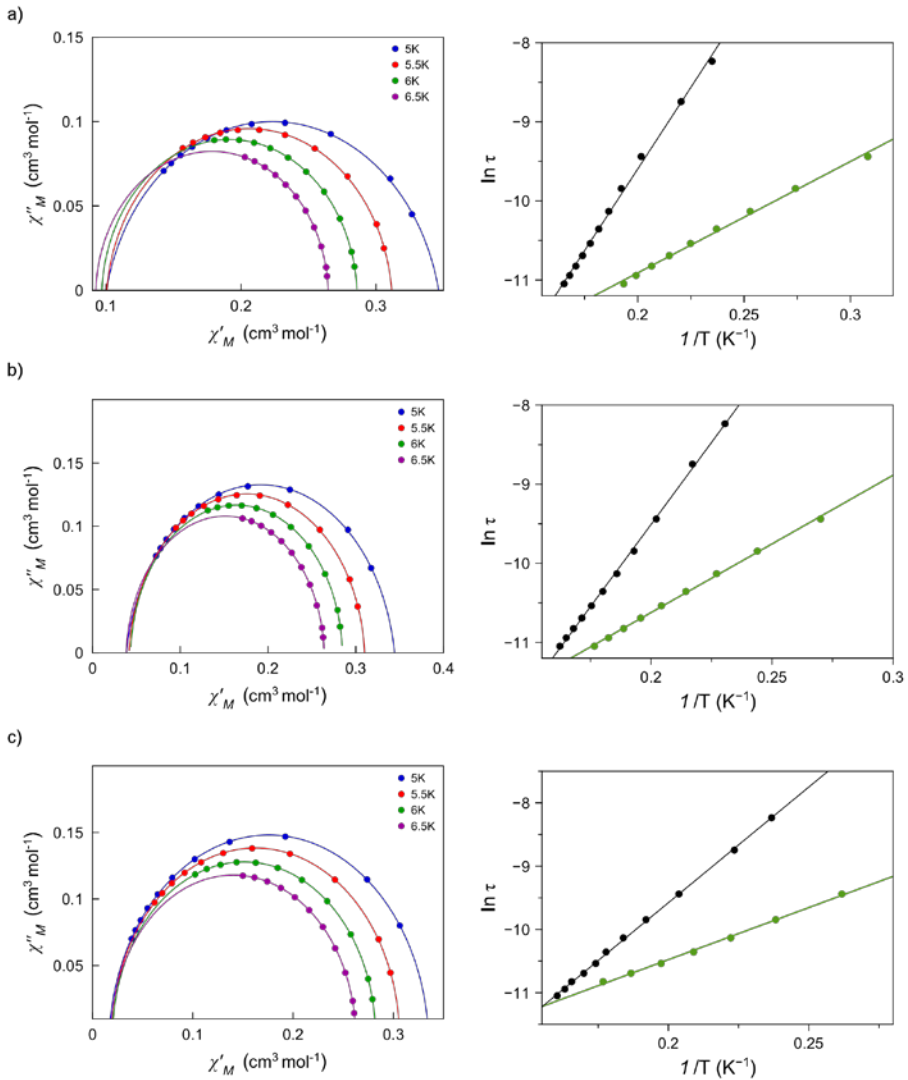


Figura II.31. Representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M bajo un campo dc (izquierda) a diferentes temperaturas y representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ (derecha) a 500 (a), 1000 (b) y 2500 (c) G, líneas continuas muestran los ajustes para cada proceso de relajación (línea verde corresponde al primer máximo y línea negra al segundo) para el compuesto **8**.

Cada uno de estos dos procesos sigue perfectamente una ley de Arrhenius característica de procesos de activación térmica (proceso Orbach). Los gráficos Cole-Cole a varias temperaturas y diferentes campos magnéticos aplicados dan lugar a semicírculos cuasi-perfectos para el compuesto **8** (figura II.31) y semicírculos

ligeramente más achatados para los compuestos **5** y **6** (figuras II.29 y II.30). Este achatamiento de la señal se ve reflejado en los valores de α ya que son bastante más grandes (cerca de 0,3) a los obtenidos para **1–4** y para **8**, lo que sugiere que los dos procesos compiten en el rango de 4 a 6 K. Por el contrario, en **7** los valores de α son considerablemente pequeños (0,14–0,015), de acuerdo con la existencia de un único proceso de relajación a la temperatura analizada (tabla II.9).

Tabla II.9. Datos magnéticos obtenidos de las medidas *ac* para los compuestos **5**, **6** y **8**.

Compuesto	$H^{[b]}$ (G)	$\tau_0(1)^{[b]}$ (s) $\tau_0(2)^{[b]}$ (s)	$E_a^{[b]}$ (cm ⁻¹)	$\alpha^{[c]}$	$\chi_s^{[c]}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$\chi_T^{[c]}$ (cm ³ mol ⁻¹)
5	1000	$4,17 \times 10^{-6}$	5,8	0,309 (4,0 K)	0,082 (4,0 K)	0,662 (4,0 K)
		$6,50 \times 10^{-7}$	17,2	0,151 (5,0 K)	0,088 (5,0 K)	0,512 (5,0 K)
				0,073 (6,0 K)	0,104 (6,0 K)	0,401 (6,0 K)
6	250	$2,03 \times 10^{-7}$	13,3	0,215 (4,0 K)	0,332 (4,0 K)	0,502 (4,0 K)
		$5,14 \times 10^{-7}$	16,7	0,201 (5,0 K)	0,270 (5,0 K)	0,402 (5,0 K)
				0,180 (6,0 K)	0,232 (6,0 K)	0,334 (6,0 K)
6	500	$1,15 \times 10^{-7}$	15,4	0,220 (4,0 K)	0,191 (4,0 K)	0,545 (4,0 K)
		$2,40 \times 10^{-7}$	20,3	0,173 (5,0 K)	0,165 (5,0 K)	0,429 (5,0 K)
6	1000	$4,17 \times 10^{-8}$	19,1	0,243 (4,0 K)	0,082 (4,0 K)	0,662 (4,0 K)
		$6,50 \times 10^{-9}$	36,2	0,179 (5,0 K)	0,088 (5,0 K)	0,512 (5,0 K)
				0,094 (6,0 K)	0,104 (6,0 K)	0,401 (6,0 K)
8	500	$1,09 \times 10^{-6}$	9,8	0,142 (5,0 K)	0,109 (5,0 K)	0,337 (5,0 K)
		$1,75 \times 10^{-8}$	28,7	0,062 (5,5 K)	0,102 (5,5 K)	0,309 (5,5 K)
				0,036 (6,0 K)	0,098 (6,0 K)	0,285 (6,0 K)
8	1000	$7,54 \times 10^{-7}$	12,1	0,028 (6,5 K)	0,093 (6,5 K)	0,264 (6,5 K)
		$1,83 \times 10^{-8}$	28,9	0,091 (5,0 K)	0,042 (5,0 K)	0,341 (5,0 K)
				0,042 (5,5 K)	0,042 (5,5 K)	0,309 (5,5 K)
8	2500	$1,04 \times 10^{-6}$	11,4	0,021 (6,0 K)	0,044 (6,0 K)	0,284 (6,0 K)
		$4,65 \times 10^{-8}$	25,4	0,027 (6,5 K)	0,039 (6,5 K)	0,264 (6,5 K)
				0,046 (5,0 K)	0,018 (5,0 K)	0,334 (5,0 K)
				0,024 (5,5 K)	0,019 (5,5 K)	0,306 (5,5 K)
				0,015 (6,0 K)	0,020 (6,0 K)	0,282 (6,0 K)
				0,021 (6,5 K)	0,019 (6,5 K)	0,262 (6,5 K)

^[a] Campo magnético aplicado. ^[b] Valores del factor pre-exponencial (τ_0) y la energía de activación (E_a) a través de la ecuación de Arrhenius [$\tau = \tau_0 \exp(-E_a/k_B T)$]. ^[c] Valores del parámetro α , la susceptibilidad adiabática (χ_s) y la susceptibilidad isoterma (χ_T) calculados por el modelo de Debye.¹⁸

Las señales de la susceptibilidad magnética en fase y fuera de fase para el compuesto **7** (figura II.32) no muestran los dos máximos como su semejante (**8**). Sin

embargo, mientras el análisis de los datos experimentales por el modelo de Debye da valores de α muy pequeños, sugiriendo que no hay una amplia distribución de procesos de relajación (figura II.32), la representación de $\ln\tau_0$ frente a $1/T$ no es lineal como cabría esperar y ocurre en 8.

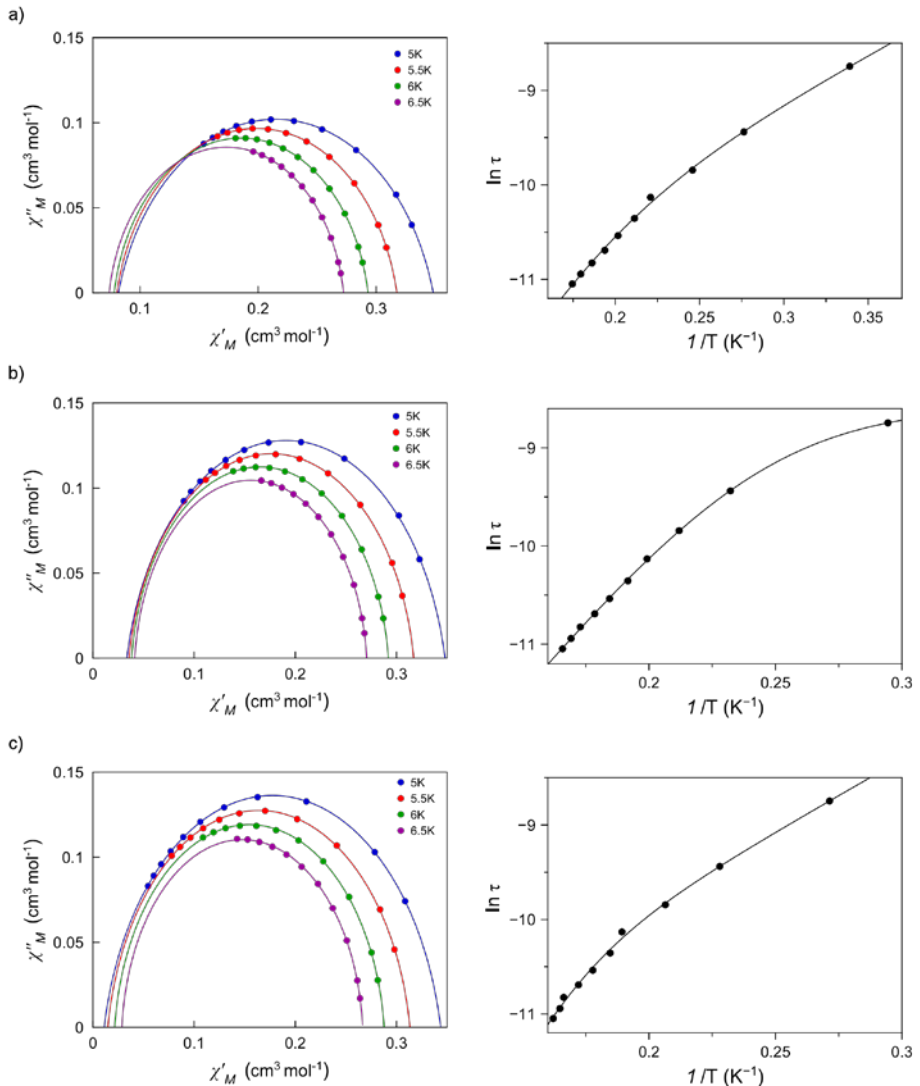


Figura II.32. Representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M bajo un campo dc (izquierda) a diferentes temperaturas y representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ (derecha) a 500 (a), 1000 (b) y 2500 (c) G, líneas continuas muestran los ajustes para cada proceso de relajación para el compuesto 7.

La desviación de la linealidad de la representación de Arrhenius suele estar atribuido a la presencia de diferentes mecanismos de relajación (Orbach, directo, Raman y efecto túnel). Sin embargo, como en otros compuestos previos estos datos corresponden más bien a dos procesos de activación térmica, como ya fue descrito en otros sistemas⁵ (ver capítulo IV), donde estos dos procesos podrían estar relacionados a una posible cohabitación de una relajación magnética transversal y otra paralela. Los gráficos Cole-Cole indican de forma no ambigua que los dos procesos ocurren sobre una misma molécula.

Tabla II.10. Datos magnéticos obtenidos de las medidas *ac* para el compuesto **7**.

Compuesto	$H^{[b]}$ (G)	$\tau_0(1)^{[b]} \times 10^8$ (s) $\tau_0(2)^b \times 10^6$ (s)	$E_a^{[b]}$ (cm ⁻¹)	$\alpha^{[c]}$	$\chi_S^{[c]}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$\chi_T^{[c]}$ (cm ³ mol ⁻¹)
7	500	3,18	28,49	0,192 (5,0 K)	0,010 (5,0 K)	0,331 (5,0 K)
				0,141 (5,5 K)	0,090 (5,5 K)	0,308 (5,5 K)
		3,45	7,96	0,112 (6,0 K)	0,084 (6,0 K)	0,287 (6,0 K)
				0,099 (6,5 K)	0,079 (6,5 K)	0,267 (6,5 K)
7	1000	2,32	28,88	0,137 (5,0 K)	0,042 (5,0 K)	0,339 (5,0 K)
				0,103 (5,5 K)	0,040 (5,5 K)	0,312 (5,5 K)
		10,3	6,68	0,078 (6,0 K)	0,041 (6,0 K)	0,289 (6,0 K)
				0,059 (6,5 K)	0,043 (6,5 K)	0,269 (6,5 K)
7	2500	0,102	44,78	0,131 (5,0 K)	0,018 (5,0 K)	0,336 (5,0 K)
				0,103 (5,5 K)	0,019 (5,5 K)	0,309 (5,5 K)
		2,52	10,63	0,072 (6,0 K)	0,024 (6,0 K)	0,285 (6,0 K)
				0,048 (6,5 K)	0,030 (6,5 K)	0,265 (6,5 K)

^[a] Campo magnético aplicado. ^[b] Valores del factor pre-exponencial (τ_0) y la energía de activación (E_a) a través de la ecuación de Arrhenius para dos procesos de relajación [$\tau = ((1/\tau_{01}) \exp(E_{a1}/k_B T) + (1/\tau_{02}) \exp(E_{a2}/k_B T))^{-1}$]. ^[c] Valores del parámetro α , la susceptibilidad adiabática (χ_S) y la susceptibilidad isoterma (χ_T) calculados por el modelo de Debye.

Los valores de E_a y τ_0 obtenidos para los dos procesos (tabla II.10) son del mismo orden que los encontrados en su homólogo **8** (tabla II.9), mostrando un proceso con una barrera habitual para este tipo de sistemas y otra mucho menor. Esto demuestra que los procesos de relajación magnética en **7** y **8** son equivalentes y pueden aparecer juntos o separados, dependiendo de algún factor electrónico. Uno de ellos podría ser la componente rómbica del χ_S , que es muy distinta en **7** y **8** (tabla II.3). Así, aquel con una débil componente rómbica es aquel que permite visualizar los dos procesos de manera separada. Sin embargo, el compuesto **5** se comporta de manera similar a **8**, con dos procesos de relajación claramente diferenciados, a pesar del alto valor de E/D . La presencia de dos relajaciones diferentes, transversal y paralela, asociadas a diferentes valores de g_{\perp} y g_{\parallel} podría ser otra explicación o incluso una combinación de

ellas. Claramente, es necesaria la síntesis y caracterización magnética de más compuestos con estas particularidades para soportar o descartar estas hipótesis.

II.2.7. Reflexiones teóricas sobre el comportamiento SIM

Los sistemas de cobalto(II) de alto índice de coordinación que presentan un lenta relajación de la magnetización, es decir, un comportamiento SIM, han puesto en jaque a algunos de los conceptos preestablecidos y, por ello, suscitan un enorme interés, al menos su interpretación teórica. Evidentemente, también es crucial la obtención de nuevos sistemas, aunque la proliferación de artículos experimentales parece estar menguando el interés en este tipo de trabajos por parte de algunas revistas científicas y de algunos investigadores apocados a modas. Sin embargo, estos trabajos permiten echar luz sobre el conflicto conceptual, que se basa principalmente en tres puntos:

- i) El valor de la energía de activación es muy inferior al esperado a partir del habitual elevado valor del parámetro D del zfs en complejos octaédricos de cobalto(II).
- ii) Sólo un valor negativo del parámetro D debería de conducir a un comportamiento SIM, mientras que la realidad experimental indica que este peculiar comportamiento se observa independientemente del signo del zfs axial.
- iii) No todos los compuestos de cobalto(II) presentan relajación lenta de la magnetización, no habiéndose encontrado un motivo claro para ello.

Uno de los modelos teóricos existentes aduce que una barrera clásica se genera en el giro del momento de espín sobre el plano ecuatorial (xy), lo que requiere de una anisotropía rómbica (E). En principio, este modelo explicaría un comportamiento de SIM con valores de D elevados y positivos. Sin embargo, aunque esta hipótesis es elegante y sencilla, es difícil de entender la aplicación de un concepto clásico en un sistema cuántico.²⁰ Además, como veremos en un próximo capítulo, hay sistemas que muestran comportamiento de SIM sin cumplir el requisito principal de este modelo ($E \neq 0$).

Un segundo modelo más elaborado y complejo intenta explicar las particularidades del fenómeno físico observado.¹⁴ Éste se basa en un aporte energético extra suministrado por un fonón que proviene de una relajación de la vibración de la red sólida. Este fonón es “absorbido” por la molécula, reduciendo drásticamente el valor de la barrera energética observada del proceso. Esta idea resulta muy interesante, aunque difícil de probar. Estudios sobre diluciones sólidas o soluciones congeladas aún no han dado una evidencia clara sobre la validez del modelo y se requerirá más

trabajo y tiempo para conseguirlo. Sin embargo, este modelo no puede dar cuenta de que un ξ^2 axial positivo pueda inducir la aparición de un comportamiento SIM. Para ello, los autores introducen una pequeña modificación del modelo al sugerir que los espines nuclear y electrónico interaccionan y, a pesar de que este tipo de interacción es débil, el carácter de las funciones de onda de los dobletes de Kramers se invierte en cierto modo. Probablemente, esta modificación sea más bien una debilidad del modelo.

En cualquier caso, ambos modelos, con sus puntos a favor y sus inconvenientes, son un esfuerzo loable por dar sentido a un problema complejo, y así deben ser considerados. Nuestra intención en este apartado es aportar un grano de arena al debate suscitado.

A nuestro entender, parte del problema reside en que ambos modelos se basan sobre un ξ^2 , es decir, sobre un acoplamiento espín-órbita de segundo orden, cuando en realidad estos sistemas son mejor descritos por un SOC de primer orden. Cogemos **6** como modelo a discutir, aunque tanto la discusión como las conclusiones son válidas para el resto de compuestos de este capítulo. A partir de sus valores de α , λ y Δ , los dos dobletes de Kramers más estables, es decir, el fundamental (Ψ_0) y el primer excitado (Ψ_1), son descritos como combinación de funciones $|M_L, M_S\rangle$ tal y como sigue:

$$\Psi_{0a} = 0.259 |1, -1/2\rangle - 0.241 |0, 1/2\rangle + 0.935 |-1, 3/2\rangle$$

$$\Psi_{0b} = 0.935 |1, -3/2\rangle - 0.241 |0, -1/2\rangle + 0.295 |-1, 1/2\rangle$$

$$\Psi_{1a} = -0.306 |1, -3/2\rangle - 0.181 |0, -1/2\rangle + 0.935 |-1, 1/2\rangle$$

$$\Psi_{1b} = 0.935 |1, -1/2\rangle - 0.181 |0, 1/2\rangle - 0.306 |-1, 3/2\rangle$$

En cada una de estos estados M_J siempre existe una función $|M_L, M_S\rangle$ ampliamente mayoritaria (87.5 %), que han sido utilizadas en la visualización esquemática de los diferentes estados (figura II.33). Atendiendo únicamente a los valores de M_S y las funciones mayoritarias que conforman los cuatro estados Ψ_{ij} , el único paso posible para invertir el valor de M_S del estado fundamental Ψ_{0a} se produce siguiendo el camino $\Psi_{0a} \rightarrow \Psi_{1a} \rightarrow \Psi_{1b} \rightarrow \Psi_{0b}$, lo que equivale a transcurrir por el

doblete de Kramers excitado y superar una barrera energética. El paso entre los estados Ψ_{0a} y Ψ_{0b} no es posible en principio porque se viola la regla de selección $\Delta M_S = \pm 1$.

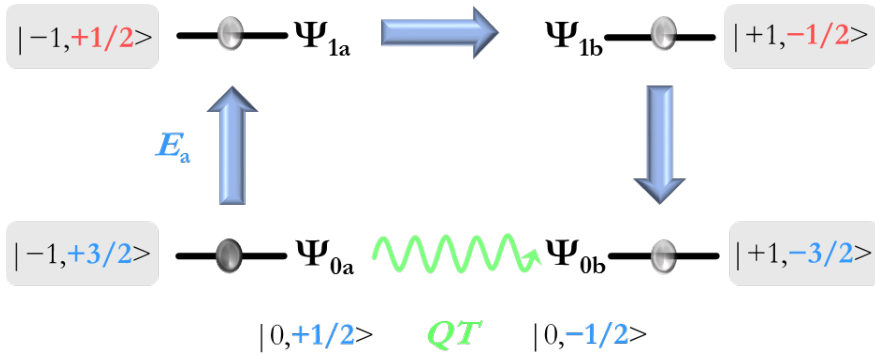


Figura II.33. Visualización esquemática de los estados M_J para el compuesto **6**, donde siempre existe una función $|M_L, M_S\rangle$ mayoritaria y se muestra el diagrama del paso posible para invertir el valor de M_S del estado fundamental Ψ_{0a} se produce siguiendo el camino $\Psi_{0a} \rightarrow \Psi_{1a} \rightarrow \Psi_{1b} \rightarrow \Psi_{0b}$.

Sin embargo, las funciones $|0, 1/2\rangle$ y $|0, -1/2\rangle$, que representan el 5.8 % de los dos estados Ψ_{0a} y Ψ_{0b} , sí permiten este paso, el cual sería asociado más bien a un túnel cuántico. La aplicación de un campo magnético facilitaría la desaparición de este fenómeno por medio de la pérdida de la degeneración de los estados Ψ_{0a} y Ψ_{0b} y la disminución de las anteriores contribuciones. De esta forma, el sistema se puede visualizar, a partir de los valores de M_S , como un $S = 3/2$ con un zfs axial negativo. En definitiva, estas funciones sugieren la existencia de una barrera energética elevada y la presencia de un posible túnel cuántico.

En conclusión, el zfs axial en estos sistemas tiene únicamente un carácter efectivo que proporciona la diferencia de energía entre estados, pero cuyo signo no tiene ningún significado real, por lo que no puede ser usado para decidir si en un sistema dado es permisible un doble pozo de potencial con una barrera energética implícita. Sin embargo, será el SOC de primer orden y la visualización de las funciones de los dobletes de Kramers generados quienes permitirán decidir si esta situación es posible. Por contra, este modelo por sí solo no permite explicar las pequeñas barreras energéticas observadas teniendo en cuenta lo lejano que está el primer doblete de Kramers excitado (Ψ_1) del fundamental (Ψ_0). Aquí, es posible que el modelo de fonones de relajación de la red propuesto por Gómez-Coca y colaboradores sí tenga un papel fundamental.¹⁴

Si bien todas estas reflexiones llevan a un avance sobre la comprensión de los parámetros que pueden gobernar el comportamiento de SIM en compuestos octaédricos de cobalto(II), aún quedan cuestiones abiertas. Una de ellas está ligada a la aparición de dos lentas relajaciones de la magnetización en un mismo sistema, las cuales parecen darse en una misma unidad SIM, o ion de cobalto(II), pero se desconoce si provienen de un mismo proceso físico. Con el fin de seguir comprendiendo más este tipo de comportamientos, se ha discutido mucho y se han diseñado numerosas experiencias y cálculos teóricos durante la realización del trabajo de investigación reflejado en esta memoria. Algunas de ellas no aparecen aquí o por su dificultad aún están en ejecución. Sin embargo, se pueden destacar algunos resultados no definitivos, pero que apuntan a posibles respuestas. Se han llevado a cabo estudios de dinámica molecular tanto para una molécula en estado gaseoso como para estado sólido con dimensiones de celda fija o variable. En este estudio se pretendía seguir la evolución temporal de un sistema, no exclusivamente a nivel geométrico, sino también al modo en que el χ_f podría no ser único, es decir, que una distribución de valores fuese presente durante las medidas. Esto podría explicar la aparición de valores diferentes de cero para el parámetro α obtenido de los gráficos Cole-Cole. Como en todos los casos el comportamiento SIM se observa a baja temperatura, las simulaciones se realizaron a 5 K sobre geometrías previamente optimizadas. En la figura II.34 se observa la evolución temporal de $|D|$ calculados a partir de resultados NEVPT2 y CAS sobre cada una de las geometrías propuestas en la dinámica molecular en fase gas de **6**, que es el único caso que se va a mostrar en la memoria.

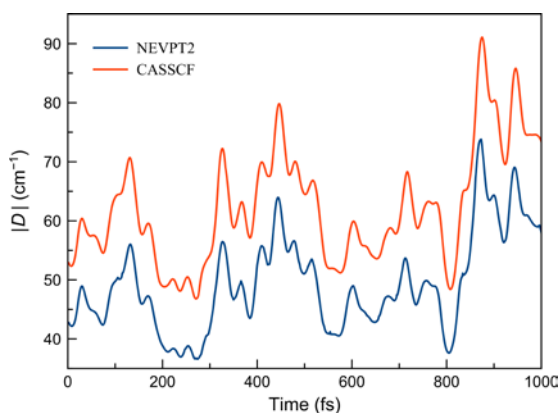


Figura II.34. Representación de la evolución temporal de los valores de $|D|$ calculados mediante NEVPT2 (línea azul) y CAS (línea roja) para el compuesto **6**.

Los resultados muestran que tanto con funciones de onda NEVPT2 como CAS la evolución es similar y tan sólo se observa un desplazamiento en la magnitud de D . Por ello, a partir de ahora sólo mostraremos los resultados obtenidos con cálculos CAS, que son más económicos. La distribución de los valores de D encontrada fue reproducida relativamente bien a partir de una distribución gaussiana (figura II.36), pero con una amplitud de valores que sugiere un valor de α distinto de cero. A pesar del coste computacional, simulaciones más largas serían necesarias para conseguir unas distribuciones mejor definidas.

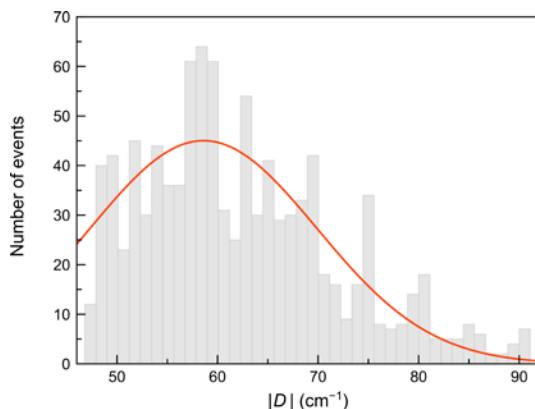


Figura II.36. Representación de la distribución de los valores de $|D|$ calculados mediante CAS para el compuesto **6**, ajustándose bien a una gaussiana.

Sin embargo, las medidas experimentales se hacen sobre muestras en estado sólido, donde las entidades moleculares tienen menor libertad de movimiento y pueden llevar a resultados diferentes. Así, dinámicas moleculares en sistemas periódicos con cuatro unidades SIM en la celda cristalina fueron realizadas a 5 K y con igual tamaño temporal con el programa SIESTA. La distribución de valores del α axial obtenidos posteriormente con cálculos CAS mediante el programa ORCA se muestra en la figura II.37.

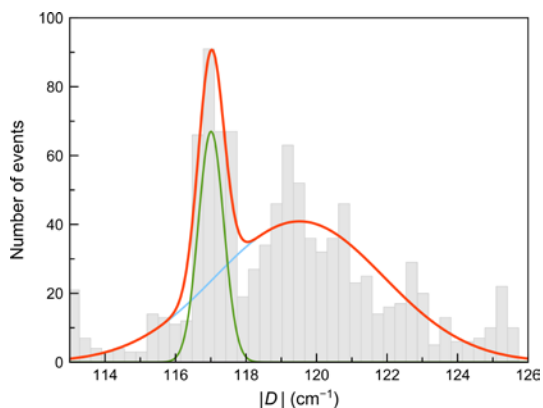


Figura II.36. Representación de la distribución de los valores de $|D|$ calculados con el programa SIESTA en sólido para el compuesto **6**.

En la figura se observa la existencia de dos distribuciones gaussianas diferentes centradas a valores de $|D|$ de 115 y 120 cm^{-1} aproximadamente, lo que parece indicar que cada unidad SIM podría presentar dos relajaciones de la magnetización diferentes, pudiendo explicar las observaciones experimentales: dos procesos de relajación y un solo centro relajando. En un caso con dos procesos de relajación gobernados por la separación energética (230 y 240 cm^{-1}) impuesta por los valores de D previamente calculados y un aporte de energía por relajación de la vibración de la red de unos 220 cm^{-1} , se observarían barreras energéticas de 10 y 20 cm^{-1} , que son relativamente cercanas a las experimentales.

De cualquier forma, esto es tan sólo un estudio preliminar. Dinámicas mucho más largas se deben realizar para que los resultados sean más fiables. En ese sentido, en el grupo de investigación se está programando aproximaciones que permitan realizar estos estudios en un tiempo más razonable. Tampoco hay que descartar la posibilidad de la coexistencia de una relajación paralela y una transversal, la cual estamos verificando con medidas sobre monocristales diferentemente orientados con el campo magnético.

II.3. Conclusiones

En resumen, hemos sintetizado tres familias con ocho compuestos en total en un entorno de coordinación octaédrico del tipo CoN_6 (**1-6**) y CoN_4O_2 (**7** y **8**) que nos han permitido analizar cómo afectan los cambios electrónicos y estructurales a los parámetros que determinan la anisotropía magnética.

Todos los compuestos han sido analizados mediante el modelo de SOC de primer orden y del $\zeta\hat{S}$. Debemos recordar que el SOC es el modelo utilizado cuando existe un fuerte acoplamiento de primer orden en complejos octaédricos en una geometría cercana a la ideal. Sin embargo, los compuestos **1-8** presentan importantes distorsiones del octaedro ideal por lo que es necesario considerarlas a la vez que el acoplamiento espín-órbita. Por otro lado, el $\zeta\hat{S}$ considera que únicamente están poblados el doblete fundamental y el primero excitado, lo que únicamente es correcto solo a bajas temperaturas ($T < 100\text{K}$), por lo que se ha debido llegar a un compromiso entre ambos análisis considerando las limitaciones de cada uno de ellos en los compuestos estudiados.

Dados los resultados del análisis magneto-estructural y los resultados de los cálculos teóricos podemos concluir que: (i) la anisotropía magnética axial (signo y magnitud) se encuentra ligada a la simetría de la molécula, por consiguiente, a la estructura electrónica y, en última instancia, a las posiciones relativas de los estados excitados. (ii) Las contribuciones al parámetro axial del $\zeta\hat{S}$ de los estados excitados más estables siguen una ley de decaimiento de una distribución de probabilidad de Poisson. (iii) El valor de E/D está determinado por la proximidad del ligando axial y, en un segundo término, por las distorsiones en el plano ecuatorial.

Respecto al análisis del comportamiento de molécula imán lo primero es remarcar que las barreras energéticas experimentales no se corresponden con las barreras energéticas teóricas y D toma valores positivos, algo que comienza a ser habitual en compuestos de Co^{II} octaédricos. Además, algunos de ellos exhiben dos procesos de relajación, ambos son procesos de activación térmica (**5-8**). Este hecho no ocurre en todos los complejos mononucleares de Co^{II} que se comportan como SIMs. Teniendo en cuenta estos resultados y considerando la asimetría entre los valores del factor- g en algunos de los compuestos obtenidos, podríamos imaginar la posible existencia de dos procesos de relajación; un proceso paralelo y uno perpendicular. Para poder confirmar o rebatir ésta y cualquiera de las otras teorías debemos obtener más productos similares y, así, poder establecer una relación clara entre la geometría, los parámetros del $\zeta\hat{S}$ axial (D) y rómbico (E), los valores del tensor- g y los efectos de lenta relajación de la magnetización.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Von Hans Hartl; Irene Brodgam. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *4* (1), 162.
- (2) Boeckmann, J.; Reimer, B.; Näther, C. *Zeitschrift für Naturforsch. B* **2011**, *66*, 0819.
- (3) Harris, J. D.; Eckles, W. E.; Hepp, A. F.; Duraj, S. a.; Fanwick, P. E.; Richardson, J.; Gordon, E. M. *Mater. Des.* **2002**, *22* (6), 625.
- (4) Lloret, F.; Julve, M.; Cano, J.; Ruiz-García, R.; Pardo, E. *Inorganica Chim. Acta* **2008**, *361* (12-13), 3432.
- (5) Vallejo, J.; Fortea-Pérez, F. R.; Pardo, E.; Benmansour, S.; Castro, I.; Krzystek, J.; Armentano, D.; Cano, J. *Chem. Sci.* **2016**, *2*.
- (6) Banci, L.; Bencini, A.; Benelli, C.; Gatteschi, D.; Zanchini, C. In *Structures versus Special Properties*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1982; pp 37–86.
- (7) Cano, J. *VPMAG package*; University of Valencia: Valencia, Spain, 2003.
- (8) Vallejo, J.; Castro, I.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; De Munno, G.; Wernsdorfer, W.; Pardo, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (38), 15704.
- (9) Chandrasekhar, V.; Dey, A.; Mota, A. J.; Colacio, E. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (8), 4554.
- (10) Colacio, E.; Ruiz, J.; Ruiz, E.; Cremades, E.; Krzystek, J.; Carretta, S.; Cano, J.; Guidi, T.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52* (35), 9130.
- (11) Gomez-Coca, S.; Cremades, E.; Aliaga-Alcalde, N.; Ruiz, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (18), 7010.
- (12) Wu, D.; Zhang, X.; Huang, P.; Huang, W.; Ruan, M.; Ouyang, Z. W. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (19), 10976.
- (13) Zhu, Y.-Y.; Cui, C.; Zhang, Y.-Q.; Jia, J.-H.; Guo, X.; Gao, C.; Qian, K.; Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (4), 1802.
- (14) Gómez-Coca, S.; Urtizberea, A.; Cremades, E.; Alonso, P. J.; Camón, A.; Ruiz, E.; Luis, F. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1.
- (15) Herchel, R.; Váhovská, L.; Potočňák, I.; Trávníček, Z. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (12), 5896.
- (16) Zhu, Y.-Y.; Zhu, M.-S.; Yin, T.-T.; Meng, Y.-S.; Wu, Z.-Q.; Zhang, Y.-Q.; Gao, S. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (8), 3716.
- (17) Binder, K.; Young, A. P. *Rev. Mod. Phys.* **1986**, *58* (4), 801.
- (18) Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9* (4), 341.
- (19) Shtrikman, S.; Wohlfarth, E. P. *Phys. Lett. A* **1981**, *85* (8-9), 467.
- (20) Feng, X.; Liu, J.; Harris, T. D.; Hill, S.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (17), 7521.

Detalles computacionales

Cálculos sobre el espacio activo (CAS) permiten obtener adecuadamente una descripción correcta de la estructura electrónica, además puede ser incorporada una parte de correlación electrónica no dinámica, en función del espacio activo que haya sido definido. Para añadir dicha correlación se consideran métodos perturbativos con correcciones a la energía, es en este punto donde entra el cálculo NEVPT2. Para los compuestos de este capítulo se realizaron cálculos CAS y NEVPT2¹⁻³ utilizando la versión 3.0 del programa ORCA⁴ usando el conjunto de bases TZVP propuestas por Ahlrichs^{5,6} y las bases de configuración auxiliares TZV/C^{7,8}.

Además, los orbitales atómicos fueron construidos con el conjunto de bases TZV, para el átomo metálico, y SV, para el ligando, propuestas por Ahlrichs. Todas las geometrías moleculares fueron extraídas de las estructuras experimentales existentes.

-
- (1) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Evangelisti, S.; Leininger, T.; Malrieu, J.-P. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114* (23), 10252.
 - (2) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Malrieu, J.-P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* (20), 9138.
 - (3) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Malrieu, J.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *350* (3-4), 297–305.
 - (4) Neese, F. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2* (1), 73–78.
 - (5) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97* (4), 2571.
 - (6) Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100* (8), 5829.
 - (7) Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242* (6), 652–660.
 - (8) Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Theor. Chem. Accounts Theory, Comput. Model. (Theoretica Chim. Acta)* **1997**, *97* (1-4), 119–124.

Tabla SII.1. Resumen de los datos cristalográficos para los compuestos **7** y **8**.

	7	8
fórmula	C ₇₁ H ₆₆ Cl ₂ Co ₂ N ₈ O ₁₄	C ₃₁ H ₂₉ ClCoN ₄ O ₆
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	1442,06	647,96
Sistema cristalino	triclínico	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	10,95031(14)	12,9365(4)
<i>b</i> (Å)	13,5487(17)	18,5740(6)
<i>c</i> (Å)	22,989(3)	13,9168(5)
<i>a</i> (°)	107,118(5)	90
<i>β</i> (°)	91,241(5)	115,974(1)
<i>γ</i> (°)	98,314(5)	90
<i>V</i> (Å ³)	3217,9(7)	3006,20(17)
<i>Z</i>	2	4
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1,488	1,432
μ (mm ⁻¹)	0,674	0,710
<i>T</i> (K)	100	293
<i>F</i> (000)	1492	1340
Unique reflections	47116 (0,028)	3587 (0,027)
Observed reflections [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	11579	2419
<i>R</i> ^a [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] (all data)	0,0364 (0,1351)	0,0534 (0,1511)
<i>wR</i> ^b [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] (all data)	0,1069 (0,2649)	0,1522 (0,2024)
Goodness	1,100	1,19

$$^a R = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o|}{\sum|F_o|}. \quad ^b wR = \left[\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{1/2}.$$

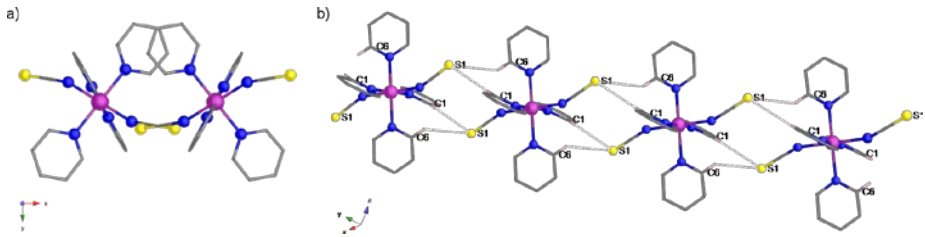


Figura III.1. (a) Sección de la cadena donde se aprecia el desplazamiento de los anillos de la interacción $\pi - \pi$. (b) Vista de la cadena en zigzag formada por las interacciones por puentes de hidrógeno (líneas punteadas), del compuesto **1**, a lo largo del eje x .

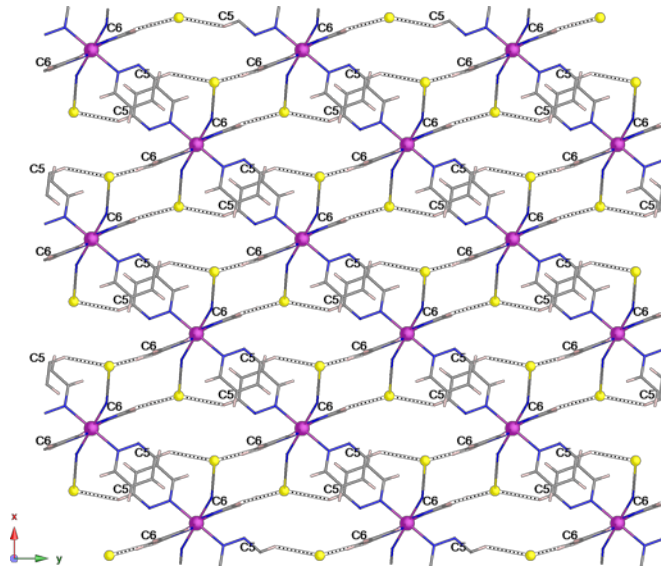


Figura III.2. Vista de la estructura 2D formada por las interacciones de puentes de hidrógeno (líneas punteadas), del compuesto **2**, a lo largo del eje z . Se aprecia el desplazamiento de los anillos de la interacción $\pi - \pi$.

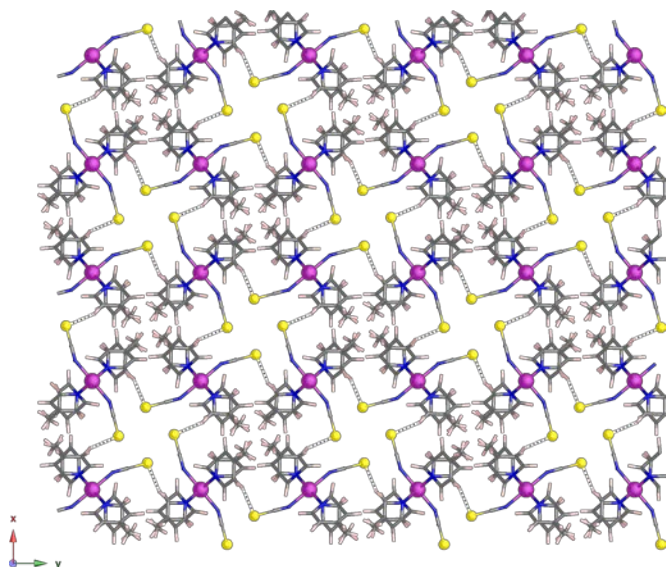


Figura SII.3. Vista de la estructura 3D formada por las interacciones por puentes de hidrógeno, del compuesto **3**. Las líneas punteadas marcan los puentes de hidrógeno.

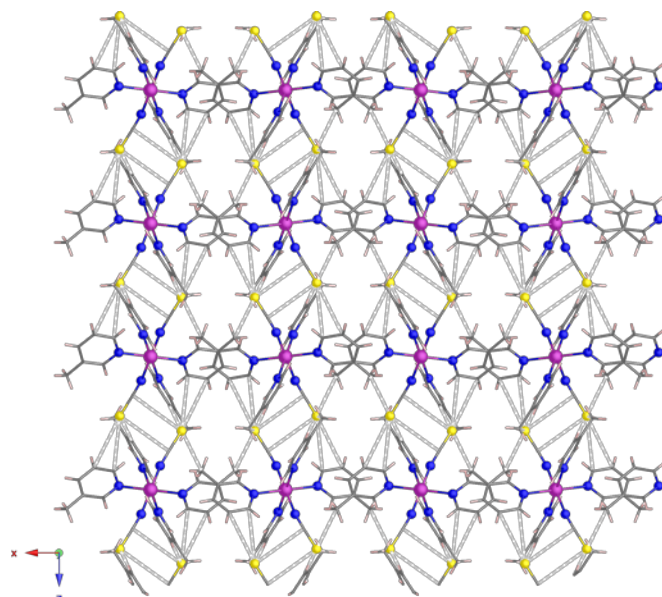


Figura SII.4 Vista de la estructura 3D formada por las interacciones por puentes de hidrógeno (líneas punteadas) para el compuesto **4**.

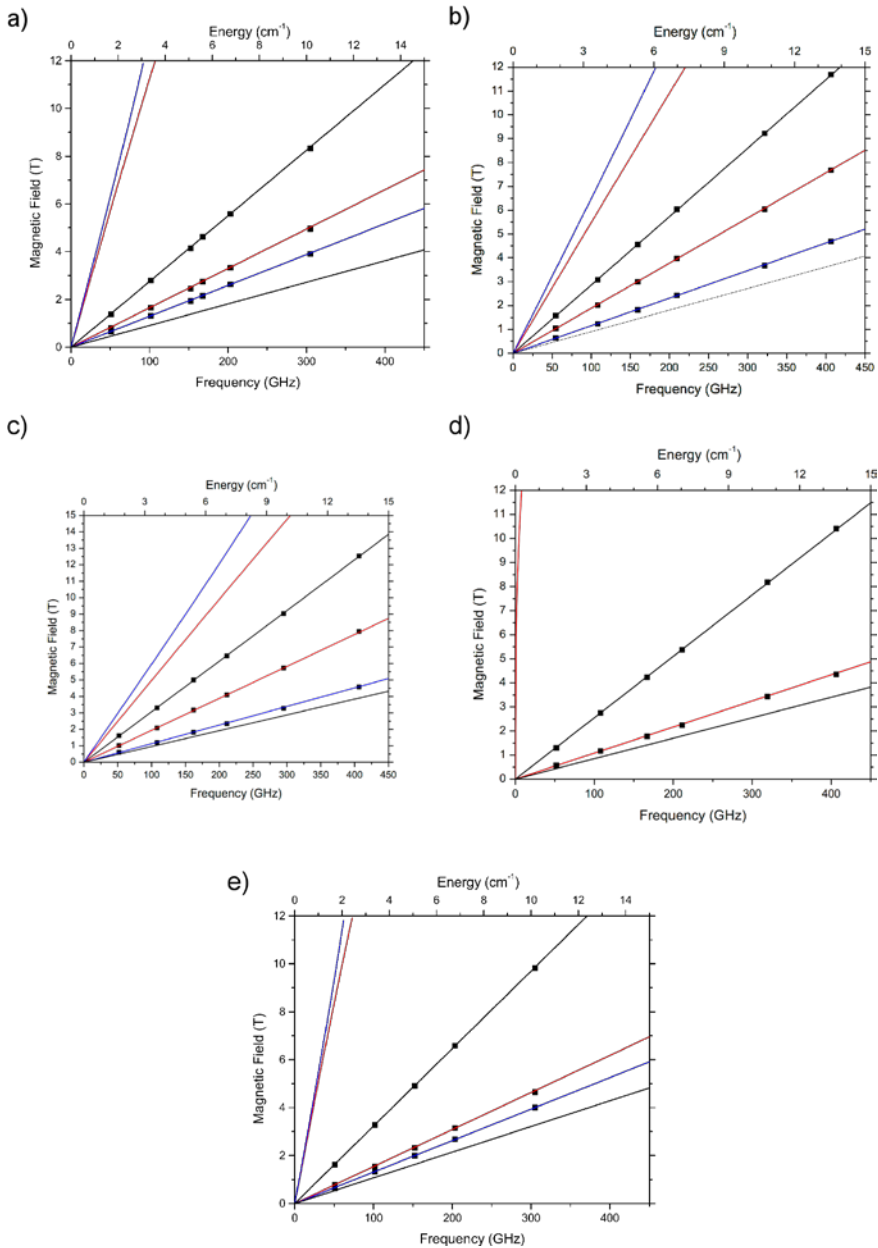


Figura SII.5. Representación del mapa de puntos para H vs frecuencia a 4,5 K para los compuestos **1** (a), **4** (b), **5** (c), **6** (d) y **8** (e). Los ■ son los puntos experimentales. Las líneas rojas, azules y negras representan la simulación con el campo magnético aplicado paralelo a los ejes x , y y z del tensor zfs , respectivamente. Las líneas sin puntos experimentales corresponden al $|S_z M_s\rangle = |3/2, \pm 3/2\rangle$ doblete de Kramers, lo cual confirma el signo de D . Las simulaciones se han realizado con los valores $g_{||}$, g_{\perp} y E/D mostrados en la tabla II.3

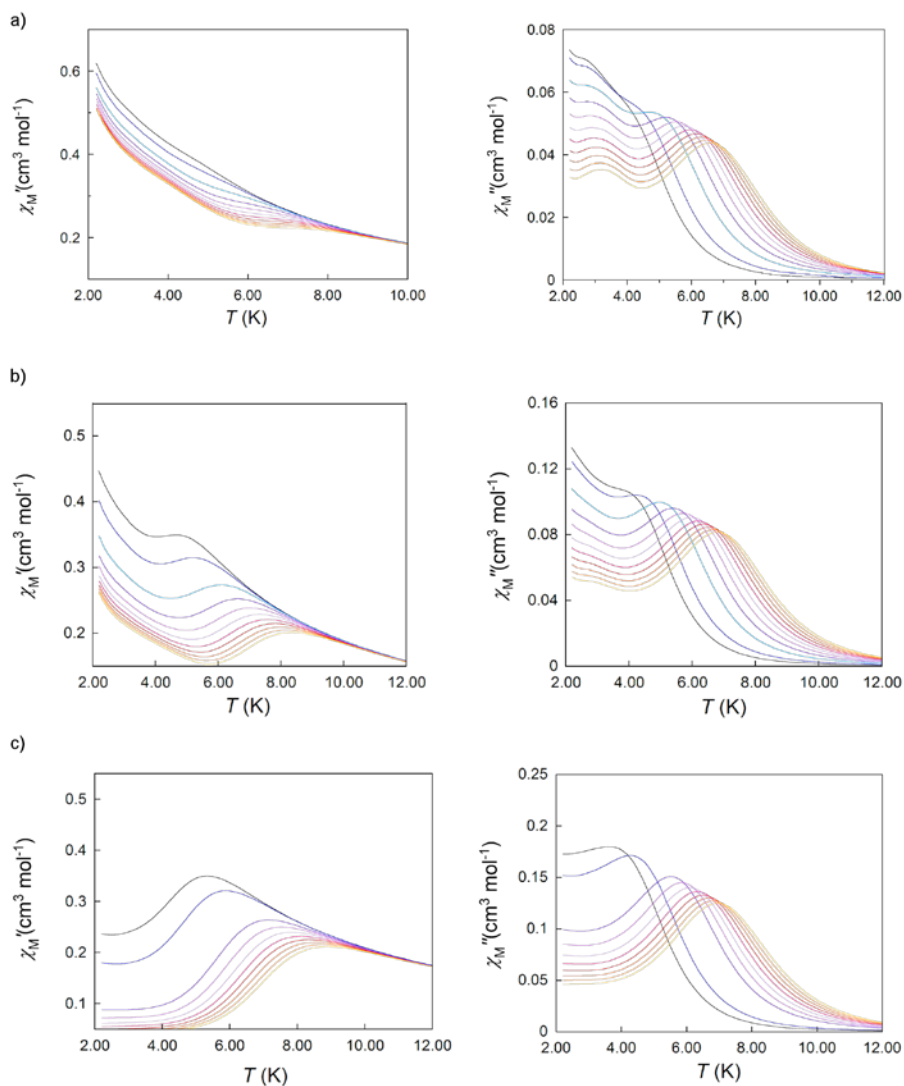


Figura SII.6. Representación gráfica de χ_M' (izquierda) y χ_M'' (derecha) frente a T bajo un campo dc de 250(a), 500 (b) y 2500 G (c) en un rango de frecuencias de 1,0 (negro) hasta 10,0 (amarillo) kHz para el compuesto **1**.

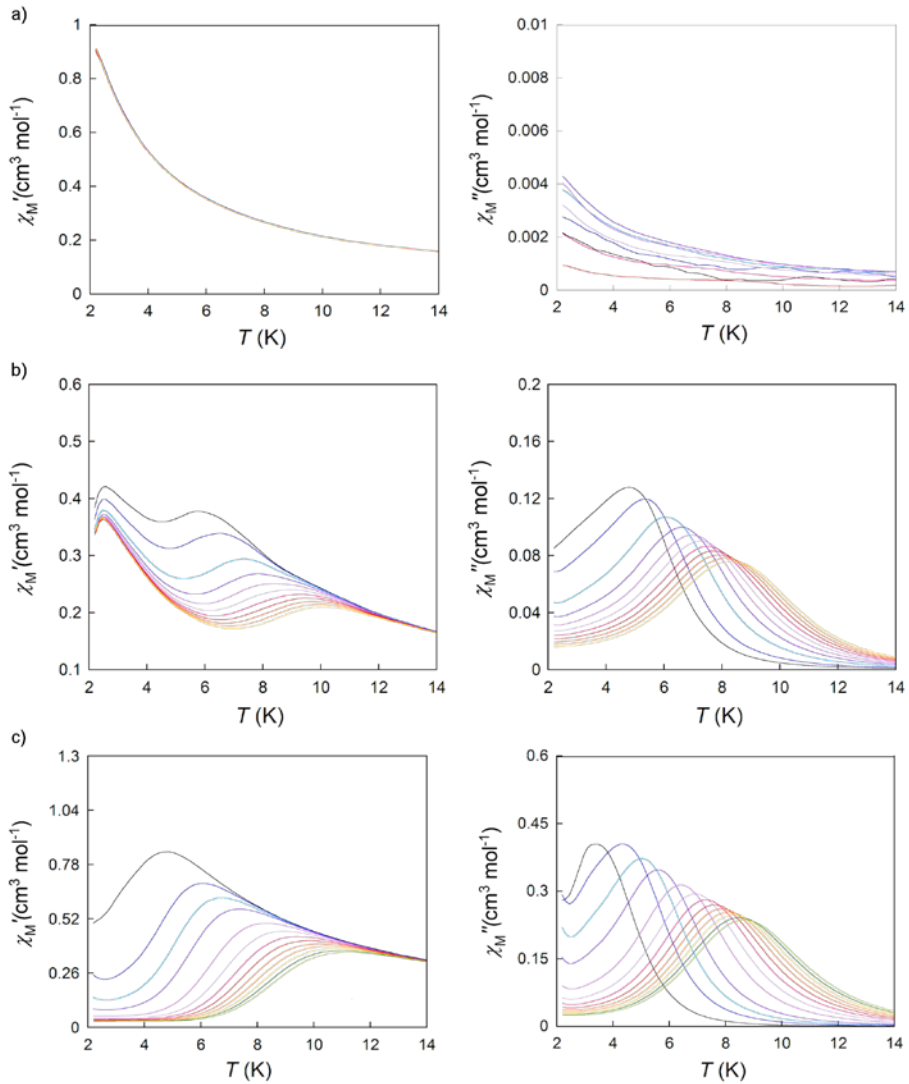


Figura SII.7. Representación gráfica de χ'_{M} (izquierda) y χ''_{M} (derecha) frente a T bajo un campo d_c de 0 (a), 500 (b) y 2500 G (c) en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **2**.

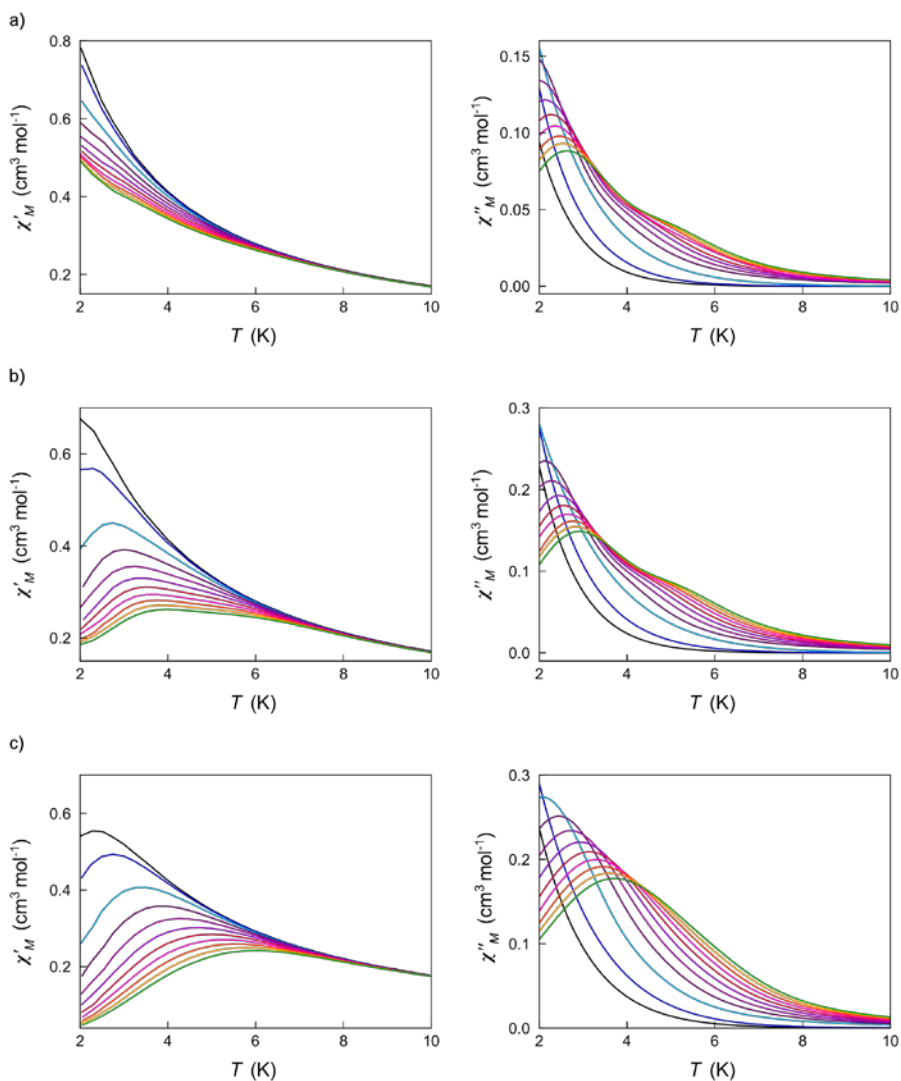


Figura SII.8. Representación gráfica de χ'_M (izquierda) y χ''_M (derecha) frente a T bajo un campo dc de 250 (a), 500 (b) y 2500 G (c) en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **3**.

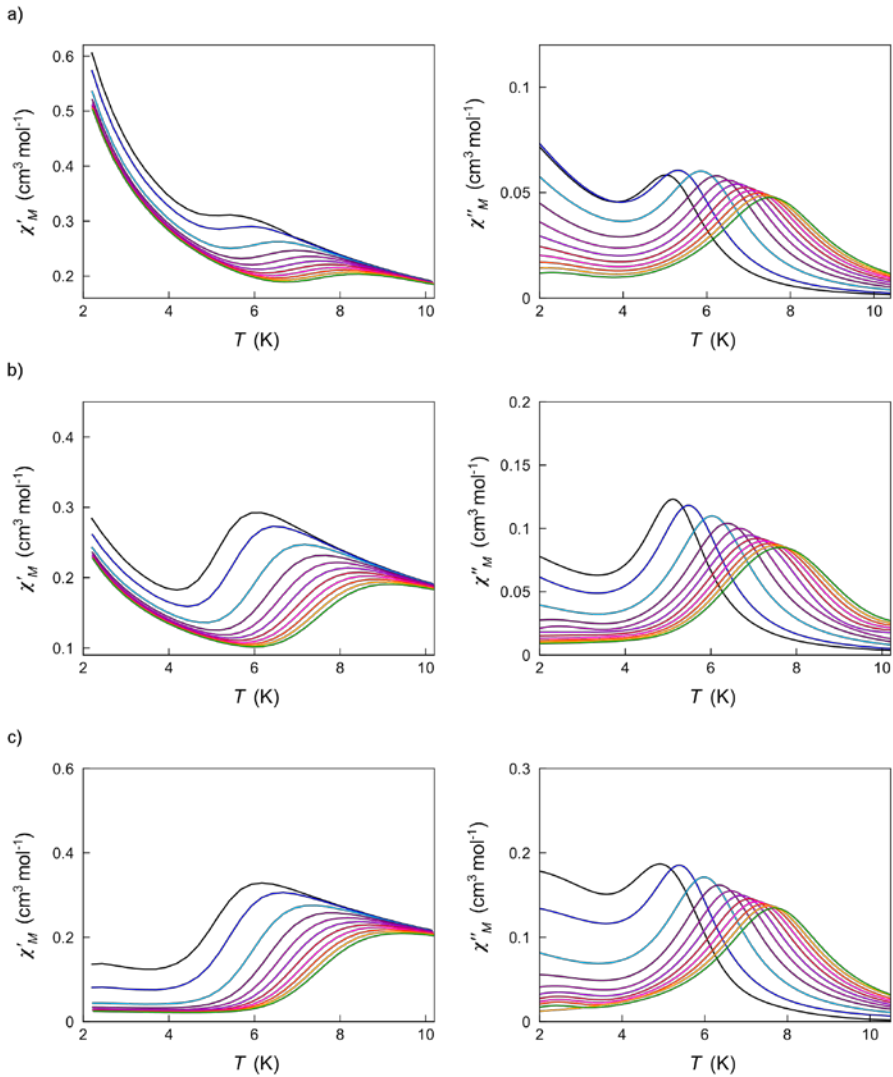


Figura SII.9. Representación gráfica de χ'_M (izquierda) y χ''_M (derecha) frente a T bajo un campo dc de 250 (a), 500 (b) y 2500 G (c) en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **4**.

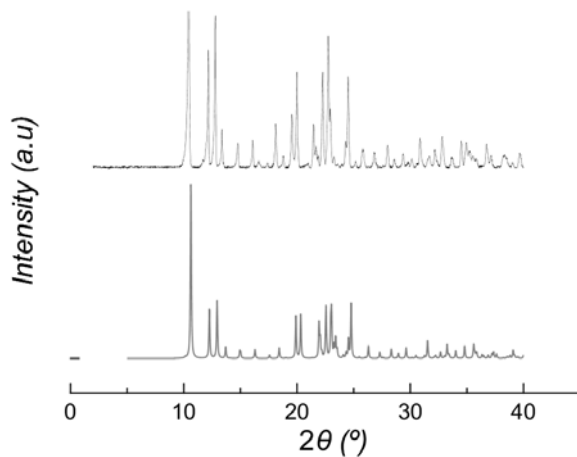


Figura SII.10. Difractograma de Rayos-X en polvo para el compuesto **1-dil** en el rango de 2θ entre $5 - 40^\circ$. Difractograma experimental línea negra (parte superior) y teórico línea gris (parte inferior).

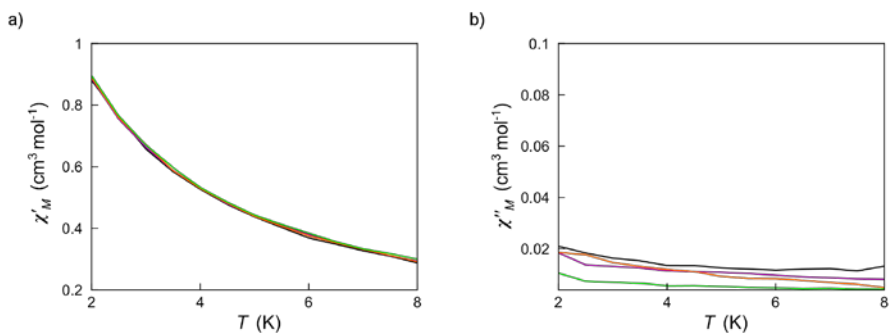


Figura SII.11. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo de 0 G en un rango de frecuencias de $0,1$ (negro), $0,3$ (rojo), $0,7$ (morado) y $1,0$ (verde) kHz para el compuesto **1-dil**, medidas realizadas en el SQUID.

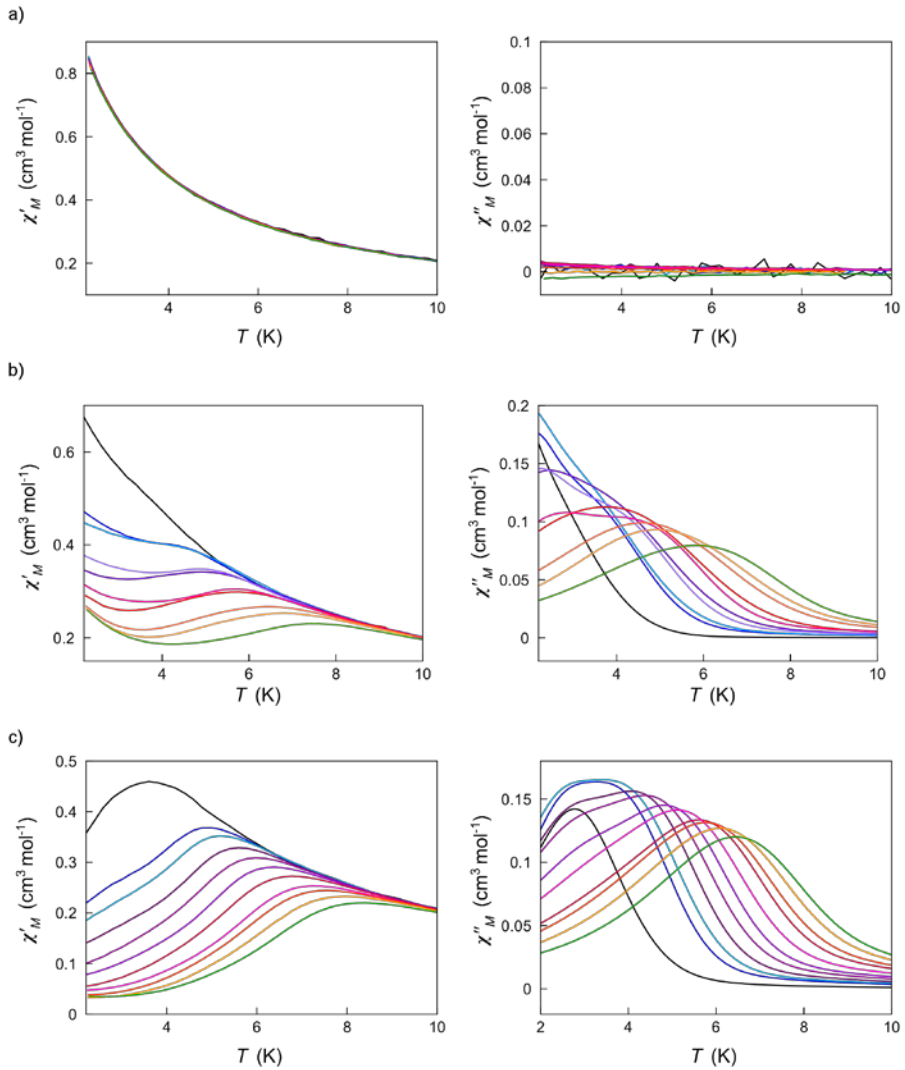


Figura SII.12. Representación gráfica de χ'_M (izquierda) y χ''_M (derecha) frente a T bajo un campo dc de 0 (a), 500 (b) y 2500 G (c) en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto 5.

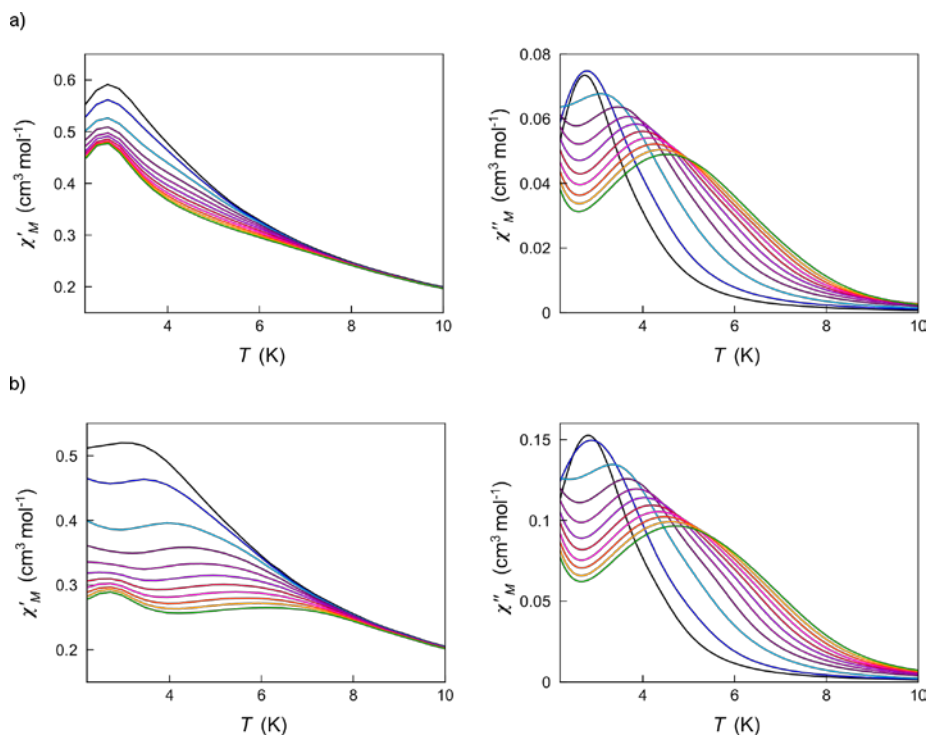


Figura SII.13. Representación gráfica de χ'_M (izquierda) y χ''_M (derecha) frente a T bajo un campo dc de 250 (a) y 500 G (b) en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **6**.

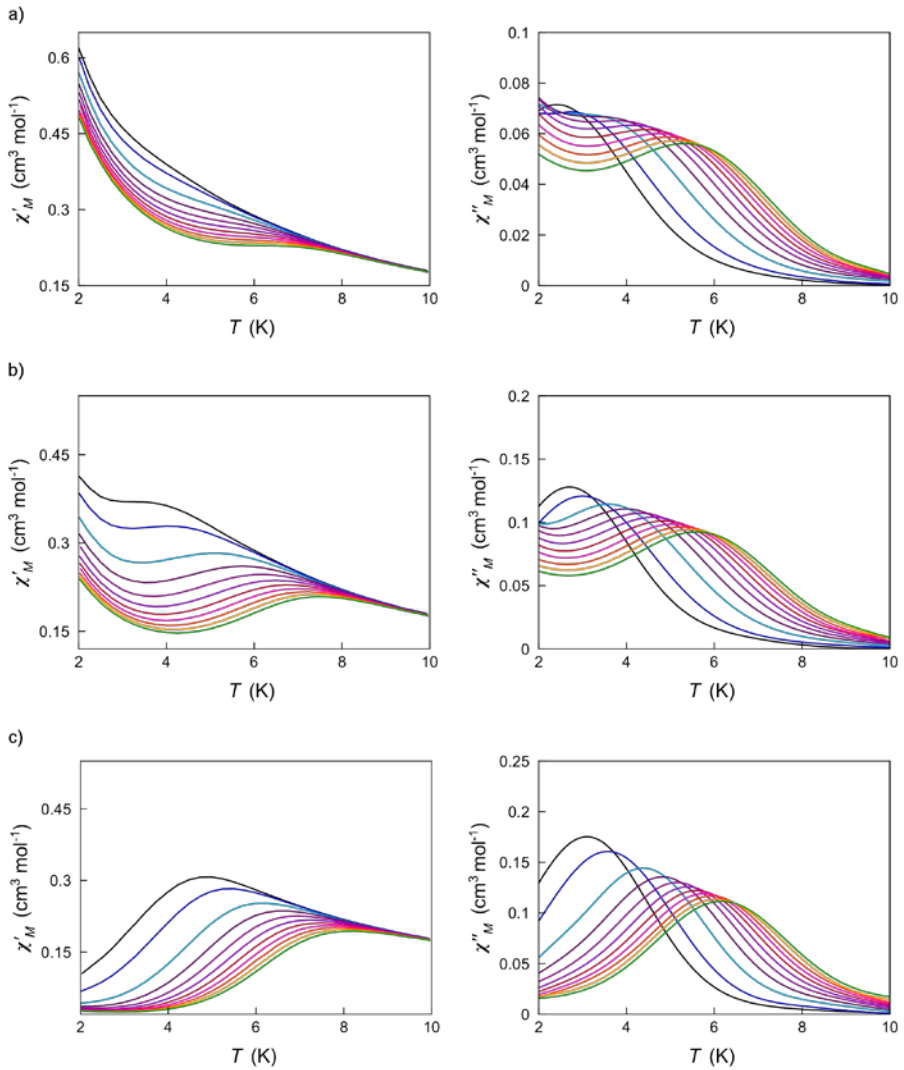


Figura SII.14. Representación gráfica de $\chi'_{M'}$ (izquierda) y $\chi''_{M'}$ (derecha) frente a T bajo un campo dc de 250 (a), 500 (b) y 2500 G (c) en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto 7.

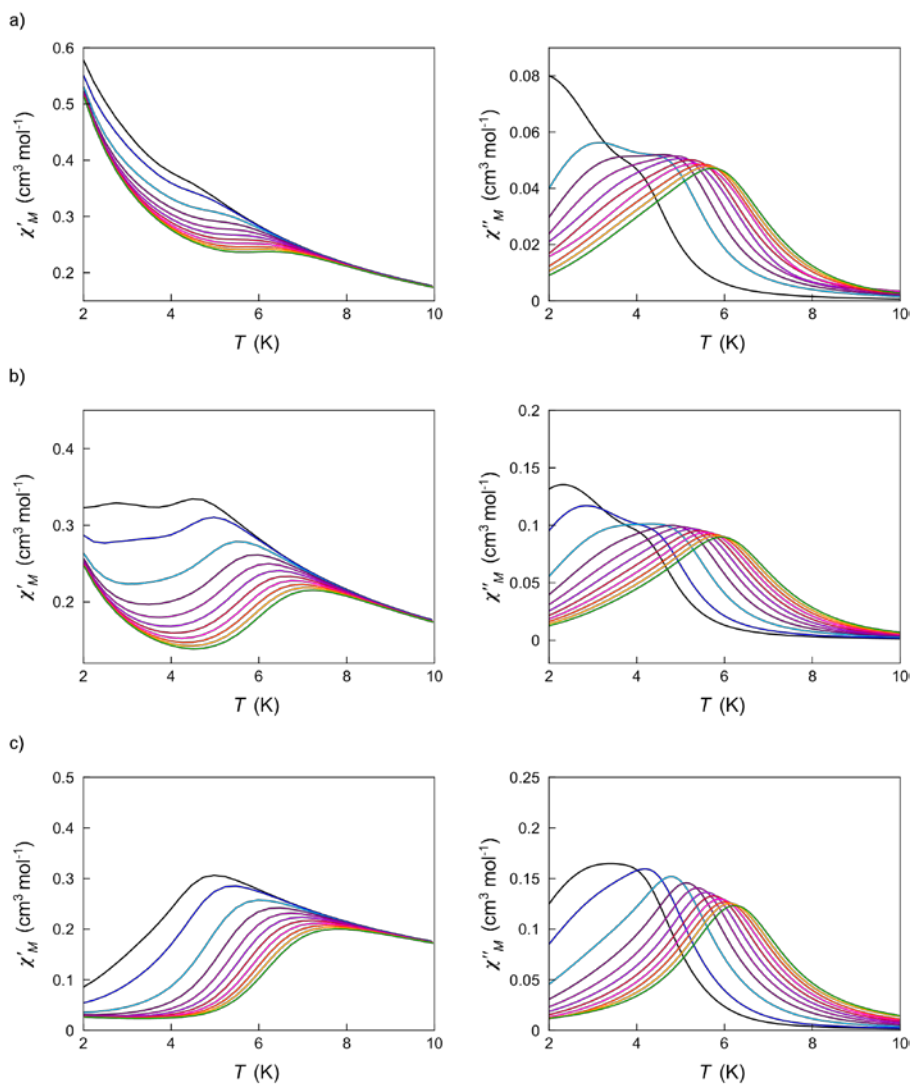


Figura SII.15. Representación gráfica de χ'_M (izquierda) y χ''_M (derecha) frente a T bajo un campo dc de 250 (a), 500 (b) y 2500 G (c) en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **8**.

III

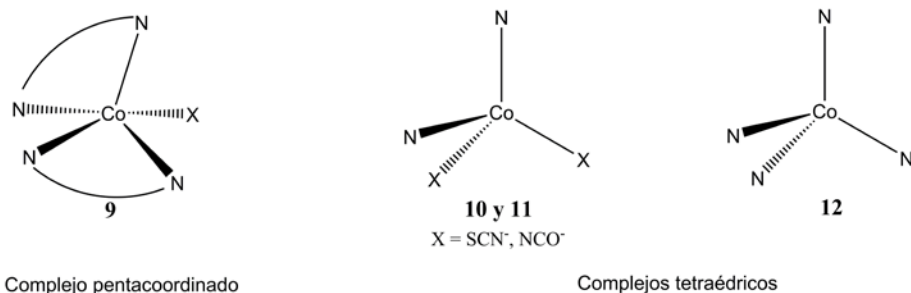
Capítulo III

Compuestos mononucleares de Co^{II} de más baja simetría

III.1. Objetivos

El análisis de la serie de complejos octaédricos de cobalto(II), con una esfera de coordinación constituida por cuatro ligandos piridínicos y dos ligandos pseudohaluros o un grupo carboxilato (capítulo II), nos permitió obtener algunas respuestas respecto a cómo afectan los cambios electrónicos y estructurales a los parámetros que determinan la anisotropía magnética y, por consiguiente, al comportamiento de molécula imán, aunque más ejemplos son necesarios. En este capítulo procedemos al análisis de compuestos con un índice de coordinación más bajo, ya que el efecto del campo de los ligandos es menor y dicho factor puede ser determinante en la modulación de la anisotropía magnética axial. Así pues, se presenta una familia de complejos de cobalto(II) formada por un complejo pentacoordinado y tres tetracoordinados.

El compuesto pentacoordinado posee una esfera de coordinación constituida por dos ligandos diimina quelatantes y un ligando piridínico. Los complejos tetraédricos poseen una esfera de coordinación constituida por dos ligandos aromáticos monodentados nitrógeno dadores, que nos recuerdan a los ligandos piridínicos del capítulo II, y dos ligandos pseudohaluros o cuatro ligandos aromáticos monodentados nitrógeno dadores. Los compuestos estudiados poseen las siguientes fórmulas: $[\text{Co}(\text{dmphen})_2(\text{py})](\text{ClO}_4)_2$ (**9**), $[\text{Co}(\text{cyt})_2(\text{NCS})_2]$ (**10**), $[\text{Co}(\text{cyt})_2(\text{NCO})_2]$ (**11**) y $[\text{Co}(\text{mcyt})_4](\text{ClO}_4)_2$ (**12**) (donde dmphen = 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina, py = piridina, cyt = citosina y mcyt = 3-metilcitosina) (esquema III.1). El compuesto **9** posee una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada provocada por el carácter quelatante del ligando dmphen. Este compuesto nos permite profundizar un poco más en la geometría pentacoordinada y el efecto que ejerce sobre los parámetros axial y rómbico del χ . Recordemos que consideramos que **7** y **8** presentaban una pseudo-pentacoordinación dado el pequeño ángulo que forma el carboxilato. Por otro lado, los compuestos **10-12** poseen una esfera de coordinación formada por ligandos monodentados, lo que favorece la ausencia de distorsiones del ion Co^{II} , permitiendo analizar únicamente los efectos electrónicos provocados por los ligandos elegidos.



Esquema III.1. Esquema del entorno de coordinación del ion Co^{II} para los 9–12.

Los resultados y las conclusiones se relacionaran con aquellos obtenidos para los compuestos 1–8, puesto que nuestro interés era realizar un análisis magneto-estructural-electrónico completo; sin embargo, la separación por familias de compuestos nos ha permitido una discusión más sencilla y estructurada.

De los cuatro compuestos presentados, tres de ellos 10–12 fueron sintetizados durante la estancia que realicé en el grupo del Prof. Giovanni De Munno y la Dra. Donatella Armentano. El estudio magneto-estructural se ha llevado a cabo conjuntamente entre ambos grupos de investigación.

III.2. Resultados y Discusión

III.2.1. Síntesis y caracterización

El compuesto 9 se obtuvo con el siguiente procedimiento de síntesis: a una disolución acuosa de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se le añadió una disolución metanólica con 2 equivalentes de la dmphen y 1 equivalente del ligando py. La difusión de un contra-disolvente (éter) sobre la disolución condujo a la aparición de monocristales aptos para difracción de rayos X sobre monocristal. Por otro lado, los compuestos 10 y 11 fueron obtenidos a través de la misma ruta sintética: a 1 equivalente de $\text{Co}(\text{NCS})_2$ o $\text{Co}(\text{NCO})_2$ disuelto en acetonitrilo se le adicionaron dos equivalentes del ligando cyt. La disolución resultante se dejó evaporar a temperatura ambiente. Al cabo de unos días, aparecieron monocristales de buena calidad para ser estudiados por difracción de Rayos X. Por último, el compuesto 12 se obtuvo al adicionar 4 equivalentes del ligando mcyt disueltos en acetonitrilo a 1 equivalente de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ también disuelto en acetonitrilo. La disolución resultante se dejó evaporar a temperatura ambiente y al cabo de una semana se obtuvieron cristales aptos para difracción de rayos X sobre monocristal.

Una primera caracterización de estos compuestos se realizó mediante análisis elemental (C, H, N y S) y por análisis EDAX acoplado a un microscopio electrónico (Co, S y Cl), que confirmaron la composición esperada (tabla III.I).

Tabla III.1. Datos químico-físicos^[a] de los compuestos mononucleares **9-12**.

Complejo	R. [%] ^[b]	Co/Cl ^[c]	Co/S ^[c]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
9	85	1,89	-	52,91 (52,6)	4,07 (3,9)	9,21 (9,3)	-
10	64	-	1,95	30,24 (30,2)	2,64 (2,5)	28,05 (28,2)	16,18 (16,1)
11	68	-	-	33,10 (32,9)	2,91 (2,8)	30,65 (30,7)	-
12	55	1,92	-	31,95 (31,7)	3,83 (3,7)	22,14 (22,2)	-

^[a] Los valores teóricos del análisis elemental se dan entre paréntesis. ^[b] Rendimiento de la reacción. ^[c] Relación obtenida mediante análisis EDAX acoplado a un microscopio electrónico de barrido.

III.2.2. Estructuras cristalinas

[Co(dmphen)₂(py)](ClO₄)₂·(9) El compuesto **9** cristaliza en el grupo espacial centrosimétrico P2₁/c. La estructura muestra un compuesto mononuclear formado por una unidad catiónica [Co^{II}(mphen)₂(py)]²⁺ y dos aniones perclorato que compensan las cargas (figura III.1a). El átomo de cobalto adopta una simetría de pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionada (figura III.1b). El parámetro τ , que describe dicha distorsión y es definido como $\tau = (\alpha - \beta) / 60$, toma un valor nulo o la unidad para las geometrías ideales de pirámide de base cuadrada y bipirámide trigonal, respectivamente.¹ En **9** este fue estimado en 0,15; lo que nos sitúa cerca de la primera geometría.

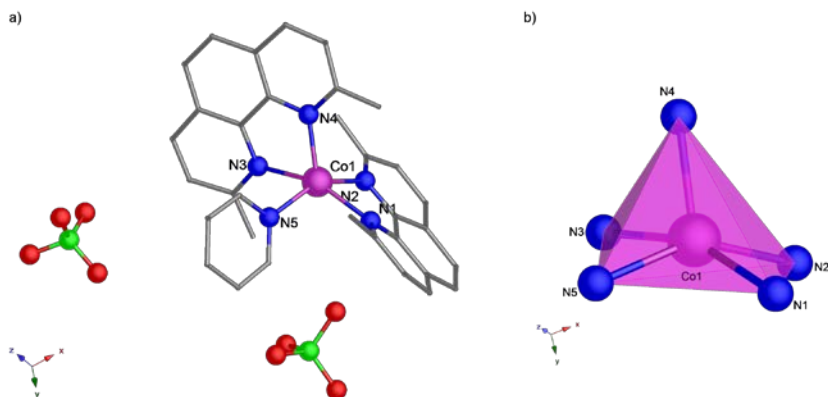


Figura III.1. (a) Vista de la unidad asimétrica del compuesto **8**. Para mayor claridad han sido omitidos los átomos de hidrógeno. (b) Vista de la geometría de la esfera de coordinación del átomo de cobalto.

El plano ecuatorial está definido por el átomo de nitrógeno del ligando py junto con tres átomos de nitrógeno de los ligandos dmphen (N1, N2 y N3). La esfera de coordinación la completa el átomo de nitrógeno restante de uno de los ligandos dmphen (N4). El átomo de cobalto se encuentra situado por encima del plano basal N₄ a una distancia de 0,47 Å, esto se refleja en una distancia axial algo más corta [Co–N₄ = 2,073(2) Å] que las distancias que definen el plano basal [Co–N₁ = 2,135(2) Å, Co–N₂ = 2,1403(18) Å, Co–N₃ = 2,153(3) Å y Co–N₅ = 2,121(2) Å]. Los ángulos ecuatoriales que definen el plano basal distan significativamente de 90°, valor esperado para una geometría pirámide de base cuadrada ideal [N₁–Co–N₂ = 79,39(8) ° y N₃–Co–N₄ = 81,67(9) °]. Esta distorsión probablemente esté causada por el efecto estérico y quelato que ejercen los ligandos dmphen. La distancia intermolecular Co···Co más corta es 9,95 Å, no habiendo interacciones π–π ni puentes de hidrógeno, estando las moléculas aisladas cristalográficamente y, seguro, magnéticamente.

[Co(cyt)₂(NCS)₂·(10), [Co(cyt)₂(NCO)₂] (11). Los compuestos cristalizan en el grupo centrosimétrico P–1, ambas estructuras consisten en compuestos mononucleares neutros donde el ion Co^{II} presenta una geometría tetraédrica distorsionada. La esfera de coordinación está formada por dos átomos de nitrógeno del ligando citosina (cyt) y dos átomos de nitrógeno del ligando monodentado terminal NCS (**10**) y NCO (**11**) (figura III.2)

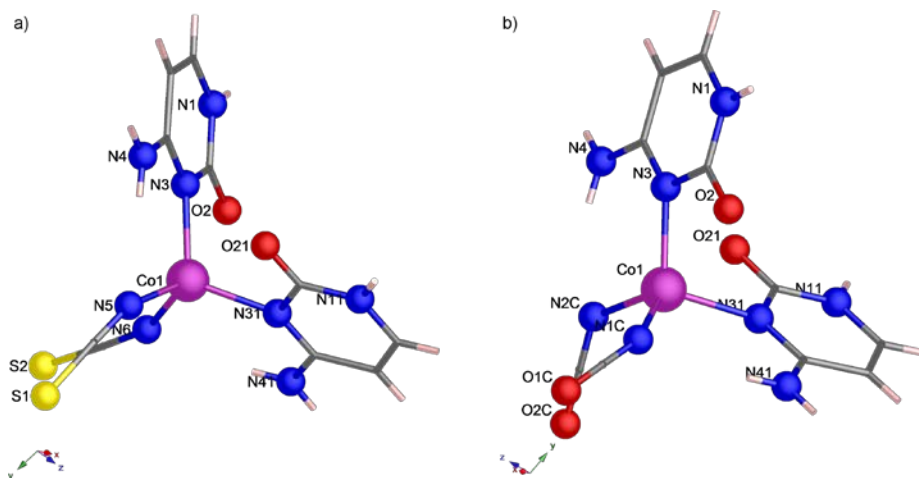


Figura III.2. Vista en perspectiva del compuesto **10** (a) y **11** (b), con el esquema de numeración del entorno del Co^{II} .

Las distancias de enlace para ambos compuestos son muy similares, $\text{Co}-\text{N}_{\text{NCS}} = 1,977(3)-1,981(3) \text{ \AA}$ para **10** y $\text{Co}-\text{N}_{\text{NCO}} = 1,970(2)-1,989(3) \text{ \AA}$ para **11** y $\text{Co}-\text{N}_{\text{cyt}} = 2,0159(18)-2,0273(19) \text{ \AA}$ y $2,0369(16)-2,0471(17) \text{ \AA}$, respectivamente para **10** y **11**. Ambos compuestos poseen ángulos $\text{N}-\text{Co}-\text{N}$ similares y con valores cercanos a los esperados para un tetraedro ($109,5^\circ$) que oscilan entre $98,08(11)-113,51(9)^\circ$ y $103,02(11)-117,08(8)^\circ$, respectivamente para **10** y **11**.

Ambos compuestos dan lugar a estructuras supramoleculares a través de las interacciones por puentes de hidrógeno e interacciones $\pi-\pi$. De hecho las moléculas están próximas entre sí con valores de las distancias $\text{Co}\cdots\text{Co}$ más cortas son $6,739 \text{ \AA}$ para **10** y $7,032 \text{ \AA}$ para **11**.

El compuesto **10** forma, por medio de interacciones por puentes de hidrógeno entre nitrógenos del ligando cyt y los oxígenos de la molécula contigua [$\text{N}(4)\cdots\text{O}(21)$ de $2,804(3) \text{ \AA}$, $\text{N}(11)\cdots\text{O}(2)$ de $2,852(3) \text{ \AA}$ y $\text{C}(61)\cdots\text{O}(2)$ de $3,176(3) \text{ \AA}$], una lámina perpendicular al eje y .

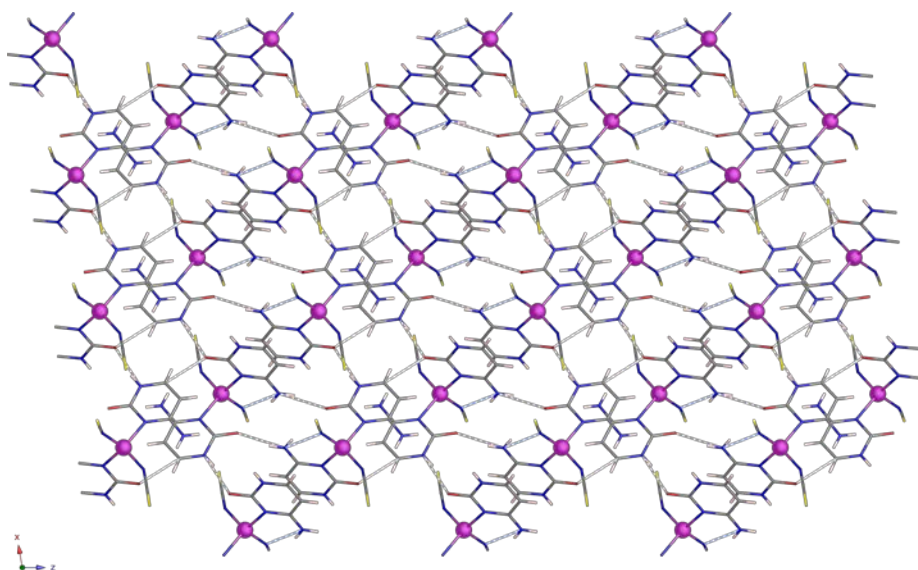


Figura III.3. Vista de lámina formada a través de puentes de hidrógeno a perpendicular al eje y del compuesto **10**. Las líneas punteadas de color azul claro representan las interacciones $\text{N}\cdots\text{O}$ y las de color gris la interacción $\text{C}\cdots\text{O}$.

En el compuesto **11** existe, además de interacciones por puentes de hidrógeno, una interacción de apilamiento $\pi-\pi$ con una distancia entre planos de 3,469 Å y con un ligero desplazamiento que se manifiesta en un mayor valor de la distancia centroide-centroide [3,716(13) Å]. Del mismo modo que el compuesto **10**, éste también presenta fuertes interacciones por puentes de hidrógeno con distancias $\text{N}(4)\cdots\text{O}(21)$ de 2,8744(3) Å, $\text{N}(11)\cdots\text{O}(2)$ de 2,824(2) Å y $\text{N}(1)\cdots\text{O}(1\text{C})$ de 2,974(2) Å. Todas estas interacciones dan lugar a la formación de una red tridimensional (figura III.4).

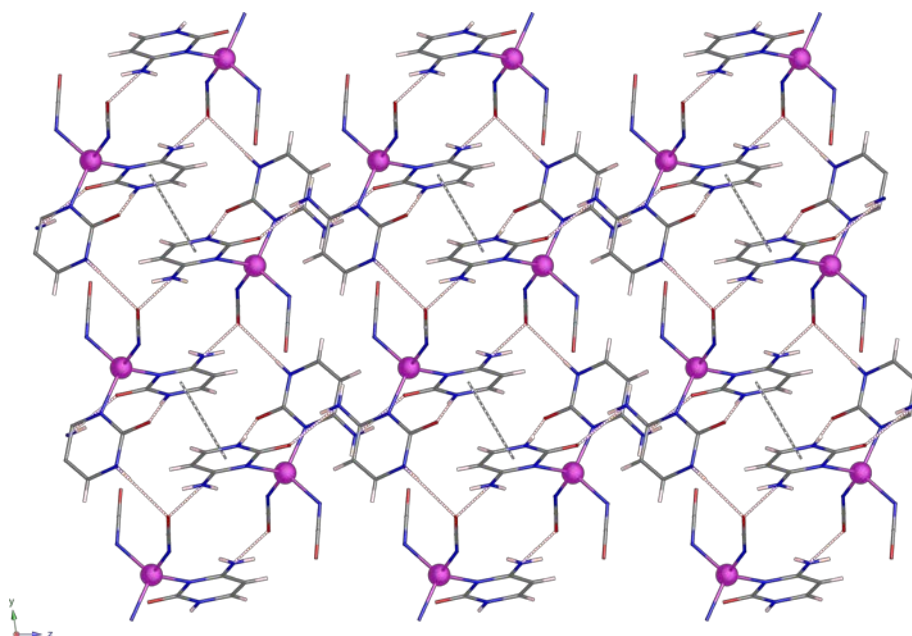


Figura III.4. Vista de la estructura tridimensional del compuesto **11** formada a través de puentes de hidrógeno (líneas punteadas de color rojo, $N\cdots O$) y las interacciones $\pi-\pi$ (línea punteada de color gris).

[Co(mcyt)₄] (ClO₄)₂ (12). El compuesto cristaliza en sistema tetragonal con un grupo centrosimétrico $I4_1/a$. La estructura muestra un complejo mononuclear catiónico, $[\text{Co}(\text{mcyt})_4]^{2+}$, y dos aniones perclorato que equilibran las cargas (figura III.5a). A diferencia de los compuestos **10** y **11**, el compuesto **12** presenta una geometría tetraédrica próxima a la ideal, debido a que la esfera de coordinación está formada por cuatro ligandos equivalentes (figura III.5) que, además, no inducen impedimentos estéricos.

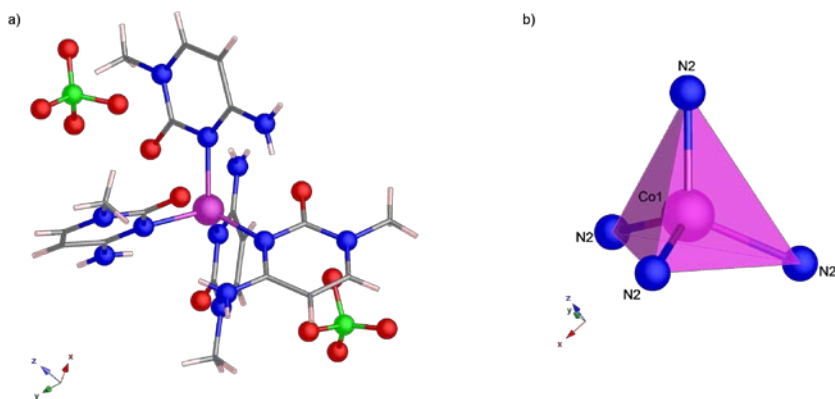


Figura III.5. (a) Vista de la unidad asimétrica del compuesto **12**. (b) Vista de la geometría de la esfera de coordinación del ion Co^{II} con el esquema de numeración.

Todas las distancias de enlace Co–N son iguales [2,076(2) Å], valor ligeramente superior a los encontrados en **10** y **11**. En cualquier caso, son distancias esperadas para compuestos de Co^{II} en un entorno de coordinación tetraédrico con ligandos piridínicos.^{2–9} Los ángulos N–Co–N, aunque no son idénticos, son similares a los esperados para un tetraedro ideal [101,21(10) ° y 113,76(10) °]. El compuesto presenta interacciones intramoleculares débiles por puentes de hidrógeno [N3–H7··· O1 = 3,057(4) Å y N3–H7··· N2 = 3,426(4) Å], que pueden ser una de las causas de la desviación de la idealidad del tetraedro (figura III.6). Por lo tanto, nos encontramos ante una geometría ligeramente distorsionada.

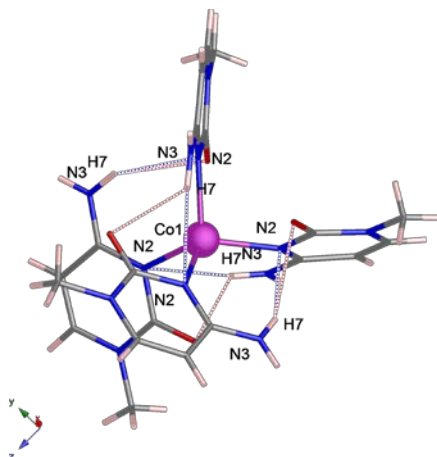


Figura III.6. Vista en perspectiva del complejo mononuclear **12** (en el que se muestran las interacciones intermoleculares N –H··· N y N –H··· O (línea punteadas azul y roja, respectivamente)).

Además de las interacciones intramoleculares, existen interacciones intermoleculares por puentes de hidrógeno e interacciones Cl-O \cdots π [distancia Cl \cdots centroide = 3,171(8) Å, N3-H6 \cdots O1 = 2,821(3) Å, C4-H2 \cdots O1 = 3,266(4) Å y C1-H3 \cdots O2 = 3,289(8) Å], dando lugar a una estructura supramolecular. La distancia Co \cdots Co más corta es de 7,965 Å (figura III.7).

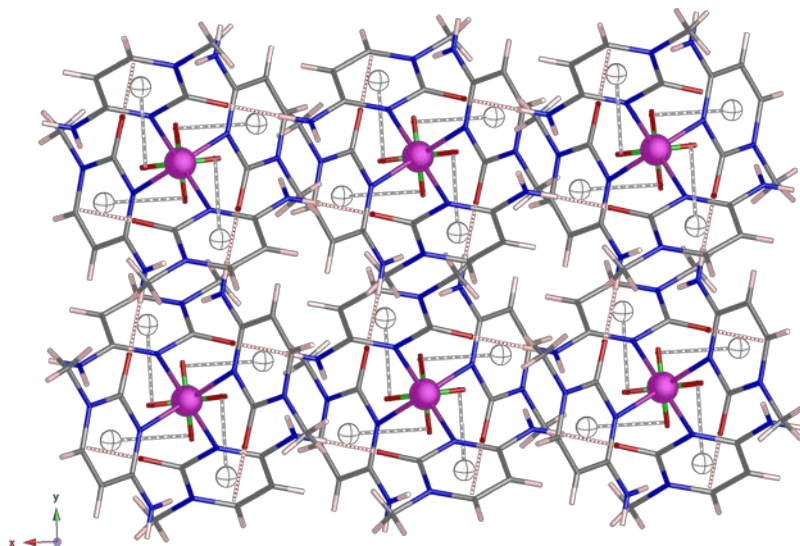


Figura III.7. Vista de la estructura tridimensional del compuesto **12** formada a través de puentes de hidrógeno (líneas punteadas de color rojo, N \cdots O) y las interacciones Cl-O \cdots π (línea punteada de color gris).

III.2.3. Propiedades Magnéticas

En la figura III.8 se muestra la dependencia térmica de la susceptibilidad magnética molar (χ_M) para **9–12**. Los valores de $\chi_M T$ a temperatura ambiente son de 2,73 cm³ mol⁻¹ K para **9** y 2,36; 2,21 y 2,25 cm³ mol⁻¹ K para **10–12**. Todos ellos son valores superiores a los esperados para un $S = 3/2$ ($\chi_M T = 1,9$ cm³ mol⁻¹ K con $g = 2,0$; ecuación de espín sólo II.2). El compuesto **9** sufre una disminución del producto $\chi_M T$ cuando la temperatura decrece, alcanzando un valor de 1,70 cm³ mol⁻¹ K a 5 K, valor cercano al esperado para un doblete de Kramers fundamental. Este tipo de comportamiento similar al observado en los complejos octaédricos del capítulo anterior, sugieren la presencia de un acoplamiento espín-órbita de primer orden.

Al enfriar las muestras **10** y **11**, el producto $\chi_M T$ se mantiene constante hasta 50 K y luego disminuye de manera brusca alcanzando valores de 1,79, 1,58, y 2,02 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 5 K. Este tipo de comportamiento descarta un acoplamiento espín-órbita de primer orden, pero puede ser atribuido a un desdoblamiento a campo cero, proveniente de un acoplamiento espín-órbita de segundo orden. Por otra parte estos valores a 5 K descartan la presencia de interacciones magnéticas intermoleculares. La disminución del producto de $\chi_M T$ en **12** al enfriar la muestra es menor y se produce a temperaturas observadas en **10** y **11**, indicando un ζ/δ muy débil, de acuerdo con la mayor simetría molecular del compuesto.

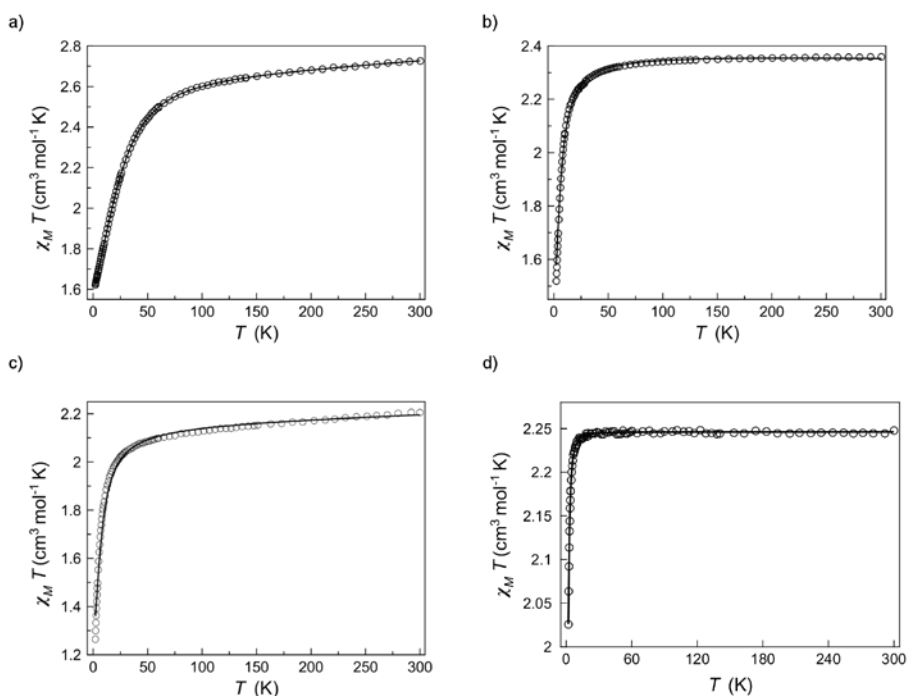


Figura III.8. Representación gráfica del producto de $\chi_M T$ frente a T para los compuestos **9–12** [en orden de la (a) a la (d)]. Las líneas muestran el mejor ajuste a partir del modelo de ζ/δ .

Las magnetizaciones reducidas, en la forma M vs H/T , de **9–12** se muestran en la figura III.9. Estas no se superponen, lo que, obviando la presencia de interacciones magnéticas inter- o intramoleculares, es una clara evidencia de la existencia de un ζ/δ no desestimable. Las magnetizaciones reducidas en **12** son más similares que en los compuestos análogos **10** y **11**, lo que sugiere un menor valor de D para **12**. La misma

situación aparece en **9**, pero atendiendo a que el ξ axial suele ser muy elevado en los compuestos de cobalto(II) con alto índice de coordinación y al comportamiento térmico del producto $\chi_M T$, cabe pensar que el colapso de estas curvas es más bien debido a un D mucho mayor que en el resto de los compuestos (**10–12**). Estas conclusiones fueron confirmadas por la evaluación de D a partir de cálculos NEVPT2 que mostraron una débil, moderada y gran anisotropía magnética axial para **12**, **11–10** y **9**, respectivamente (tabla III.2).

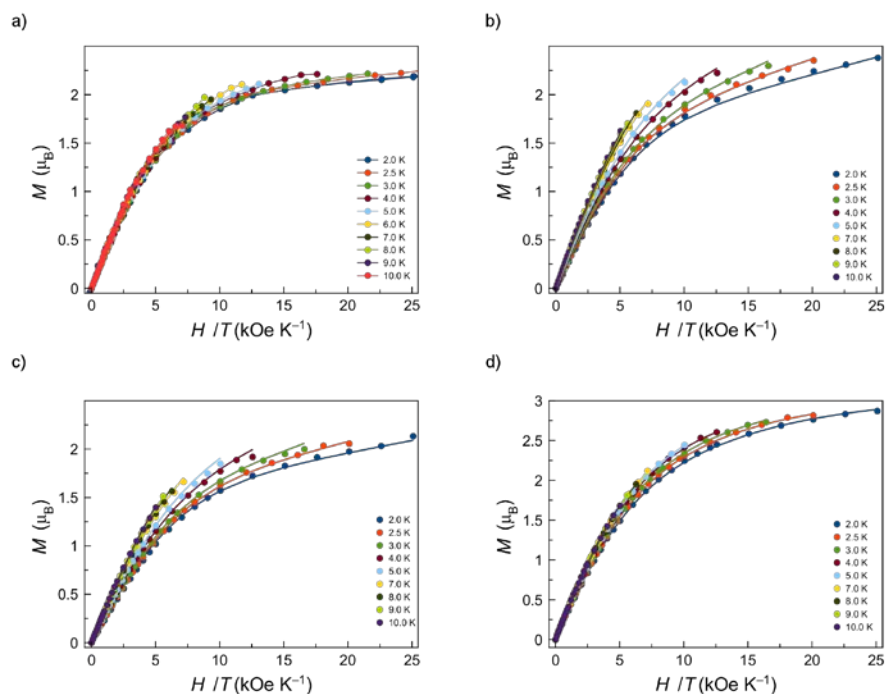


Figura III.9. Representación gráfica de M frente a H/T para los compuestos **9–12** [en orden de la (a) a la (d)]. Las líneas continuas en **9** marcan el trazado de los puntos, mientras que en **10–12** muestran el mejor ajuste.

En los complejos octaédricos de cobalto(II), la presencia de un triplete orbital (T_{1g}) como estado fundamental era responsable de la aparición de un acoplamiento espín-órbita de primer orden. Visto de otro modo, distorsiones estructurales del octaedro ideal lleva a un desdoblamiento del término ${}^4T_{1g}$ en tres nuevos estados, los cuales están próximos en energía entre ellos y las contribuciones de éstos al ξ del estado más estable (GS) son importantes. Esta situación ya no se da en una geometría de pirámide de base cuadrada o una bipirámide trigonal, como **9**, y nos encontraríamos en el límite de la

aplicación de un SOC de primer orden. Aun así, el comportamiento magnético de este complejo fue analizado de este modo. Por otra parte, también se vio que, en complejos octaédricos y a temperaturas inferiores a 100 K, se podía hacer uso de la aproximación de un momento de espín $S = 3/2$ con un ζfs . La inclusión de un término TIP permite simular toscamente la despoblación térmica de los estados más altos. Este modelo, incluso más apropiado aquí, también se utilizó. Los resultados obtenidos del análisis de la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura para el modelo SOC son: $\alpha = 1,396$; $\lambda = -109,0 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta = +782,3 \text{ cm}^{-1}$; $\text{TIP} = +93,7 \times 10^{-6}$ con un factor de acuerdo de $2,4 \times 10^{-5}$. Los mejores valores para un modelo de ζfs se muestran en la tabla III.3.

Tabla III.2. Valores obtenidos del ajuste de la susceptibilidad magnética y las magnetizaciones en el rango de temperaturas de 5–300 K para los compuestos **9–12**.

Compuesto	$D^{[a]}$ (cm^{-1})	E/D	$g_{\text{cor}}^{[b]}$	$\text{TIP} \times 10^6$	$F \times 10^6$ ^[c]
9 (mphen-py)	29,6*	-	2,365	+373,2	5,1
10 (NCS)	-6,1	0,125	2,154	+8,9	32
11 (NCO)	-7,4	0,170	2,198	+190	12
12 (mcyt)	+1,4	0,026	2,189	-	1,1

^[a] Constante de la anisotropía magnética axial. ^[b] Factor de Landé. ^[c] Factor de acuerdo definido como $\sum[(P)_{\text{exp}} - (P)_{\text{calcd}}]^2 / \sum[(P)_{\text{exp}}]^2$. * Los valores de **9** únicamente se obtienen del ajuste de la susceptibilidad magnética, así pues el valor de D se da en valor absoluto.

Sin embargo, en un complejo tetraédrico ideal de cobalto(II) de alto espín el término fundamental es un término 4A sin degeneración orbital y, por tanto, sin acoplamiento espín-órbita de primer orden. Tan sólo un SOC de segundo orden estará presente, y que al igual que en los complejos octaédricos de manganeso(III), configurará un verdadero ζfs . Los estados que contribuyen al ζfs estarán alejados del GS por lo menos el equivalente al valor de desdoblamiento del campo de ligando y, aunque éste es menor que el de un campo de ligandos octaédricos, sólo podría proporcionar valores moderados o débiles del parámetro axial del ζfs , D . De este modo, los datos experimentales de susceptibilidad magnética y de magnetización fueron tratados únicamente con un modelo de un momento de espín $S = 3/2$ con un ζfs , axial y rómbico. Los valores de los parámetros g , D y E/D obtenidos de un ajuste de mínimos cuadrados sobre los datos conjuntos de la susceptibilidad magnética y la magnetización se muestran en la tabla III.2. Este tratamiento al unísono permite estimar mejor los valores de g (obtenidos del análisis de χ_{MT}) y E/D (por magnetización) y el signo de D . El acuerdo entre los datos experimentales y teóricos es bueno. Como se esperaba, los valores de D son mucho menores a los de **9**, en especial para el compuesto **12**, que

presenta una simetría más cercana a la ideal como ya se ha comentado en la descripción estructural.

La magnitud del parámetro D en los cuatro compuestos es la que se esperaba a partir de la discusión cualitativa de las curvas de la magnetización reducida, y los valores son bastante cercanos a los propuestos por los cálculos NEVPT2. También hay una coincidencia entre los cálculos y los resultados experimentales para el signo de D : mientras que éste es negativo en **10** y **11**, es positivo en **12**.

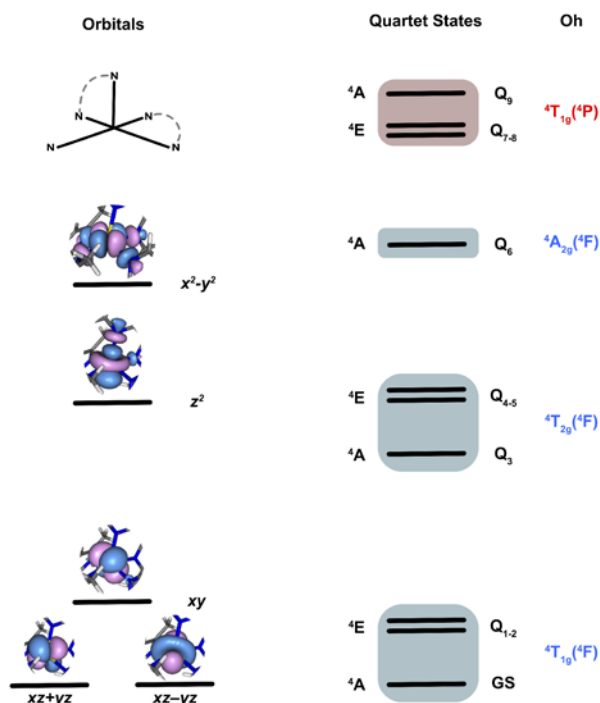


Figura III.10. Esquema de la esfera de coordinación del complejo **9**. Distribución de los orbitales d para la conformación ideal de pirámide base cuadrada. Distribución de los estados cuadrupletes en esta geometría ideal y su relación con los términos de mayor simetría (O_h). En azul se muestran aquellos provenientes del término 4F , y en rojo los del término 4P . Todo ello confirmado por cálculos NEVPT2.

Los valores de D para los cuatro complejos son menores que los encontrados en los compuestos octaédricos estudiados en el capítulo anterior. En conjunto, los resultados teóricos indican que esta magnitud disminuye con el índice de coordinación del ion cobalto(II), siendo los complejos tetraédricos los que presentan un valor menor. Por otra parte, el valor de E/D en el compuesto **9** es muy elevado debido a la alta distorsión

del entorno de coordinación. En **10** y **11** este parámetro es menor puesto que el entorno de coordinación es menos distorsionado. En cambio, este valor es próximo a cero cuando el ion cobalto(II) se encuentra en una esfera de coordinación cercana a la de un tetraedro ideal, éste es el caso del compuesto **12**. Es habitual pensar sobre el ζ^{δ} rómbico en términos de distorsión estructural pero es la simetría o pérdida de simetría electrónica, producida bien por las distorsiones estructurales o por la presencia de ligandos diferentes, la última responsable de los cambios de este parámetro. Así, en **12**, con cuatro ligandos iguales y poca distorsión, la simetría electrónica es baja y también el parámetro E/D . En **10** y **11**, la sustitución de dos ligandos por pseudohaluros genera una asimetría electrónica que induce a un valor no nulo de E/D . Un campo de los ligandos del grupo tiocianato más fuerte y más cercano al del grupo piridínico [$E(\Gamma_2)_{av}$ = 5433, 5141 y 5704 cm⁻¹ para **10–12**], y unas distancias Co–N_{NCO} mayores en **11**, que debilitan aún más el campo de ligandos del grupo cianato, conducen a un valor mayor de E/D en este último.

Tabla III.3. Contribuciones del cuadruplete (D_Q) y el doblete (D_D) más significantes al parámetro axial del ζ^{δ} y las energías obtenidas para los compuestos **9–12** obtenidas a partir del cálculo NEVPT2.

	9	10	11	12
D_i	+36,4	-6,3	-8,5	+0,39
E/D	0,272	0,199	0,304	0,026
D _Q	+36,8	-7,3	-9,1	+0,88
D _D	-3,4	+0,8	+0,2	-0,24
D _{Q1}	+27,6	+10,2	+10,6	+10,6
D _{Q2}	+16,8	+9,0	+7,8	+10,6
D _{Q3}	-	-26,5	-27,6	-20,4
Δ_{Q1}	1423,4	5532,6	4958,2	5618,6
Δ_{Q2}	2374,6	6457,5	6428,0	5625,4
Δ_{Q3}	-	4309,9	4036,4	5867,0
g_1	2,078	2,191	2,185	2,218
g_2	2,391	2,225	2,249	2,224
g_3	2,614	2,289	2,319	2,224
$g_{average}$	2,371	2,235	2,252	2,222

^[a] Contribuciones al parámetro axial del ζ^{δ} y las energías están dadas en cm⁻¹. Para los compuestos tetraédricos se definen Q_{1–3} como la promoción de un electrón $\zeta^2 \rightarrow x\zeta$ (Q₁), $\zeta^2 \rightarrow y\zeta$ (Q₂) y $x^2-y^2 \rightarrow xy$ (Q₃).

En los compuestos **9–12**, los estados excitados cuadrupletes son prácticamente los únicos responsables del χ_{fs} axial (tabla III.3). En **9**, como en los complejos octaédricos, los dos primeros estados excitados cuadrupletes son los responsables del largo valor de D . Estos dos estados correspondientes a un término 4E están muy cercanos al estado fundamental (GS) (Figura III.10), lo que recuerda a un término ${}^4T_{1g}({}^4F)$ de un campo de ligando octaédrico con un acoplamiento espín-órbita de primer orden, y de ahí su alta contribución al χ_{fs} . Sin embargo, en **10–12** son tres los estados más próximos al GS, que constituyen el término 4T_2 proveniente del estado 4F (Figura III.11), y los que contribuyen de manera importante al χ_{fs} axial a través de un acoplamiento espín-órbita de segundo orden.

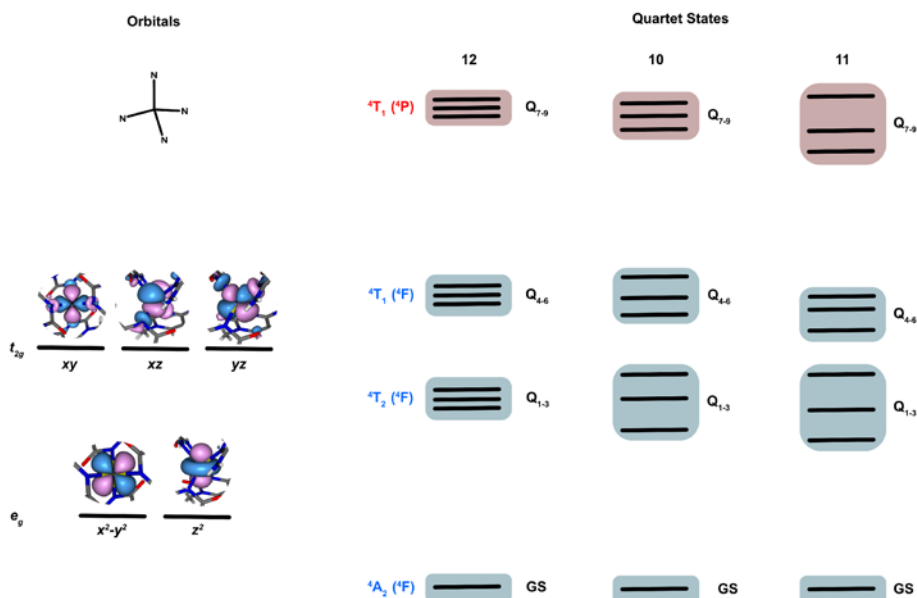


Figura III.11. Esquema de la esfera de coordinación de los complejos **10–12**. Distribución de los orbitales d para la conformación ideal de tetraedro. Distribución de los estados cuadrupletes en esta geometría ideal (T_d). En azul se muestran aquellos provenientes del término 4F , y en rojo los del término 4P . Todo ello confirmado por cálculos NEVPT2. Léase de izquierda a derecha en el sentido en que aumenta la distorsión electrónica y geométrica.

La contribución de estos estados no es igual por varios motivos: (i) los estados excitados mezclan de diferente forma con el GS porque se generan desde orbitales d diferentes. Ello lleva, en una geometría casi ideal como la de **12**, a dos contribuciones

positivas e iguales y una de signo opuesto; (ii) las distorsiones estructurales o la asimetría electrónica provocan un desdoblamiento del estado 4T_2 , haciendo que las contribuciones a D de estos tres nuevos estados 4A (Q_{1-3}) no se compensen, dando un valor no nulo de D (**10** y **11**).

La diferente configuración electrónica entre estos dos grupos de compuestos, inducida por una diferente simetría molecular, conduce a diferentes magnitudes, e incluso, cambios de signo del λ axial. El compuesto **9**, más similar a un compuesto octaédrico, muestra contribuciones D_{Q_1} y D_{Q_2} positivas. En cambio, en **10–12**, los tres primeros estados Q_i compiten entre ellos con contribuciones de signo opuesto, pudiendo ser esto una de las causas de la acentuada atenuación del valor de D . Aplicando el operador de acoplamiento espín-órbita sobre los momentos de espín y orbital de los orbitales d , se puede conocer como mezclan y perturban las funciones M_S de los estados excitados con las del GS. Debido a que los estados excitados Q_{1-3} están lo suficientemente alejados del GS, la teoría de perturbación de segundo orden nos dará una buena estimación de las contribuciones de éstos al parámetro D , que se resume en la ecuación III.1.

$$D = \lambda'^2 \left(3/E_1 + 3/E_2 - 6/E_3 \right) \quad (\text{III.1})$$

Q_i representan los estados excitados generados desde promociones de un electrón desde el orbital x^2 al xz (Q_1) o al yx (Q_2) y desde x^2-y^2 al xy (Q_3). Al igual que los resultados proporcionados por cálculos NEVPT2, mientras que las contribuciones provenientes de Q_1 y Q_2 son positivas, la de Q_3 es negativa y doble a las anteriores. Éstas se compensan cuando los estados Q_{1-3} son degenerados. A partir de los valores calculados de D_{Q_i} y Δ_{Q_i} , se puede dar una estimación de λ' , que en estos compuestos es de $-138.0(9)$, $-133(4)$ y $-141.17(17)$ cm^{-1} para **10**, **11** y **12**. Estos valores son promedios ya que la diferente naturaleza electrónica de los estado Q_i genera una pérdida de simetría; por ello, el compuesto de más alta simetría (**12**) presenta un desviación estándar menor en el cálculo de λ' . Una vez más, un campo de ligandos más cercano entre los ligandos citosina e isotiocianato proporciona un λ' similar. En correspondencia con el parámetro λ del modelo SOC, λ' es $\alpha\lambda$, es decir, $\kappa\lambda$. Pero, en un compuesto tetraédrico con un primer estado excitado T_2 , el cual no puede mezclar con ningún otro estado T_2 , A vale la unidad y λ' sería equivalente a $\kappa\lambda$. Así, los valores de $|\lambda|$ serán superiores a los encontrados en complejos octaédricos debido al mayor campo de ligandos de este último. Sin embargo, hay que tener cuidado con este tipo de comparaciones puesto que la constante de acoplamiento magnética del complejo (λ) depende tanto de la covalencia como del efecto pantalla provocado por el momento angular de los átomos dadores de los ligandos.

En los compuestos tetraédricos, las contribuciones D_{Q_i} correlacionan con la energía de los estados excitados Q_i (Δ_{Q_i}), aunque no de la misma forma en que lo hacían sus homólogos compuestos octaédricos. Esto mismo también parece ocurrir para los compuestos pentacoordinados, pero no tenemos suficientes datos para sacar una correlación clara. Las contribuciones positivas y negativas de los compuestos **10–12** lo hacen de forma diferente, lo que no es de extrañar, recordemos que en los complejos octaédricos ocurrió algo similar. En los compuestos tetraédricos, el decaimiento de las contribuciones D_{Q_i} positivas con la energía de los estados excitados de nuevo siguen una ley proporcionada por una distribución de Poisson (Figura III.12). Estas correlaciones se mantienen también al añadir el compuesto **13** (capítulo IV). A pesar de los pocos puntos existentes y de la alta distorsión geométrica del compuesto **13** la correlación es buena y apunta a una contribución máxima de $+36.5 \text{ cm}^{-1}$ de un estado cuando éste se encuentre degenerado con el GS. Desgraciadamente, disponemos de menos datos para la correlación de contribuciones negativas y, aun así, se vislumbra una correlación del mismo tipo.

Remarcamos que los resultados experimentales y teóricos concuerdan en que los entornos de coordinación más distorsionados de **10** y principalmente **11** dan un valor de parámetro del zfs rómbico mayor (E/D), mientras que el menos distorsionado estructural y electrónicamente (**12**) da valores de E/D casi nulos.

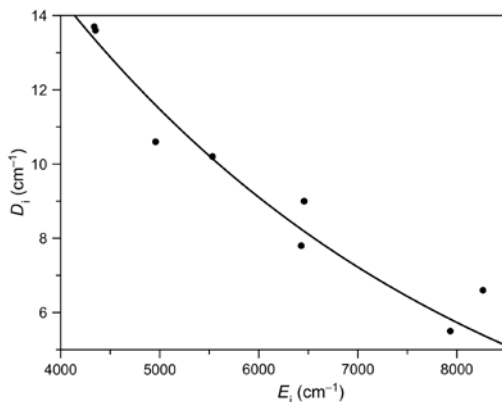


Figura III.12. Correlación entre las contribuciones positivas al parámetro axial del zfs de los estados excitados más estables (Q_i) y la energía de estos estados (Δ_{Q_i}) en los compuestos tetraédricos **10–13**. La línea corresponde al mejor ajuste.

III.2.4. Análisis del Comportamiento de Molécula Imán

El valor moderadamente grande y positivo de D obtenido para el compuesto **9** y los valores de D negativos, aunque significativamente más pequeños, para **10** y **11** plantearon la posibilidad de que **9–12** pudiesen mostrar efectos de lenta relajación de la magnetización, del mismo modo como ya se había observado en otros complejos mononucleares de Co^{II} tetraédricos^{2–4,10,5–9,11–16} y pentacoordinados.^{17–19}

Se estudió la susceptibilidad magnética de los compuestos **9–12** en presencia de un campo magnético ac y diferentes campos aplicados dc . Los resultados se muestran en las figuras III.13–III.16 y anexo figuras SIII.1–SIII.3.

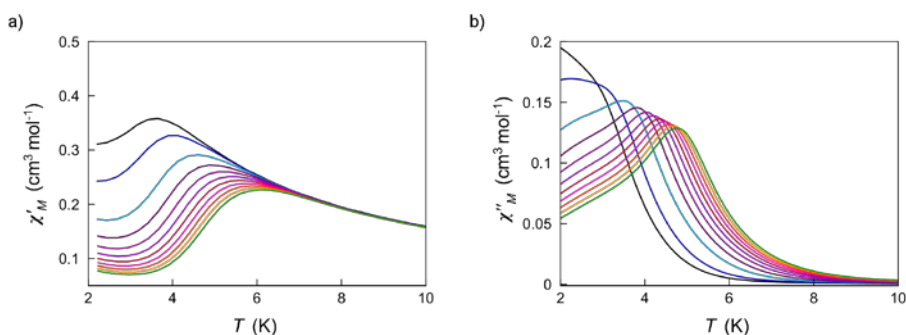


Figura III.13. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 1000 G en un rango de frecuencias de 1,0 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **9**.

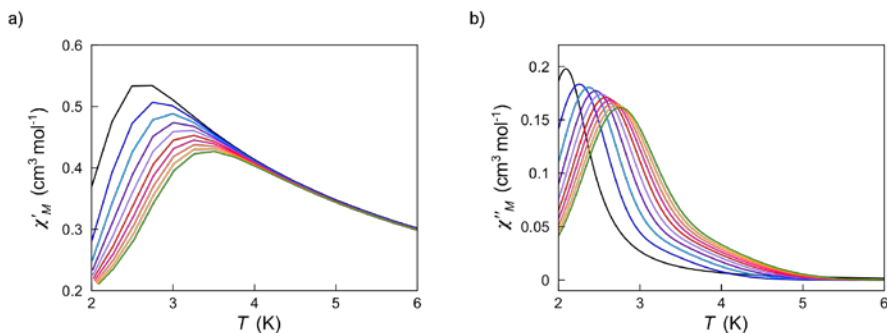


Figura III.14. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 1000 G en un rango de frecuencias de 1,0 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **10**.

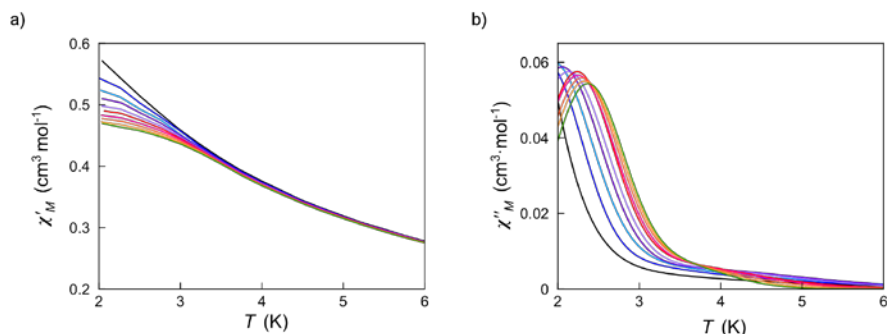


Figura III.15. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 1000 G en un rango de frecuencias de 1,0 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **11**.

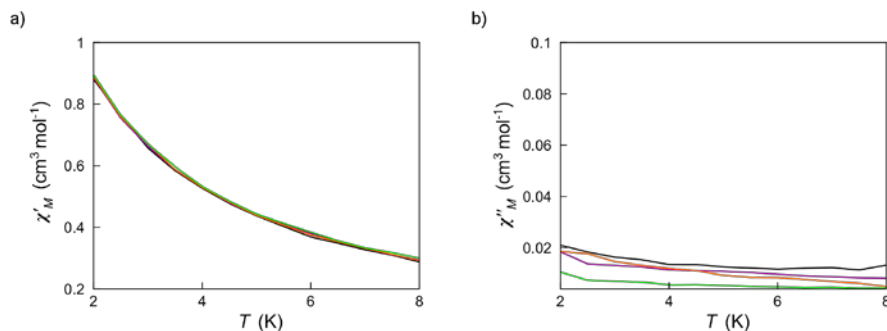


Figura III.16. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 2500 G en un rango de frecuencias de 0,3 (negro) hasta 1,3 (verde) kHz para el compuesto **12**.

El compuesto **12** es el único que no presenta señales fuera de fase de la susceptibilidad magnética, probablemente debido al valor positivo de D o a su pequeña magnitud. Los compuestos **9–11** exhiben una lenta relajación de la magnetización por debajo de una temperatura de bloqueo. Además cabe destacar que el compuesto **9** en ausencia de un campo dc muestra débiles señales fuera de fase de la magnetización (figura III.17) que desgraciadamente no han podido ser analizadas debido a la poca intensidad y el ruido de éstas. En cuanto un campo dc pequeño ($H > 100$ G) [anexo, figura SIII.1a], la dependencia con la frecuencia de la susceptibilidad magnética se manifiesta claramente, lo que nos hace pensar que las señales de χ''_M en ausencia de campo dc para **9** son debidas al comportamiento de molécula imán y no de vidrio de espín como ocurría en los complejos octaédricos **1** y **7**.

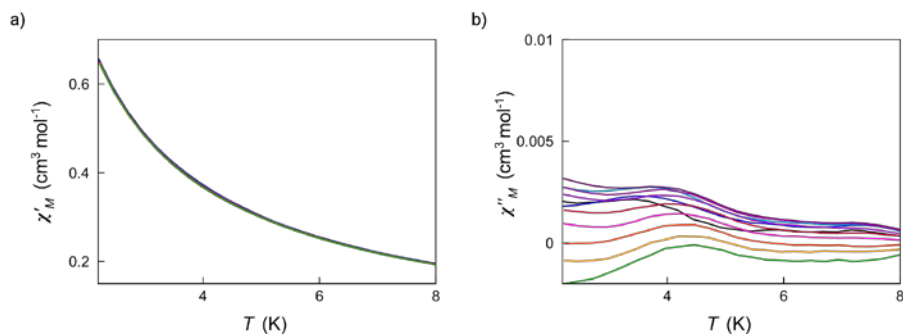


Figura III.17. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 1000 G en un rango de frecuencias de 1,0 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **9**.

La lenta relajación magnética de **9–12** se analizó mediante la ecuación de Arrhenius (ecuación I.9) y el modelo de Debye²⁰ (gráficos Cole-Cole, ecuación I.12), lo que permitió obtener los tiempos de relajación (τ_0), la energía de activación (E_a) y el valor de α , parámetro que da cuenta de la distribución de procesos de relajación en la muestra. Los valores obtenidos se resumen en la tabla III.4.

La variación de los tiempos de relajación con la temperatura sigue una ley de Arrhenius característica de un único mecanismo Orbach para los compuestos **9–11** (figuras III.18–III.20). Los valores obtenidos para **9** de τ_0 y E_a son similares en todos los campos y del orden de los observados en otros SIMs de Co^{II} octaédricos.^{21–29} Asimismo, los valores obtenidos para los compuestos tetraédricos también se encuentran dentro de los publicados en otros Co^{II} con la misma geometría.^{6,14,16,17}

Lamentablemente los datos del compuesto **11** no han podido ser analizados a todos los campos a los que se han realizado las medidas debido a las temperaturas tan bajas a las que presentaba los máximos fuera de fase de la susceptibilidad. Únicamente se han podido obtener buenos ajustes de los datos a los campos de 1000 y 2500 G (figuras III.20 y III.22).

Se podría esperar que la T_B del compuesto **9** fuese mayor que la del resto, debido a su mayor ζ/f . Sin embargo, no caigamos en tentaciones de generar fáciles conclusiones.

Tabla III.4. Datos magnéticos obtenidos de las medidas *ac* para los compuestos **9-11**.

Compuesto	$H^{[a]}$ (G)	$\tau_0(1)^{[b]}$ (s)	$E_a^{[b]}$ (cm ⁻¹)	$\alpha^{[c]}$	$\chi_s^{[c]}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$\chi_T^{[c]}$ (cm ³ mol ⁻¹)
9	500	$4,89 \times 10^{-7}$	10,13	-	-	-
9	1000	$9,40 \times 10^{-8}$	17,4	0,176 (3,5 K)	0,046 (3,5 K)	0,425 (3,5 K)
				0,127 (4,0 K)	0,038 (4,0 K)	0,378 (4,0 K)
				0,111 (4,5 K)	0,031 (4,5 K)	0,339 (4,5 K)
9	2500	$8,73 \times 10^{-8}$	17,4	0,180 (3,5 K)	0,024 (3,5 K)	0,407 (3,5 K)
				0,111 (4,0 K)	0,023 (4,0 K)	0,364 (4,0 K)
				0,109 (4,5 K)	0,016 (4,5 K)	0,329 (4,5 K)
10	500	$9,16 \times 10^{-9}$	13,6	0,077 (2,5 K)	0,323 (2,5 K)	0,603 (2,5 K)
				0,090 (2,7 K)	0,305 (2,7 K)	0,560 (2,7 K)
				0,081 (3,0 K)	0,304 (3,0 K)	0,521 (3,0 K)
10	1000	$7,60 \times 10^{-9}$	14,4	0,104 (2,5 K)	0,181 (2,5 K)	0,590 (2,5 K)
				0,074 (2,7 K)	0,189 (2,7 K)	0,550 (2,7 K)
				0,065 (3,0 K)	0,197 (3,0 K)	0,516 (3,0 K)
10	2500	$3,41 \times 10^{-8}$	13,0	0,137 (2,5 K)	0,098 (2,5 K)	0,489 (2,5 K)
				0,122 (2,7 K)	0,101 (2,7 K)	0,489 (2,7 K)
				0,099 (3,0 K)	0,113 (3,0 K)	0,477 (3,0 K)
10	5000	$6,16 \times 10^{-9}$	14,8	0,162 (2,5 K)	0,080 (2,5 K)	0,317 (2,5 K)
				0,165 (2,7 K)	0,078 (2,7 K)	0,354 (2,7 K)
				0,159 (3,0 K)	0,079 (3,0 K)	0,377 (3,0 K)
11	1000	$4,17 \times 10^{-8}$	19,1	-	-	-
11	2500	$4,17 \times 10^{-8}$	19,1	0,243 (2,0 K)	0,082 (4,0 K)	0,662 (4,0 K)
				0,179 (2,25 K)	0,088 (5,0 K)	0,512 (5,0 K)

^[a] Resultados obtenidos para diferentes campos *dc* aplicados. ^[b]Factor pre-exponencial. ^[c] Barrera de energía. ^[d] Parámetro del Cole-Cole. ^[e] Susceptibilidad isoterma. ^[f] Susceptibilidad adiabática.

La representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M a diferentes temperaturas se muestra en la figuras III.18, III.21 y III.22 para los tres compuestos. Todos ellos tienen forma de semicírculo *cuasi*-perfecto cuando se aplica un campo magnético *dc*, algo que se pone de manifiesto en los pequeños valores encontrados de α , indicando que todas las moléculas relajan del mismo modo o que únicamente existe un único proceso de relajación a las temperaturas analizadas. Del mismo modo que sugerían las representaciones del $\ln\tau_0$ frente a $1/T$.

Tanto las temperaturas de bloqueo como los valores obtenidos de los ajustes de los datos *ac* muestran una clara diferencia entre el compuesto pentacoordinado (**9**) y los dos compuestos tetraédricos (**10** y **11**). El compuesto **9** presenta barreras energéticas experimentales que no se corresponden con las barreras energéticas teóricas, lo que es habitual en compuestos con acoplamiento espín-órbita de primer orden. Sin embargo, en **10** y **11** sí existe esa correspondencia. De manera que, tanto la barrera energética obtenida a partir de los valores teóricos de *D* y *E* (13,3 y 19,2 cm^{-1} , respectivamente) o aquellos que son obtenidos por las medidas de susceptibilidad magnética y magnetización (12,5 y 15,4 cm^{-1} , respectivamente) son del orden de los extraídos directamente desde el estudio de la lenta relajación de la magnetización y siguen la misma tendencia entre los compuestos **10** y **11** (14,4 y 19,1 cm^{-1} a un campo *dc* de 1000 G, respectivamente).

Sabemos que es difícil relacionar T_B con *D* e incluso con E_a . En sistemas con acoplamiento espín-órbita de primer orden, se desconoce cómo *D* y E_a van relacionadas, y una barrera energética no asegura la presencia de un comportamiento de SIM. Incluso, un valor positivo del parámetro *D*, que no puede generar una barrera energética, permite la observación de una lenta relajación de la magnetización. En **10** y **11**, al igual que en **12**, donde el χ_f proviene de un acoplamiento espín-órbita de segundo orden, como hemos visto, sí que existe esta relación y se cumplen las reglas básicas para observar una lenta relajación de la magnetización. Así, **10** y **11**, con un valor negativo de *D*, y por tanto una barrera típica, sí presentan un comportamiento de SIM. Sin embargo, el compuesto **12** con un valor positivo de *D* no debe presentar una barrera de energía y, en consecuencia, no es un SIM.

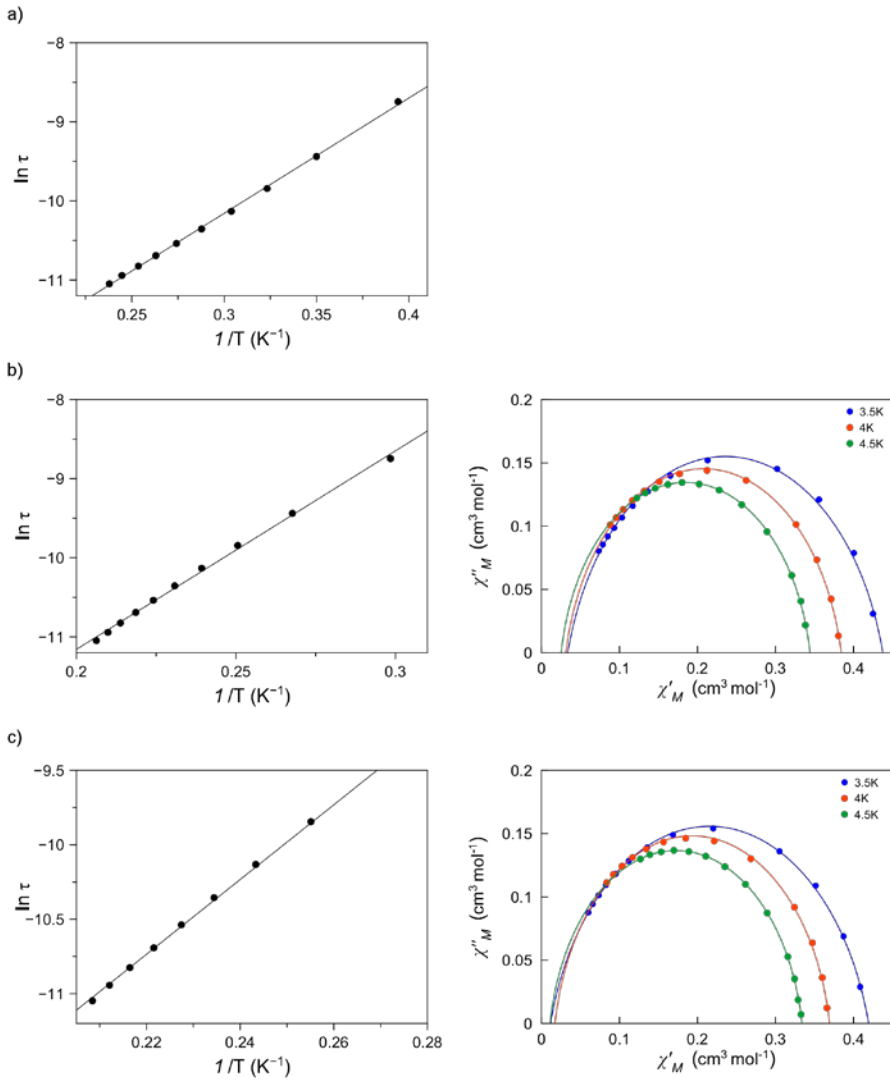


Figura III.18. Representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M bajo un campo dc (derecha) a diferentes temperaturas y representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ (izquierda) a 500 (a), 1000 (b) y 2500 (c) G, líneas continuas muestran el ajuste para el proceso de relajación del compuesto **9**.

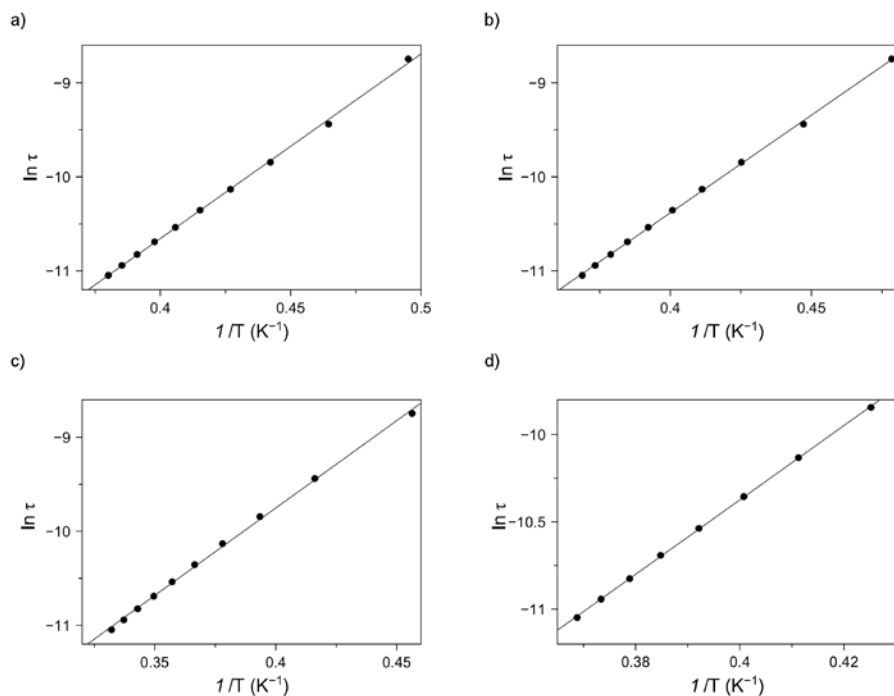


Figura III.19. Representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ para el compuesto **10** a 500 (a), 1000 (b), 2500 (c) y 5000 G (d). Las líneas continuas muestran el mejor ajuste para cada campo.

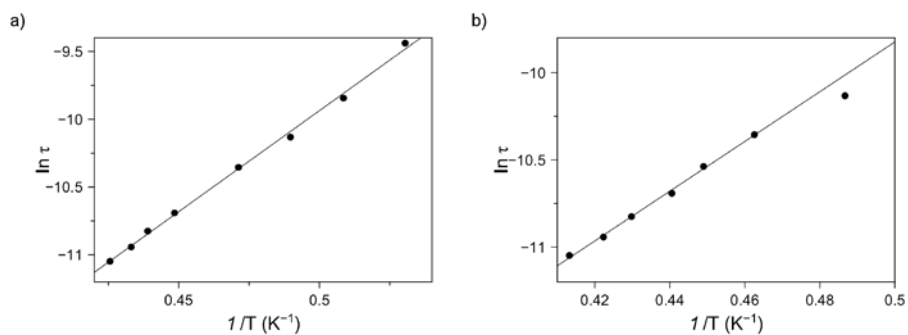


Figura III.20. Representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ para el compuesto **11** a 1000 (a) y 2500 G (b). Las líneas continuas muestran el mejor ajuste.

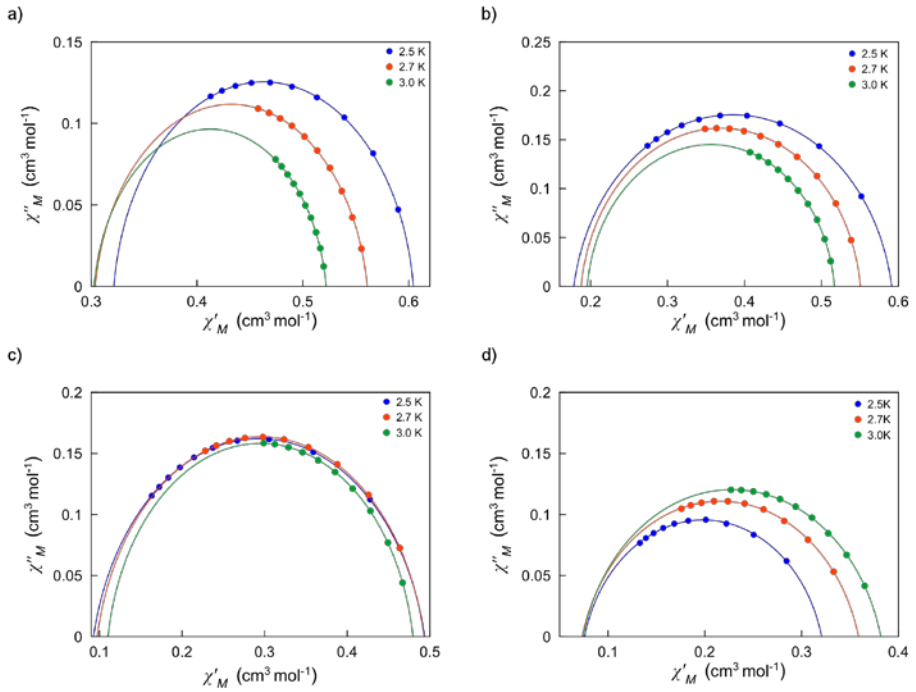


Figura III.21. Representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M para el compuesto **10** bajo varios campos d_c ; 500 (a), 1000 (b), 2500 (c) y 5000 G (d). Las líneas continuas muestran el ajuste para cada temperatura y campo.

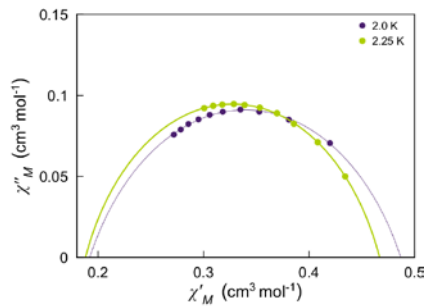


Figura III.22. Representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M para el compuesto **11** bajo un campo d_c aplicado de 2500 G. Las líneas continuas muestran el ajuste para cada temperatura.

III.3. Conclusiones

En resumen, en este capítulo se han sintetizado cuatro compuestos que conforman dos familias; la del pentacoordinado (**9**) y la de los tetraédricos (**10-12**), las cuales nos han permitido completar el estudio magneto-estructural-electrónico que comenzamos en el capítulo II.

Así pues, el compuesto **9** ha sido analizado mediante el modelo de SOC y del ζf^5 , mientras que los compuestos tetraédricos han sido tratados únicamente por el modelo del ζf^5 . Recordemos que el SOC es el modelo utilizado cuando existe un fuerte acoplamiento de primer orden en complejos octaédricos en una geometría cercana a la ideal. Sin embargo, el compuesto **9** se aleja sustancialmente de la idealidad de una geometría octaédrica, por ello estas distorsiones deben tratarse a la vez que el acoplamiento espín-órbita. Por otro lado, los compuestos **10-12** al ser complejos tetraédricos no presentan acoplamiento espín-órbita de primer orden pero al tener una geometría distorsionada podemos considerar un fuerte desdoblamiento a campo cero y, por tanto, tratarlo con el modelo ζf^5 .

Dados los resultados del análisis magneto-estructural y los resultados de los cálculos teóricos podemos concluir que:

- (i) El signo de D permite predecir la presencia de un comportamiento de SIM en compuestos donde el ζf^5 está gobernado por un acoplamiento espín-órbita de segundo orden pero no en aquellos en los que esté gobernado por un acoplamiento espín-órbita de primer orden. Así pues, en los compuestos **10-12** conociendo el valor de D del cálculo y los ajustes de los datos podíamos prever que el compuesto **12** no se comportaría como un SIM.
- (ii) La diferente simetría molecular de los compuestos, y por consiguiente, la diferente configuración electrónica entre estos dos grupos s (pentacoordinados y tetraédricos) conduce a diferentes magnitudes, e incluso, a cambios de signo del ζf^5 axial. Las contribuciones para el compuesto **9**, más similar a una geometría octaédrica, posee contribuciones al parámetro D positivas y mucho más grandes que las de **10-12**. Además, para **10-12** algunas de las contribuciones son de signo opuesto, esta puede ser una de las causas de la marcada atenuación del valor de D . Al hilo del análisis en los compuestos tetraédricos, se establece que el decaimiento de las contribuciones positivas, D_{Q_i} , correlacionan con la energía de los estados excitados Q_i (Δ_{Q_i}) siguiendo una ley proporcionada por una distribución de Poisson.

- (iii) Mayores valores del δ rómbico se obtienen en los complejos más distorsionados (**10** y **11**), mientras que para el compuesto menos distorsionado (**12**) se obtienen un valor casi nulo.

Por último, con respecto al análisis del comportamiento de molécula imán es importante remarcar que para los complejos donde no existe un acoplamiento espín-órbita de primer orden (**10-12**) las barreras energéticas experimentales se corresponden con las barreras energéticas teóricas, a diferencia de lo que ocurre con los compuestos octaédricos y pentacoordinados donde no se corresponden.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Alvarez, S.; Lluell, M. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, No. 19, 3288.
- (2) Zadrozny, J. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (51), 20732.
- (3) Buchholz, A.; Escola, A. O.; Plass, W. *Comptes Rendus Chim.* **2012**, *15* (10), 929.
- (4) Huang, W.; Liu, T.; Wu, D.; Cheng, J.; Ouyang, Z. W.; Duan, C. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (43), 15326.
- (5) Titiš, J.; Miklovič, J.; Boča, R. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *35*, 72.
- (6) Zadrozny, J. M.; Telsler, J.; Long, J. R. *Polyhedron* **2013**, *64*, 209.
- (7) Boča, R.; Miklovič, J.; Titiš, J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (5), 2367.
- (8) Fataftah, M. S.; Zadrozny, J. M.; Rogers, D. M.; Freedman, D. E. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (19), 10716.
- (9) Saber, M. R.; Dunbar, K. R. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (82), 12266.
- (10) Idešicová, M.; Titiš, J.; Krzystek, J.; Boča, R. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (Ii), 9409.
- (11) Zadrozny, J. M.; Liu, J.; Piro, N.; Chang, C. J.; Hill, S.; Long, J. R. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (33), 3927.
- (12) Cao, D.-K.; Feng, J.-Q.; Ren, M.; Gu, Y.-W.; Song, Y.; Ward, M. D. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (78), 8863.
- (13) Yang, F.; Zhou, Q.; Zhang, Y.; Zeng, G.; Li, G.; Shi, Z.; Wang, B.; Feng, S. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (46), 5289.
- (14) Cao, D.-K.; Wei, R.-H.; Li, X.-X.; Gu, Y.-W. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (12), 5755.
- (15) Smolko, L.; Černák, J.; Dušek, M.; Miklovič, J.; Titiš, J.; Boča, R. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (40), 17565.
- (16) Vaidya, S.; Upadhyay, A.; Singh, S. K.; Gupta, T.; Tewary, S.; Langley, S. K.; Walsh, J. P. S.; Murray, K. S.; Rajaraman, G.; Shanmugam, M. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (18), 3739.
- (17) Jurca, T.; Farghal, A.; Lin, P.; Korobkov, I.; Murugesu, M.; Richeson, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (40), 15814.
- (18) Habib, F.; Luca, O. R.; Vieru, V.; Shiddiq, M.; Korobkov, I.; Gorelsky, S. I.; Takase, M. K.; Chibotaru, L. F.; Hill, S.; Crabtree, R. H.; Murugesu, M. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52* (43), 11290.
- (19) Piñero Cruz, D. M.; Woodruff, D. N.; Jeon, I.-R.; Bhowmick, I.; Secu, M.; Hillard, E. a.; Dechambenoit, P.; Clérac, R. *New J. Chem.* **2014**, *38* (8), 3443.
- (20) Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9* (4), 341.
- (21) Vallejo, J.; Castro, I.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; De Munno, G.; Wernsdorfer, W.; Pardo, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (38), 15704.
- (22) Chandrasekhar, V.; Dey, A.; Mota, A. J.; Colacio, E. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (8), 4554.
- (23) Colacio, E.; Ruiz, J.; Ruiz, E.; Cremades, E.; Krzystek, J.; Carretta, S.; Cano, J.; Guidi, T.;

- Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52* (35), 9130.
- (24) Gomez-Coca, S.; Cremades, E.; Aliaga-Alcalde, N.; Ruiz, E. J. *Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (18), 7010.
- (25) Wu, D.; Zhang, X.; Huang, P.; Huang, W.; Ruan, M.; Ouyang, Z. W. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (19), 10976.
- (26) Zhu, Y.-Y.; Cui, C.; Zhang, Y.-Q.; Jia, J.-H.; Guo, X.; Gao, C.; Qian, K.; Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (4), 1802.
- (27) Gómez-Coca, S.; Urtizberea, A.; Cremades, E.; Alonso, P. J.; Camón, A.; Ruiz, E.; Luis, F. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1.
- (28) Herchel, R.; Váhovská, L.; Potočník, I.; Trávníček, Z. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (12), 5896.
- (29) Zhu, Y.-Y.; Zhu, M.-S.; Yin, T.-T.; Meng, Y.-S.; Wu, Z.-Q.; Zhang, Y.-Q.; Gao, S. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (8), 3716.

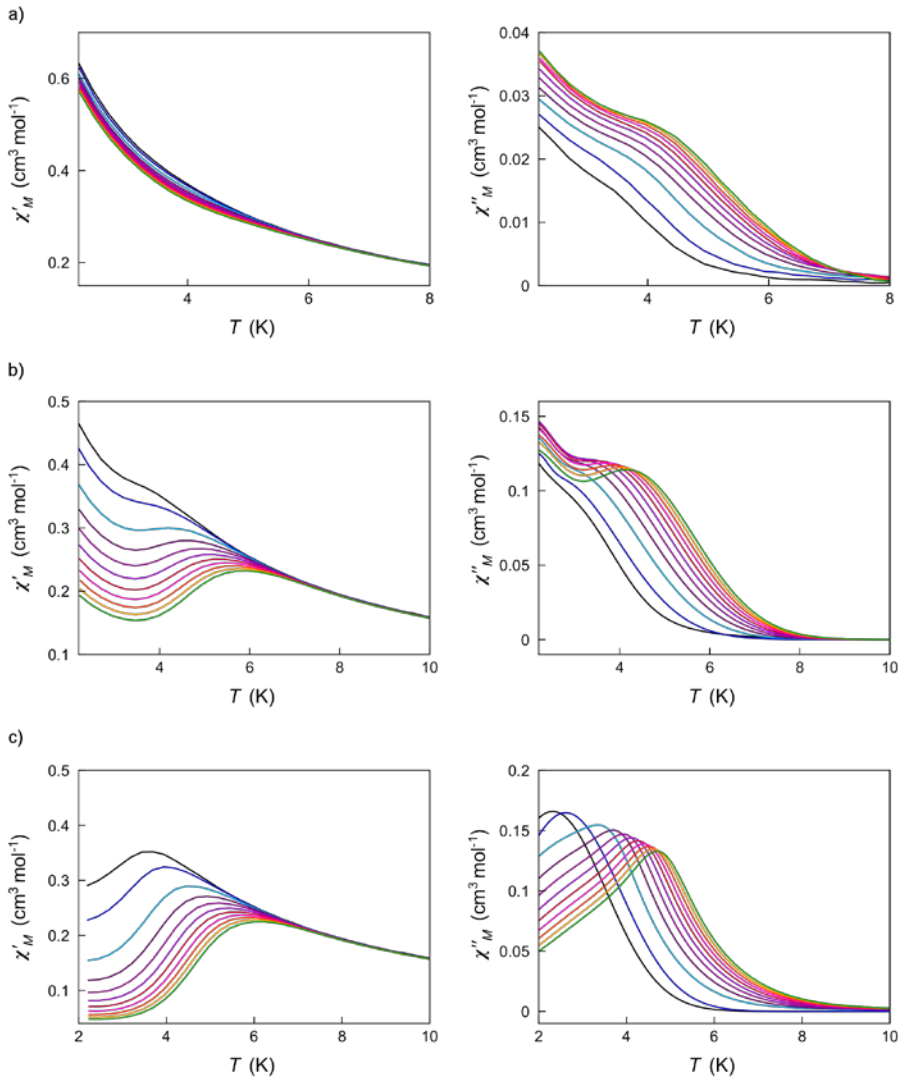


Figura SIII.1. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo d_c de 100(a), 500 (b) y 2500 G (c) en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **9**.

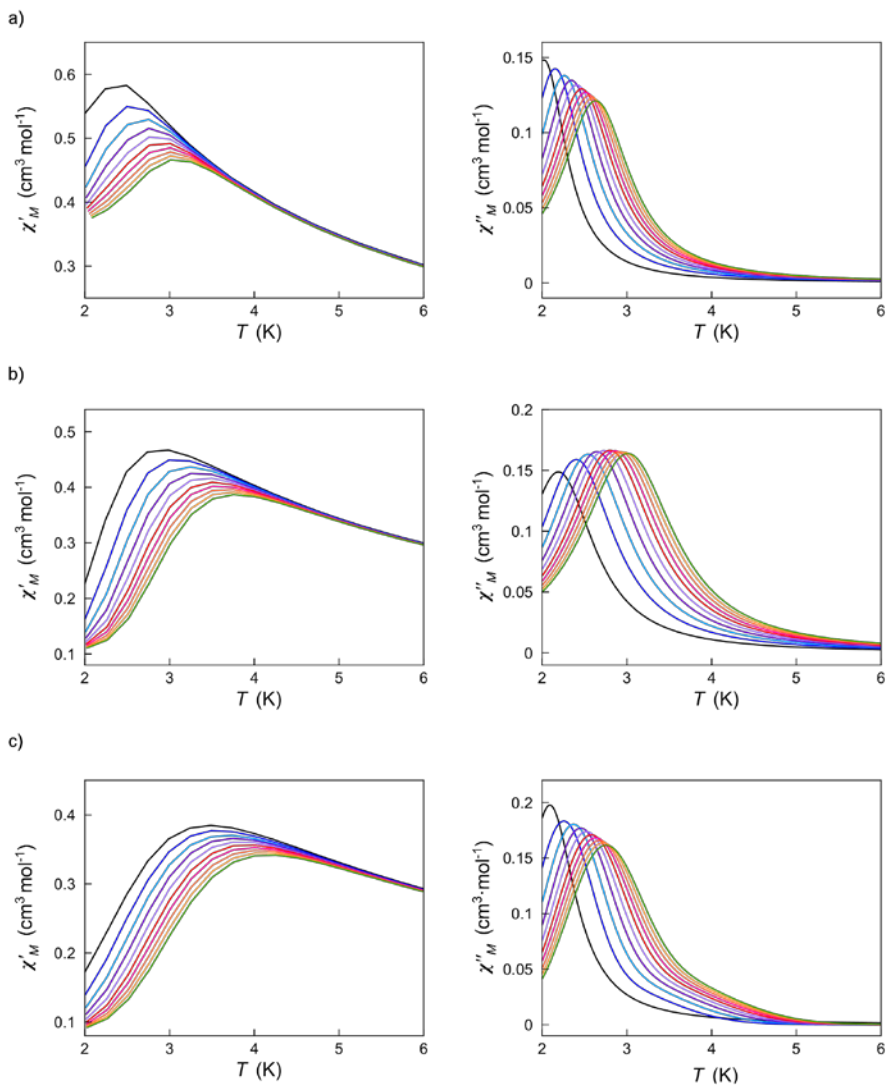


Figura SIII.2. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 500 (a), 2500 (b) y 5000 G (c) en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **10**.

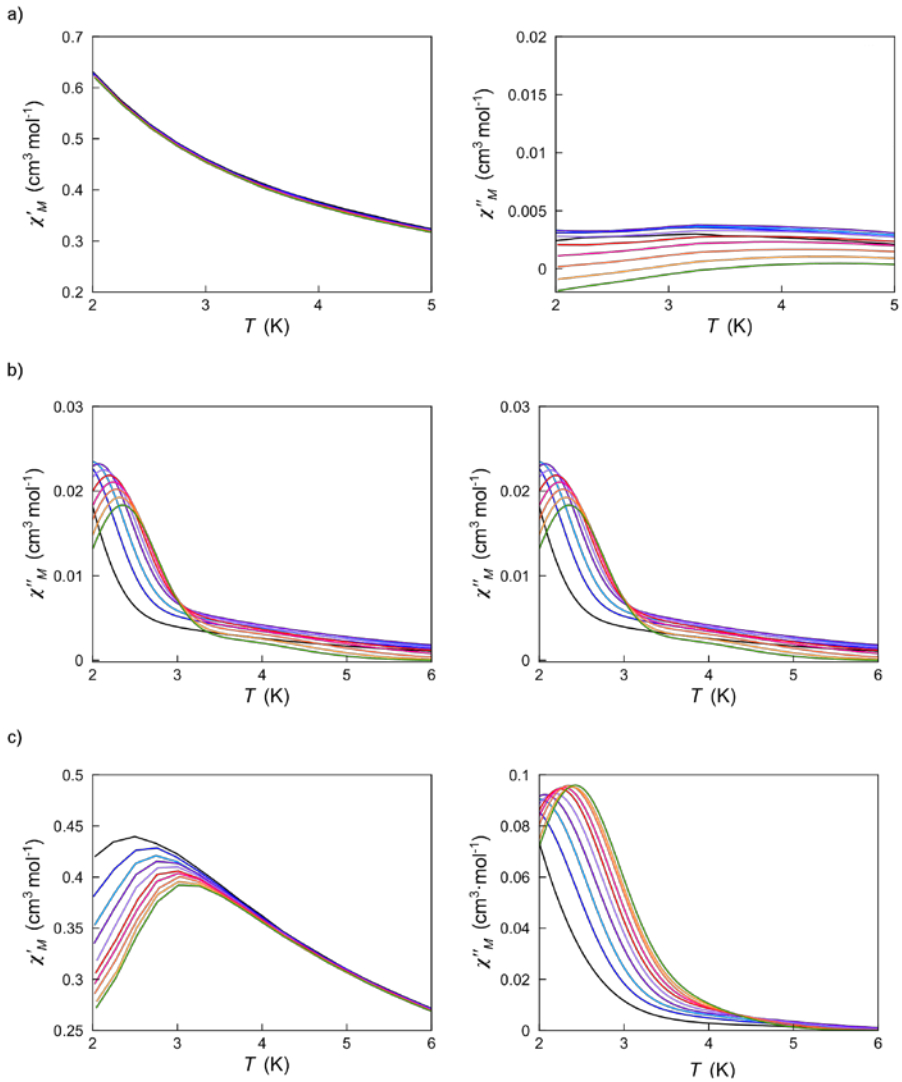


Figura SIII.3. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo d_c de 0 (a), 500 (b) y 2500 G (c) en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **11**.

IV

Capítulo IV

Interruptores magnéticos

IV.1. Antecedentes y Objetivos

IV.1.1. Antecedentes

Solo dos años después de que O. Kahn postulase en 1991 que una única molécula pudiera exhibir histéresis magnética¹ se observaron por primera vez efectos de lenta relajación de la magnetización en complejos polinucleares discretos, lo cual constituyó un hito en la historia del magnetismo molecular.^{2,3} Durante la siguiente década se sintetizaron una gran cantidad de complejos polinucleares con diferentes iones de lantánidos y metales de transición, que presentaban efectos de lenta relajación magnética. A este tipo de compuestos se les denominó Moléculas Imán [Single-Molecule Magnets (SMMs) en inglés]⁴ y su interés radica en sus posibles aplicaciones en dispositivos cuánticos o como memorias magnéticas de alta densidad.⁵⁻⁹ Más tarde, el descubrimiento en 2003 de efectos de lenta relajación magnética en complejos mononucleares de iones lantánidos¹⁰⁻¹² [llamados Single-Ion Magnets (SIMs) en inglés], puso de nuevo en actualidad a este tipo de compuestos. Recientemente, como consecuencia de estos descubrimientos, la investigación se ha ido extendiendo hasta obtener SIMs de metales de transición [primera (Ni^I,¹³ Ni^{II},¹⁴ Fe^{II},¹⁵⁻¹⁸ Co^{II}¹⁹⁻²⁷ y Mn^{III}²⁸⁻³⁰) y tercera^{31,32} series]. Desde un punto de vista experimental y teórico, este tipo de moléculas, donde un solo ión metálico está presente, constituyen el modelo más simple para el estudio y comprensión de los fenómenos de lenta relajación de la magnetización y de túnel cuántico.^{33,34}

Por otra parte, los SIMs son sistemas atractivos debido a la posibilidad de poder modular y controlar los efectos de relajación magnética por un estímulo externo, como por ejemplo el campo magnético,^{22,35} un proceso redox,³⁶ etc. En este sentido, el comportamiento magnético de los SIMs depende de sutiles y pequeñas variaciones en el entorno de coordinación del metal, lo que en última instancia determinará el signo y la magnitud del parámetro de la anisotropía magnética axial.^{20,37} Todo esto ha permitido que los SIMs sean el escenario perfecto para el estudio de nuevos compuestos con posible aplicación como sensores y en el emergente campo de la espintrónica molecular.

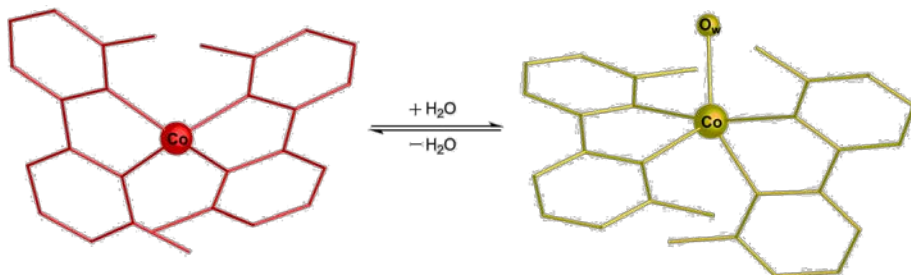
En relación a su posible aplicación como sensores, se debe destacar que Vallee y Williams propusieron el término estado entático (del inglés “entatic” o strained state)³⁸⁻⁴⁰ a la minimización de la energía de activación resultante de que el átomo metálico adopte una geometría o entorno de coordinación inusual. Dicha geometría, requerida para una función específica en el centro catalítico de la enzima, favorece la reacción. Existen ejemplos similares en los que un sustrato es absorbido o liberado mediante el control del cambio conformacional o estado entático. Por ejemplo, la

superoxidodismutasa (SOD) de hierro o manganeso en la que una molécula de superóxido es capaz de entrar en la cavidad gracias a la geometría de bipirámide trigonal que adopta el metal, dando lugar a una geometría octaédrica altamente distorsionada (estado entáctico). Este concepto ha sido introducido recientemente, aunque esporádicamente, al campo de la química de coordinación (por ejemplo, en el desarrollo de combustibles híbridos termo-solares⁴¹) denominándose “local sterically constrained enviroments”. No cabe duda de que este concepto puede ser especialmente útil en el campo del Magnetismo Molecular, concretamente en los denominados sensores magnéticos.

IV.1.2. Objetivos

La estrategia sintética que planteamos se basa en la obtención de complejos mononucleares de iones metálicos anisótropos en los que el ligando coordinado favorezca distorsiones en el entorno de coordinación del metal dando lugar, en última instancia, a valores elevados del parámetro de la anisotropía magnética axial. Además, la captación o liberación de un sustrato (disolvente), puede verse favorecida gracias a la geometría adoptada, dando lugar a efectos de lenta relajación magnética dependientes de dicho sustrato.

Así pues, en este capítulo presentamos dos compuestos mononucleares de Co^{II} de fórmula $[\text{Co}(\text{dmbpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**13**) y $[\text{Co}(\text{dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (**14**) donde $\text{dmbpy} = 6,6'$ -dimetil-2,2'-bipiridina. Esta pareja de compuestos, en su fase anhidra (**13**) e hidratada (**14**), exhiben un comportamiento magnético único y diferente entre sí; los efectos de lenta relajación se ven modificados por un cambio estructural al que también acompaña un cambio solvo-cromático (esquema IV.1).



Esquema IV.1. Esquema del cambio que se produce en el entorno de coordinación del Co^{II} al pasar de la fase anhidra (**13**, rojo intenso) a la fase hidratada (**14**, ocre).

Este cambio estructural ocurre en estado sólido y es totalmente reversible. La reversibilidad del proceso se puede entender si consideramos que ambos entornos están altamente distorsionados. Así pues, este cambio lo podríamos asociar a un estado entáxico inducido por el gran impedimento estérico que provoca el ligando al actuar como quelato.

IV.2. Resultados y Discusión

IV.2.1. Síntesis y Caracterización

El compuesto **13** fue preparado mediante una difusión de una disolución de acetonitrilo en una relación 1:2 metal/ligando de la sal de cobalto perclorato, $\text{Co}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,25 mmol), y el ligando dmbpy (0,5 mmol). Esta disolución fue transferida a un tubo para realizar una difusión en éter; al cabo de un día se obtuvieron cristales aptos para difracción de Rayos X sobre monocristal. Estos cristales deben ser conservados en las aguas madre para evitar la conversión a su fase hidratada. Por otro lado, el compuesto **14** fue obtenido mediante una reacción estequiométrica 1:2 metal/ligando de la sal de cobalto perclorato, $\text{Co}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,25 mmol) en agua, a la que se le añadió el ligando dmbpy (0,5 mmol) disuelto en metanol (relación 1:2, %volumen). Esta disolución se filtró, se dejó evaporar y al cabo de unos días se obtuvieron cristales aptos para difracción.

Para determinar de la composición química y estabilidad de ambos compuestos se utilizaron diversas técnicas de caracterización general. El uso de la espectroscopía infrarroja y el análisis EDAX acoplado a un microscopio electrónico de barrido (SEM) fue de poca utilidad dado que ambas muestras presentaban los mismos resultados; la presencia o ausencia de la molécula de agua no es posible conocerse por estas técnicas. Así pues, se llevó a cabo el análisis elemental y el termogravimétrico (ATG), con los que si fue posible detectar indirectamente la presencia de la molécula de agua (tabla IV.1 y figura IV.1).

Tabla IV.1. Datos químico-físicos^[a] de los compuestos mononucleares **13** y **14**.

Complejo	R. [%] ^[b]	Co/Cl ^[c]	C [%]	H [%]	N [%]	<i>n</i> ^[d]
13	92	1,92	45,76 (46,02)	3,91 (3,86)	8,92 (8,95)	-
14	77	1,89	45,01 (44,74)	3,98 (4,07)	8,75 (8,70)	1

^[a] Los valores teóricos del análisis elemental se dan entre paréntesis. ^[b] Rendimiento de la reacción. ^[c] Relación obtenida mediante microscopía electrónica de barrido. ^[d] Número de moléculas de agua, valor obtenido del ATG.

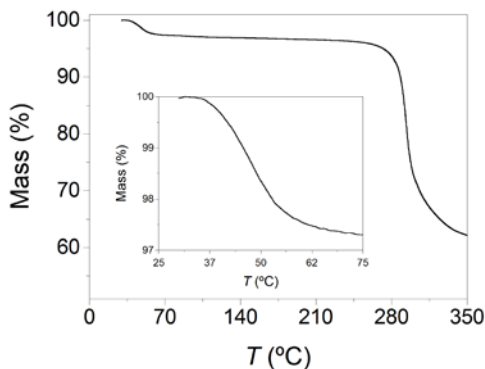


Figura IV.1. Análisis termogravimétrico bajo atmósfera seca de N_2 para el compuesto **14**. En el *inset* se muestra la ampliación de la primera pérdida de masa correspondiente a una molécula de agua.

Como podemos ver en el ATG, hay una rápida pérdida de masa desde temperatura ambiente hasta unos $75^\circ C$ que es consistente con la pérdida de una molécula de agua. Además, en un entorno ligeramente seco y una temperatura superior a $30^\circ C$ el compuesto **14** se transforma, en un período corto de tiempo, en el compuesto **13**. Ya dijimos que el compuesto **13** cuando se extrae de sus aguas madres es inestable y revierte rápidamente al compuesto **14**, captando una molécula de agua del ambiente. Así, las isotermas de adsorción/desorción realizadas sobre la muestra cristalina del compuesto **13** confirman la reversibilidad del proceso (figura IV.2).

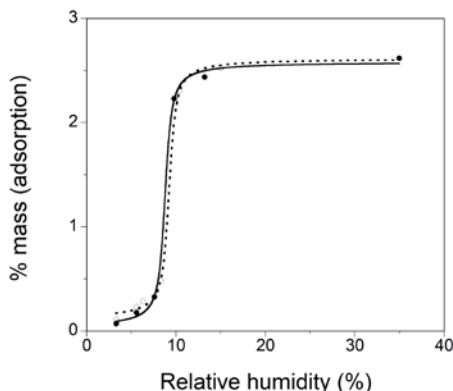


Figura IV.2. Isotermas de vapor de agua de adsorción (●) desorción (○) a $25^\circ C$ para el compuesto **13**.

Esta transformación viene acompañada de un cambio brusco de color desde un rojo intenso (**13**) a un color ocre (**14**) y viceversa (figura IV.3).

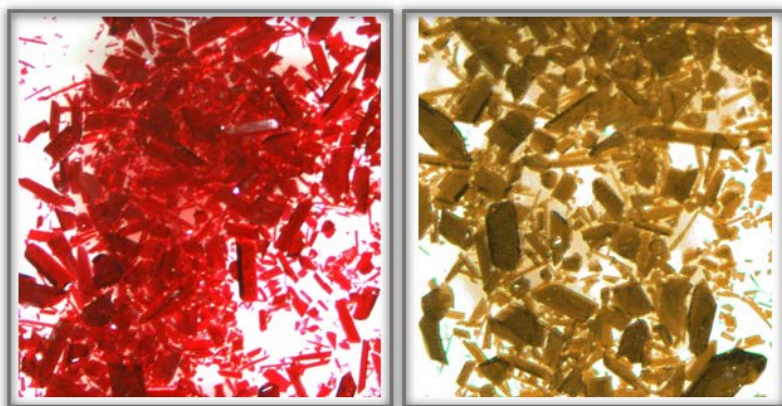


Figura IV.3. Fotografía tomada de la transformación de los cristales del compuesto **13** (izquierda) en el compuesto **14** al sacarlos de las aguas madres (derecha). Se observa el cambio de color atribuido a la coordinación de una molécula de agua.

Con el propósito de confirmar que esta transformación fuese totalmente reversible se realizaron los difractogramas en polvo durante un período de tiempo del compuesto **14**. Este compuesto fue deshidratado previamente en estufa durante 20 min a unos 80 °C, con el fin de asegurar que toda la fase hidratada (**14**) se había convertido en la fase deshidratada (**13**). Los difractogramas revelan la conversión de **13** en **14** en un período corto de tiempo. Este proceso se realizó durante más de 5 ciclos en los cuales la cristalinidad de las muestras continuó intacta, confirmando que se trataba de un proceso completamente reversible (figura IV.4).

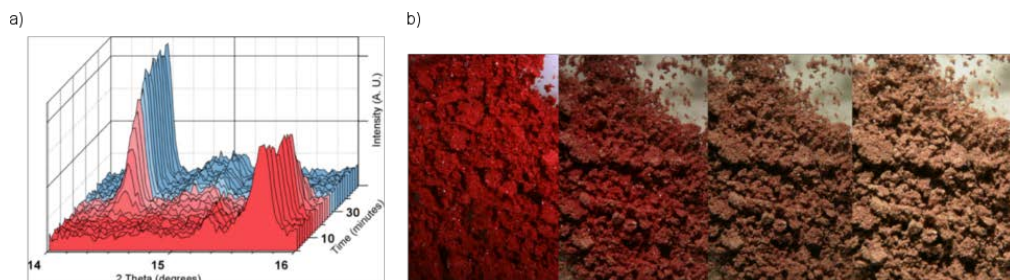


Figura IV.4. (a) Difractograma de rayos X en polvo de la muestra **13** que muestra la conversión en **14** al dejar la muestra al aire. (b) Secuencia de fotografías tomada sobre muestra sólida del compuesto **14** deshidratada a 80 °C y dejada al aire hasta su total transformación.

Por otro lado, se registraron los espectros UV-Vis en sólido y en disolución de ambas muestras (figura IV.5). Los resultados apoyan la existencia de un cambio en la esfera de coordinación del metal. Si nos fijamos en la zona de altas energías (200–300 nm), ambos compuestos muestran el mismo espectro electrónico: dos bandas nítidas y muy intensas que atribuimos a las bandas intraligando. Por otro lado, en la región del visible podemos

observar la presencia de una débil banda que se desplaza en energía para cada compuesto, atribuible al cambio en el entorno de coordinación del metal. La deconvolución de estas últimas bandas del espectro en disolución muestra que se trata de un conjunto de transiciones electrónicas (tabla IV.2).

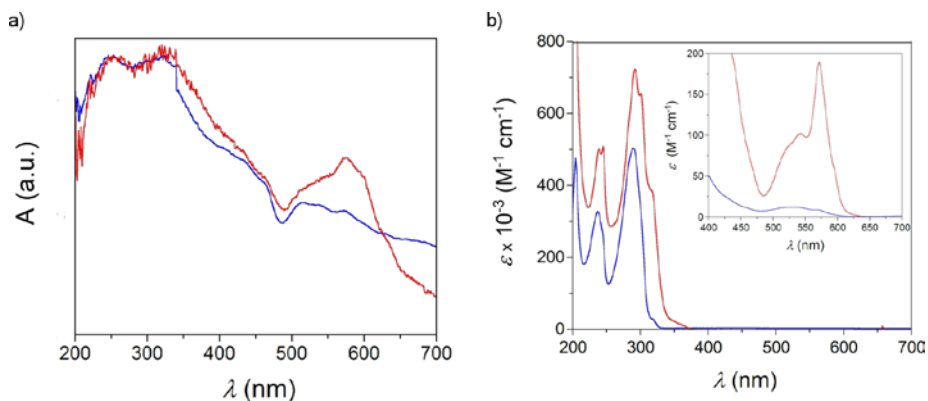


Figura IV.5. Espectro UV-Vis en sólido (a) y en disolución de acetonitrilo (b) para los compuestos **13** (línea roja) y **14** (línea azul) a temperatura ambiente. Siendo ϵ y λ el coeficiente de absorción molar y la longitud de onda, respectivamente.

Tabla IV.2. Datos experimentales y teóricos de las transiciones electrónicas en el rango del visible para los compuestos **13** y **14**.

	1		2	
	λ (nm) ^a	$\epsilon, f^* \cdot 10^4$ ^b	λ (nm) ^a	$\epsilon, f^* \cdot 10^4$ ^b
Experimentales	514	58,2	527	14,1
	548	94,2	544	0,7
	572	126,2	573	2,4
	588	60,5	-	-
Teóricos	590	15	494	5
	603	15	530	2
	871	7	876	2

^[a] Longitud de onda en nm. ^[b] Coeficiente de absorción molar en $M^{-1} cm^{-1}$ para los datos experimentales y los teóricos.

Como podemos observar en los valores de la tabla, algunas de las bandas coinciden para ambos compuestos. Esto sugiere la presencia de una mezcla de la fase hidratada y la deshidratada en la muestra de la medida. Aun así podemos concluir que las

transiciones más intensas tienen lugar en la región de más bajas energías: 548, 572 y 588 nm para **13** y 527 nm para **14**. Las más intensas corresponden al compuesto **13**, hecho previsible ya que las transiciones *d-d* en los compuestos tetraédricos están permitidas. Los valores obtenidos del cálculo TD-DFT en disolución de acetonitrilo para ambos compuestos están en sintonía con los datos experimentales observados. Por todo ello, podemos concluir, la mezcla existente de la fase hidratada y deshidratada es muy pequeña.

IV.2.2. Estructuras Cristalinas

Ambos compuestos cristalizan en el sistema monoclinico con un grupo espacial $P2_1/c$ con ligeras variaciones en los parámetros de celda, lo que conlleva a un volumen ligeramente superior en el compuesto **14**. La estructura pone de manifiesto un compuesto mononuclear con una entidad catiónica $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_2]^{+2}$ (**13**), $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$ (**14**) y dos aniones percloratos no coordinados que compensan las cargas (figura IV.6).

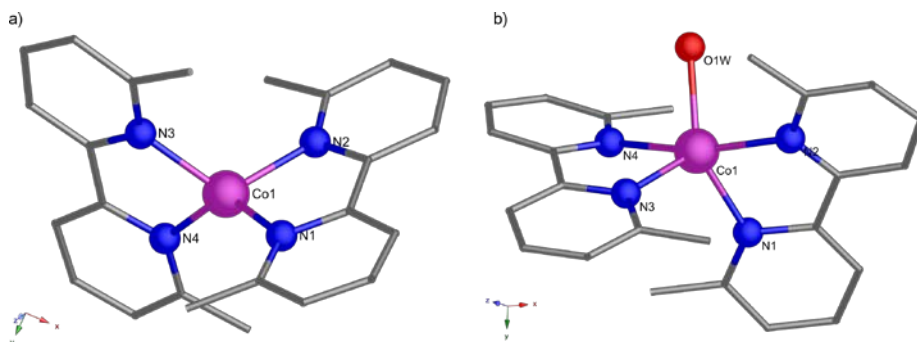


Figura IV.6. Vista en perspectiva de los compuestos **13** (a) y **14** (b), con el esquema de numeración del entorno del Co^{II} .

El átomo de cobalto en el compuesto **14** es pentacoordinado en un entorno de coordinación CoN_4O_w y adopta una geometría altamente distorsionada que se encuentra a medio camino entre una pirámide de base cuadrada y bipirámide trigonal. De hecho, el conocido parámetro de pseudo-rotación de Berry, τ , que describe dicha distorsión, tiene un valor de 0,44 (siendo $\tau = (\alpha - \beta) / 60$; siendo $\alpha = 165,84^\circ$ y $\beta = 131,42^\circ$). Para este tipo de entornos $[\text{M}(\text{AA})_2\text{X}]$ donde el ligando AA es un ligando bidentado del tipo diimina, el parámetro de Berry no es capaz de definir la distorsión adecuadamente.⁴² Por ello, hablaremos de una distorsión asimétrica de tipo T de la bipirámide trigonal, con unos valores de $115,2^\circ$ y $139,4^\circ$ para los ángulos Ow-Co-N_3

y Ow–Co–N1 (γ), respectivamente y de $165,84^\circ$ para el ángulo N4–Co–N2 (θ). Si consideramos que el entorno de coordinación es de pirámide de base cuadrada, a pesar de la gran distorsión, podemos decir que el plano ecuatorial se encuentra formado por los cuatro átomos de los ligandos dmbpy, donde las distancias son Co–N1 = 2,084 (4) Å, Co–N2 = 2,088(3) Å, Co–N3 = 2,0741(4) Å y Co–N5 = 2,084(4) Å. La posición apical la ocupa el átomo de oxígeno de la molécula de agua con una distancia de 2,079(4) Å. Se trata de distancias ligeramente inferiores a las que hemos visto en los anteriores compuestos, aun así se encuentran dentro de los valores esperados para un ion Co^{II} de alto espín. En cuanto a los ángulos ecuatoriales distan significativamente de 90° , valor esperado para una geometría pirámide de base cuadrada ideal, siendo el valor de los ángulos N1–Co–N2 y N3–Co–N4 de $80,02(13)^\circ$ y de $79,19(18)^\circ$, respectivamente. La gran distorsión del entorno en el coordinación del metal induce a una simetría no claramente definida entre la pirámide de base cuadrada (C_{4v}) y de la bipirámide trigonal (D_{3h}). La distancia intermetálica $\text{Co}\cdots\text{Co}$ más corta es de 8,605 Å. Las moléculas se encuentran bien aisladas a pesar de la existencia de leves interacciones π – π [distancia entre planos 3,83 Å] entre unidades vecinas, que dan lugar a entidades dimericas y la presencia de débiles interacciones por puentes de hidrógenos entre la molécula de agua coordinada y los aniones perclorato [$\text{O}\cdots\text{Ow} = 2,723(7)$ – $2,929(9)$ Å] (figura IV.7a).

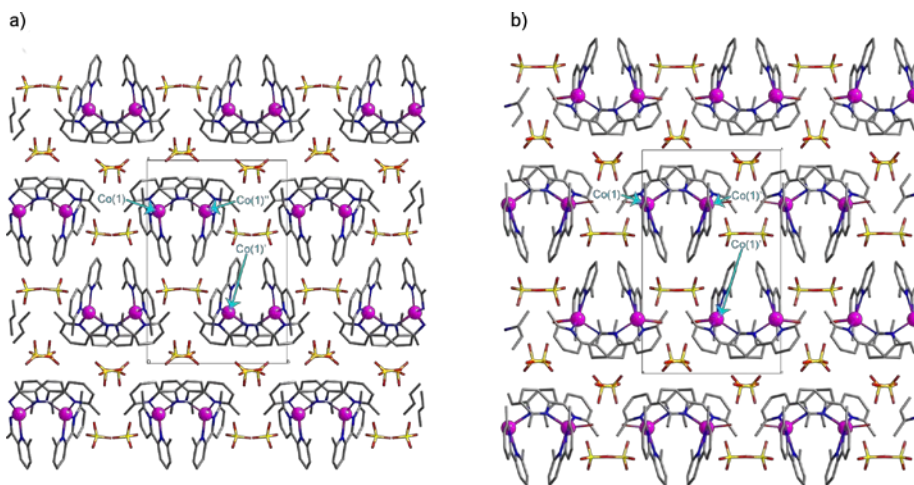
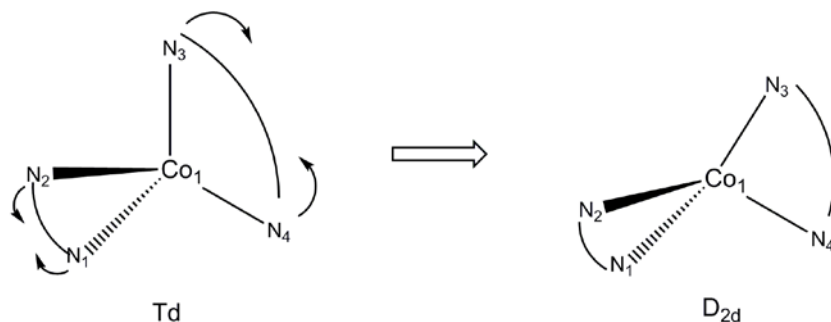


Figura IV.7. Vistas del empaquetamiento cristalino a lo largo del eje x de los compuestos **13** (a) y **14** (b). Los hidrógenos han sido omitidos para mayor claridad en la figura.

Por otro lado, el compuesto **13** presenta un entorno de coordinación tetraédrico altamente distorsionado. El tetraedro se encuentra definido por cuatro nitrógenos del ligando dmbpy donde las distancias son Co–N1 = 1,980(6) Å, Co–N2 = 2,033(6) Å,

Co–N3 = 2,015(6) Å y Co–N4 = 2,003(6) Å. Los ángulos que forman dichos ligandos son 83,02(2) y 83,5(2) °. Estos valores quedan lejos de los esperados para un tetraedro ideal (109,5°), dicha distorsión se debe al efecto quelato que ejerce la dmbpy al coordinar, dando lugar a lo que se conoce como efecto tenaza (*plier*, del término inglés) conduciendo a una simetría D_{2d} del entorno del metal. Esto se puede apreciar de manera muy clara en el esquema IV.2 donde vemos que los ángulos del tetraedro que se cierran son los ángulos formados por el ligando dmbpy; los ángulos restantes oscilan entre 115,7(2) y 131,4(2) °.



Esquema IV.2. Esquema en que se muestra el efecto tenaza causado por el ligando dmbpy en un entorno de coordinación tetraédrico para el compuesto **11**.

Las moléculas se encuentran bien aisladas siendo la distancia más corta de 7,809(1) Å. Del mismo modo que en el compuesto **13**, existen débiles interacciones de apilamiento π - π entre unidades vecinas siendo la distancia entre planos de 3,83 Å (figura IV.7b). Como observamos en la figura se trata de dos compuestos muy similares entre sí; incluso el empaquetamiento cristalino de ambos es muy similar. La reversibilidad de la conversión está ligada a las geometrías altamente distorsionadas del entorno de coordinación del metal. La entrada y salida de la molécula de agua se ve favorecida por estas distorsiones, del mismo modo que ocurriría con las SOD de manganeso o hierro. Podemos entenderlo como dos estados entátricos que minimizan la energía necesaria para la liberación o coordinación de la molécula de agua. Con el objetivo de confirmar este supuesto, se realizaron cálculos en fase gaseosa de ambos compuestos. Los resultados obtenidos determinan que la fase hidratada es la más estable (0,18 kcal/mol) con un valor de la barrera energética en el proceso de hidratación de tan sólo 1,91 kcal/mol (figura IV.8) Aun siendo la barrera energética de la deshidratación algo superior (2,09 kcal/mol) es lo suficientemente pequeña como para permitir la salida de la molécula de agua calentando ligeramente la muestra. Recordemos

que **14** empezaba a presentar una pérdida de masa a temperatura ambiente (ATG, figura IV.1).

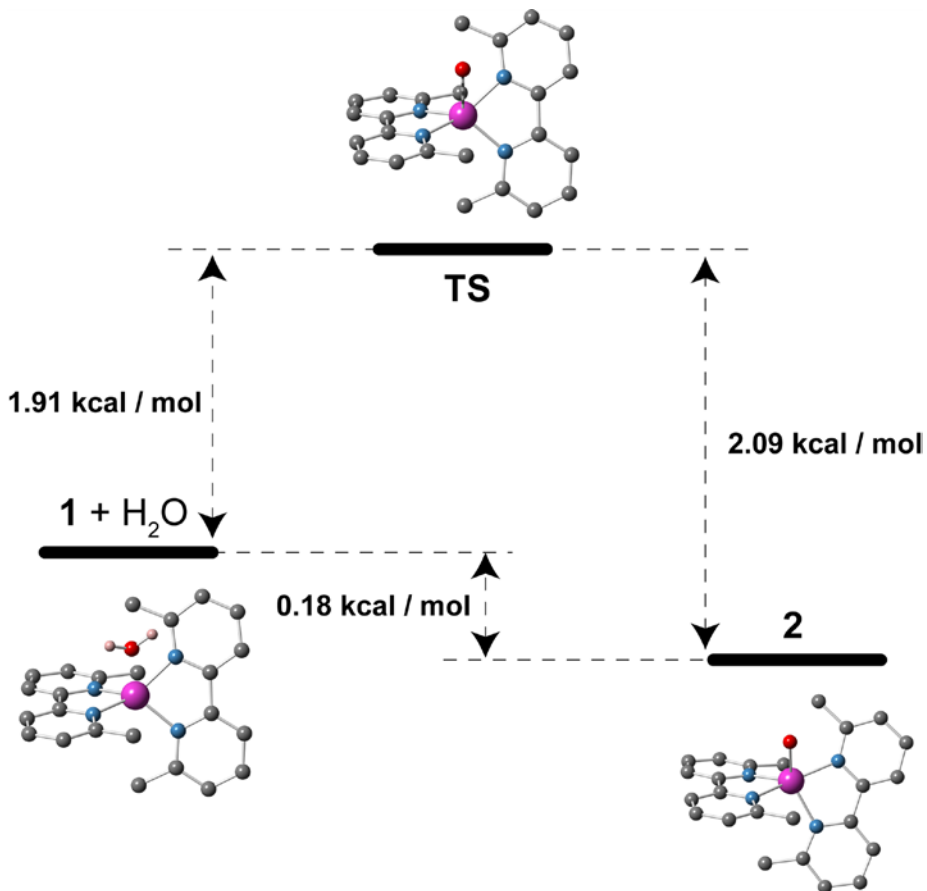


Figura IV.8. Vista esquemática de la estabilidad de las especies involucradas en el proceso de hidratación/deshidratación y el estado de transición (TS) de éste. Los valores son energías libres relativas calculadas en fase gas a 298 K (en kcal/mol). Se trata de la geometría molecular optimizada para las tres formas.

La existencia de un desdoblamiento a campo cero (ζ/s) en compuestos de Co^{II} se trata de algo bastante común. Generalmente, en los compuestos octaédricos el ζ/s está causado por el acoplamiento espín-órbita de primer orden. En los complejos tetraédricos, el ζ/s es algo menor aunque sigue siendo importante y está determinado por el acoplamiento espín-órbita de segundo orden. En ambas situaciones, los estados M_s diferentes [$\pm 1/2$ y $\pm 3/2$] se encuentran desdoblados y a bajas temperaturas únicamente los estados del M_s fundamental estarán poblados. A pesar de que el campo

aplicado acerca en energía dichos estados, las transiciones no serán visibles para las energías a las que trabaja el EPR. Este es el motivo por el cual, valores elevados de D no pueden ser determinados por EPR. Sin embargo, el EPR sí es capaz de ver las transiciones entre los M_s de signos contrarios del estado fundamental. Para que las transiciones electrónicas puedan darse debe cumplirse la regla de selección $\Delta M_s = \pm 1$. Por ello, en complejos con valores de D negativos y una distorsión rómbica inexistente ($E/D \sim 0$) los M_s no se encuentran mezclados y la regla de selección no se cumple. Esta es la razón por la que el compuesto **13** muestra un EPR silencioso. El resultado obtenido se encuentra en concordancia con los valores obtenidos del cálculo NEVPT2 ($D = -57 \text{ cm}^{-1}$ y un $E/D = 0,004$). A diferencia del compuesto **13**, el espectro de HFEPR del compuesto **14** sí pudo ser observado (figura IV.9).

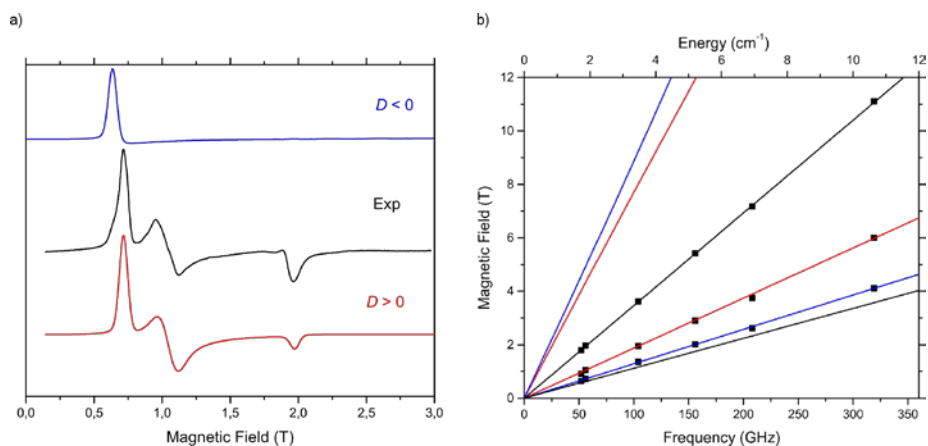


Figura IV.9. (a) Espectro experimental de HFEPR (línea negra) y simulaciones (línea azul, $D < 0$ y línea roja, $D > 0$) del compuesto **14** a 53,2 GHz y 4,0 K. Las simulaciones se han realizado utilizando el correspondiente hamiltoniano con los valores $S = 3/2$; $E/D = 0,125$, $g_{\parallel} = 2,12$ y $g_{\perp} = 2,37$. (b) Representación del mapa de puntos para H vs frecuencia. Los \blacksquare son los puntos experimentales y las líneas la mejor simulación utilizando el correspondiente hamiltoniano con los valores $S = 3/2$; $E/D = 0,125$ y $g_{\parallel} = 2,12$ y $g_{\perp} = 2,37$.

El espectro experimental se corresponde con el espectro simulado para un valor positivo de D , un valor de la distorsión rómbica del zfs (E/D) de 0,125 y unos valores de $g_{\parallel} = 2,12$ y $g_{\perp} = 2,37$. Resultados que también están de acuerdo con los obtenidos de los cálculos realizados por NEVPT2 ($D = +27,6 \text{ cm}^{-1}$ y un $E/D = 0,198$; resultado que es adecuado si consideramos que el parámetro de rombicidad suele estar sobreestimado en los cálculos). Dado que el HFEPR es una técnica más cara y poco accesible se han realizado estudios de EPR del proceso de deshidratación/rehidratación

sobre la muestra **14** en sólido y disolución durante cinco ciclos (figura IV.0). Las medidas muestran una señal rómbica que fue analizada considerando un espín efectivo $S_{\text{eff}} = 1/2$, correspondiente al doblete de Kramers fundamental, obteniendo unos valores de $g_1 = 2,10$, $g_2 = 4,05$, $g_3 = 5,54$, $\mathcal{A}_1 = 113$ MHz, $\mathcal{A}_2 = 500$ MHz y $\mathcal{A}_3 = 200$ MHz. El espectro de la fase deshidratada (**13**) fue silencioso del mismo modo que ocurría con el espectro de HFEPR. Debemos aclarar que en el proceso de deshidratación/rehidratación en disolución de los espectros de la fase deshidratada hay una pequeña señal correspondiente a la presencia de un 2% de muestra hidratada (*inset* de la figura IV.10a).

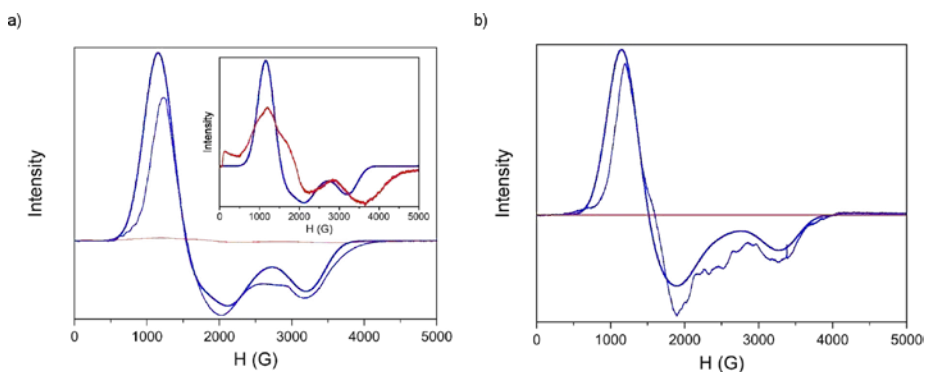


Figura IV.10. Espectros de EPR en disolución (a) y en sólido (b) para el proceso de deshidratación (línea roja) / rehidratación (línea azul) y su correspondiente simulación. Los valores obtenidos fueron: $g_1 = 2,10$; $g_2 = 4,05$; $g_3 = 5,54$; $\mathcal{A}_1 = 113$ MHz; $\mathcal{A}_2 = 500$ MHz y $\mathcal{A}_3 = 200$ MHz.

IV.2.3. Propiedades Magnéticas

Las medidas de la susceptibilidad magnética para los compuestos **13** y **14** revelan la presencia de una fuerte anisotropía magnética (figura IV.11). Los valores de $\chi_M T$ a temperatura ambiente son 2,72 (**13**) y 2,73 (**14**) $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, valores esperados para un Co^{II} de espín alto con un $S = 3/2$ y una importante contribución orbital. En ambos compuestos, la susceptibilidad decrece desde temperatura ambiente hasta llegar a un valor de 2,06 (**13**) y 1,68 (**14**) $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 2 K. Este comportamiento magnético evidencia un importante acoplamiento espín-órbita y la presencia de un desdoblamiento a campo cero.

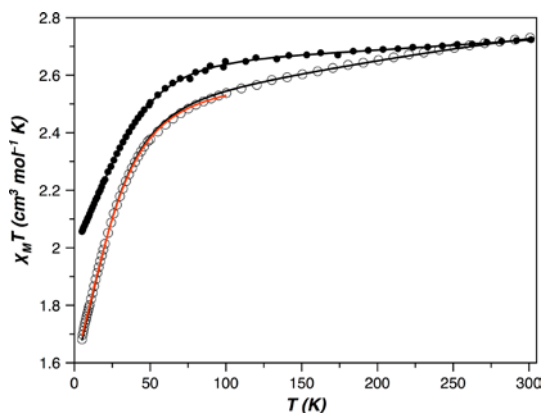


Figura IV.11. Dependencia de la temperatura de $\chi_M T$ con un campo aplicado de 0,25 ($T < 30\text{K}$) y 5,0 kG ($T \geq 30 \text{ K}$) para los compuestos **13** (●) y **14** (○). Las líneas continuas representan el mejor ajuste para cada uno de ellos.

Por otro lado, las medidas de la variación de la magnetización con el campo a diferentes temperaturas se realizan con el objeto de obtener los valores de las componentes axial (D) y rómbica (E/D) del desdoblamiento a campo cero (ζ/δ). En nuestro caso, nos encontramos con valores del parámetro D relativamente grandes para el compuesto **13**. En dicha situación únicamente se encuentra poblado el doblete de Kramers fundamental, los estados excitados se encuentran muy alejados de éste, por lo que la variación de la temperatura no ejerce un efecto sobre las curvas. Cuando representemos M frente a H/T veremos una cuasi- superposición de las curvas, siendo mucho mayor en el compuesto 13 puesto que presenta un mayor ζ/δ axial (figura IV.12). En estos casos el ajuste de las magnetizaciones no está libre de ambigüedad.

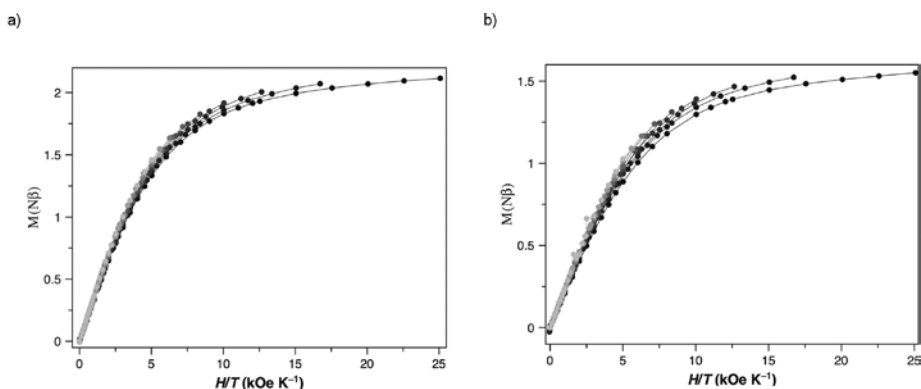


Figura IV.12. Representación gráfica de M vs H/T en el rango de temperaturas de 2–10 K para los compuestos **13** (a) y **14** (b). Las líneas sólidas marcan la unión de los puntos.

La susceptibilidad magnética para el compuesto **14** fue tratada utilizando un hamiltoniano de un acoplamiento espín-órbita de primer orden ($S = 3/2$ y $L = 1$) mediante la aproximación del conocido isomorfismo del triplete (T_1 en P) [ecuación IV.1]

$$\mathbf{H}_{soc} = \alpha\lambda\hat{L}\hat{S} + \Delta[\hat{L}_z^2 - L(L+1)/3] + \beta H(-\alpha\hat{L} + g_e\hat{S}) \quad (\text{IV.1.})$$

donde α es el factor de reducción orbital, λ el parámetro de acoplamiento espín-órbita, Δ el parámetro de distorsión axial. Por último, un parámetro para el paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP) fue añadido en el ajuste de los datos experimentales. Los valores obtenidos del ajuste de mínimos cuadrados de la susceptibilidad magnética en el rango de temperatura de 5–300 K utilizando el programa VPMAG⁴³ son: $\alpha = 1,32$; $\lambda = -118 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta = +805$ y TIP = $246 \times 10^{-6} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, con un factor de acuerdo $F = 1,2 \times 10^{-5}$. En este caso, la susceptibilidad magnética debe ser tratada considerando un fuerte acoplamiento espín-órbita. Sin embargo, si nos encontramos a una temperatura suficientemente baja ($T < 100\text{K}$) podemos suponer que únicamente están poblados los dos estados J más estables. Es en ese caso cuando se puede utilizar la aproximación con un fuerte desdoblamiento a campo cero (≈ 0) y valores de g elevados. En tal caso, un TIP se añadió para poder simular la despoblación de los estados J más altos en energía. Así pues, los datos fueron analizados a través del correspondiente Hamiltoniano (ecuación IV.2) (línea roja, figura IV.11)

$$\mathbf{H}_{zfs+zeeman} = D[\hat{S}_z^2 + S(S+1)/3] + \beta H[g_{\parallel}\hat{S}_z + g_{\perp}(\hat{S}_x + \hat{S}_y)] \quad (\text{IV.2})$$

Los valores obtenidos del ajuste de mínimos cuadrados de la susceptibilidad magnética por debajo de 100 K utilizando el hamiltoniano de espín de la ecuación IV.2 y el programa VPMAG⁴³ son: $g_{\parallel}=2,07$; $g_{\perp}=2,41$; $D = +35,8 \text{ cm}^{-1}$ y TIP = $437 \times 10^{-6} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, con un factor de acuerdo $F = 3,0 \times 10^{-6}$. Ambas aproximaciones son apropiadas para analizar los datos de la susceptibilidad magnética del compuesto **14**, proporcionan un mismo valor de la diferencia energética entre los dos dobletes de Kramers fundamental de $71,6 \text{ cm}^{-1}$. Los signos de D y los valores de las componentes del factor- g son similares a los obtenidos por HFEPR y cálculos NEVPT2.

El compuesto **13** al ser un complejo tetraédrico de Co^{II} presenta un estado fundamental (4A) sin contribución orbital y, por tanto, sin acoplamiento espín-órbita de primer orden por lo que la susceptibilidad magnética no puede ser analizada con el hamiltoniano de la ecuación IV.1. Sin embargo, las distorsiones geométricas presentes en el compuesto pueden causar un fuerte desdoblamiento a campo cero vía un acoplamiento espín-órbita de segundo orden. En este sentido, utilizando el hamiltoniano que considera la anisotropía magnética (ecuación IV.2) los datos

magnéticos fueron perfectamente simulados ($F = 2,9 \times 10^{-6}$) con los siguientes valores: $g_{\parallel}=2,67$; $g_{\perp}=2,11$; $D = -50,6 \text{ cm}^{-1}$ y $TIP = 529 \times 10^{-6} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ (figura IV.11).

En el caso del compuesto **14**, que presenta una geometría a mitad de camino entre una BPT y SQP, las contribuciones del ζ_{fs} axial desde los estados de espín del cuadruplete (D_Q) son mucho mayores que las de los dobletes (D_D). En una geometría ideal de pirámide de base cuadrada (SQP) o en una bipirámide trigonal (TBP), las tres configuraciones de espín más bajas en energía [el estado fundamental (GS) y los dos estados excitados (Q_1 y Q_2)] poseen dos orbitales magnéticos e_g y sólo un orbital t_{2g} (figura IV.13a). Éstos, se encuentran cuasi-degenerados y conforman el triplete orbital $4T_{1g}$ del término $4F$ en una simetría puramente octaédrica. Las contribuciones que provienen de los estados excitados (D_{Q1} y D_{Q2} , ver tabla IV.3) pueden ser, por tanto, consecuencia del fuerte acoplamiento espín-órbita de primer orden.

Tabla IV.3. Contribuciones del cuadruplete (D_Q) y el doblete (D_D) más significativos al parámetro axial del ζ_{fs} y las energías obtenidas para los compuestos **13** y **14** obtenidas del cálculo NEVPT2.

Estado	13 ^[a]		14 ^[a]	
	D_i	Energía	D_i	Energía
Cuadruplete (D_Q)	-60,0		+25,6	
GS	+0,0	0	+0,0	0
Q ₁	-73,9	1400	+19,0	1564
Q ₂	+5,5	7933	+8,2	2366
Q ₃	+6,6	8263	+8,8	5078
Q ₄	-0,6	8763	-10,6	7264
Doblete (D_D)				
D ₁	+2,5	15679	-0,2	9918
D ₀	-0,6	15969	-1,0	13629

^[a] Contribuciones al parámetro axial del ζ_{fs} y las energías están dadas en cm^{-1} . El color gris marca los estados cuasi-degenerados a los que hace referencia la figura IV.13.

Por otra parte, los otros estados de espín, doblete y cuadruplete, resultantes del intercambio de un electrón del orbital t_{2g} al e_g están considerablemente alejados del estado fundamental (GS) y, por consiguiente, contribuyen muy poco al parámetro axial del χ_f (D) a través del acoplamiento espín-órbita de segundo orden.

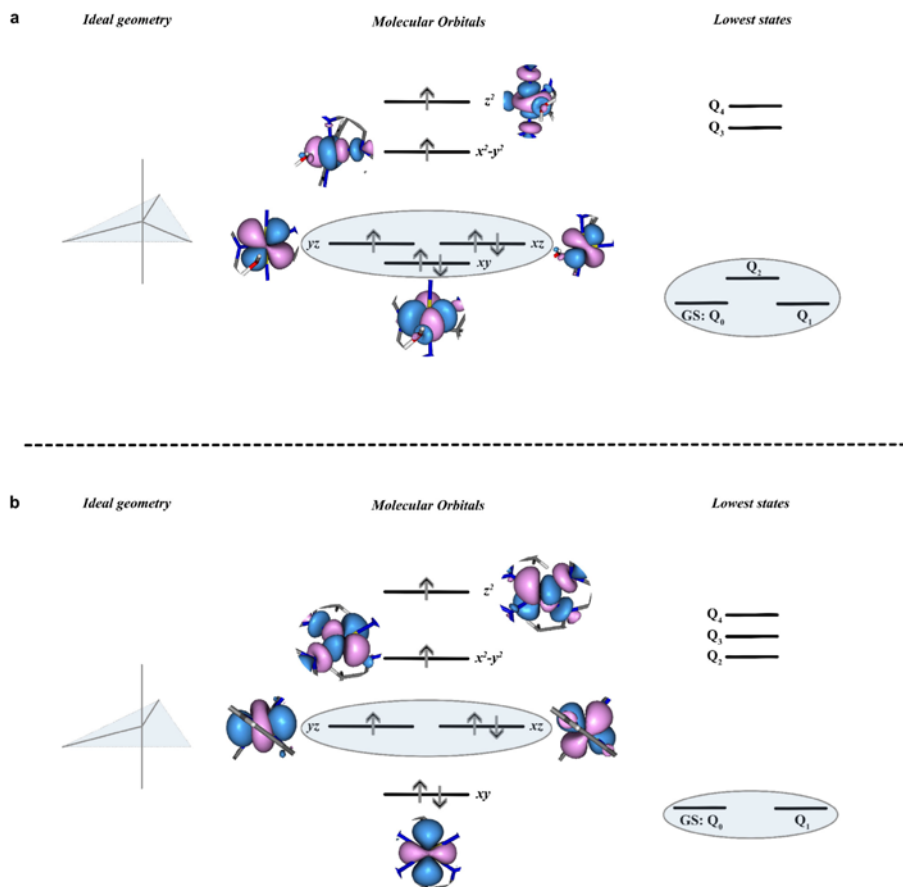


Figura IV.13. Esquema del desdoblamiento de los niveles electrónicos de los orbitales 3d y los estados de cuadruplete más bajo en energía ($S = 3/2$) para una geometría ideal TBP (a) y TD con una distorsión de tipo tenaza (b). Para mayor claridad sólo se muestra $0,02 e \text{ bohr}^{-3}$ alrededor del metal.

Por otra parte, en una geometría tetraédrica ideal (TD), el estado fundamental corresponde a un término 4A proveniente de un estado 4F . Al tratarse de un singulete no puede darse un acoplamiento espín-órbita de primer orden. Sin embargo, distorsiones en el entorno de coordinación, como en el caso del complejo **13**, pueden

transformar este estado fundamental en un doblete incrementando el ζ/δ axial a través de, lo que podríamos denominar, un acoplamiento espín-órbita de primer orden (figura SV.13b). Este es el caso del compuesto **13**, en el que el primer cuadruplete excitado (Q_1) está muy cerca del fundamental (1400 cm^{-1}), siendo el único responsable del gran valor y negativo de D (tabla IV.3)

IV.2.4. Análisis del Comportamiento de Molécula Imán

Como en los anteriores compuestos analizados en este trabajo, la presencia de valores de D grandes pone de manifiesto la existencia de una importante anisotropía magnética axial. Esto junto con el hecho de que en las estructuras de estos compuestos los átomos de Co^{II} se encuentran bastante bien aislados sugiere la posibilidad de que pudiesen exhibir efectos de lenta relajación de la magnetización. Las medidas de susceptibilidad magnética en presencia de un campo alternante (ac) y a diferentes campos estáticos aplicados (dc) en el rango de 0–1,0 kG no mostraron efectos de lenta relajación de la magnetización para el compuesto **14** (figura IV.14 y anexo figura SIV.1).

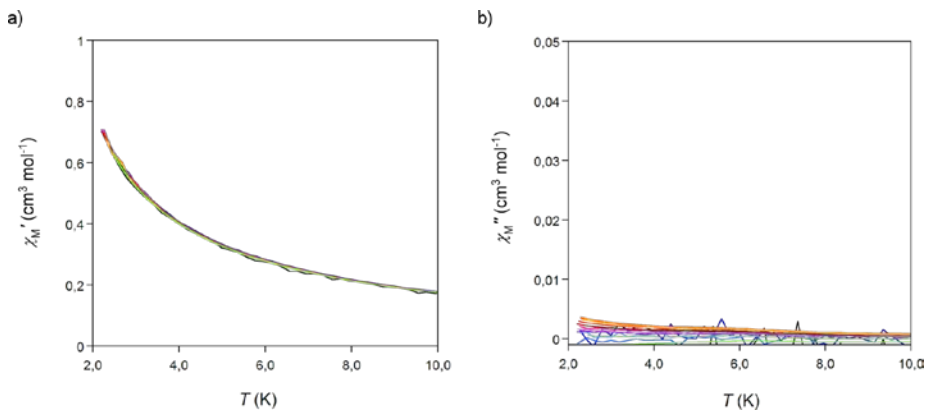


Figura IV.14. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 0 G en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **14**.

A diferencia de éste, el compuesto **13** mostró señales de la susceptibilidad fuera de fase (χ''_M) en ausencia de un campo dc aplicado aunque los máximos no son claros debido a la existencia de una rápida relajación de la magnetización a través del efecto túnel (figura IV.15). En cuanto fue aplicado un pequeño campo magnético ($H = 250\text{ G}$) apareció una gran dependencia de la frecuencia en la susceptibilidad magnética con la frecuencia por debajo de 10 K. Conforme se aumenta el campo magnético dc aplicado

vemos que la relajación por efecto túnel progresivamente desaparece (anexo, figuras SIV.2 y SIV.3). Este tipo de dependencia de los efectos de lenta relajación de la magnetización en presencia de campo *dc* ya había sido vista en otros complejos de Co^{II}.
22,26,44,45

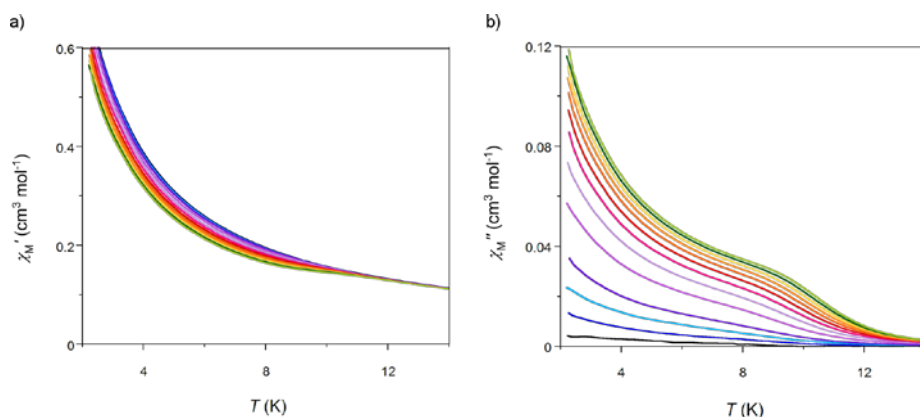


Figura IV.15. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo *dc* de 0 G en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **13**.

En la figura IV.16 podemos apreciar como al aplicar un campo magnético de 1000 G los máximos son claros sin presencia de efecto túnel y con un valor de la temperatura de bloqueo de 9,6 K.

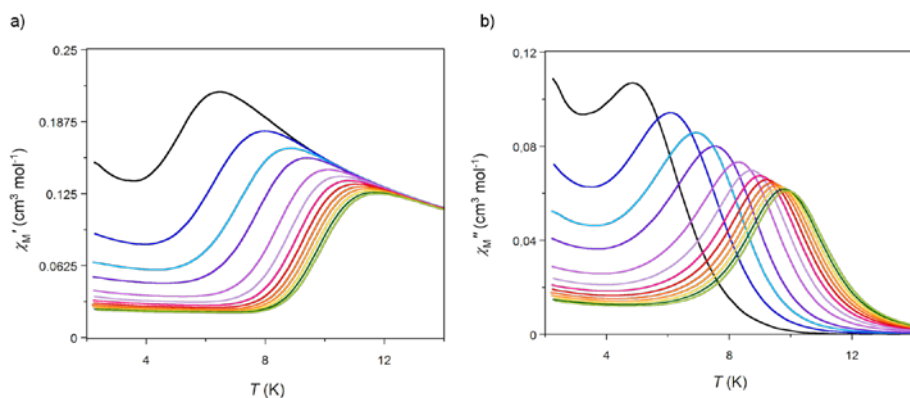


Figura IV.16. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo *dc* de 1000 G en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **13**.

Las figuras muestran una clara dependencia con la frecuencia tanto para la susceptibilidad en fase como fuera de fase por debajo de 10 K para el compuesto **13**.

Este comportamiento de SIM en el compuesto deshidratado (**13**) no se da en el compuesto hidratado (**14**). Esta llamativa diferencia entre ambos compuestos sugiere que los diferentes entornos de coordinación del metal en los compuestos y, por consiguiente, el diferente signo y magnitud del parámetro de la anisotropía magnética D afectan sobremanera al comportamiento magnético de éstos. Ahora bien, atribuir este cambio de comportamiento al cambio de signo en D sería hacer un análisis superficial de los resultados. Como ya explicamos en el capítulo de la introducción en los compuestos de Co^{II} el signo de D no condiciona el comportamiento de SIM: Los modelos teóricos vigentes proponen: (i) que la lenta relajación de la magnetización es el resultado de la presencia de una anisotropía transversal (plano xy) y no tanto de la anisotropía axial (eje z).⁴⁶ Sin embargo, el compuesto **14** posee un E/D moderado y no presenta comportamiento de SIM. Mientras que el compuesto **13** con $E/D = 0,004$ sí se comporta como SIM. Por lo tanto no podemos explicar el comportamiento con este modelo; (ii) que la relajación sucede a través de relajaciones inducidas de los fonones en la red⁴⁷. Sin embargo, esta teoría tampoco parece ser válida para estos dos compuestos, ya que se trata de sistemas con una estructura cristalina y un empaquetamiento cristalino muy similar; y, por último, (iii) que un acoplamiento entre el espín electrónico y el espín nuclear del ion Co^{II} en el doblete de Kramers fundamental generaría una barrera entre los nuevos estados. Sin embargo esta interacción daría lugar a barreras energéticas muy pequeñas –del orden de 10^{-2} cm^{-1} – que quedarían muy lejos de los valores obtenidos experimentalmente. Desafortunadamente, no podemos explicar el motivo de este espectacular cambio de comportamiento, lo que nos conduce a seguir obteniendo compuestos de este tipo y poder estudiar en profundidad su comportamiento magnético.

El ajuste de mínimos cuadrados de los datos experimentales a través de modelo de Debye⁴⁸ (gráficos Cole-Cole, ecuación I.12) a varias temperaturas y diferentes campos magnéticos aplicados dan lugar a semicírculos cuasi-perfectos (figura IV.17).

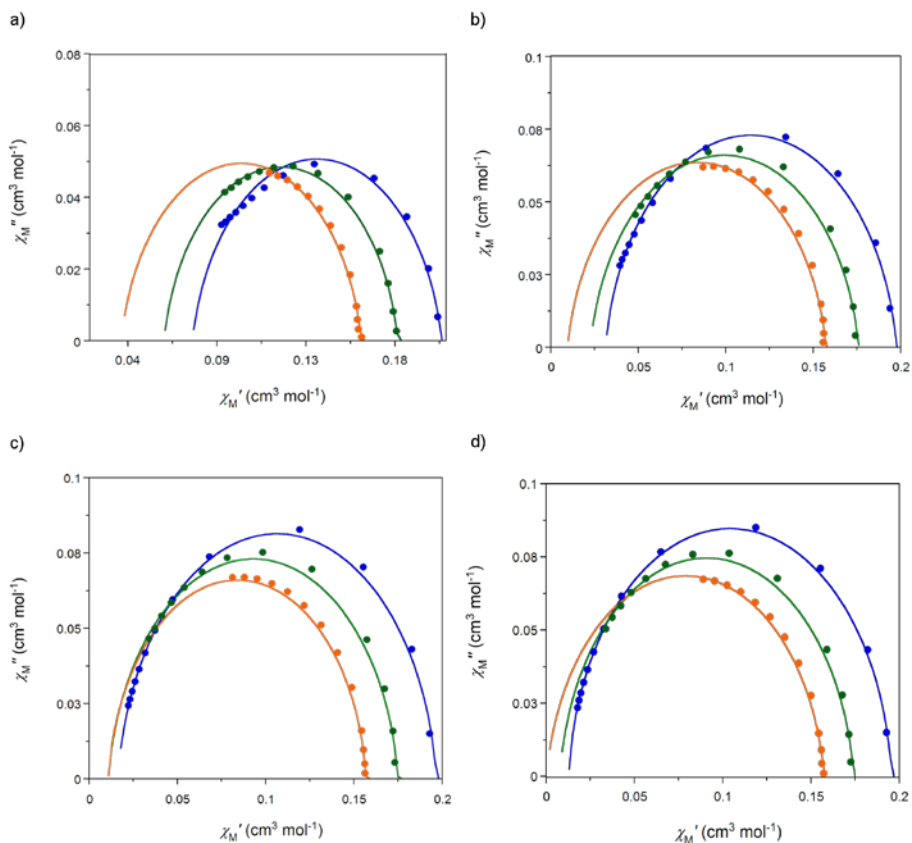


Figura IV.17. Representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M del compuesto **13** bajo un campo dc de 250 G (a), 500 G (b), 1000 G (c) y 2500 G (d) en el rango de temperatura de 8 (azul) a 10 K (naranja).

Los pequeños valores obtenidos para el parámetro α sugieren la existencia de un único proceso de relajación a las temperaturas a las que se han realizado los ajustes y descartan la existencia de un comportamiento de vidrio de espín ($\alpha \geq 0,4$) (tabla IV.3). Sin embargo, el ajuste de los datos mediante la ecuación de Arrhenius (ecuación I.10) para el análisis de los tiempos de relajación (τ_0) y la energía de activación (E_a) en todo el rango de temperaturas sugieren la presencia de dos procesos de relajación (figura IV.18). Ambos procesos siguen una ley de Arrhenius característica de procesos de activación térmica.⁴⁹

Tabla IV.4. Datos magnéticos obtenidos de las medidas *ac* para el compuesto **13**.

$H^{[a]}$ (G)	$\tau_0(1)^{[b]} \times 10^9$ (s) $\tau_0(2)^{[b]} \times 10^5$ (s)	$E_a^{[b]}$ (cm ⁻¹) $E_a^{[b]}$ (cm ⁻¹)	$\alpha^{[c]}$	$\chi_s^{[c]}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$\chi_T^{[c]}$ (cm ³ mol ⁻¹)
250	1,79	63,0	0,121 (8K)	0,075 (8K)	0,198 (8K)
	17,7	4,68	0,109 (9K)	0,061 (9K)	0,176 (9K)
			0,113(10K)	0,040 (10K)	0,159 (10K)
500	1,25	66,2	0,084 (8K)	0,031 (8K)	0,198 (8K)
	2,28	13,1	0,095 (9K)	0,022 (9K)	0,176 (9K)
			0,096 (10K)	0,010 (10K)	0,157 (10K)
1000	1,10	67,1	0,065 (8K)	0,016 (8K)	0,199 (8K)
	1,62	15,5	0,074 (9K)	0,011 (9K)	0,175 (9K)
			0,065 (10K)	0,010 (10K)	0,157 (10K)
2500	0,36	73,9	0,049 (8K)	0,013 (8K)	0,196 (8K)
	0,74	19,2	0,070 (9K)	0,008 (9K)	0,174 (9K)
			0,088(10K)	0,001 (10K)	0,158 (10K)

^[a] Campo magnético aplicado. ^[b] Valores del factor pre-exponencial (τ_0) y la energía de activación (E_a) a través de la ecuación de Arrhenius para dos procesos de relajación [$\tau = ((1/\tau_{01}) \exp(E_{a1}/k_B T) + (1/\tau_{02}) \exp(E_{a2}/k_B T))^{-1}$]. ^[c] Valores del parámetro α , la susceptibilidad adiabática (χ_s) y la susceptibilidad isoterma (χ_T) calculados por el modelo de Debye.

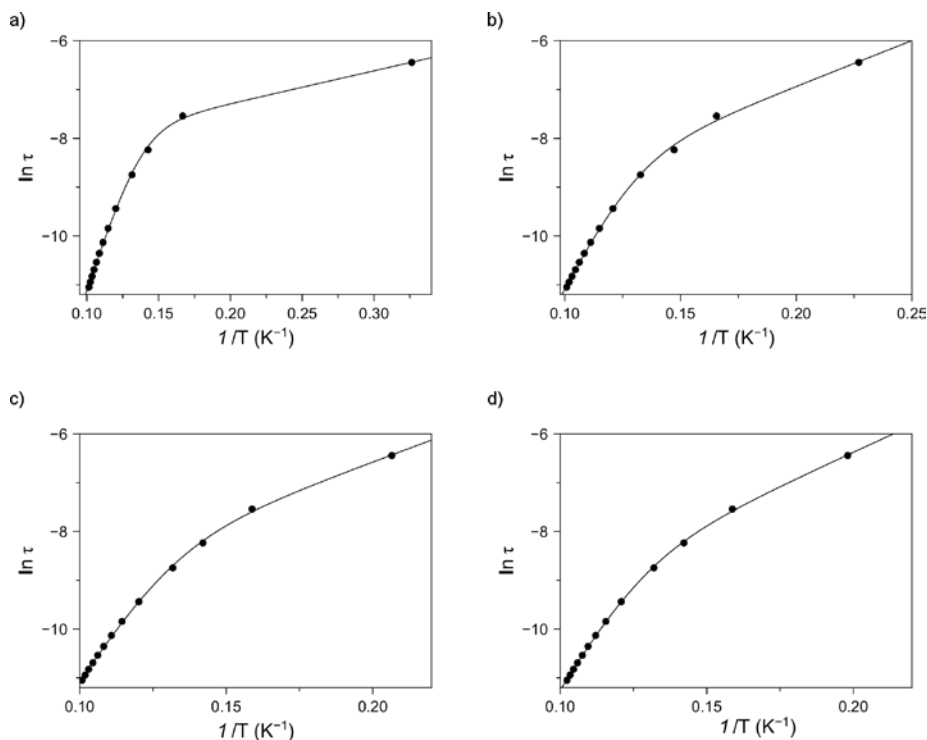


Figura IV.18. Representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ del compuesto **13** bajo un campo d_c de 250 G (a), 500 G (b), 1000 G (c) y 2500 G (d). La línea continua muestra el ajuste para cada uno de los compuestos.

Los gráficos Cole-Cole muestran que únicamente existe un centro que relaja pero los gráficos de $\ln \tau$ frente a $1/T$ muestran dos procesos de relajación. Es decir, existen dos procesos de relajación que corresponden a un único ion Co^{II} . Estos dos procesos están compitiendo en cada centro. Este tipo de representación de Arrhenius que se desvía claramente de la linealidad suele atribuirse a la presencia de diferentes mecanismos de relajación, el tratamiento y discusión de este tipo de ajuste se realiza con más detalle en el capítulo VI. En este caso únicamente hemos considerado dos procesos de relajación, ambos de tipo Orbach (ecuación I.10), para el tratamiento de los datos, ya que el uso de más procesos nos lleva a una sobre-parametrización del ajuste y los resultados pueden llegar a no tener sentido físico.

IV.3. Conclusiones

En este capítulo hemos desarrollado una nueva estrategia de síntesis de materiales que pueden actuar como sensores químicos o “interruptores” magnéticos.^{50,51} Nuestra estrategia se ha basado en el uso de complejos de coordinación que puedan exhibir efectos de lenta relajación de la magnetización con un índice de coordinación bajo, lo que ofrece la posibilidad de modular el entorno de coordinación y, por consiguiente, las propiedades magnéticas. Además, el cambio en el entorno de coordinación del Co^{II} produce un cambio brusco de color, lo que hace a este compuesto aún más interesante pudiendo catalogarlo como sensor químico de humedad y a su vez un “interruptor” magnético.

Por otro lado, los dos compuestos de esta familia presentan respectivamente, un D positivo y de valor moderado (**14**) y un valor grande y negativo de D (**14**). Años atrás se podría haber atribuido al diferente signo de D en los compuestos su diferente comportamiento SIM. Sin embargo, en los últimos años se han publicado compuestos de Co^{II} con un D positivo con comportamiento de SIM. Lo que si podemos afirmar es que la diferencia en el entorno de coordinación del metal induce un cambio en el signo y la magnitud del parámetro de la anisotropía magnética afectando a su comportamiento magnético. Por ello, es importante la obtención de más productos como estos para poder establecer una relación clara entre la geometría, los parámetros del zfs axial (D) y rómbico (E) y los efectos de lenta relajación de la magnetización.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Bolvin, H.; Kahn, O.; Vekhter, B. *New J. Chem.* **15** (12), 889.
- (2) Sessoli, R.; Tsai, H. L.; Schake, A. R.; Wang, S.; Vincent, J. B.; Foltling, K.; Gatteschi, D.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (5), 1804.
- (3) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. *Nature* **1993**, *365* (6442), 141.
- (4) Aromí, G.; Brechin, E. K. In *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg; pp 1–67.
- (5) Dei, A.; Gatteschi, D. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (50), 11852.
- (6) Leuenberger, M. N.; Loss, D. *Nature* **2001**, *410* (6830), 789.
- (7) Troiani, F.; Affronte, M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (6), 3119.
- (8) Bogani, L.; Wernsdorfer, W. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (3), 179.
- (9) Magnani, N.; Apostolidis, C.; Morgenstern, A.; Colineau, E.; Griveau, J.-C.; Bolvin, H.; Walter, O.; Caciuffo, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50* (7), 1696.
- (10) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.-Y.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (29), 8694.
- (11) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (31), 11265.
- (12) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Wernsdorfer, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44* (19), 2931.
- (13) Poulten, R. C.; Page, M. J.; Algarra, A. G.; Le Roy, J. J.; López, I.; Carter, E.; Llobet, A.; Macgregor, S. a; Mahon, M. F.; Murphy, D. M.; Murugesu, M.; Whittlesey, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (37), 13640.
- (14) Miklovič, J.; Valigura, D.; Boča, R.; Titiš, J. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (28), 12484.
- (15) Harman, W. H.; Harris, T. D.; Freedman, D. E.; Fong, H.; Chang, A.; Rinehart, J. D.; Ozarowski, A.; Sougrati, M. T.; Grandjean, F.; Long, G. J.; Long, J. R.; Chang, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (51), 18115.
- (16) Freedman, D. E.; Harman, W. H.; Harris, T. D.; Long, G. J.; Chang, C. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (4), 1224.
- (17) Lin, P.-H.; Smythe, N. C.; Gorelsky, S. I.; Maguire, S.; Henson, N. J.; Korobkov, I.; Scott, B. L.; Gordon, J. C.; Baker, R. T.; Murugesu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (40), 15806.
- (18) Zadrozny, J. M.; Atanasov, M.; Bryan, A. M.; Lin, C.-Y.; Rekken, B. D.; Power, P. P.; Neese, F.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (1), 125.
- (19) Martínez-Lillo, J.; Dolan, N.; Brechin, E. K. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (36), 12824.
- (20) Jurca, T.; Farghal, A.; Lin, P.; Korobkov, I.; Murugesu, M.; Richeson, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (40), 15814.
- (21) Zadrozny, J. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (51), 20732.
- (22) Vallejo, J.; Castro, I.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; De Munno, G.; Wernsdorfer, W.; Pardo, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (38), 15704.
- (23) Cao, D.-K.; Feng, J.-Q.; Ren, M.; Gu, Y.-W.; Song, Y.; Ward, M. D. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (78), 8863.
- (24) Zhu, Y.-Y.; Cui, C.; Zhang, Y.-Q.; Jia, J.-H.; Guo, X.; Gao, C.; Qian, K.; Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (4), 1802.

- (25) Chen, L.; Wang, J.; Wei, J.-M.; Wernsdorfer, W.; Chen, X.-T.; Zhang, Y.-Q.; Song, Y.; Xue, Z.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (35), 12213.
- (26) Herchel, R.; Váhovská, L.; Potočník, I.; Trávníček, Z. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (12), 5896.
- (27) Ion, A. E.; Nica, S.; Madalan, A. M.; Shova, S.; Vallejo, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Andruh, M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (1), 16.
- (28) Grigoropoulos, A.; Pissas, M.; Papatolis, P.; Psycharis, V.; Kyritsis, P.; Sanakis, Y. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12869.
- (29) Ishikawa, R.; Miyamoto, R.; Nojiri, H.; Breedlove, B. K.; Yamashita, M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (15), 8300.
- (30) Vallejo, J.; Pascual-Álvarez, A.; Cano, J.; Castro, I.; Julve, M.; Lloret, F.; Krzystek, J.; De Munno, G.; Armentano, D.; Wernsdorfer, W.; Ruiz-García, R.; Pardo, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52* (52), 14075.
- (31) Martínez-Lillo, J.; Mastropietro, T. F.; Lhotel, E.; Paulsen, C.; Cano, J.; De Munno, G.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Nellutla, S.; Krzystek, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (37), 13737.
- (32) Pedersen, K. S.; Sigrist, M.; Sørensen, M. A.; Barra, A. L.; Weyhermuller, T.; Piligkos, S.; Thuesen, C. A.; Vinum, M. G.; Mutka, H.; Weihe, H.; Clerac, R.; Bendix, J. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53*, 1351.
- (33) Cirera, J.; Ruiz, E.; Alvarez, S.; Neese, F.; Kortus, J. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15* (16), 4078.
- (34) Goswami, T.; Misra, A. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116* (21), 5207.
- (35) Zadrozny, J. M.; Liu, J.; Piro, N.; Chang, C. J.; Hill, S.; Long, J. R. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (33), 3927.
- (36) Piñero Cruz, D. M.; Woodruff, D. N.; Jeon, I.-R.; Bhowmick, I.; Secu, M.; Hillard, E. a.; Dechambenoit, P.; Clérac, R. *New J. Chem.* **2014**, *38* (8), 3443.
- (37) Habib, F.; Luca, O. R.; Vieru, V.; Shiddiq, M.; Korobkov, I.; Gorelsky, S. I.; Takase, M. K.; Chibotaru, L. F.; Hill, S.; Crabtree, R. H.; Murugesu, M. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52* (43), 11290.
- (38) Vallee, B. L.; Williams, R. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1968**, *59* (2), 498.
- (39) Darensbourg, M. Y.; Lyon, E. J.; Zhao, X.; Georgakaki, I. P. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2003**, *100* (7), 3683.
- (40) Hoffmann, A.; Binder, S.; Jesser, A.; Haase, R.; Flörke, U.; Gnida, M.; Salomone Stagni, M.; Meyer-Klaucke, W.; Lebsanft, B.; Grünig, L. E.; Schneider, S.; Hashemi, M.; Goos, A.; Wetzel, A.; Rübhausen, M.; Herres-Pawlis, S. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53* (1), 299.
- (41) Kucharski, T. J.; Ferralis, N.; Kolpak, A. M.; Zheng, J. O.; Nocera, D. G.; Grossman, J. C. *Nat. Chem.* **2014**, *6* (5), 441.
- (42) Alvarez, S.; Lluell, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, No. 19, 3288.
- (43) Cano, J. *VPMAG package*, University of Valencia: Valencia, Spain, 2003.
- (44) Colacio, E.; Ruiz, J.; Ruiz, E.; Cremades, E.; Krzystek, J.; Carretta, S.; Cano, J.; Guidi, T.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52* (35), 9130.
- (45) Huang, W.; Liu, T.; Wu, D.; Cheng, J.; Ouyang, Z. W.; Duan, C. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (43), 15326.
- (46) Feng, X.; Liu, J.; Harris, T. D.; Hill, S.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (17), 7521.
- (47) Gómez-Coca, S.; Urtizberea, A.; Cremades, E.; Alonso, P. J.; Camón, A.; Ruiz, E.; Luis, F. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1.
- (48) Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9* (4), 341.

- (49) Vallejo, J.; Fortea-Pérez, F. R.; Pardo, E.; Benmansour, S.; Castro, I.; Krzystek, J.; Armentano, D.; Cano, J. *Chem. Sci.* **2016**, *2*.
- (50) Perkins, F. K.; Friedman, a L.; Cobas, E.; Campbell, P. M.; Jernigan, G. G.; Jonker, B. T. *Nano Lett.* **2013**, *13* (2), 668.
- (51) Li, Y.; Lei, X.; Jockusch, S.; Chen, J. Y. C.; Frunzi, M.; Johnson, J. A.; Lawler, R. G.; Murata, Y.; Murata, M.; Komatsu, K.; Turro, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (12), 4042.

Detalles computacionales

Cálculos sobre el espacio activo (CAS) permiten obtener adecuadamente una descripción correcta de la estructura electrónica, además puede ser incorporada una parte de correlación electrónica no dinámica, en función del espacio activo que haya sido definido. Para añadir dicha correlación se consideran métodos perturbativos con correcciones a la energía, es en este punto donde entra el cálculo NEVPT2. Para los compuestos **13** y **14** se realizaron cálculos CAS y NEVPT2 utilizando la versión 3.0 del programa ORCA¹ usando el conjunto de bases *TZVP* propuestas por Ahlrichs^{2,3} y las bases de configuración auxiliares *TZVIC*.^{4,5} Además, los orbitales atómicos fueron construidos con el conjunto de bases *TZV*, para el átomo metálico, y *SV*, para el ligando, propuestas por Ahlrichs.

Por otro lado, cálculos para el estudio y comprensión del mecanismo de liberación de la molécula de agua de la forma hidratada (**14**) para dar lugar a la forma deshidratada (**13**) se realizaron en fase gas utilizando el paquete Gaussian09 utilizando el funcional CAM-BLYP y la aproximación cuadrática de la convergencia.⁶⁻¹⁰ Todas las geometrías moleculares fueron optimizadas y verificadas a través de cálculos de las frecuencias de vibración. La geometría del estado de transición para el proceso de hidratación fue optimizada utilizando el algoritmo de Berny. Las energías libres a 298 K se obtuvieron a partir de la evaluación de las contribuciones electrónicas, vibracionales, rotacionales y traslacionales.

Por otro lado, las excitaciones electrónicas para las geometrías de **13** y **14** fueron calculadas utilizando el formalismo “time-dependent” del funcional de la densidad (TD-DFT, del inglés *Time-Dependent Density Functional Theory*) con el programa Gaussian09.^{6,11,12} Estas transiciones electrónicas fueron calculadas a través de orbitales naturales de transición (NTO).

- (1) Neese, F. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2 (1), 73–78.
- (2) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97 (4), 2571.
- (3) Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100 (8), 5829.
- (4) Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242 (6), 652–660.
- (5) Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Theor. Chem. Accounts Theory, Comput. Model. (Theoretica Chim. Acta)* **1997**, 97 (1-4), 119–124.
- (6) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.;

Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., J.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc.: Wallingford CT 2009.

- (7) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38* (6), 3098–3100.
- (8) Becke, A. D. *J Chem Phys* **1993**, *98* (7), 5648–5652.
- (9) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys Rev B* **1988**, *37* (2), 785–789.
- (10) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393* (1-3), 51–57.
- (11) Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. *J Chem Phys* **1998**, *108* (11), 4439–4449.
- (12) Casida, M. E.; Huix-Rotllant, M. *Annu. Rev. Phys. Chem. Vol 63* **2012**, *63* (1), 287–323.

Tabla SIV.1. Resumen de los datos cristalográficos para los compuestos **13** y **14**.

	13	14
fórmula	C ₂₄ H ₂₄ Cl ₂ CoN ₄ O ₈	C ₂₄ H ₂₆ Cl ₂ CoN ₄ O ₉
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	626,30	644,32
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	17,694(5)	18,258(3)
<i>b</i> (Å)	11,623(7)	11,0640(9)
<i>c</i> (Å)	13,491(7)	14,3340(13)
<i>β</i> (°)	103,852(5)	101,816(5)
<i>V</i> (Å ³)	2693,8(17)	2834,3(6)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1,544	1,510
μ (mm ⁻¹)	7,302	0,851
<i>T</i> (K)	200(2)	293(2)
Unique reflections	5471 (0,0732)	6756 (0,0765)
Observed reflections [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3014	3806
<i>R</i> ^{<i>a</i>} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] (all data)	0,0921 (0,1410)	0,0786 (0,1511)
<i>wR</i> ^{<i>b</i>} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] (all data)	0,2395 (0,2735)	0,1680 (0,2024)

$$^a R = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|}, \quad ^b wR = \left[\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{1/2}.$$

Tabla SIV.2. Distancias de enlace seleccionadas para los compuesto **13** y **14**.

	13	14
Co(1)–N(1)	1,981(6)	2,085(4)
Co(1)–N(2)	2,002(6)	2,088(4)
Co(1)–N(3)	2,014(6)	2,074(4)
Co(1)–N(4)	2,004(6)	2,110(4)
Co(1)–O(1w)		2,079(4)
N(1)–Co(1)–N(2)	83,5(2)	80,00(15)
N(1)–Co(1)–N(3)	123,2(2)	104,97(15)
N(1)–Co(1)–N(4)	131,4(2)	104,39(15)
N(2)–Co(1)–N(3)	115,7(2)	113,06(16)
N(2)–Co(1)–N(4)	124,3(2)	165,82(16)
N(3)–Co(1)–N(4)	83,0(2)	79,18(18)
O(1w)–Co(1)–N(1)		139,42(17)
O(1w)–Co(1)–N(2)		89,15(16)
O(1w)–Co(1)–N(3)		115,21(18)
O(1w)–Co(1)–N(4)		78,76(16)

^[a] Entre paréntesis se dan los valores de la desviación estándar.

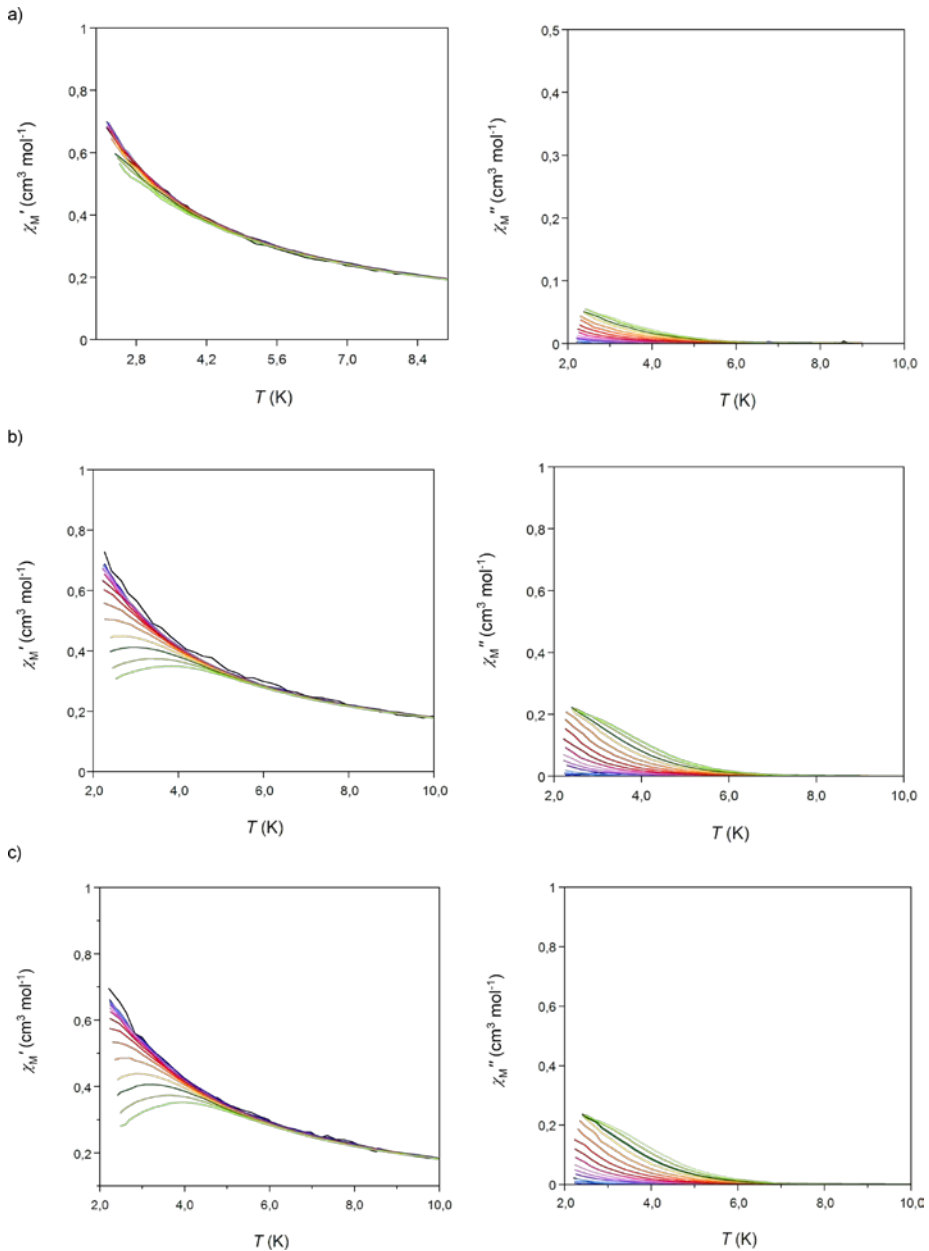


Figura SIV.1. Representación gráfica de χ_M' (a) y χ_M'' (b) frente a T bajo un campo dc de 100(a), 500 (b) y 1000 G (c) en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **14**.

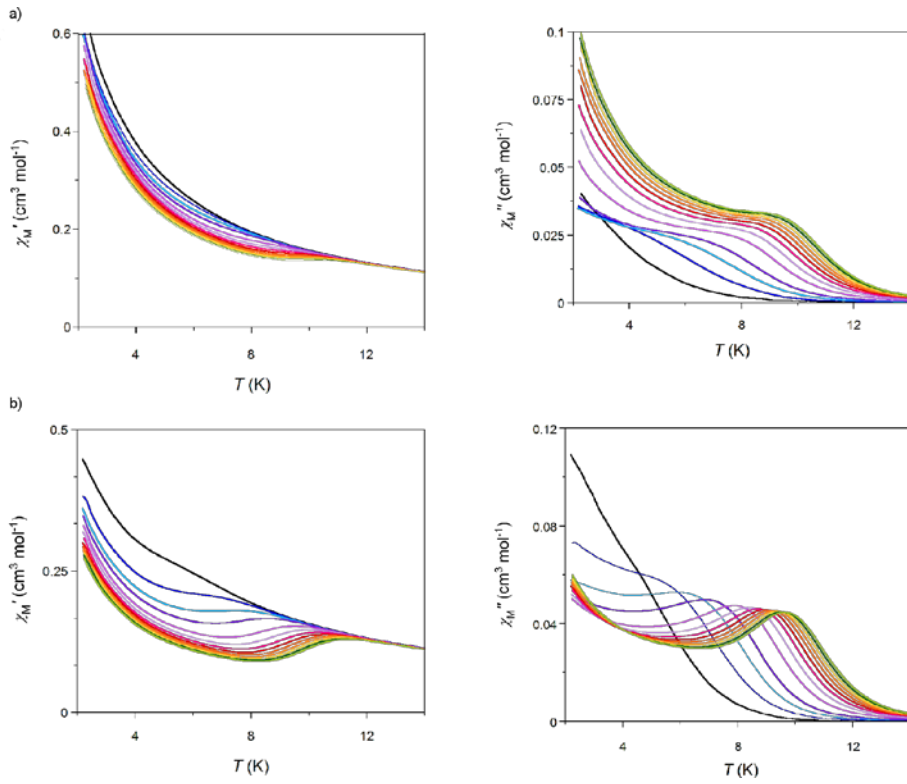


Figura SIV.2. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 100 (a) y 250 G (b) en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **13**.

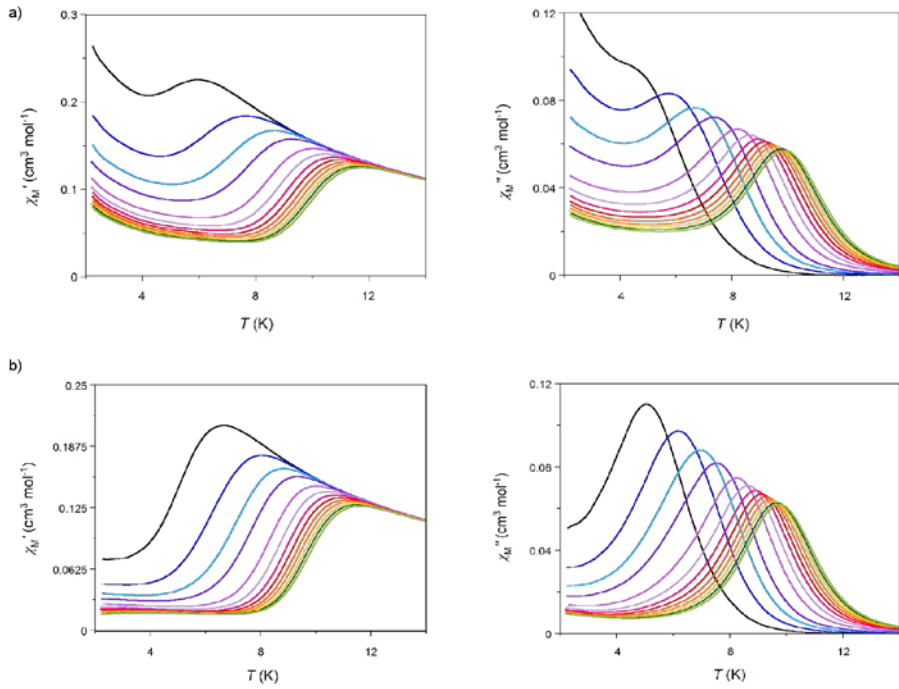


Figura SIV.3. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo d_c de 500 (a) y 2500 G (b) en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **13**.

B

Sección B

Capítulo V

Capítulo VI

V

Capítulo V

Compuestos dinucleares de Co^{II}

V.1. Antecedentes y Objetivos

V.1 .1. Antecedentes

En las últimas décadas las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación han jugado un papel fundamental en tecnologías de procesado de información, como por ejemplo en la computación cuántica. En concreto, los fenómenos de coherencia cuántica y efecto túnel de espín observados por primera vez en las conocidas moléculas imán abrieron la posibilidad a que estas moléculas se pudiesen utilizar en el ámbito de los dispositivos cuánticos.^{1,2} Las unidades de proceso de la información, en estos dispositivos, son los denominados *quantum bits* (qubits), sistemas cuánticos con dos estados disponibles, 0 y 1. La importancia de los qubits radica en el modo de almacenamiento de la información y en la cantidad de información contenida por cada unidad. La información es almacenada de un modo similar al de los *bits* pero es manipulada diferente. La información puede ser modificada por medio de operaciones unitarias, estas operaciones se realizarán mediante el uso de puertas cuánticas (del inglés *Quantum Gates*, QG).

Primero hay que conocer qué materiales son buenos candidatos para computación cuántica. Un qubit puede ser representado por cualquier sistema con múltiples estados, siempre y cuando podamos separar dos de ellos del resto (como podría ser un estado fundamental y uno excitado con el resto bien separados) y que cumpla los criterios de DiVincenzo.³ Por ello, un qubit debe:

- estar bien definido y ser expansible.
- ser fácilmente inicializado
- poseer largos tiempos de decoherencia
- leerse después de una operación.

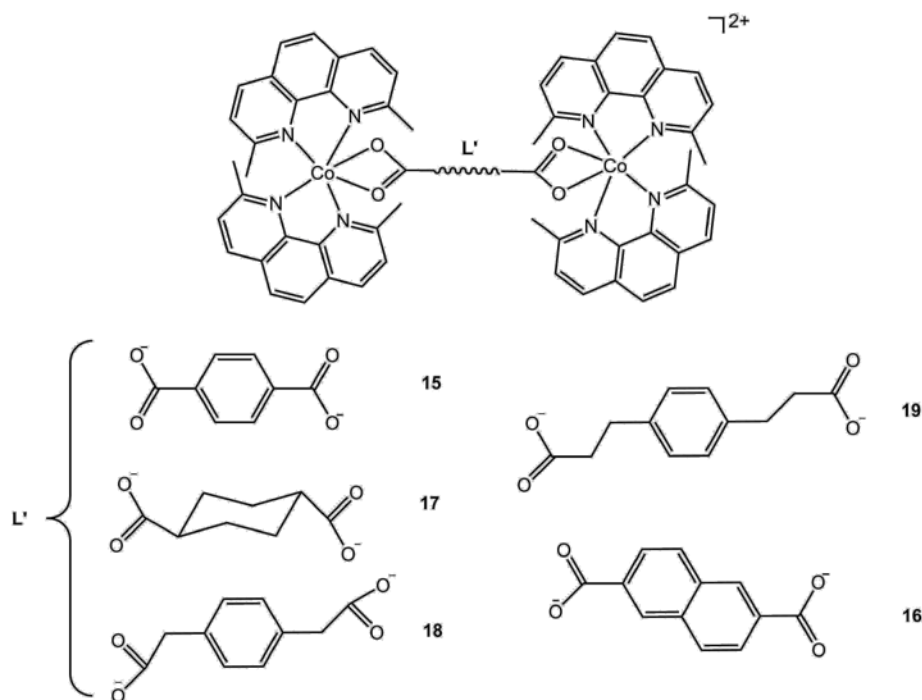
Hoy en día, varios grupos de investigación están trabajando en este campo y existen diferentes propuestas de materiales que pueden ser utilizados como qubits. Este es el caso de las trampas de iones^{4,5}, los fotones⁶, espín nuclear⁷, puntos cuánticos⁸ o superconductores⁹. Además de todos estos sistemas surgió la posibilidad de utilizar las moléculas imán como qubits, debido a que al poseer una gran anisotropía y un valor de S elevado exhiben una barrera energética grande entre los niveles $\pm M_s$, por lo que los subniveles $+m_s$ y $-m_s$ se encuentran bien separados. Así mismo, todas las moléculas de un mismo compuesto son idénticas lo que facilita la tarea del escalado, otra de las ventajas que presentan este tipo de moléculas reside en la posibilidad de que estructuras moleculares encarnen qubits débilmente acoplados que puedan actuar como QG,

además la química de coordinación nos proporciona flexibilidad a la hora de diseñar dichos sistemas.

Así pues, actualmente existen unos pocos ejemplos de qubits que actúan como QG, los más representativos son los ampliamente estudiados anillos $[\text{Cr}_7\text{M}^{\text{II}}]^{10,11}$, los polioxometalatos de fórmula $[\text{PMoO}_{40}(\text{VO})_2]^{n-}$. Ésta última molécula posee dos centros localizados con $S = 1/2$ y se acoplan a través del centro metálico, el cual puede ser modificado utilizando un potencial redox y cambiando así la carga total del compuesto¹². De igual modo que los polioxometalatos con un débil acoplamiento antiferromagnético actúan como QG de tipo $\sqrt{\text{SWAP}}$, sistemas orgánicos capaces de ganar o ceder un electrón como porfirinas y ftalocianinas, derivados del tetratiofulvaleno, fullerenos, etc. también pueden serlo¹³. Por último, cabe mencionar los SMMs de entidades dinucleares como son los $[\text{Mn}_4]_2^{14}$ y $[\text{LnLn}]^{15}$. Éstos últimos actuarían como QG de tipo CNOT, en este caso la diferencia de energía entre los dos estados definidos en el qubit debe ser superior a la interacción entre ellos.

V.1.2. Objetivos

Visto algunos ejemplos existentes en la literatura que son moléculas imán y a su vez cumplen los requisitos para ser usados como 2-qubits QG, nos propusimos diseñar compuestos que pudiesen llegar a comportarse como qubits. Una vez analizadas las propiedades magnéticas de los compuestos mononucleares del capítulo anterior, sabiendo que dichos compuestos presentan una marcada anisotropía magnética y que cada cobalto puede ser tratado como un espín efectivo $S = 1/2$ a bajas temperaturas, además de comportarse como SIMs, el siguiente paso era evaluar cómo conectarlos sin perder sus propiedades. Una estrategia válida podía ser la obtención de parejas de SIMs con un acoplamiento muy débil entre ellos. De todos los compuestos del capítulo anterior seleccionamos como modelo o unidad básica el compuesto de fórmula $[\text{Co}(\text{dmphen})_2(\text{PhCOO})](\text{ClO}_4)$ (**7**), dado que posee un ligando carboxilato que puede ser sustituido por otros dicarboxilatos similares que permitiesen una conexión electrónica entre iones Co^{II} lo suficientemente débil para que no se perdiesen sus particulares propiedades magnéticas, dando lugar a 2-qubits conectados a través del ligando dicarboxílico (esquema V.1).



Esquema V.1. Esquema en que se la estrategia empleada para la obtención de 2-qubits haciendo uso de ligandos dicarboxílicos que puedan actuar como puente entre los dos átomos de cobalto(II).

Como podemos ver, en el esquema V.1 la propuesta para la obtención de los complejos dinucleares se basa en mantener la geometría y esfera de coordinación del compuesto **7**. Es decir, cada ion Co^{II} se rodeará de dos ligandos quelantes piridino-derivados y un carboxilato para conformar un, pero cada uno de ellos estará electrónicamente liado al otro a través de un conector. Dicha unión no debería dar lugar a canjes magnéticos muy grandes, ya que para que puedan actuar como 2-qubits QG de tipo CNOT la diferencia de energía entre los estados 1 y 0 de cada qubit debe ser mayor al canje existente. Para ello, se utilizan ligandos dicarboxílicos capaces de actuar como puente entre los dos iones Co^{II} . Como se puede apreciar en el esquema, el ligando benzoato ha sido reemplazado en una primera aproximación por el ligando tereftalato (compuesto **15**). Por similitud entre los ligandos benzoato y tereftalato, este sería el cambio más básico. A continuación, y con el fin de modular el canje magnético entre cobaltos, se utiliza el ligando ciclohexanodicarboxílico con lo que el canje se verá disminuido por la pérdida de aromaticidad del ligando (compuesto **17**). Para finalizar se utilizan ligandos en los que el esqueleto es más largo, aumentando la distancia entre centros y asegurando una disminución de la interacción magnética (compuestos **16–19**).

Esta estrategia fue planteada como una modulación de la conectividad electrónica para encontrar las condiciones ideales de un QG.

V.2. Resultados y Discusión

V.2.1. Síntesis y Caracterización

En el presente capítulo han sido sintetizados cinco complejos dinucleares de fórmula $[\text{Co}_2(\text{mephen})_4(\mu\text{-L}')](\text{ClO}_4)_2$, donde $L' =$ ácido tereftálico (**15**), ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico (**16**), ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico (**17**), ácido *p*-fenildiacético (**18**) y ácido *p*-fenildiapropiónico (**19**). Con el objetivo de estudiar sus propiedades magnéticas: canje magnético y cómo éstos afectan a la lenta relajación de la magnetización. De los cinco compuestos presentados, tres de ellos **17–19** han sido sintetizados y resueltos estructuralmente por el Dr. Pau Díaz Gallifa, tanto él como sus superiores aceptaron que los compuestos formasen parte del trabajo presentado aquí.

La síntesis de estos compuestos se realizó del mismo modo para todos los ellos, únicamente variando la sal de sodio del coligando carboxilato L' . A una disolución acuosa de la sal de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se le añadió una disolución metanólica con dos equivalentes del ligando dmphen. Un equivalente de la sal sódica del coligando disuelto en agua/metanol (1:3) fue añadido posteriormente poco a poco y bajo agitación. La evaporación de la disolución resultante condujo a la aparición de monocristales para todos los compuestos.

Una primera caracterización de estos compuestos se realizó mediante análisis elemental (C, H, N y S) y por análisis de elementos pesados por microscopía electrónica (Co y Cl), confirmando la composición esperada (tabla V.1).

Tabla V.I. Datos químico-físicos^[a] de los compuestos mononucleares.

Complejo	R. [%] ^[b]	Co/Cl ^[c]	C [%]	H [%]	N [%]
15	75	1,99	57,65 (57,1)	4,12 (3,9)	8,21 (8,3)
16	55	1,90	58,41 (58,5)	4,08 (3,9)	8,12 (8,0)
17	70	1,89	55,97 (56,0)	5,23 (5,1)	9,35 (9,3)
18	66	1,94	58,82 (59,1)	4,36 (4,2)	8,35 (8,4)
19	64	1,98	60,02 (59,6)	4,26 (4,4)	8,12 (8,2)

^[a] Los valores teóricos del análisis elemental se dan entre paréntesis. ^[b] Rendimiento de la síntesis. ^[c] Relación obtenida mediante microscopía electrónica de barrido.

V.2.2. Estructuras Cristalinas

Los compuestos de este capítulo conforman una familia muy homogénea en cuanto a estructura se refiere; sin embargo, el compuesto **15** presenta una estructura cristalina ligeramente diferente al resto. Por ello, su estructura será descrita separadamente.

[Co₂(dmphen)₄(μ-tereftlato)](ClO₄)₂·2H₂O (15). El compuesto cristaliza en un grupo espacial centrosimétrico P-1 perteneciente al sistema triclinico. La estructura muestra un compuesto dinuclear formado por una unidad catiónica [Co₂(mphen)₄(μ-tereftlato)]²⁺ (figura V.1) y dos aniones percloratos, que neutralizan las cargas y dos moléculas de agua como disolvente de cristalización por entidad dinuclear.

El compuesto posee dos átomos de cobalto cristalográficamente independientes con distancias de enlace similares (tabla V.2). Ambos átomos de cobalto se encuentran en un entorno octaédrico altamente distorsionado, CoN₄O₂, donde los dos átomos de oxígeno y dos nitrógenos de los ligandos mphen definen el plano ecuatorial, mientras que los otros dos nitrógenos definen el plano axial, del mismo modo que ocurría en **5-8**. Cabe destacar que el carboxilato coordina de manera asimétrica en ambos centros.

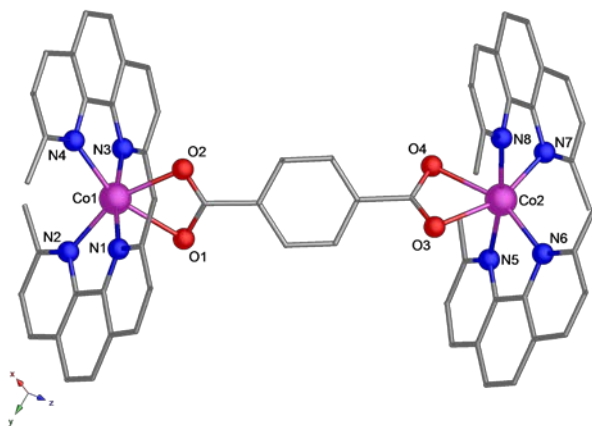


Figura V.1. Vista de la unidad catiónica $[\text{Co}_2(\text{mphen})_4(\mu\text{-terefalato})]^{2+}$ para el compuesto **15** con el esquema de numeración del entorno del Co^{II}. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por mayor claridad.

Tabla V.2. Distancias de enlace seleccionadas para el compuesto **15**.

	$d_{\text{enlace}} (\text{Å})$		$d_{\text{enlace}} (\text{Å})$
Co(1)–N(1)	2,172 (7)	Co(2)–N(5)	2,182 (8)
Co(1)–N(2)	2,105 (7)	Co(2)–N(6)	2,118 (7)
Co(1)–N(3)	2,173 (7)	Co(2)–N(7)	2,127 (7)
Co(1)–N(4)	2,116 (8)	Co(2)–N(8)	2,138 (9)
Co(1)–O(1)	2,288 (6)	Co(2)–O(3)	2,172 (6)
Co(1)–O(2)	2,112 (6)	Co(2)–O(4)	2,241 (6)

^[a] Entre paréntesis se dan los valores de la desviación estándar.

Del mismo modo que ocurría en **7** y **8** el ángulo ecuatorial $\text{N}_L\text{-Co-N}_L$ es superior al del octaedro ideal $[107,8(3)^\circ$ y $110,4(3)^\circ]$, distorsión provocada por el pequeño ángulo que forma el carboxilato al actuar como quelato (*bite angle*) $[59,0(2)^\circ$ y $59,7(2)^\circ]$. Por otro lado, el ángulo axial $\text{N}_L\text{-Co-N}_L$ también se desvía de la idealidad presentando un valor ligeramente inferior al esperado $[172,1(2)^\circ$ y $171,1(3)^\circ]$ Todas estas desviaciones del octaedro ideal dan lugar a una distorsión importante en el entorno del metal, pudiendo referirnos a la existencia de un eje pseudo simetría C_2 .

Existen interacciones intermoleculares del tipo $\text{C-H}\cdots\text{O}$ (3,31–3,43 Å) propiciadas por la presencia de moléculas de agua de cristalización que dan lugar a un ensamblado supramolecular. Además, el compuesto también presenta interacciones

intermoleculares de apilamiento $\pi - \pi$ [distancia centroide - centroide = 3,620 (5) y 3,674(6) Å] dando lugar a una estructura tridimensional (figura V.2).

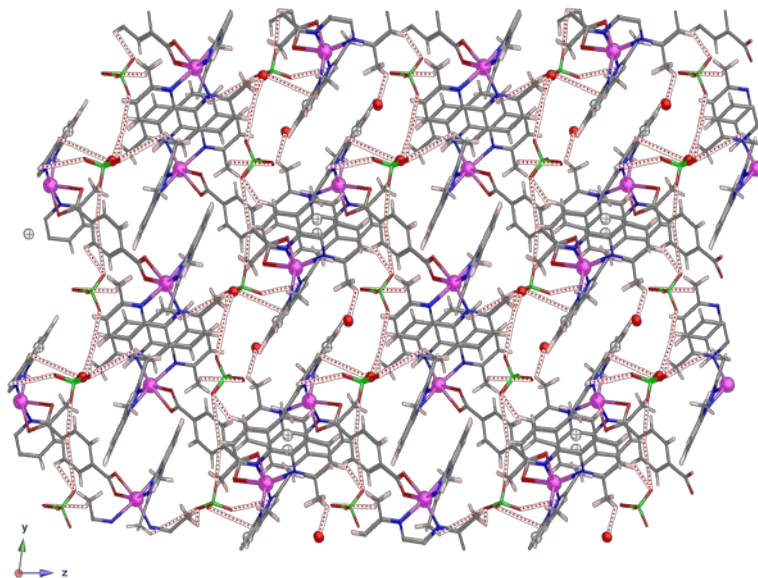


Figura V.2. Vista de la estructura 3D formada a través de interacciones $\pi - \pi$ y las interacciones por puentes de hidrógeno (líneas punteadas) para **15**.

$[\text{Co}_2(\text{dmphen})_4(\mu\text{-ndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**16**), $[\text{Co}_2(\text{dmphen})_4(\mu\text{-chdc})](\text{ClO}_4)_2$ (**17**), $[\text{Co}_2(\text{dmphen})_4(\mu\text{-pdac})](\text{ClO}_4)_2$ (**18**) y $[\text{Co}_2(\text{dmphen})_4(\mu\text{-pdp})](\text{ClO}_4)_2$ (**19**). Los cuatro compuestos cristalizan en grupos centrosimétricos: **16** y **17** en $P-1$, del sistema triclinico, y **18** y **19** en $P2_1/c$, del sistema monoclinico. Las estructuras muestran, del mismo modo que en **15**, un compuesto dinuclear formado por una unidad catiónica $[\text{Co}_2(\text{mphen})_4(\mu\text{-L})]^{2+}$ (figura V.3) y dos aniones percloratos que equilibran las cargas. Sin embargo, sólo en **16** coexiste una molécula de agua cde cristalización por entidad dinuclear.

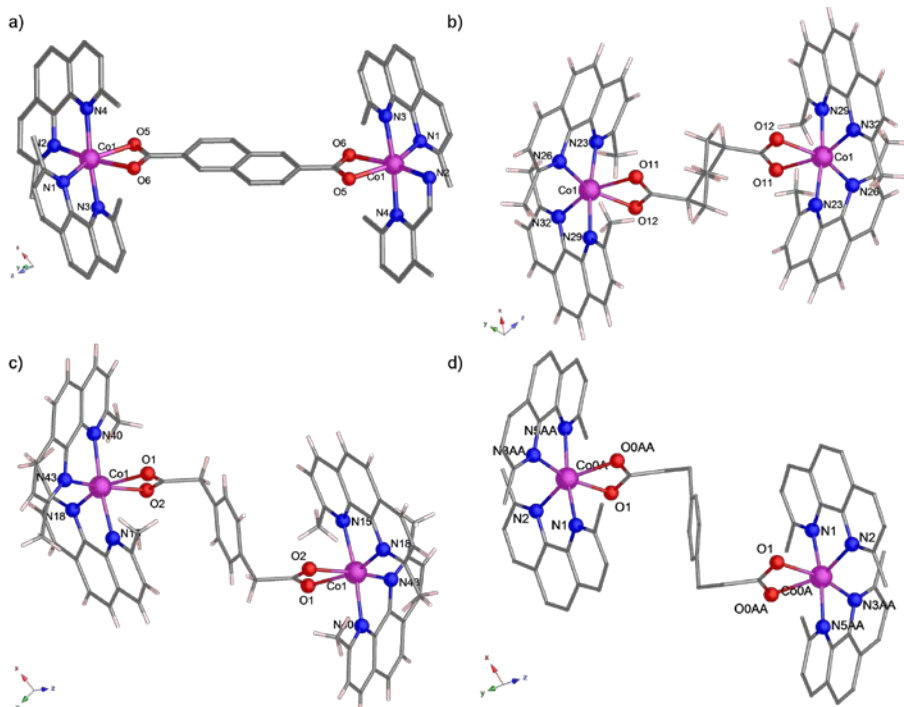
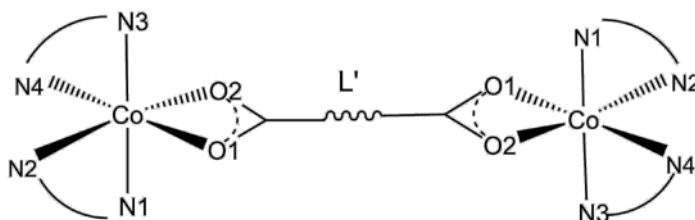


Figura V.3. Vista de la unidad catiónica $[\text{Co}_2(\text{mphen})_4(\mu\text{-L})]^{2+}$ para los compuestos **16** (a), **17** (b), **18** (c) y **19** (d) con el esquema de numeración del entorno del Co^{II}. Los átomos de hidrógeno en algunos de las figuras han sido omitidos para mayor claridad.

En los cuatro compuestos existe un centro de inversión que hace que los dos centros metálicos sean equivalentes, así pues y dado que cada estructura tiene su propia numeración vamos a dar una numeración general (esquema V.2) para que la discusión sea más fácil.



Esquema V.2 Esquema de la numeración general que se va a utilizar para la discusión de las estructuras cristalinas de **16-19**. La numeración es equivalente a la mostrada en **15**.

Para todos ellos, el átomo de cobalto se encuentra en un entorno octaédrico, CoN_4O_2 , altamente distorsionado, en el que dos átomos de oxígeno carboxílicos y dos de nitrógeno piridínicos definen el plano ecuatorial y los otros dos átomos de nitrógeno piridínico conforman el plano axial del octaedro, tal como ocurría en **7**, **8** y **15**. Sin embargo, mientras el grupo carboxilato coordina al ion metálico de forma casi simétrica en **16** y **17**, como ocurría en **7**, no ocurre en **18** y **19** (tabla V.3).

Tabla V.3. Distancias y ángulos de enlace seleccionadas para los compuestos **16-19**.^[a]

	16	17	18	19
Co–N(1) ^[b]	2,161 (2)	2,145 (2)	2,159 (4)	2,142 (5)
Co–N(2)	2,128 (2)	2,129 (2)	2,110 (3)	2,112 (4)
Co–N(3)	2,146 (2)	2,149 (2)	2,153 (4)	2,164 (6)
Co–N(4)	2,197 (2)	2,119 (2)	2,123 (4)	2,117 (6)
Co–O(1)	2,2037 (17)	2,151 (2)	2,246 (3)	2,157 (5)
Co–O(2)	2,2021 (17)	2,178 (2)	2,150 (3)	2,210 (4)
N(1)–Co–N(2) ^[c]	79,45 (8)	78,89 (8)	79,19 (13)	79,18 (19)
N(3)–Co–N(4)	79,89 (8)	79,01 (3)	79,34 (16)	79,1 (2)
N(4)–Co–N(2)	107,54 (8)	107,65 (7)	103,84 (8)	103,63 (19)
N(3)–Co–N(1)	172,77 (8)	172,09 (7)	169,74 (11)	170,52 (19)
O(1)–Co–O(2)	60,12 (7)	60,84 (6)	59,37 (11)	59,83(16)

^[a] Entre paréntesis se dan los valores de la desviación estándar.^[b-c] Las distancias se dan en Å y los ángulos en °.

Las distancias de enlace Co–N y Co–O son bastante similares en todos los compuestos (tabla V.2) y se encuentran dentro de los valores para un entorno octaédrico en un ion Co^{II} de espín alto con ligandos carboxilato.^{16,17} Respecto a los ángulos, encontramos que tanto el ecuatorial como el axial $\text{N}_L\text{–Co–N}_L$ se desvían de los esperados para un octaedro ideal siendo superior e inferior, respectivamente ($\text{ecuatorial}_{\text{medio}} = 105,66^\circ$ y $\text{axial}_{\text{medio}} = 171,3^\circ$). Como ya hemos comentado antes, estas desviaciones están causadas, en parte, por el efecto quelato del ligando dmphen y, en gran parte, por el pequeño ángulo que forma el carboxilato al actuar como quelato (valor medio $60,04^\circ$). Del mismo modo que antes, podemos considerar que todas estas distorsiones del octaedro ideal nos conducen a una simetría *pseudo-C*₂ del entorno metálico.

En los cuatro compuestos encontramos interacciones intermoleculares del tipo $\text{C-H}\cdots\text{O}$ [distancia $\text{C-O} = 3,163$ (8) – $3,331$ (5) Å (**16**), $3,175$ (6) – $3,377$ (3) Å (**17**), $3,219$ (7) – $3,321$ (5) Å (**18**) y $3,253$ (10) – $3,305$ (9) Å (**19**)] e interacciones de apilamiento $\pi - \pi$ [distancia centroide – centroide = $3,536$ (2) y $3,7293$ (18) Å (**16**), $3,8801$ (14) Å (**17**), $3,793$ (2) Å (**18**) y $3,786$ (4) Å (**19**),] dando lugar a estructuras supramoleculares. A excepción del compuesto **16**, que forma un retículo tridimensional, los otros tres compuestos (**17-19**) dan lugar a estructuras 2D, donde las cadenas formadas a partir de puentes de hidrógeno están conectadas por interacciones $\pi - \pi$ de los anillos de mphen (figuras V.4–V.7).

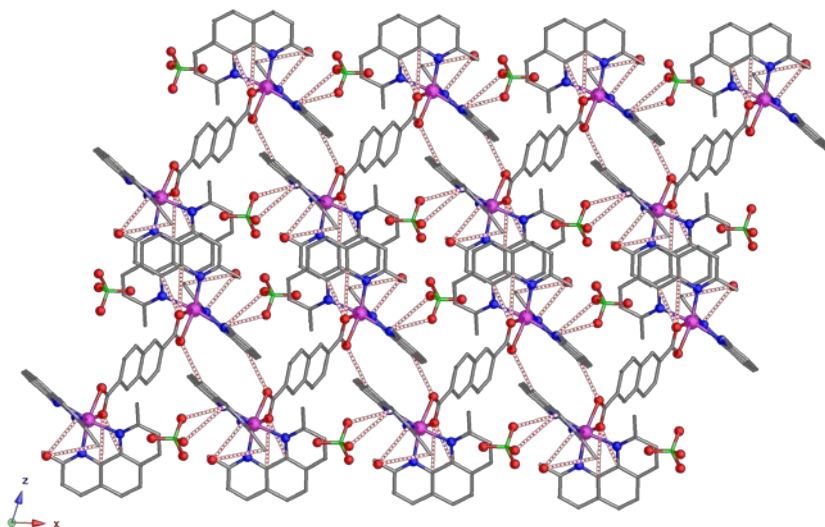


Figura V.4. Vista de la estructura tridimensional del compuesto **16** formada a través de puentes de hidrógeno (líneas punteadas de color rojo, $\text{C}\cdots\text{O}$) y las interacciones $\pi - \pi$.

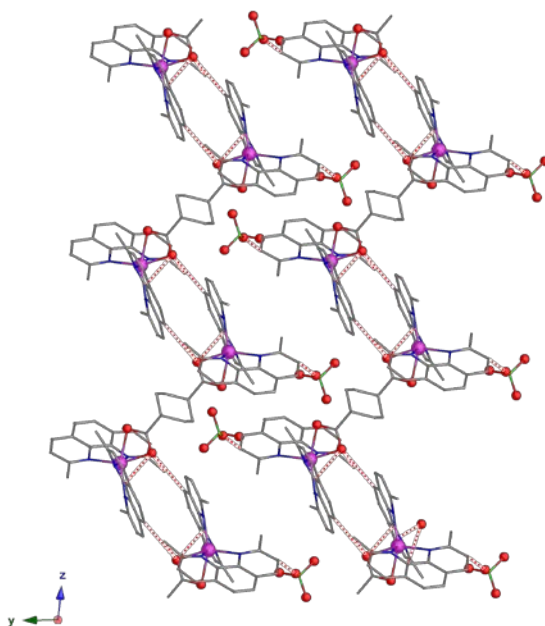


Figura V.5. Vista del compuesto **17** a lo largo del eje x en la que se aprecia el plano formado a través de las interacciones π - π de los anillos de mphen de cadenas adyacentes establecidas por puentes de hidrógeno (líneas punteadas de color rojo, $C\cdots O$).

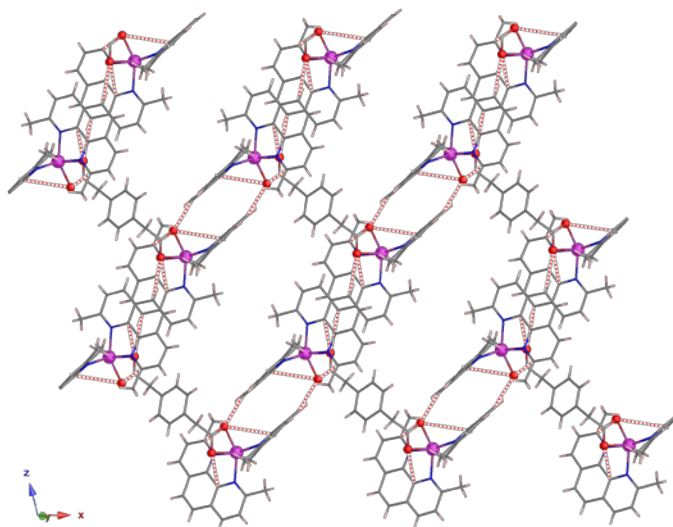


Figura V.6. Vista a lo largo del eje y del compuesto **18** en la que se aprecia el plano formado, a través de las interacciones π - π de los anillos de mphen de cadenas adyacentes establecidas por puentes de hidrógeno (líneas punteadas de color rojo, $C\cdots O$).

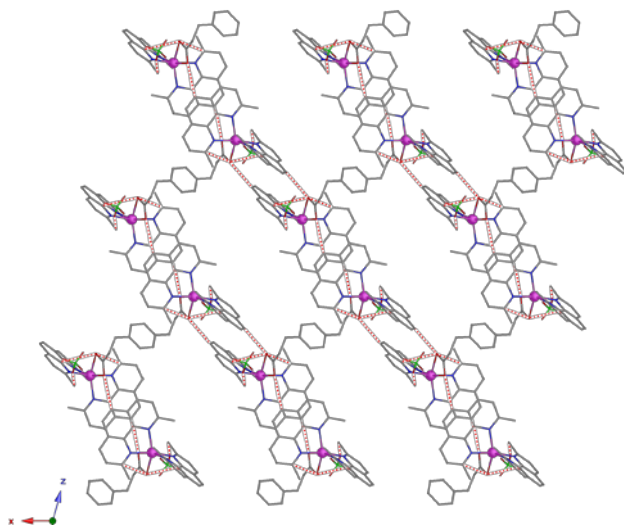


Figura V.7. Vista a lo largo del eje y del compuesto **19** en la que se aprecia el plano formado, a través de las interacciones π - π de los anillos de mphen de cadenas adyacentes establecidas por puentes de hidrógeno (líneas punteadas de color rojo, $\text{C}\cdots\text{O}$)

V.2.3. Cálculos NEVPT2 de los Parámetros zfs

De igual modo que ocurría en los compuesto **7** y **8**, el entorno de coordinación octaédrico distorsionado está formado por ligandos muy similares y la disposición relativa de éstos también lo es, por ello consideraremos una disposición de los estados electrónicos cualitativamente similar a la encontrada para estos. También las conclusiones generales encontradas para **7** y **8** nos valdrán aquí. En resumen estos sistemas presentarán: un primer grupo de tres estados que incluirá el fundamental, otro grupo de tres estados y un estado individual menos estable que conforman los términos ${}^4T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$ y A_{1g} provenientes de un estado 4F y, por último, tres estados que forman parte del término ${}^4T_{1g}$ de un estado 4P . Todos estos estados, junto con los 20 estados dobles generados por una diferente ocupación de los orbitales d , son los principales responsables del zfs del estado fundamental.

Los cálculos NEVPT2 sugieren valores de D grandes y positivos que están determinados, casi únicamente, por la contribución de los estados cuádrupletes (D_Q), concretamente de los dos primeros excitados D_{Q1} y D_{Q2} (tabla V.4). No debemos olvidar que la contribución al parámetro D está gobernada, mayoritariamente, por la

energía de cada uno de los estados. Esta contribución será mayor en los estados excitados más estables (Q_1 y Q_2) y cercanos al fundamental (GS).

Tabla V.4. Contribuciones del cuádruplete (D_Q) y el doblete (D_D) más significantes al parámetro axial del ζ^2 y las energías obtenidas para los compuestos **15-19** obtenidas a partir del cálculo NEVPT2.

	15(1)	15(2)	16	17	18	19
D_i	+50,4	+55,2	+51,0	+61,7	+55,5	+55,0
E/D	0,200	0,240	0,045	0,150	0,159	0,047
D_Q	+43,6	+47,7	+43,5	+52,1	+29,2	+46,7
D_D	+2,7	+1,5	+0,5	+2,7	+19,1	+0,5
D_{Q1}	+28,0	+33,2	+25,9	+32,1	+47,1	+26,9
D_{Q2}	+16,9	+17,1	+21,9	+21,0	+19,1	+23,1
Δ_{Q1}	1153,0	932,9	1220,7	903,9	1043,9	1116,3
Δ_{Q2}	1773,0	1711,6	1485,7	1439,0	1540,7	1391,0
g_1	2,036	2,028	2,049	2,002	2,026	2,029
g_2	2,396	2,386	2,497	2,449	2,434	2,507
g_3	2,638	2,709	2,567	2,673	2,640	2,574
$g_{average}$	2,370	2,371	2,382	2,391	2,380	2,383

^[a] Contribuciones al parámetro axial del ζ^2 y las energías están dadas en cm^{-1} . ^[b] La notación 15(1) y 15(2) hace referencia a los dos centros de cobalto cristalográficamente independientes de **15**.

Los valores de las contribuciones (D_i) y los valores de D para cada uno de los compuestos se obtuvieron mediante la aproximación de hamiltoniano efectivo en vez de una perturbación de segundo orden del acoplamiento espín-órbita. Esta última da peores resultados en algunos sistemas como en **2**, **4** y **6** ya que una perturbación de segundo orden no es adecuada si los estados excitados son casi degenerados con el GS. Éste no es el caso para los compuestos **15-19**, donde resultados similares se encuentran mediante las dos aproximaciones, pero para poder comparar y por coherencia daremos los resultados únicamente de la primera aproximación.

Todos los valores muestran una gran similitud, algo que era esperable viendo las similitudes estructurales de todos ellos e incluyendo a los compuestos mononucleares **7** y **8**. Se han obtenido valores muy diferentes para el parámetro E/D en los compuestos. Los estados Q_1 y Q_2 son similares con la única diferencia que el orbital xz o el yz es magnético. Por lo tanto, ellos también son responsables de contribuciones al ζ^2

rómbico, de este modo, cuando los estados Q_1 y Q_2 se distancian energéticamente entre ellos, mezclan de forma diferente con el GS y, por tanto, contribuirán fuertemente a la aparición de un χ_M rómbico, es decir, E/D aumentará. Los estados Q_1 y Q_2 no son degenerados en algunos de los sistemas, principalmente, por la asimetría en la coordinación del grupo carboxilato y en menor medida por la asimetría en la coordinación de los grupos piridínicos del plano ecuatorial. Esto provoca un claro distanciamiento del carácter electrónico entre los ejes x e y , tal como se observa en los valores de la tabla V.4. Únicamente el compuesto 17 se aleja de este razonamiento, aunque otros factores electrónicos o geométricos pueden ser la causa de ello. En este sentido encontramos una clara correlación lineal entre los valores de E/D y la separación energética de los estados excitados ($\Delta_{Q_2-Q_1}$) como se muestra en la figura V.8.

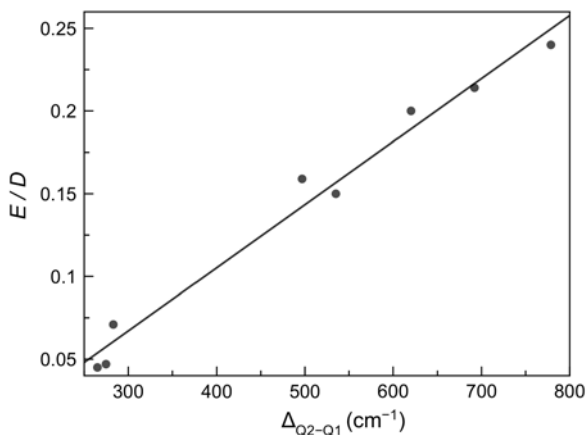


Figura V.8. Correlación entre los valores de E/D y la separación energética de los estados excitados ($\Delta_{Q_2-Q_1}$) para los compuestos 7, 8, 15-19.

V.2.4. Propiedades Magnéticas

La dependencia térmica de la susceptibilidad magnética para los compuestos 15-19 se muestra en las figuras V.9 y V.10. Todas las curvas muestran un comportamiento cualitativamente similar. Los valores de $\chi_M T$, para los cinco compuestos, se encuentran en el rango de 5,44–5,75 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. Todos ellos son valores esperados para una entidad con dos átomos de cobalto(II) octaédricos de espín alto con una importante contribución orbital.

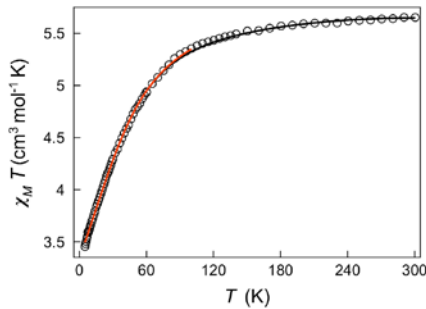


Figura V.9. Dependencia de la temperatura de $\chi_M T$ con un campo aplicado de 0,25 ($T < 30\text{K}$) y 1,0 kG ($T \geq 30\text{K}$) para el compuesto **15**. Las líneas continuas representan el mejor ajuste para cada modelo (línea roja ζfs y línea negra SOC).

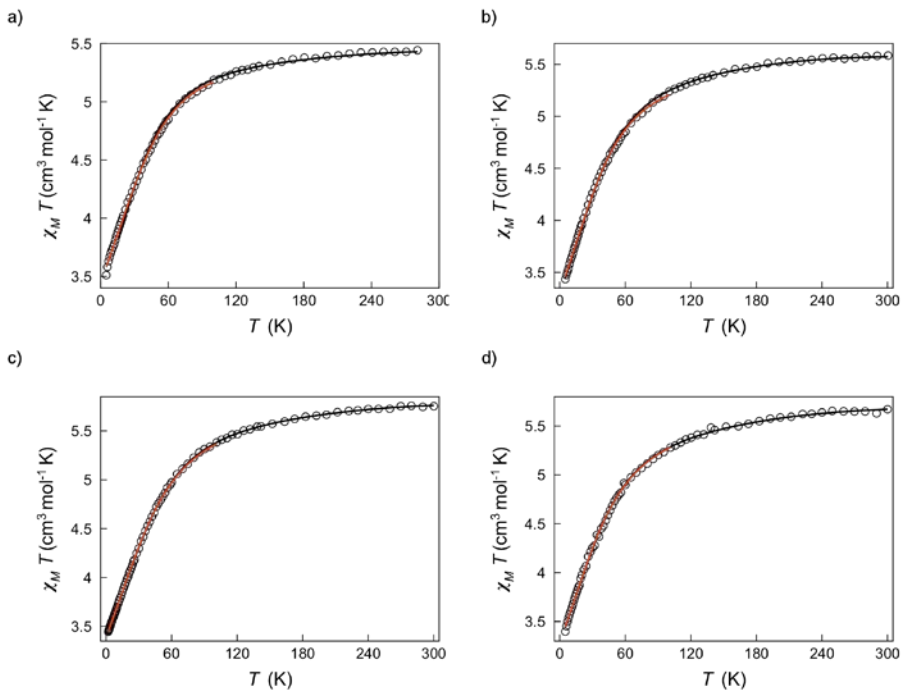


Figura V.10. Dependencia de la temperatura de $\chi_M T$ con un campo aplicado de 0,25 ($T < 30\text{K}$) y 1,0 kG ($T \geq 30\text{K}$) para el compuestos **16** (a), **17** (b), **18** (c), y **19** (d). Las líneas continuas representan el mejor ajuste para cada modelo (línea roja ζfs y línea negra SOC).

Al enfriar las muestras, el valor de la $\chi_M T$ disminuye continuamente hasta llegar a un valor de 3,40–3,58 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, a 5 K. El comportamiento magnético en los cinco compuestos pone de manifiesto un fuerte acoplamiento espín-órbita así como la ausencia de interacción magnética entre centros metálicos. De hecho, cálculos basados en la funcional de la densidad apoyan este hecho con una máxima interacción de

($J = -0,014 \text{ cm}^{-1}$, donde J es la constante de acoplamiento magnético). Este caso, al igual que **16**, eran las candidatas ideales para la presencia de interacciones antiferromagnéticas gracias a la vía π de canje magnético presentada por los ligandos tereftalato y naftaleno dicarboxilato.

La susceptibilidad magnética para todos los compuestos fue analizada a través de los modelos de acoplamiento espín-órbita (SOC) y del desdoblamiento a campo cero (χ/β) explicados en el apartado II.2.3 del capítulo de los complejos mononucleares, utilizando el programa VPMAG.¹⁸ En estos modelos se incluyó el parámetro que introduce el paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP). Los resultados se muestran en las tablas V.5 y V.6. Para todos ellos se obtuvo un buen acuerdo entre los datos experimentales y los simulados.

Tabla V.5. Valores obtenidos del ajuste de la susceptibilidad magnética (5–300 K) para los compuestos **15-19** a partir del modelo SOC.

Compuesto	α ^[a]	$\lambda \text{ cm}^{-1}$ ^[b]	$\Delta \text{ cm}^{-1}$ ^[c]	TIP $\times 10^6$	F $\times 10^5$ ^[d]
15 (tereft.)	1,360	-128,0	+601,8	-200,8	1,7
16 (ndc)	1,371	-132,1	+742,0	-325,6	4,1
17 (chdc)	1,286	-128,5	+570,3	-100,3	1,8
18 (pda)	1,409	-131,6	+655,0	-136,1	0,8
19 (pdp)	1,282	-128,6	+561,1	+56,6	3,7

^[a] Parámetro de reducción orbital. ^[b] Parámetro de acoplamiento espín-órbita. ^[c] Parámetro que considera la distorsión axial. ^[d] Parámetro que considera la distorsión rómbica. ^[e] Factor de acuerdo definido como $\sum[(P)_{\text{exp}} - (P)_{\text{calcd}}]^2 / \sum[(P)_{\text{exp}}]^2$.

Tabla V.6. Valores obtenidos del ajuste de la susceptibilidad magnética ($T < 100$ K) para los compuestos **15-19** considerando un χ/β .

Compuesto	$ D $ ^[a] (cm^{-1})	g_{cor} ^[b]	TIP $\times 10^6$	F $\times 10^5$ ^[c]
15 (tereft.)	49,6	2,435	+486,6	1,0
16 (ndc)	52,6	2,472	-1098,1	1,3
17 (chdc)	47,0	2,421	-10,3	1,1
18 (pda)	50,8	2,452	+248,6	0,8
19 (pdp)	47,3	2,414	+488,9	4,3

^[a] Constante de la anisotropía magnética axial. ^[b] Factor de Landé, según la ecuación II.2. ^[c] Factor de acuerdo definido como $\sum[(P)_{\text{exp}} - (P)_{\text{calcd}}]^2 / \sum[(P)_{\text{exp}}]^2$.

Los valores absolutos obtenidos del ajuste para los cinco compuestos son similares a los publicados para otros SIMs de Co^{II} octaédricos y son muy similares a los obtenidos en los complejos mononucleares **7** y **8** del capítulo II. En estos compuestos no ha sido

posible realizar los estudios de HFEPR, pero viendo la concordancia entre los valores obtenidos a partir del cálculo y los experimentales podemos asignar un signo positivo de D para todos ellos. Hay que remarcar, que al igual que en **7** y **8** y no en **1–6**, el valor de Δ es positivo, lo que confirma que la estructura electrónica tanto del GS como de Q_1 y Q_2 es la misma cualitativamente en esta familia de compuestos y en la de **7** y **8**.

Para obtener los parámetros axial (D) y rómbico (E/D) del \tilde{z}^2 se registraron la dependencia térmica de las curvas de magnetización (figuras V.11 y V.12). Sin embargo, no suelen ser muy útiles en compuestos que poseen valores de D muy grandes. Este es el caso para los compuestos **15–19** donde las representaciones de M frente a H/T (magnetizaciones reducidas) prácticamente se superponen a todas las temperaturas medidas, lo que nos indica que el valor de D es muy elevado y similar en todas ellas, pero ninguna otra información se puede extraer.

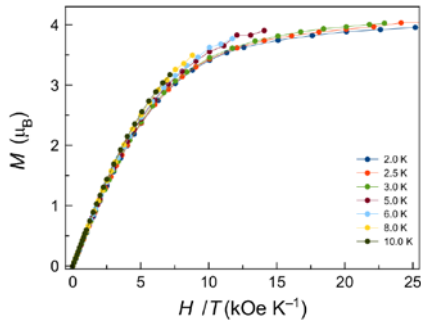


Figura V.11. Representación gráfica de M vs H/T en el rango de temperaturas de 2–10 K para el compuesto **15**. Las líneas sólidas marcan la unión de los puntos.

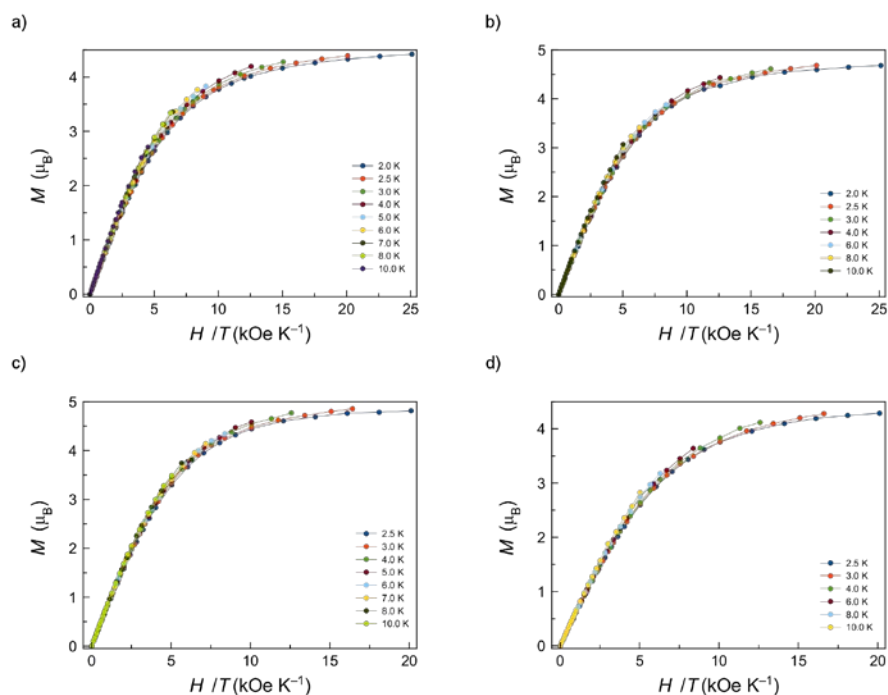


Figura V.12. Representación gráfica de M vs H/T en el rango de temperaturas de 2–10 K para los compuestos **16** (a), **17** (b), **18** (c), y **19** (d). Las líneas sólidas marcan la unión de los puntos.

V.2.5. Análisis del comportamiento de Molécula Imán

Los valores grandes y positivos del parámetro D para los cinco compuestos, sus semejanzas estructurales y el hecho de que poseen el mismo entorno de coordinación que los compuestos **7** y **8**, hacen de estos compuestos unos candidatos ideales a convertirse en complejos dinucleares en los que ambos centros magnéticos se comportan como un SIM, es decir en parejas de SIMs conectados por un ligando puente.

Las medidas de susceptibilidad magnética en presencia de un campo alternante (ac) para **15** se muestran en la figura V.13 y anexo SV.1. Apenas una pequeña dependencia de la susceptibilidad magnética con la frecuencia se muestra a 1000 G, de hecho las señales tienen una intensidad francamente baja algo poco habitual en los SIMs que hemos presentado a lo largo del trabajo. El diferente y débil comportamiento de molécula imán a las temperaturas de trabajo en este compuesto podría ser atribuido al canje magnético existente entre ambos centros. Sin embargo, cálculos DFT proponen

una interacción antiferromagnética muy débil ($J = -0,014 \text{ cm}^{-1}$), la cual no sería efectiva al aplicar un pequeño campo magnético de unos 100 G. Así pues, debe haber algunos factores más que actualmente escapan a nuestro conocimiento para poder explicar por qué a esta situación y más ejemplos y un estudio más profundo es necesario.

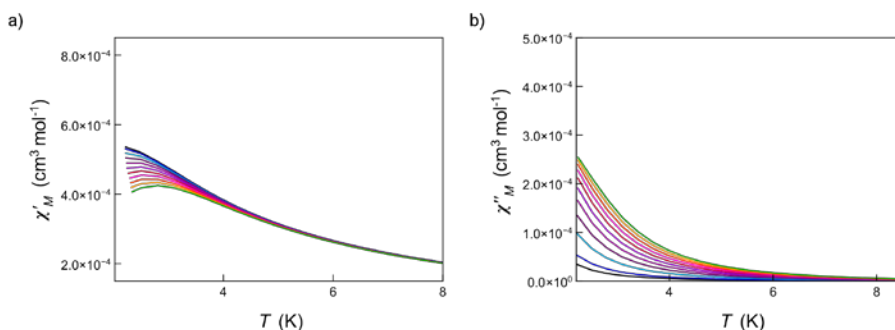


Figura V.13. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 1000 G en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto 15.

A pesar de que únicamente observamos señales incipientes fuera de fase de χ''_M en 15, se han analizado mediante representaciones de $\ln(\chi''/\chi')$ vs $1/T$ a diferentes frecuencias y un mismo campo dc aplicado. En teoría, estas representaciones deberían dar rectas paralelas de cuya pendiente se extrae el valor de E_{ai} cuando un único proceso de relajación está presente. Sin embargo, esto no suele ser el caso y se dan pequeñas desviaciones. Si se quiere obtener un valor de E_a más preciso, una representación de E_{ai} frente a la frecuencia de oscilación del campo magnético (ν_i) tiende asintóticamente a un valor correspondiente a la verdadera E_a en las condiciones de medida. Los valores de E_a dependen de la frecuencia de oscilación debido a que, cuando ésta es baja, es posible un cierto retorno en la inversión del espín. Este método propuesto por nosotros ha sido testeado en sistemas en los que sí se observan máximos en χ''_M , dando muy buenos resultados. En el análisis de los datos para este compuesto tan sólo se ha podido obtener un valor asintótico más preciso a un campo dc aplicado de 1000G ($E_a = 4,27 \text{ cm}^{-1}$), debido a que dos procesos de relajación coexisten. Así y todo, ha sido posible una estimación de los valores de E_a para ambos procesos a los campos magnéticos dc de 1000 y 2500G [$E_a = 4,27$ y $21,5 \text{ cm}^{-1}$ (1000 G) y $E_a = 3,80$ y $19,5 \text{ cm}^{-1}$ (2500 G)] (anexo, figura SV.2). A pesar de todas las dificultades, estos valores están de acuerdo con los que los encontrados para el resto de la familia de compuestos dinucleares.

Se realizaron las medidas de la susceptibilidad magnética en presencia de un campo alternante (ac) y diferentes campos dc aplicados para los compuestos **16-19**. Estos compuestos sí presentaron efectos de lenta relajación de la magnetización, tal como se muestra en las figuras V.14–V.16. Las medidas del compuesto **16** se muestran en la figura del anexo SV.3 dado que no se pudieron realizar a todos los campos ni a todas las frecuencias por problemas con el equipo y, por tanto, no son comparables con la de los otros compuestos. Además en el compuesto **16**, los cálculos DFT también sugieren la presencia de una pequeña interacción magnética entre los iones Co^{II} ($J = -0,016 \text{ cm}^{-1}$), pudiendo ser esta la razón por la cual dicho compuesto presenta señales de boqueo de la magnetización a temperaturas menores que las observadas en los otros compuestos. Sin embargo, una vez más, el campo magnético dc aplicado sería suficiente para eliminar esta interacción. Aunque, como hemos dicho y mucho más probable, al ser medidas realizadas en el SQUID y no en el PPMS es difícil realizar una comparación, ya que los equipos trabajan a frecuencias muy diferentes. Así la medida sobre **17** a 1000 Hz (PPMS) y sobre **16** a la misma frecuencia (SQUID), única frecuencia coincidente, éstas son bastante similares.

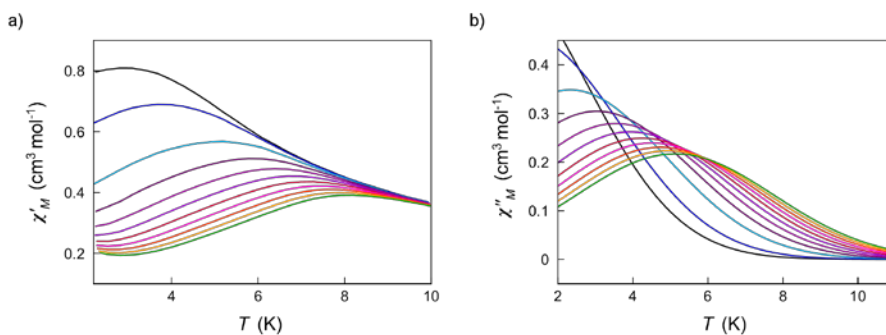


Figura V.14. Representación gráfica de χ'_{M} (a) y χ''_{M} (b) frente a T bajo un campo dc de 1000 G en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **17**.

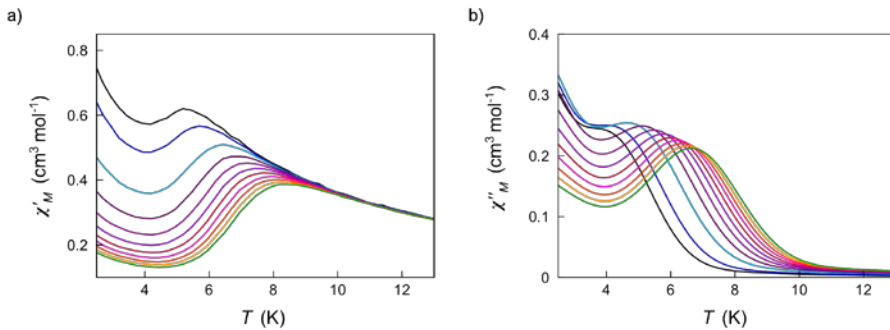


Figura V.15. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 1000 G en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto 18.

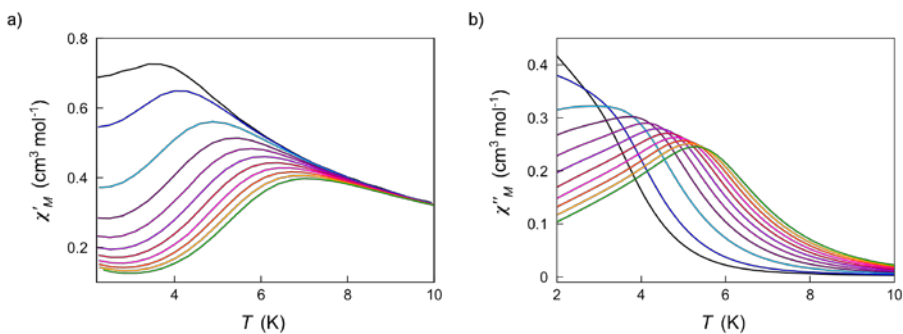


Figura V.16. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 1000 G en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto 19.

Los compuestos 17–19 exhiben una fuerte dependencia con la frecuencia de la susceptibilidad en fase y fuera de fase por debajo de 6–8 K. El resto de medidas de susceptibilidad magnética en presencia de un campo ac y a diferentes campos estáticos aplicados (dc) se muestran en el anexo figuras SV.4–SV.6. Mientras la representación de Arrhenius de 18 y 19 presenta un único proceso de relajación, en 17 esta corresponde a dos procesos de relajación mediante activación térmica (capítulo II y VI). Así, la lenta relajación magnética de los compuestos fue analizada mediante la ecuación de Arrhenius (ecuación I.9 para los compuestos 18 y 19 y con la ecuación I.10 el 17) y el modelo de Debye¹⁹ (gráficos Cole-Cole, ecuación I.12), lo que permitió obtener los tiempos de relajación (τ_0), la energía de activación (E_a) y el valor de α , parámetro que da cuenta de la distribución de procesos de relajación en la muestra. Así, los datos fueron analizados considerando la existencia de dos procesos de relajación de tipo Orbach. Los gráficos

Cole-Cole indican de manera no ambigua que los dos procesos ocurren sobre una misma molécula.

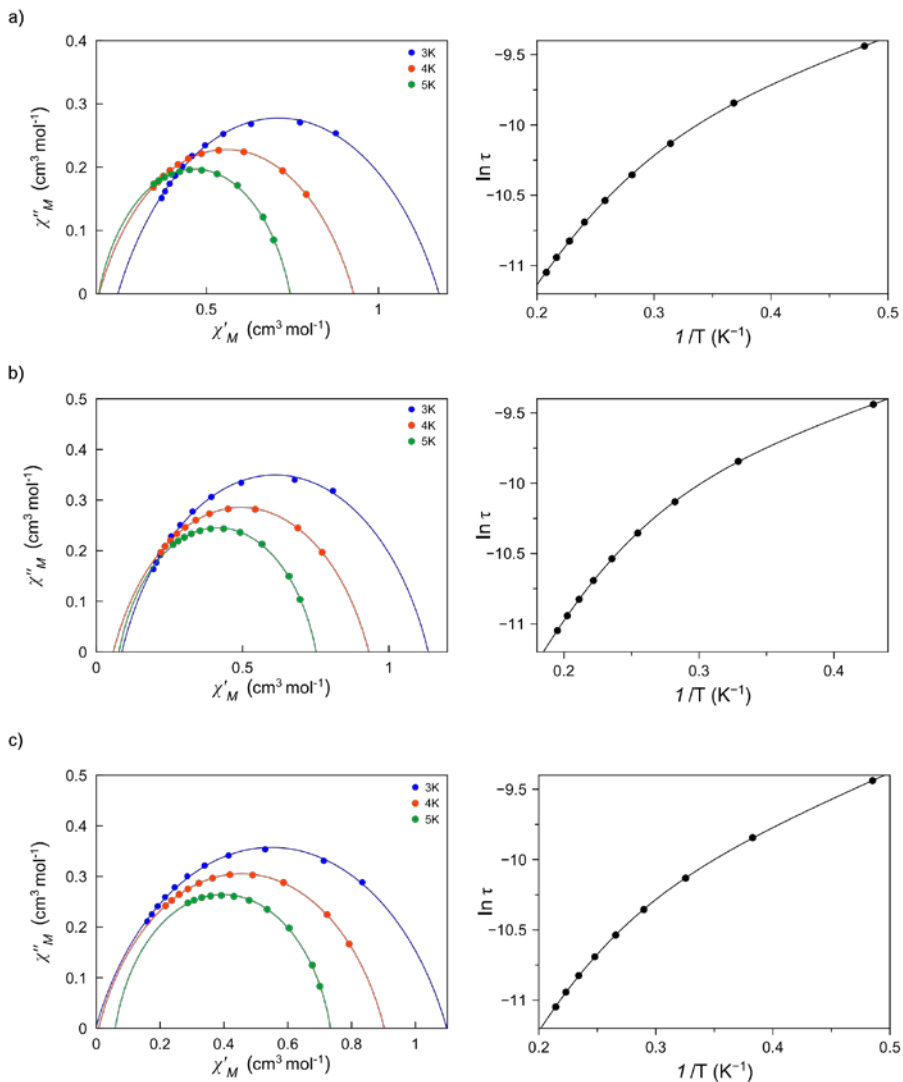


Figura V.17. Representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M bajo un campo dc (izquierda) a diferentes temperaturas y representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ (derecha) a 500 (a), 1000 (b) y 2500 G (c), líneas continuas muestran los ajustes para cada proceso de relajación para el compuesto 17.

Tabla II.9. Datos magnéticos obtenidos de las medidas α para los compuestos **17-19**.

Compuesto	$H^{[a]}$ (G)	$\tau_0(1)^{[b]}$ (s) $\tau_0(2)^{[b]}$ (s)	$E_a^{[b]}$ (cm ⁻¹)	$\alpha^{[c]}$	$\chi_S^{[c]}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$\chi_T^{[c]}$ (cm ³ mol ⁻¹)
17	500	$2,04 \times 10^{-5}$ $6,55 \times 10^{-7}$	1,97 12,56	0,365 (3,0 K)	0,318 (3,0 K)	1,101 (3,0 K)
				0,336 (4,0 K)	0,239 (4,0 K)	0,878 (4,0 K)
				0,228 (5,0 K)	0,205 (5,0 K)	0,726 (5,0 K)
17	1000	$1,98 \times 10^{-5}$ $3,40 \times 10^{-7}$	2,27 15,37	0,273 (3,0 K)	0,135 (3,0 K)	1,088 (3,0 K)
				0,288 (4,0 K)	0,102 (4,0 K)	0,888 (4,0 K)
				0,209 (5,0 K)	0,096 (5,0 K)	0,734 (5,0 K)
17	2500	$1,39 \times 10^{-5}$ $3,90 \times 10^{-7}$	2,51 14,47	0,293 (3,0 K)	0,056 (3,0 K)	1,041 (3,0 K)
				0,256 (4,0 K)	0,043 (4,0 K)	0,867 (4,0 K)
				0,158 (5,0 K)	0,070 (5,0 K)	0,724 (5,0 K)
18	250	$1,12 \times 10^{-7}$	21,39	0,152 (6,0 K)	0,319 (6,0 K)	0,582 (6,0 K)
				0,164 (6,5 K)	0,281 (6,5 K)	0,540 (6,5 K)
				0,128 (7,0 K)	0,266 (7,0 K)	0,501 (7,0 K)
18	500	$4,35 \times 10^{-8}$	27,70	0,067 (7,5 K)	0,276 (7,5 K)	0,466 (7,5 K)
				0,068 (6,0 K)	0,164 (6,0 K)	0,587 (6,0 K)
				0,065 (6,5 K)	0,148 (6,5 K)	0,545 (6,5 K)
18	1000	$1,47 \times 10^{-7}$	22,23	0,092 (7,0 K)	0,110 (7,0 K)	0,507 (7,0 K)
				0,108 (7,5 K)	0,072 (7,5 K)	0,475 (7,5 K)
				0,091 (6,0 K)	0,062 (6,0 K)	0,615 (6,0 K)
18	500	$4,62 \times 10^{-7}$	13,81	0,077 (6,5 K)	0,055 (6,5 K)	0,569 (6,5 K)
				0,099 (7,0 K)	0,019 (7,0 K)	0,530 (7,0 K)
				0,062 (7,5 K)	0,033 (7,5 K)	0,488 (7,5 K)
19	500	$4,62 \times 10^{-7}$	13,81	0,140 (4,0 K)	0,164 (4,0 K)	0,789 (4,0 K)
				0,090 (4,5 K)	0,151 (4,5 K)	0,689 (4,5 K)
				0,074 (5,0 K)	0,146 (5,0 K)	0,647 (5,0 K)
19	1000	$3,33 \times 10^{-7}$	14,85	0,039 (5,5 K)	0,144 (5,5 K)	0,577 (5,5 K)
				0,156 (4,0 K)	0,050 (4,0 K)	0,788 (4,0 K)
				0,105 (4,5 K)	0,050 (4,5 K)	0,689 (4,5 K)
19	2500	$3,84 \times 10^{-7}$	13,14	0,076 (5,0 K)	0,056 (5,0 K)	0,645 (5,0 K)
				0,039 (5,5 K)	0,067 (5,5 K)	0,576 (5,5 K)
				0,119 (4,0 K)	0,026 (4,0 K)	0,772 (4,0 K)
19	500	$4,62 \times 10^{-7}$	13,81	0,076 (4,5 K)	0,040 (4,5 K)	0,676 (4,5 K)
				0,057 (5,0 K)	0,054 (5,0 K)	0,638 (5,0 K)
				0,056 (5,5 K)	0,043 (5,5 K)	0,573 (5,5 K)

^[a] Campo magnético aplicado. ^[b] Valores del factor pre-exponencial (τ_0) y la energía de activación (E_a) a través de la ecuación de Arrhenius [$\tau = \tau_0 \exp(-E_a/k_B T)$]. ^[c] Valores del parámetro α , la susceptibilidad adiabática (χ_S) y la susceptibilidad isoterma (χ_T) calculados por el modelo de Debye.¹⁹

Por otro lado, la variación de los tiempos de relajación con la temperatura sigue una ley de Arrhenius característica de un mecanismo Orbach para los compuestos **18** y **19** (figura V.18 y V.19), sin la presencia de ningún otro tipo de relajación (Raman, fonones y/o efecto túnel). Estos resultados están en consonancia con los pequeños valores obtenidos de α a partir de la representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M a diferentes

temperaturas (figura V.18 y V.19). En general, los valores obtenidos de τ_0 y E_a de **17–19** están en el mismo rango y, en todos los casos, son del orden de los observados en otro SIMs de Co^{II} octaédricos, ^{20–28} además de ser similares a los obtenidos para sus homólogos mononucleares **7** y **8**.

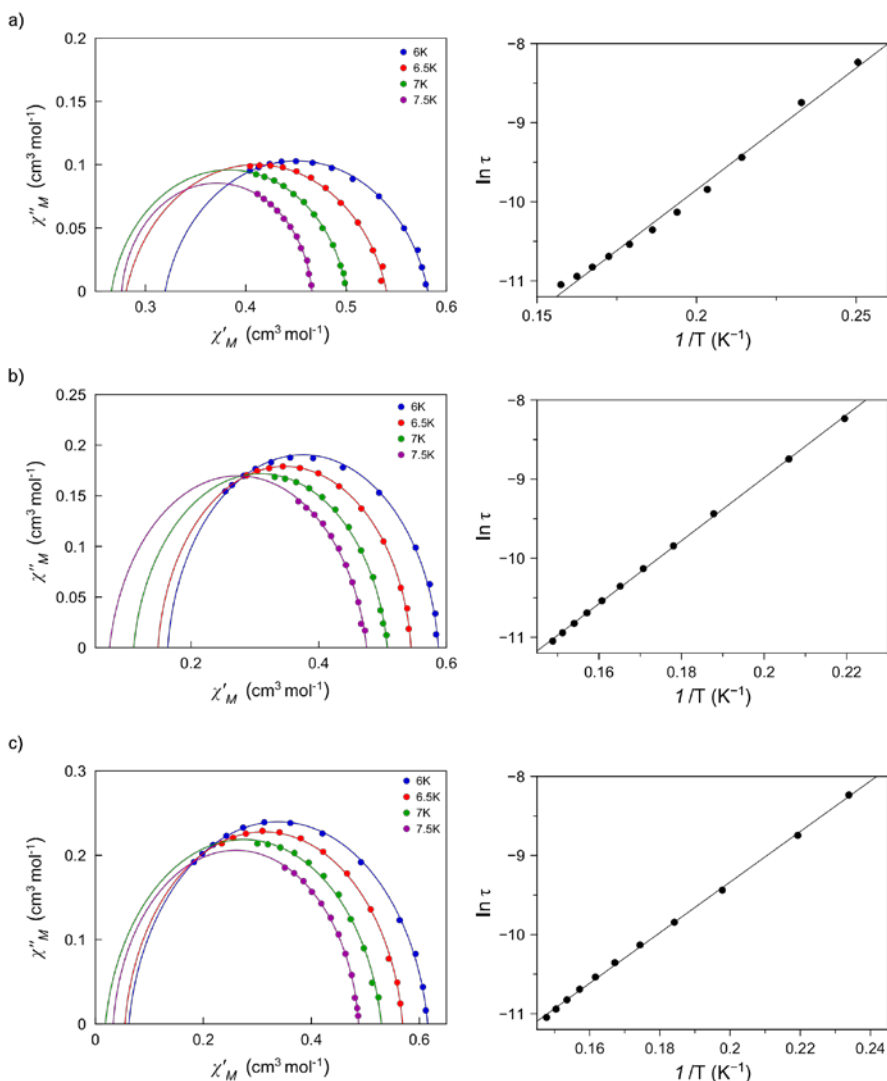


Figura V.18. Representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M bajo un campo dc (izquierda) a diferentes temperaturas y representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ (derecha) a 250 (a), 500 (b) y 1000 G (c), líneas continuas muestran los ajustes para cada proceso de relajación para el compuesto **18**.

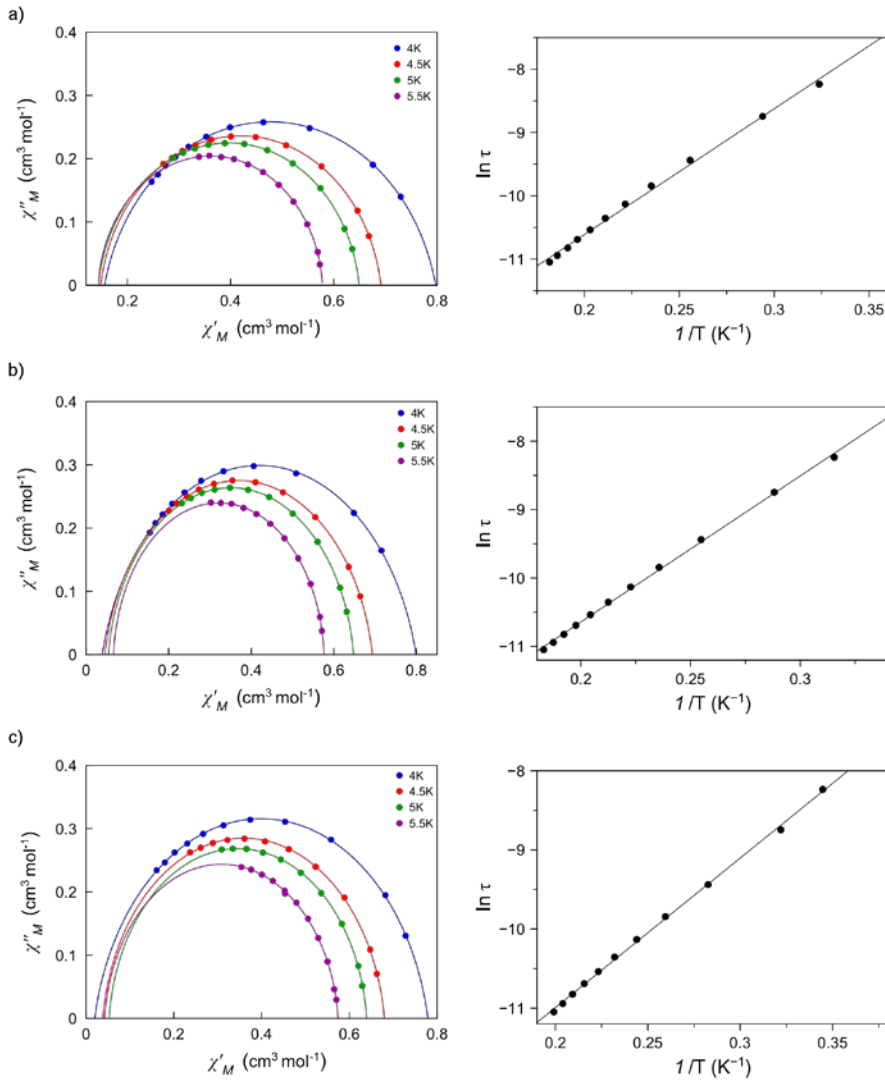


Figura V.19. Representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M bajo un campo dc (izquierda) a diferentes temperaturas y representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ (derecha) a 500 (a), 1000 (b) y 2500 G (c), líneas continuas muestran los ajustes para cada proceso de relajación para el compuesto 19.

V.3. Conclusiones

En este capítulo nos propusimos obtener compuestos dinucleares que pudiesen ser usados como 2-qubits QG. Para ello los compuestos debían presentar una marcada anisotropía magnética con un doblete de Kramers fundamental bien aislado, pudiendo ser tratado con un espín efectivo $S_{\text{eff}} = 1/2$ con dos estados, como en un sistema binario. Efectivamente, con los compuestos **15–19** hemos cumplido estos dos requisitos: todos ellos presentan valores de D elevados y el Co^{II} a bajas temperaturas puede ser tratado como un espín efectivo $S = 1/2$. La continuación a estos pasos era saber si al conectar los centros mediante el uso de un ligando puente no perdían sus propiedades de SIM, ya que debemos recordar que nosotros usamos el compuesto **7** como referencia. Pues bien, el comportamiento de SIM únicamente se pierde en **15**, el resto de compuestos siguen siendo SIMs conectados cristalográficamente, y probablemente electrónicamente, por un ligando dicarboxilato puente. Aun considerando que los primeros resultados apuntan a la posibilidad de que si podríamos utilizar estos compuestos como 2-qubits QG, aún queda trabajo por hacer para estos sistemas. De hecho, estudios de EPR pulsado se están preparando para **15** que es el único sistema no simétrico, requisito para realizar este estudio con dicha técnica, el cual permitirá verificar que la conexión electrónica es suficiente pero no excesiva para funcionar como 2-qubit QG.²⁹ Esto también abre a puerta al diseño de sistemas que se comporten como 2-qubit QG usando ligandos asimétricos que conduzcan a esferas de coordinación distintas con factores de Landé bien diferenciados para cada centro, permitiendo estudiar estos posibles candidatos mediante la técnica de EPR pulsado, línea que ya se está desarrollando en el grupo.

El grado de asimetría de la coordinación del grupo carboxilato se ha mostrado como un parámetro que ayuda a gobernar la energía de los estados excitados y la intensidad de δg rómbico. Así, una correlación entre la diferencia energética de los dos estados excitados cuadrupletes y E/D se ha establecido.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Leuenberger, M. N.; Loss, D. *Nature* **2001**, *410* (6830), 789.
- (2) Aromí, G.; Aguilà, D.; Gamez, P.; Luis, F.; Roubeau, O. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (2), 537.
- (3) DiVincenzo, D. P. *Fortschritte der Phys.* **2000**, *48* (9-11), 771.
- (4) Cirac, J. I.; Zoller, P. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74* (20), 4091.
- (5) Blatt, R.; Wineland, D. *Nature* **2008**, *453* (7198), 1008.
- (6) Knill, E.; Laflamme, R.; Milburn, G. J. *Nature* **2001**, *409* (6816), 46.
- (7) Gershenfeld, N. a. *Science (80-)*. **1997**, *275* (5298), 350.
- (8) Hanson, R.; Kouwenhoven, L. P.; Petta, J. R.; Tarucha, S.; Vandersypen, L. M. K. *Rev. Mod. Phys.* **2007**, *79* (4), 1217.
- (9) DiCarlo, L.; Chow, J. M.; Gambetta, J. M.; Bishop, L. S.; Johnson, B. R.; Schuster, D. I.; Majer, J.; Blais, A.; Frunzio, L.; Girvin, S. M.; Schoelkopf, R. J. *Nature* **2009**, *460* (7252), 240.
- (10) Timco, G. A.; Faust, T. B.; Tuna, F.; Winpenny, R. E. P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (6), 3067.
- (11) Affronte, M.; Carretta, S.; Timco, G. A.; Winpenny, R. E. P. *Chem. Commun.* **2007**, No. 18, 1789.
- (12) Lehmann, J.; Gaita-Ariño, A.; Coronado, E.; Loss, D. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2* (5), 312.
- (13) Troiani, F.; Affronte, M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (6), 3119.
- (14) Hill, S.; Edwards, R. S.; Aliaga-Alcalde, N.; Christou, G. *Science (80-)*. **2003**, *302* (5647), 1015.
- (15) Aguilà, D.; Barrios, L. A.; Velasco, V.; Roubeau, O.; Repollés, A.; Alonso, P. J.; Sesé, J.; Teat, S. J.; Luis, F.; Aromí, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (40), 14215.
- (16) Cano, J.; De Munno, G.; Luis Sanz, J.; Ruiz, R.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Caneschi, A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, No. 11, 1915.
- (17) Baca, S. G.; Filippova, I. G.; Ambrus, C.; Gdaniec, M.; Simonov, Y. A.; Gerbeleu, N.; Gherco, O. A.; Decurtins, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005* (15), 3118.
- (18) Cano, J. *VPMAG package*, University of Valencia: Valencia, Spain, 2003.
- (19) Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9* (4), 341.
- (20) Vallejo, J.; Castro, I.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; De Munno, G.; Wernsdorfer, W.; Pardo, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (38), 15704.
- (21) Chandrasekhar, V.; Dey, A.; Mota, A. J.; Colacio, E. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (8), 4554.
- (22) Colacio, E.; Ruiz, J.; Ruiz, E.; Cremades, E.; Krzystek, J.; Carretta, S.; Cano, J.; Guidi, T.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52* (35), 9130.
- (23) Gomez-Coca, S.; Cremades, E.; Aliaga-Alcalde, N.; Ruiz, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (18), 7010.
- (24) Wu, D.; Zhang, X.; Huang, P.; Huang, W.; Ruan, M.; Ouyang, Z. W. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (19), 10976.
- (25) Zhu, Y.-Y.; Cui, C.; Zhang, Y.-Q.; Jia, J.-H.; Guo, X.; Gao, C.; Qian, K.; Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (4), 1802.

- (26) Gómez-Coca, S.; Urtizberea, A.; Cremades, E.; Alonso, P. J.; Camón, A.; Ruiz, E.; Luis, F. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1.
- (27) Herchel, R.; Váhovská, L.; Potočníák, I.; Trávníček, Z. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (12), 5896.
- (28) Zhu, Y.-Y.; Zhu, M.-S.; Yin, T.-T.; Meng, Y.-S.; Wu, Z.-Q.; Zhang, Y.-Q.; Gao, S. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (8), 3716.
- (29) McInnes, E. J. L.; Timco, G. A.; Whitehead, G. F. S.; Winpenny, R. E. P. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (48), 14244.

Detalles computacionales

Cálculos sobre el espacio activo (CAS) permiten obtener adecuadamente una descripción correcta de la estructura electrónica, además puede ser incorporada una parte de correlación electrónica no dinámica, en función del espacio activo que haya sido definido. Para añadir dicha correlación se consideran métodos perturbativos con correcciones a la energía, es en este punto donde entra el cálculo NEVPT2. Para los compuestos de este capítulo se realizaron cálculos CAS y NEVPT2¹⁻³ utilizando la versión 3.0 del programa ORCA⁴ usando el conjunto de bases *TZVP* propuestas por Ahlrichs^{5,6} y las bases de configuración auxiliares *TZV/C*.^{7,8} Además, los orbitales atómicos fueron construidos con el conjunto de bases *TZV*, para el átomo metálico, y *SV*, para el ligando, propuestas por Ahlrichs.

Por otro lado, se realizaron cálculos utilizando el paquete Gaussian09 utilizando el funcional B3LYP y la aproximación cuadrática de la convergencia.⁹⁻¹³ Todas las geometrías moleculares fueron extraídas de las estructuras experimentales existentes. Una aproximación “broken-symmetry” fue usada para obtener la naturaleza y la magnitud de la interacción magnética intramolecular entre iones paramagnéticos Co^{II}.

- (1) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Evangelisti, S.; Leininger, T.; Malrieu, J.-P. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114* (23), 10252.
- (2) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Malrieu, J.-P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* (20), 9138.
- (3) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Malrieu, J.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *350* (3-4), 297–305.
- (4) Neese, F. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2* (1), 73–78.
- (5) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97* (4), 2571.
- (6) Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100* (8), 5829.
- (7) Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242* (6), 652–660.
- (8) Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Theor. Chem. Accounts Theory, Comput. Model. (Theoretica Chim. Acta)* **1997**, *97* (1-4), 119–124.
- (9) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc.: Wallingford CT 2009.
- (10) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38* (6), 3098–3100.
- (11) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652.
- (12) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785–789.
- (13) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393* (1-3), 51–57.

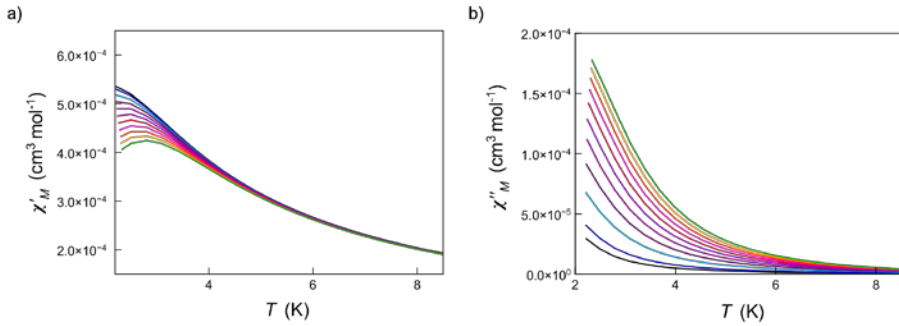


Figura SV.1. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 2500 G en un rango de frecuencias de 1,0 (negro) hasta 10,0 (amarillo) kHz para el compuesto **15**.

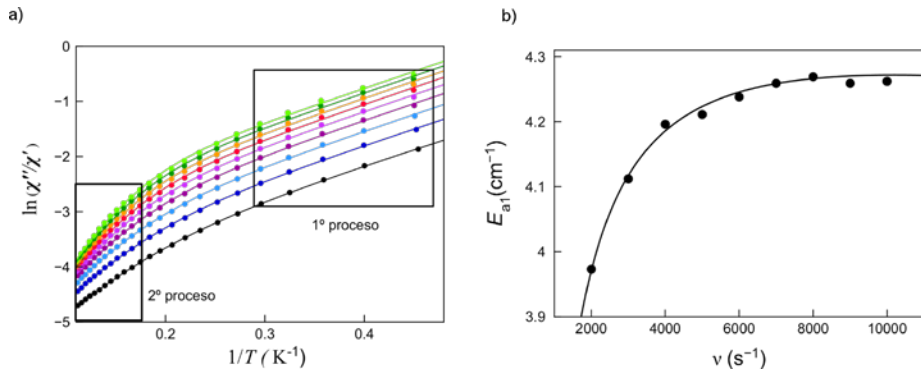


Figura SV.2. (a) Representación gráfica del compuesto **15** de $\ln(\chi''/\chi')$ frente a $1/T$ bajo un campo dc de 1000 G para el primer y segundo tiempo de relajación en el rango de frecuencias de 2.0 (negro) a 10.0 (verde) KHz. (b) Representación de las E_{ai} frente a las frecuencias de trabajo, la línea muestra el mejor ajuste.

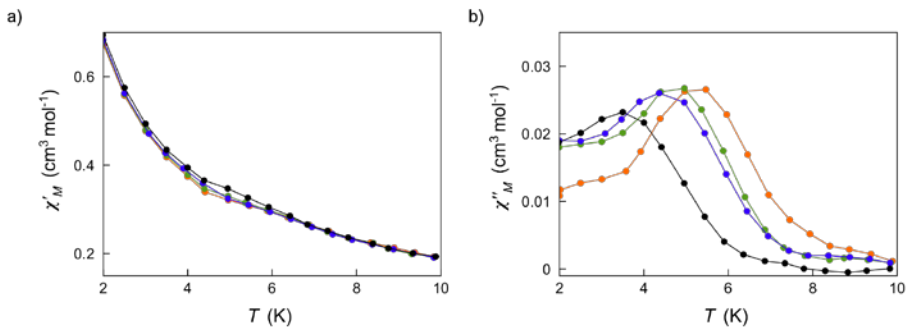


Figura SV.3. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 0 G en un rango de frecuencias de 0,3 (negro), 0,6 (azul), 0,8 (verde) y 1,3 (naranja) kHz para el compuesto **16**, medidas realizadas en el SQUID.

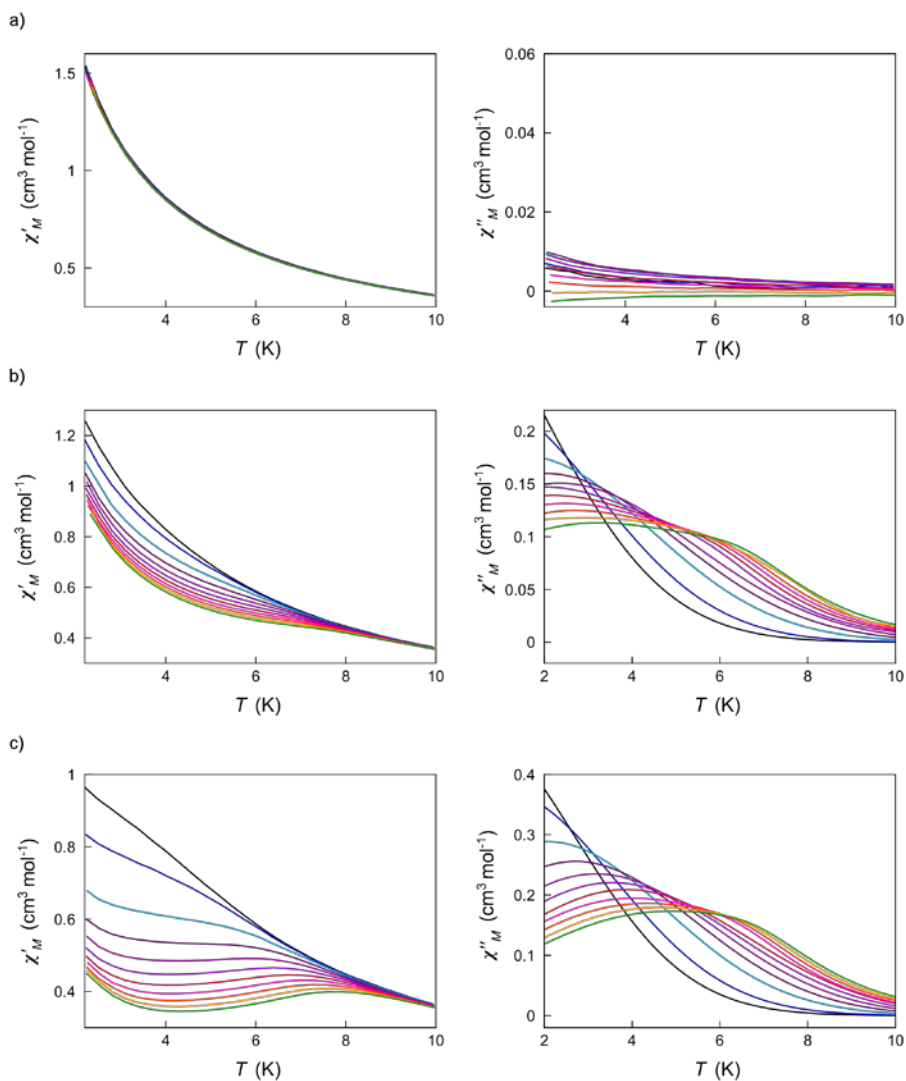


Figura SV.4. Representación gráfica de χ'_M (izquierda) y χ''_M (derecha) frente a T bajo un campo dc de 0 (a), 250 (b) y 500 G (c) en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **17**.

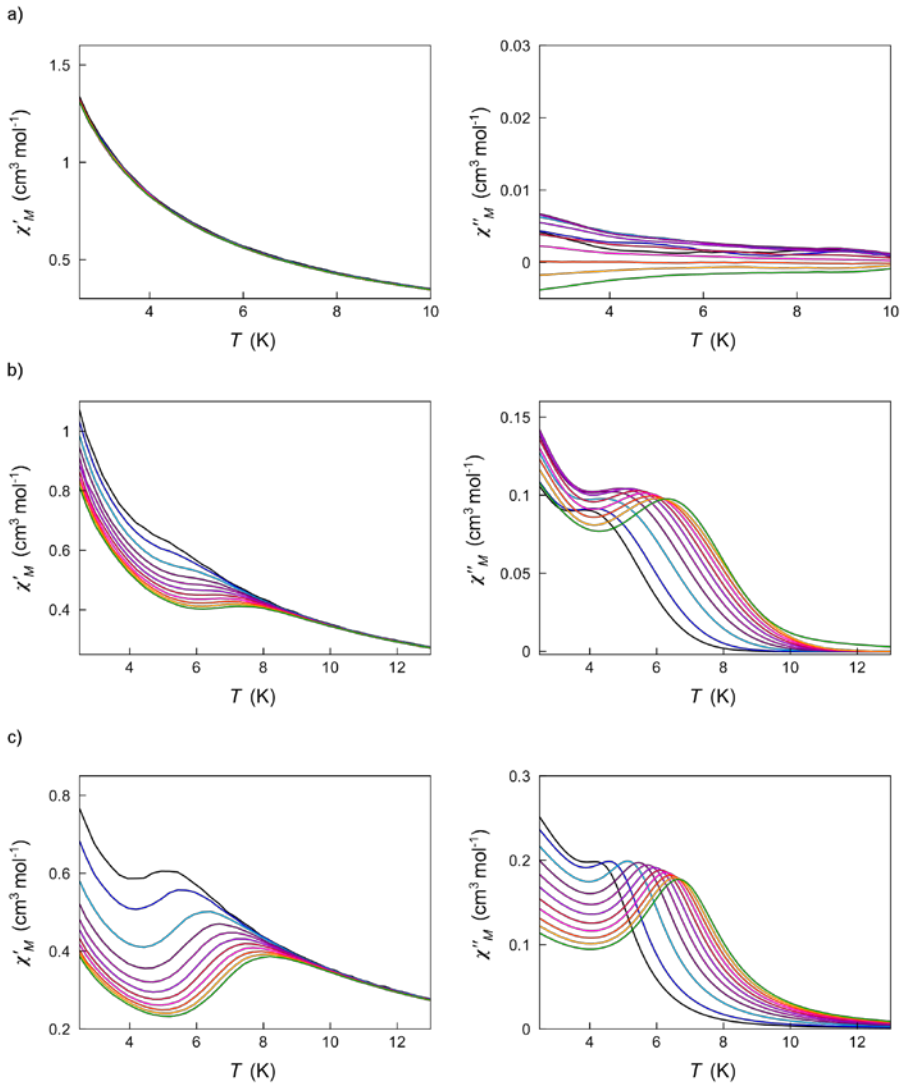


Figura SV.5. Representación gráfica de χ'_M (izquierda) y χ''_M (derecha) frente a T bajo un campo dc de 0 (a), 250 (b) y 500 G (c) en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **18**.

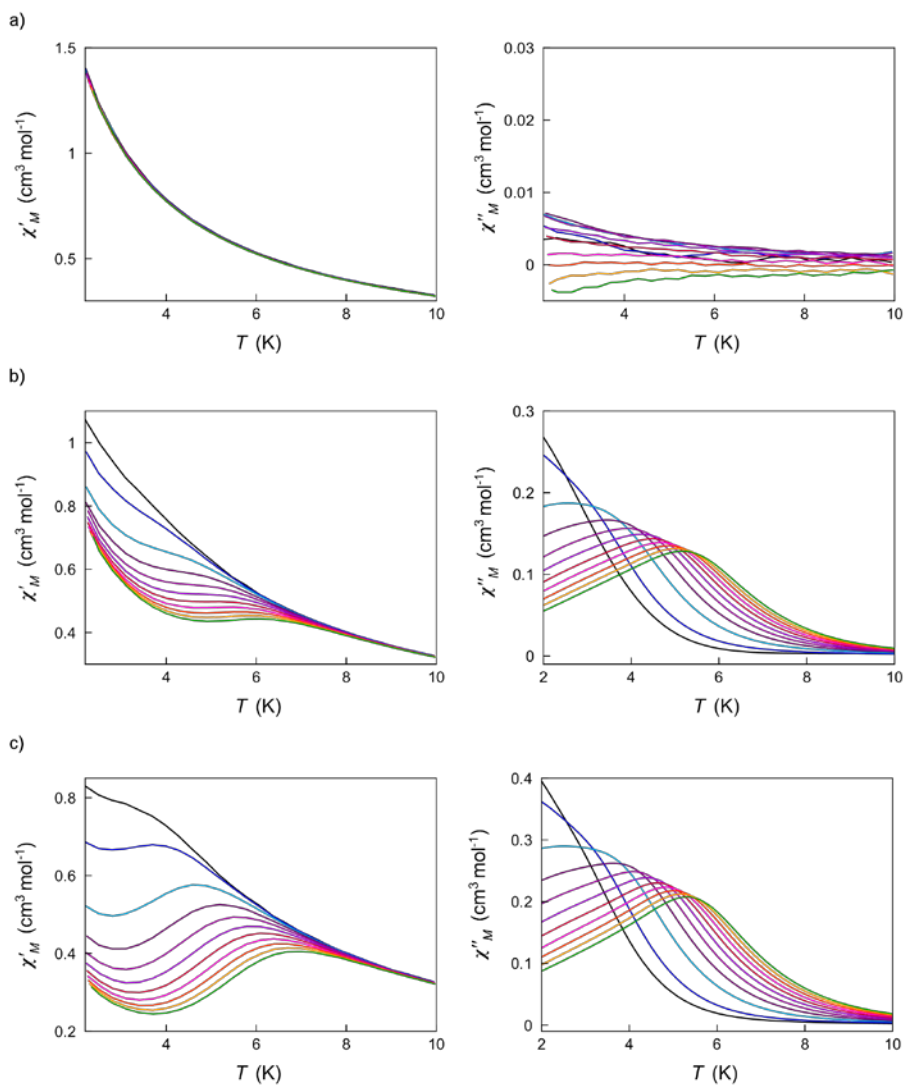


Figura SV.6. Representación gráfica de χ'_M (izquierda) y χ''_M (derecha) frente a T bajo un campo d_c de 0 (a), 250 (b) y 500 G (c) en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **19**.

VI

Capítulo VI

Sistemas de alta dimensionalidad

VI.1. Antecedentes y Objetivos

VI.1.1. Antecedentes

Muchos años después de que Alfred Werner sentara las bases de la Química de Coordinación, los llamados polímeros de coordinación porosos (PCPs) (también llamados MOFs, del inglés Metal-Organic Frameworks) surgieron con fuerza en la década de los noventa. Estos compuestos de naturaleza porosa se presentaron como alternativa a las zeolitas, siendo capaces de mimetizar las propiedades de éstas.^{1,2} La construcción de este tipo de sistemas es un tema de gran relevancia en el campo de la ingeniería cristalina.^{3,4} Podemos entender estos materiales como una red construida a partir de nudos y nexos; donde los nudos son un centro metálico (o un complejo metálico discreto) y el nexo un ligando orgánico diamagnético (o paramagnético en el caso de que se trate de un radical orgánico). La importancia de estos compuestos reside en la posibilidad de obtener redes abiertas accesibles a moléculas que actúen como huésped. En dichos sistemas las propiedades químicas y físicas se encuentran fusionadas y pueden conducirnos a importantes aplicaciones, tales como la separación de gases,^{5,6} catálisis heterogénea,^{7,8} aplicaciones biomédicas⁹⁻¹² y nanomateriales,^{13,14} etc.

No fue hasta 1990 cuando Hoskins y Robson obtuvieron el primer polímero de coordinación poroso capaz de intercambiar aniones¹⁵. A raíz de este descubrimiento, en 1994, Fujita y sus colaboradores estudiaron las propiedades catalíticas de un polímero de coordinación bidimensional de fórmula $[\text{Cd}(4,4\text{-bpy})_2(\text{NO}_3)_2]$ ¹⁶ donde 4,4-bpy = 4,4-bipiridina. Sin embargo, fue el grupo de Yaghi, en 1995, quien demostró la capacidad de los polímeros de coordinación para adsorber moléculas huésped.¹⁷ Como consecuencia de estas investigaciones, Kitagawa verificó la funcionalidad y aplicabilidad de dichos compuestos, demostrando la existencia de porosidad permanente en ciertos compuestos de coordinación.¹⁸

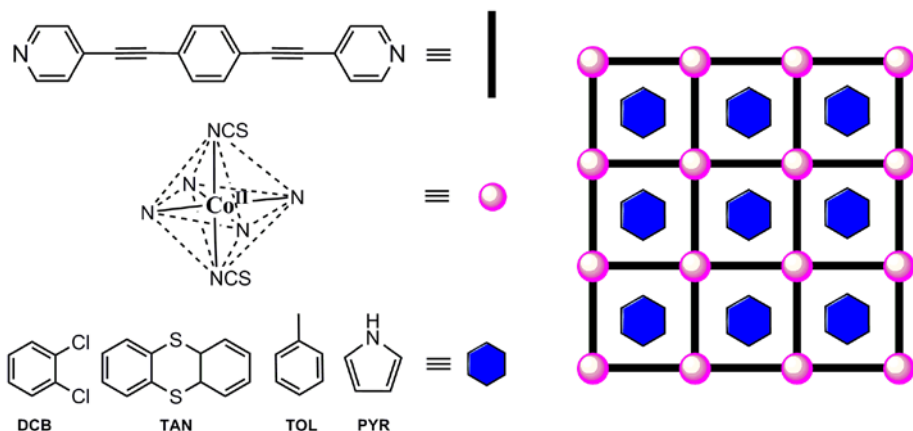
Existen algunas características que hacen de los MOFs ser los candidatos idóneos como materiales porosos: (i) poseen estructuras porosas flexibles con comportamientos dinámicos en respuesta a las moléculas huésped que puedan alojar; (ii) son sistemas capaces de modificar su topología y tamaño del poro mediante la utilización de diversos ligandos, dando lugar a elevadas porosidades; (iii) poseen una alta cristalinidad y (iv) gracias a la utilización de iones metálicos paramagnéticos pueden coexistir, junto con la porosidad, propiedades físicas¹⁹ como magnetismo, conductividad, propiedades ópticas y/o eléctricas. Por todas estas razones, los MOFs juegan un papel fundamental en el diseño de materiales multifuncionales.

Por otro lado, las moléculas imán (SMMs del inglés Single-Molecule Magnets) y, más recientemente, las llamadas iones imán (SIMs, del inglés Single-Ion Magnets) también han emergido con mucha fuerza dentro del campo del Magnetismo Molecular debido a sus aplicaciones potenciales en el campo de la nanotecnología y la espintrónica molecular como memorias magnéticas para computación cuántica.^{20,21}

La combinación de ambas propiedades (porosidad y lenta relajación de la magnetización) en un mismo material, permitiría obtener nuevos tipos de materiales con, presumiblemente, interesantes sinergias. Así pues, la síntesis de un MOF cuyos nodos sean centros metálicos paramagnéticos que se comporten como SIMs y que presente al mismo tiempo porosidad intrínseca (SIM-MOFs), puede permitir estudiar la influencia de moléculas huésped en los efectos de lenta relajación. Permitiendo predecir una interesante química “host-guest” así como abrir la puerta al estudio de este tipo de materiales como sensores magnéticos.

VI.1.2. Objetivos

Por todos estos motivos, en el presente trabajo hemos querido obtener una familia de compuestos de coordinación presentando alta porosidad y comportamiento SIM. La estrategia sintética se ha basado en el empleo de espaciadores aromáticos largos de tipo bipyridina [1,4-bis(piridin-4-etinil)benceno], capaces de actuar como ligandos bisonodentados frente a iones Co^{II} (altamente anisotrópicos) proporcionando el campo de ligandos apropiado para la observación del comportamiento SIM. Esto dará lugar a una nueva familia de redes cuadradas bidimensionales; con elevada porosidad, en las que se podrán alojar diferentes moléculas aromáticas huésped (esquema VI.1).



Esquema VI.1. Diseño de la aproximación utilizada para la obtención de SIM-MOFs de Co^{II} . Donde se muestra el ligando utilizado y los huéspedes aromáticos alojados en la red.

En resumen, haciendo uso de los conocimientos adquiridos y de los resultados obtenidos en el capítulo II de esta memoria, podemos prever que el Co^{II} , coordinado a cuatro ligandos de tipo piridínico y dos tiocianatos en posiciones *trans*, exhibirá un comportamiento de molécula imán. Esto dará lugar a una nueva familia de SIM-MOF que podemos describir como una red nano-estructurada de SIMs de Co^{II} . Es interesante señalar que el comportamiento del SIM estará modulado en función de la naturaleza del huésped alojado en la red, actuando como un sensor. Asimismo, el hecho de tener los Co^{II} ordenados en una estructura y unidos por un ligando muy largo evitará las interacciones intermoleculares favoreciendo así los efectos de lenta relajación de la magnetización.

VI.2. Resultados y Discusión

VI.2.1. Síntesis y Caracterización

En el presente capítulo se han sintetizado cuatro compuestos bidimensionales de fórmula general $[\text{Co}(\text{bpbe})_2(\text{NCS})_2] \cdot n\text{G}$, donde bpbe = 1,4-bis(piridin-4-etinil)benceno y $\text{G} = \textit{orto}$ -diclorobenceno (**DCB@20**, con $n = 7$), tiantreno (**TAN@20**, $n = 4$), tolueno (**TOL@20**, $n = 6$) y pirrol (**PYR@20**, $n = 8$).

La nomenclatura utilizada para esta familia de compuestos será huésped@compuesto, nomenclatura ampliamente utilizada en las redes con diferentes huéspedes. El compuesto **20** será la red de fórmula $[\text{Co}(\text{bpbe})_2(\text{NCS})_2] \cdot n\text{G}$, luego los diferentes compuestos con sus respectivos huéspedes se designarán como **G@20**.

El primero de los compuestos sintetizados fue el compuesto **DCB@20**. Se obtuvieron cristales aptos para difracción sobre monocristal del compuesto al hacer un tubo de difusión a temperatura ambiente con una relación estequiométrica metal/ligando 1:2. En la parte inferior del tubo se añadió la disolución del ligando bpbe en la mezcla de disolventes *orto*-diclorobenceno/metanol en proporción 4:1 y en la parte superior del tubo la disolución metanólica de la sal de cobalto, $[\text{Co}(\text{NCS})_2]$. A partir de los cristales de éste, se obtuvieron los otros tres compuestos mediante una transformación sobre monocristal, sumergiendo los cristales de **DCB@20** durante una semana en los correspondientes disolventes a temperatura ambiente. Para el caso concreto del tiantreno, al ser un sólido, el compuesto **DCB@20** se sumergió en una disolución metanólica saturada de tiantreno.

La determinación del contenido de disolvente en las estructuras se realizó mediante la técnica de análisis elemental (C, H, N y S) y el análisis termogravimétrico (ATG) (tabla VI.1 y figura VI.1). Además, el intercambio del huésped *o*-diclorobenceno por sus correspondientes huéspedes se siguió mediante el análisis EDAX acoplado a un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Tabla VI.1. Datos químico-físicos^[a] de los compuestos mononucleares.

Complejo	R. [%]	Co/S ^[b]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	<i>n</i> G ^[c]
DCB@20	42	1,98	56,96 (57,17)	3,11 (2,97)	4,56 (4,76)	3,69 (3,63)	7
TAN@20	-	10,1*	64,98 (65,29)	4,35 (4,20)	4,90 (4,86)	18,60 (18,54)	4
TOL@20	-	2,05	78,36 (78,30)	5,85 (5,63)	6,47 (6,52)	4,97 (4,98)	6
PYR@20	-	2,0	69,97 (69,85)	4,96 (5,07)	15,46 (15,41)	5,01 (5,04)	8

^[a] Los valores teóricos del análisis elemental se dan entre paréntesis. ^[b] Relación obtenida mediante microscopía electrónica de barrido. ^[c] Valores obtenidos del ATG. ^[†] En el valor están considerados los átomos de azufre del huésped y del anión tiocianato.

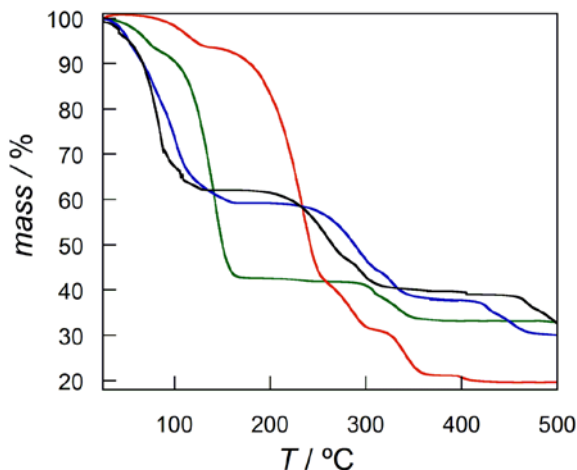


Figura VI.1. Análisis termogravimétrico bajo atmósfera seca de N₂ para los cuatro compuestos: **DCB@20** (verde), **TAN@20** (rojo), **TOL@20** (azul) y **PYR@20** (negro).

Como podemos ver en el ATG, la pérdida de masa es consistente con la pérdida de siete moléculas de *o*-diclorobenceno para **DCB@20**, cuatro moléculas de metanol y

cuatro moléculas de tiantreno para **TAN@20**, seis moléculas de tolueno para **TOL@20** y ocho moléculas de pirrol para **PYR@20**. Estos resultados están en concordancia con la fórmula propuesta obtenida a partir de los resultados del análisis elemental.

Para la caracterización general de las muestras y la comprobación de que las estructuras obtenidas por difracción de rayos X sobre monocristal representaban la totalidad del contenido de las muestras, se llevaron a cabo medidas de difracción de Rayos X en polvo a 100K. Estas medidas se realizaron sobre monocristales molturados sumergidos en los respectivos disolventes. En la figura VI.2 podemos observar que los patrones de difracción de las muestras en suspensión son iguales a los patrones de difracción calculados a partir del cif obtenido en la difracción de rayos X sobre monocristal. Sin embargo, como era de esperar, los patrones de difracción son ligeramente diferentes entre las cuatro muestras. Esto pone de que, debido a las variaciones que causa el huésped en la red, los compuestos con los diferentes adsorbatos (**TAN@20**, **TOL@20** y **PYR@20**) son polimorfos del compuesto **DCB@20**.

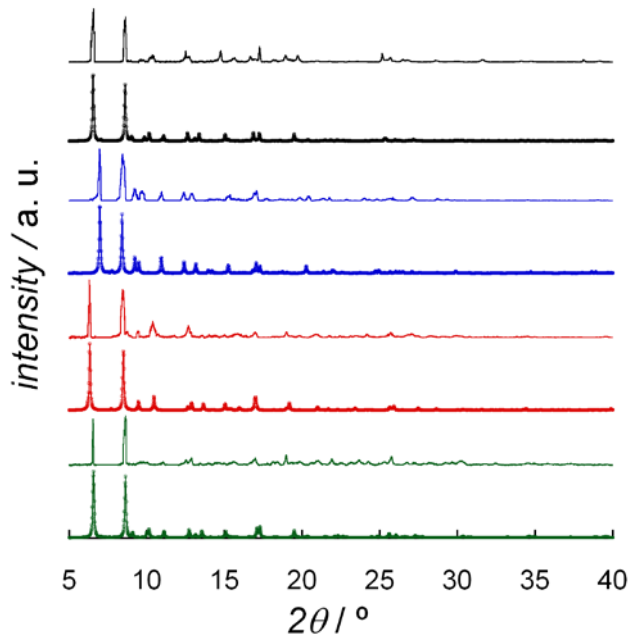


Figura VI.2. Espectros de difracción experimental (arriba) y teórico (bajo) para **DCB@20** (verde), **TAN@20** (rojo), **TOL@20** (azul) y **PYR@20** (negro).

VI.2.2. Estructuras Cristalinas

Las estructuras cristalográficas para los cuatro compuestos se determinaron a 100K, poniéndose de manifiesto que se trata de diferentes polimorfos del mismo compuesto. Todos ellos cristalizan en un grupo espacial centrosimétrico; **DCB@20** y **PYR@20** en P-1 del sistema triclinico, mientras que **TAN@20** y **TOL@20** en C2/m y C2/c, respectivamente, del sistema monoclinico. La estructura de todos ellos consiste en una red de planos cuadrados con una topología (4⁴·6²),^{22–25} dentro de los poros existe una gran cantidad de moléculas desordenadas de disolvente.

La naturaleza del huésped alojado y la intrínseca flexibilidad del sistema provocan ligeras modificaciones de la malla plana cuadrada ideal, por este motivo los compuestos no son isoestructurales. A su vez, el ligando espaciador sufre ligeras distorsiones inducidas por la presencia del huésped. Es importante destacar la variación del valor del ángulo diedro formado entre la piridina y el anillo central de benceno (δ) (figura VI.3). Dicha variación conducirá también a una distorsión en el ángulo Co(II)–Co(II)–Co(II) formado en una misma lámina (φ) (tabla VI.2).

Tabla VI.2. Distancias y ángulos de enlace seleccionadas para los compuestos **DCB@20**, **TAN@20**, **TOL@20** y **PYR@20**.^a

	DCB@1	TAN@1	TOL@1	PYR@1
Co–N _{NCS} ^b [Å] del Co1	2,094(9)	2,056(4)	2,087(4)	2,029(10)
Co–N _{NCS} ^b [Å] del Co2	2,124(8)	/	2,070(6)	/
Co–N _{bpeb} ^b [Å] del Co1	2,240(6)	2,191(4)	2,212(4)	2,220(5)
Co–N _{bpeb} ^b [Å] del Co2	2,223(7)	/	2,227(5)	/
N–Co–N ^c [°] del Co1	90,0(3)	90,0(1)	90,0(1)	90,0(3)
N–Co–N ^c [°] del Co2	90,0(2)	/	90,0(1)	/
N–Co–N ^d [°] del Co1	180,0(3)	180,0	180,0(2)	180,0(5)
N–Co–N ^d [°] del Co2	180,0	/	178,9(2)	/
δ^e [°]	1,1(3)	0,0	8,0(4)	36,8(2)
	1,2(3)	35,2(2)	2,2(1)	30,4(2)
	34,0(2)		35,3(2)	
	31,3(2)		47,8(1)	
φ^f [°]	82,83(6)	90,0	86,58(5)	96,5(3)
r_{1g} [Å]	20,823(2)	20,822(2)	20,983(2)	20,828(4)
	20,915(2)	20,912(2)	21,039(2)	21,170(4)
r_{2h} [Å]	11,547(2)	12,502(2)	11,760(2)	11,653(2)

^[a] Entre paréntesis se dan los valores de la desviación estándar. ^[b] Valor promedio de la distancia en los átomos de cobalto. ^[c] Valor promedio del ángulo ecuatorial para los átomos de cobalto. ^[d] Valor promedio del ángulo axial. ^[e] Ángulo diedro entre el anillo de piridina y el anillo de benceno. ^[f] Ángulo Co(II)–Co(II)–Co(II) de la misma lámina. ^[g] Distancia Co···Co de átomos en una misma lámina. ^[h] Distancia más corta Co···Co entre átomos de láminas vecinas.

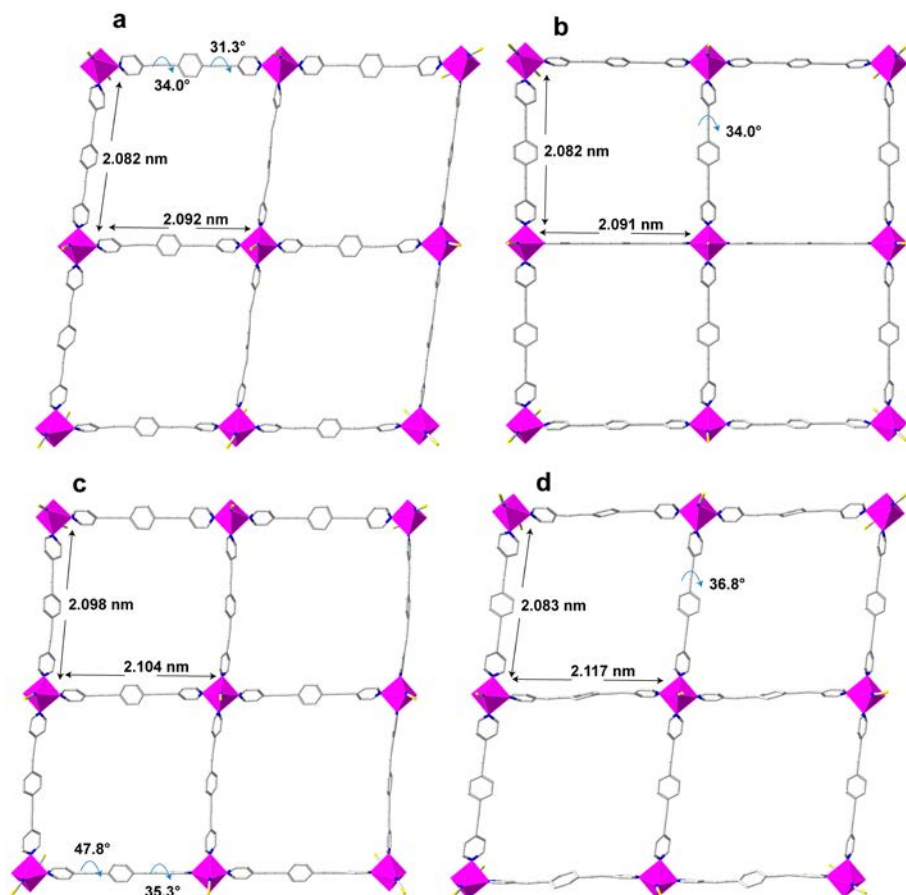


Figura VI.3. Vista en perspectiva de un fragmento del plano de **DCB@20** (a), **TAN@20** (b), **TOL@20** (c) y **PYR@20** (d). Los iones Co^{II} están representados como poliedros morados y los ligandos con el modelo de *sticks*. Para mayor claridad se han omitido los hidrógenos y el disolvente de las cavidades.

Como se muestra en la figura VI.3, en los cuatro compuestos, cada átomo de cobalto(II) se sitúa en las esquinas de la rejilla o malla unidos por cuatro ligandos orgánicos que actúan como espaciadores, dando lugar a esta red cuadrada. Como resultado del gran tamaño del ligando espaciador, los iones Co^{II} de un mismo plano se encuentran completamente aislados magnéticamente [distancias $\text{Co}\cdots\text{Co} = 20,912(2) - 21,170(4) \text{ \AA}$]. Sin embargo, la distancia $\text{Co}\cdots\text{Co}$ más corta es bastante inferior a éstas [en el rango $11,502(2) - 11,760(2) \text{ \AA}$] debido a la existencia de planos adyacentes apilados a lo largo del eje x siguiendo un patrón ABCD (figura VI.4).

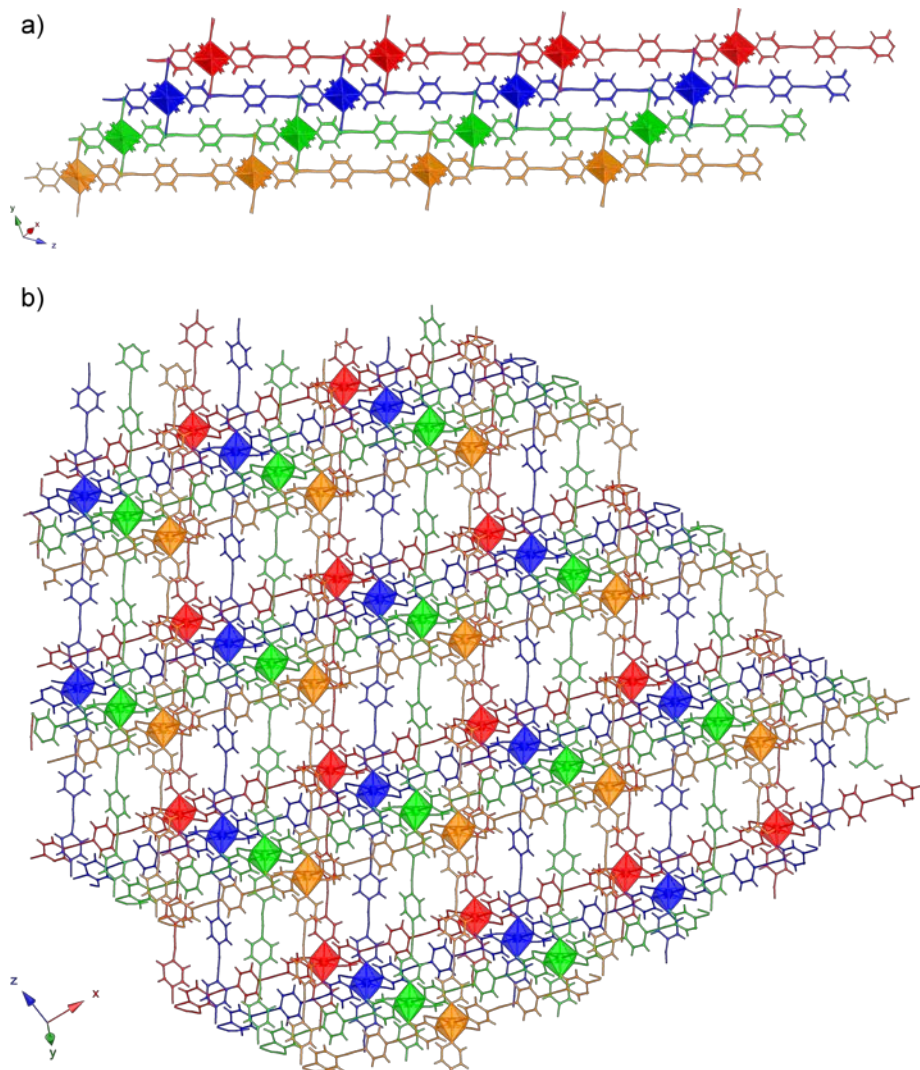


Figura VI.4. Vista en perspectiva de los planos apilados a lo largo del eje x del compuesto **DCB@20** (a) en la dirección (0 1 0). (b) vista en la que se ve puede apreciar el patrón de apilamiento ABCD. Se ha utilizado el siguiente código de colores: rojo (A), azul (B), verde (C) y naranja (D).

Como consecuencia de todas estas variaciones y de la flexibilidad del sistema, el entorno de coordinación del ion Co^{II} varía ligeramente para cada compuesto. Debido a estas variaciones los átomos de cobalto presentan un entorno de coordinación octaédrico altamente distorsionado, CoN_6 . Para todos ellos, se trata de una distorsión tetragonal donde las distancias ecuatoriales son algo más largas que las distancias

axiales. Las posiciones ecuatoriales las ocupan los nitrógenos del ligando bpbe y las dos posiciones axiales, los átomos de nitrógeno del anión tiocianato (figura VI.5). Las distancias y ángulos para los cuatro compuestos las encontramos en la tabla VI.2.

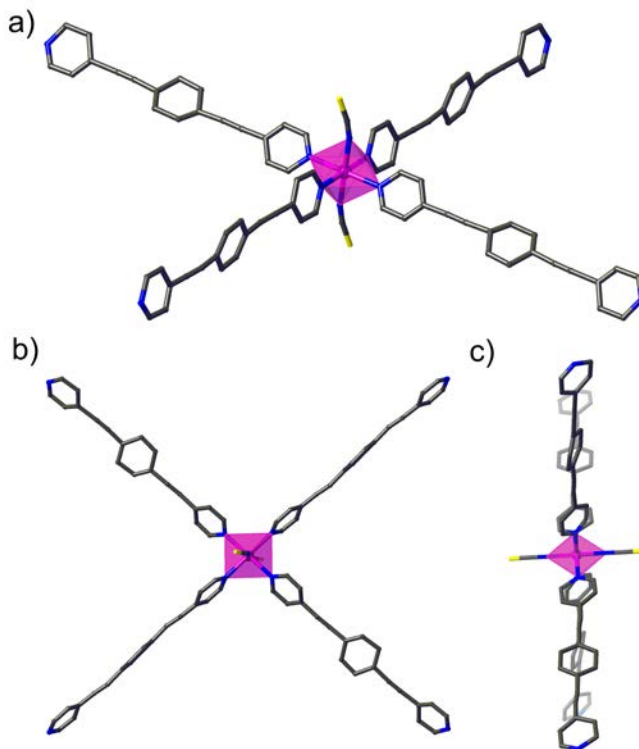


Figura VI.5. Vistas en perspectiva (a), cenital (b) y de lado (c) del entorno de coordinación del Co^{II} en el compuesto **DCB@20**.

A raíz de las variaciones estructurales causadas por la naturaleza del huésped alojado podemos prever que el comportamiento magnético de estos cuatro compuestos no será igual, ya que ligeras modificaciones en el entorno de coordinación pueden conducir a modificaciones en el parámetro de la distorsión axial (D) y, por consiguiente, en los efectos de lenta relajación de la magnetización.

VI.2.3. Propiedades Magnéticas

Las curvas de la representación gráfica de $\chi_{\text{M}}T$ frente a T para los compuestos **DCB@20**, **TAN@20**, **TOL@20** y **PYR@20**, muestran un comportamiento

cualitativamente similar (figura VI.6). Cabe destacar que las medidas de las cuatro muestras se realizaron por debajo de 100 K dado que las muestras se midieron en suspensión, donde el disolvente fue cada uno de los adsorbatos para evitar cualquier pérdida del huésped o posible deterioro de la muestra. A 100 K los valores de $\chi_M T$, para los cuatro compuestos, se encuentran en el rango de 2,42–2,58 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, todos ellos son valores esperados para un Co^{II} octaédrico de espín alto con una importante contribución orbital.

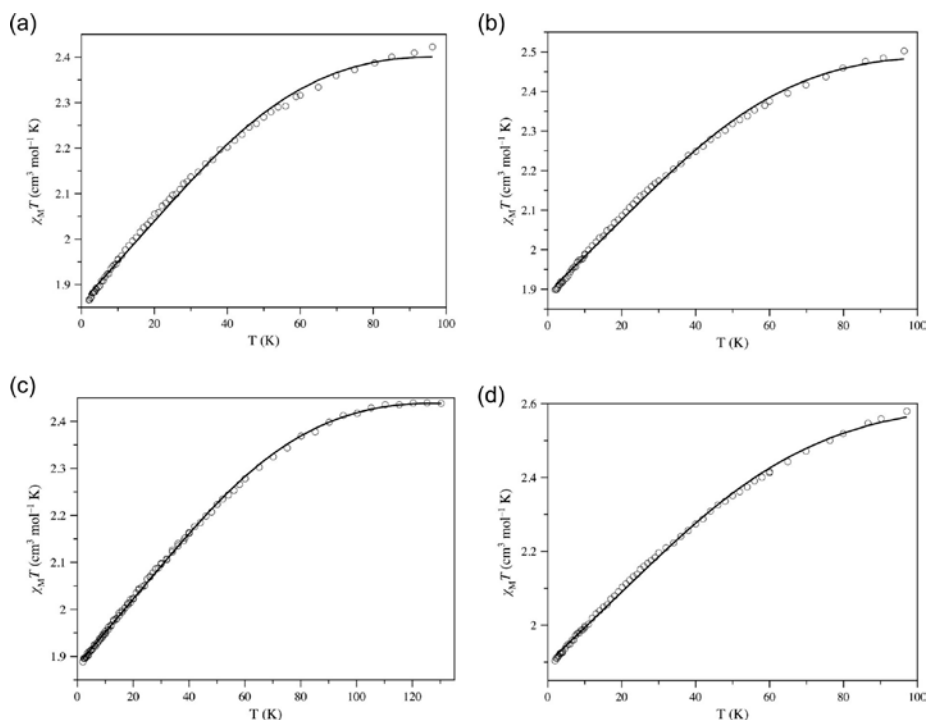


Figura VI.6. Dependencia de la temperatura de $\chi_M T$ con un campo aplicado de 0,1 ($T < 30\text{K}$) y 1,0 kG ($T \geq 30\text{ K}$) para los compuestos **DCB@20** (a), **TAN@20** (b), **TOL@20** (c) y **PYR@20** (d). Las líneas continuas representan el mejor ajuste para cada uno de ellos.

Al bajar la temperatura el valor de la $\chi_M T$ disminuye continuamente hasta llegar a un valor de 1,87–1,90 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, a 2K. El comportamiento magnético en los cuatro compuestos revela, como ya hemos comentado, un fuerte acoplamiento espín-órbita así como la ausencia de interacción magnética entre centros metálicos, lo que significa que los iones Co^{II} además de estar dispuestos de manera ordenada cristalográficamente se encuentran perfectamente aislados. Este hecho era esperable

ya que estamos haciendo uso de un ligando orgánico de gran tamaño que actúa como espaciador entre los centros.

La susceptibilidad magnética para estos compuestos debería ser analizada considerando un importante acoplamiento espín-órbita. Sin embargo, como nos encontramos a una temperatura suficientemente baja ($T < 100\text{K}$) podemos suponer que únicamente estén poblados los dos estados J más estables. Por ello, se utilizó la aproximación en la que consideramos un desdoblamiento a campo cero (≈ 0) en un momento de espín $S = 3/2$ y valores de g elevados. Para poder simular la despoblación de los estados J más altos en energía, fue añadido un paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP). Así pues, los datos de la susceptibilidad magnética, fueron analizados usando el correspondiente Hamiltoniano (ecuación VI.1),

$$\mathbf{H} = D[S_z^2 + S(S + 1)/3] + \beta H g S \quad (\text{VI.1})$$

donde la distorsión axial se considera a través del parámetro D . En la tabla VI.3 se muestran los valores obtenidos del ajuste de mínimos cuadrados de la susceptibilidad magnética utilizando el programa VPMAG.²⁶

Tabla VI.3. Valores obtenidos del ajuste de la susceptibilidad magnética para los cuatro compuestos.^[a]

Compuesto	$D^{[b]}$ (cm^{-1})	$g_{\text{Co}}^{[c]}$	TIP $\times 10^6$	F ^[d]	$D^{[e]}$ (cm^{-1})
DCB@20	64,9(9)	2,563(1)	-2310(50)	$2,0 \times 10^{-5}$	91,2
TAN@20	67,1(9)	2,590(1)	-4550(90)	$1,7 \times 10^{-5}$	95,7
TOL@20	84,4(4)	2,583(1)	-1200(50)	$3,5 \times 10^{-6}$	117,9
PYR@20	70,3(9)	2,595(1)	-1010(50)	$1,4 \times 10^{-5}$	99,8

^[a] Entre paréntesis se dan los valores de la desviación estándar. ^[b] Constante de la anisotropía magnética axial. ^[c] Factor de Landé, según la ecuación VI.1. ^[d] factor de acuerdo que se encuentra definido como $\sum[(P)_{\text{exp}} - (P)_{\text{calcd}}]^2 / \sum[(P)_{\text{exp}}]^2$. ^[e] Valor del parámetro de la anisotropía magnética axial obtenido a través de cálculos NEVPT2.

Los valores absolutos obtenidos del ajuste para los cuatro compuestos son similares a los publicados para otros SIMs de Co^{II} . Además, los valores están en concordancia con los obtenidos a partir de los cálculos NEVPT2, que nos permite asignar un signo positivo para todos ellos. Las pequeñas discrepancias entre los valores experimentales y los teóricos son consecuencia tanto de la inexactitud del método teórico como de las sutiles variaciones en el entorno de coordinación del

cobalto(II) a bajas temperaturas con respecto a los datos cristalográficos usados para realizar los cálculos.

Si examinamos los valores de D obtenidos tanto en el ajuste como en el cálculo teórico apreciamos una tendencia general para ambos: **DCB@20** < **TAN@20** < **PYR@20** < **TOL@20**. Esta tendencia está marcada por una perfecta correlación lineal entre los valores experimentales y los teóricos como podemos ver en la figura VI.7.

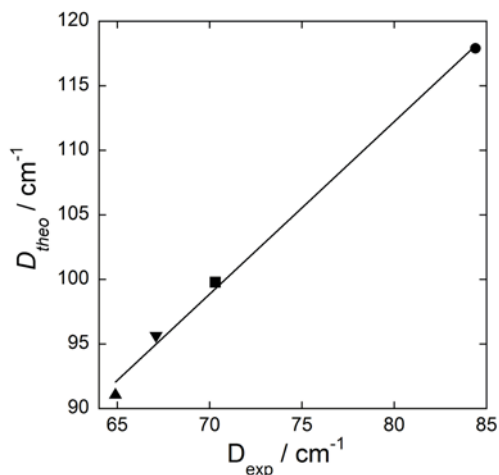


Figura VI.7. Representación de los valores del parámetro D calculados (D_{theo}) respecto a los valores de D obtenidos del ajuste (D_{exp}) para **DCB@20** (▲), **TAN@20** (▼), **TOL@20** (●) y **PYR@20** (■).

A partir de la simulación y el ajuste de los espectros de EPR a campos altos puede obtenerse el valor del parámetro de rombicidad (E/D) del tensor del acoplamiento espín-orbita y el signo de D , pero no su magnitud. Ello es debido a que las energías de excitación de las fuentes electromagnéticas utilizadas no son lo suficientemente grandes como para superar la separación energética entre estados M_S que producen grandes valores de D . Con el objetivo de obtener el valor de E/D y el signo de D , se registraron los espectros de HFEP a baja temperatura de los cuatro compuestos. Lamentablemente las medidas para **TOL@20** y **PYR@20** no dieron espectros nítidos debido a la alta cristalinidad de las muestras (anexo, figura SVI.1). Aun así, tanto el signo del parámetro D como el valor del parámetro de rombicidad (E/D) pudieron ser evaluados (tabla VI.4). Sin embargo, en las medidas para las otras dos muestras, **DCB@20** (figura VI.8) y **TAN@20** (anexo figura SVI.2), se obtuvieron espectros de buena calidad que pudieron ser ajustados utilizando el correspondiente Hamiltoniano

con un espín $S = 3/2$ y considerando un valor arbitrario grande del parámetro D , ya que, debido a su gran magnitud, no puede obtenerse mediante el ajuste (tabla VI.4).

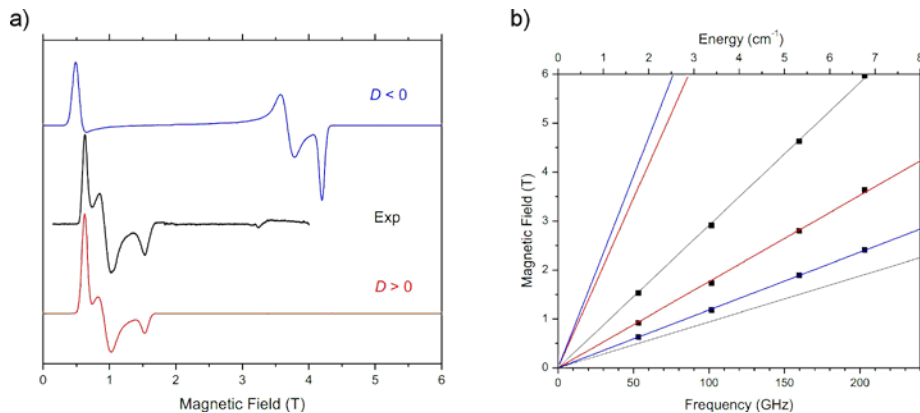


Figura VI.8. (a) Espectro experimental de HFEPR (línea negra) y simulaciones (línea azul, $D < 0$ y línea roja, $D > 0$) del compuesto **DCB@20** a 53,2 GHz y 4,5 K. Las simulaciones se han realizado utilizando el correspondiente hamiltoniano con los valores $S = 3/2$; $E/D = 0,13$ y $g = [2,55; 2,55; 2,60]$ (b) Representación del mapa de puntos para H vs frecuencia. Donde los ■ son los puntos experimentales y las líneas la mejor simulación utilizando el correspondiente hamiltoniano con los valores $S = 3/2$; $E/D = 0,13$ y $g = [2,54; 2,56; 2,59]$.

Tabla VI.4. Valores experimentales obtenidos de los datos espectroscópicos y magnéticos para los cuatro compuestos.

Compuesto	$g_x^{[a]}$	$g_y^{[a]}$	$g_z^{[a]}$	$g_x^{[b]}$	$g_y^{[b]}$	$g_z^{[b]}$	$E/D^{[b]}$
DCB@20	4,05	6,05	2,45	2,54	2,56	2,59	0,130
TAN@20	4,06	6,00	2,48	2,52	2,56	2,59	0,125
TOL@20	3,90	5,90	2,50	-	-	-	~0,110
PYR@20	4,09	6,10	2,52	-	-	-	~0,075

^[a] Valores de g_i con un espín efectivo $S_{\text{eff}} = 1/2$ pertenecientes al doblete de Kramers fundamental obtenidos del ajuste de las curvas de magnetización a diferentes temperaturas (**DCB@20** y **TAN@20**) o del espectro de HFEPR (**TOL@20** y **PYR@20**). ^[b] Valores de g_i y E/D obtenidos de la simulación del espectro de HFEPR para un estado fundamental $S = 3/2$.

Habitualmente, las medidas de la variación de la magnetización con el campo a diferentes temperaturas se realizan con el objetivo de poder, a partir de un ajuste, obtener los valores de los parámetros de distorsión axial (D) y rómbica (E/D) del desdoblamiento a campo cero (\mathcal{Z}^2). Desafortunadamente, cuando nos encontramos con valores del parámetro D muy grandes, como es el caso de estos compuestos,

únicamente se encuentra poblado el doblete de Kramers fundamental. En estos sistemas, la representación de las medidas de M vs H/T a diferentes temperaturas muestra una superposición de las curvas poniéndose de manifiesto que la variación de T no ejerce influencia alguna sobre éstas, ya que el estado excitado se encuentra muy alejado energéticamente (figura VI.9).

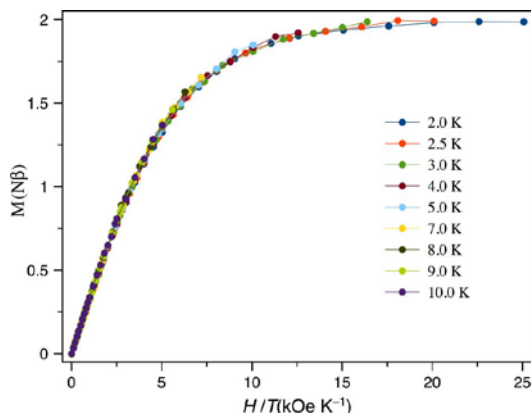


Figura VI.9. Representación gráfica de M vs H/T en el rango de temperaturas de 2–10 K para el **PYR@20**, en la que se aprecia claramente la superposición de las curvas. Las líneas sólidas marcan la unión de los puntos.

Es en estos casos, cuando el ajuste de las magnetizaciones se hace muy dificultoso y en algunos ejemplos no es posible la obtención de los parámetros del \mathcal{H}_i , sí pueden ser simuladas a través del siguiente hamiltoniano considerando un espín efectivo $S_{\text{eff}} = 1/2$ y las tres componentes del tensor g (ecuación VI.2).

$$\mathbf{H} = \beta H (g_x S_x + g_y S_y + g_z S_z) \quad (\text{VI.2})$$

Para **DCB@20** y **TAN@20** los datos de las magnetizaciones fueron simulados a partir de los valores obtenidos en el ajuste del HFEPR., dando unas simulaciones que casaron muy bien a los puntos experimentales (figura VI.10). Sin embargo, para **TOL@20** y **PYR@20**, como no se pudo realizar el estudio completo en HFEPR debido a que los espectros no eran de buena calidad tuvo que realizarse el ajuste de las magnetizaciones a través del programa VPMAG.²⁶ Para estos dos últimos compuestos, los valores de g_i obtenidos se encuentran en concordancia con los valores para un D positivo (tabla VI.4). Cabe destacar que las componentes del tensor- g para el doblete fundamental de Kramers pueden ser evaluadas haciendo uso de los valores obtenidos en el análisis de los espectros HFEPR (g_i y E/D) y las ecuaciones propuestas por Gatteschi²⁷ pero con ligeras modificaciones (ver Introducción). Así pues, los resultados obtenidos para el **DCB@20** utilizando dichas ecuaciones son $[g_x$

$= 4,08; g_y = 6,05; g_z = 2,45]$, que son muy similares a los obtenidos en el análisis de HFEPR (tabla VI.4).

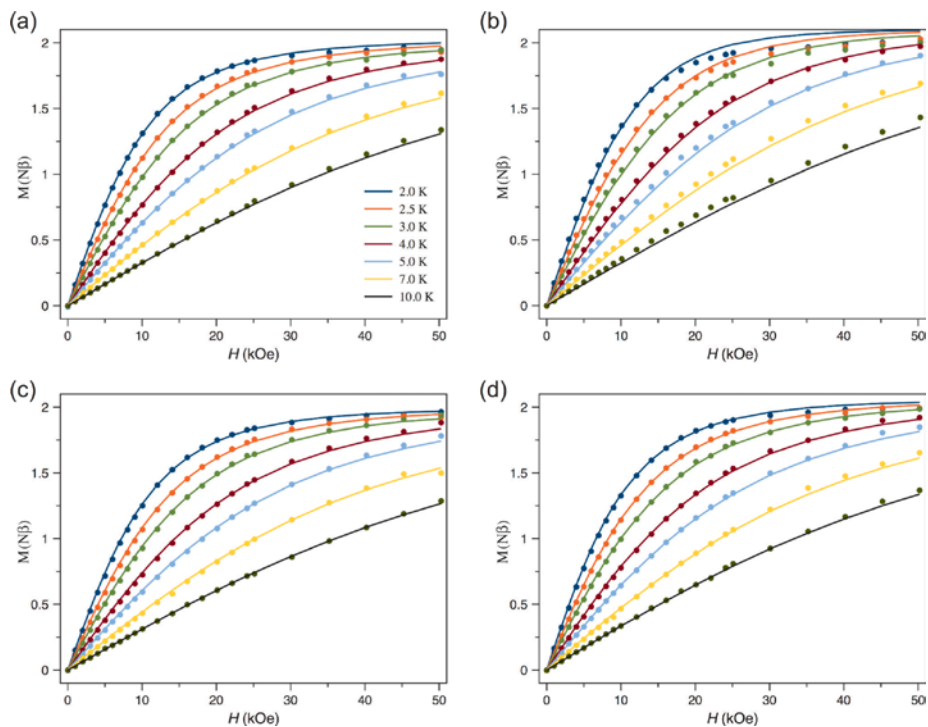


Figura VI.10. Representación gráfica de M vs H en el rango de temperaturas de 2–10 K para **DCB@20** (a), **TAN@20** (b), **TOL@20** (c) y **PYR@20** (d). Las líneas sólidas son las simulaciones con los parámetros obtenidos del HFEPR para **DCB@20** y **TAN@20** mientras que para **TOL@20** y **PYR@20** son el mejor ajuste. En ambos casos se han considerado un espín efectivo, $S_{\text{eff}} = 1/2$.

VI.2.4. Análisis del Comportamiento de Molécula Imán

Los valores grandes y positivos de D , en los cuatro compuestos, ponen de manifiesto la existencia de una significativa anisotropía magnética axial. Esto, junto con el hecho de que los Co^{II} se encuentran perfectamente aislados magnéticamente, sugiere que estos compuestos pueden exhibir efectos de lenta relajación de la magnetización, del mismo modo que ya ocurría en algunos complejos mononucleares de Co^{II} de alto espín en una geometría octaédrica.^{28–30} Por este motivo, se realizó el estudio de las propiedades magnéticas dinámicas.

Inicialmente, se realizaron las medidas de susceptibilidad magnética para el compuesto **DCB@20** en presencia de un campo alternante (*ac*) y a diferentes campos estáticos aplicados (*dc*) en el rango de 0–1,0 kG (anexo, figura SVI.3–SVI.5). Sin un campo magnético *dc* aplicado el compuesto no mostró señales de la susceptibilidad fuera de fase (χ''_M), lo que sugiere la presencia de una rápida relajación de la magnetización a través del efecto túnel. Sin embargo, en cuanto fue aplicado un pequeño campo magnético (250 G) apareció una gran dependencia con la frecuencia de oscilación en la susceptibilidad magnética por debajo de 8 K (Figura VI.11). Si comparamos las temperaturas de bloqueo de las diferentes experiencias realizadas, veremos que no existe una divergencia en los valores al aplicar diferentes campos magnéticos.

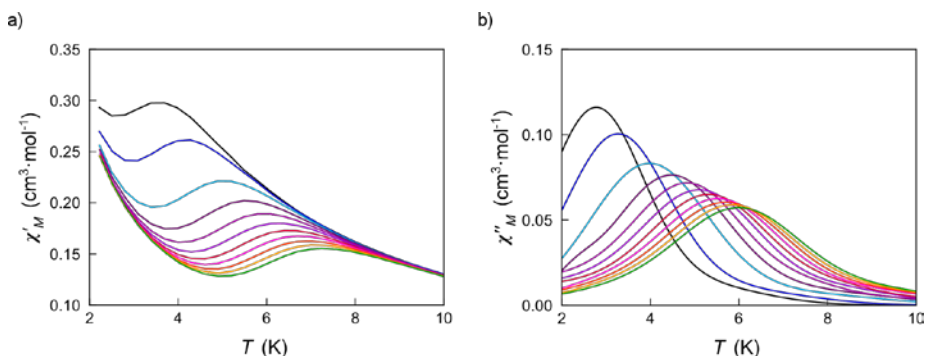


Figura VI.11. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo *dc* de 250 G en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **DCB@20**.

Es importante mencionar que estos resultados contrastan con los encontrados en otros SIMs de Co^{II} en los que es necesario aplicar un campo magnético relativamente grande ($H_{\text{min}} > 1000$ G) para poder observar la dependencia de la susceptibilidad con la frecuencia. Esto sugiere que ordenamiento de los SIMs y, a su vez, el aislamiento de éstos, minimizando las interacciones intermoleculares, es una estrategia que favorece los efectos de lenta relajación magnética.

Una vez observados los efectos de lenta relajación magnética del compuesto **DCB@20**, pasamos a considerar el efecto del huésped en las propiedades magnéticas dinámicas. Así pues, si tenemos en cuenta que el cambio de huésped provoca ligeras modificaciones estructurales en el entorno de coordinación del cobalto y que esto conduce a modificaciones en los valores de D (ver descripción de las estructuras y tabla VI.3), era previsible pensar que los efectos de lenta relajación de la magnetización pudiesen verse afectados por los diferentes huéspedes. Por este motivo se realizaron las medidas de susceptibilidad magnética para los compuestos **TAN@20**,

TOL@20 y **PYR@20** en presencia de un campo alternante (*ac*) y un campo *dc* de 1000G (figuras VI.12–14).

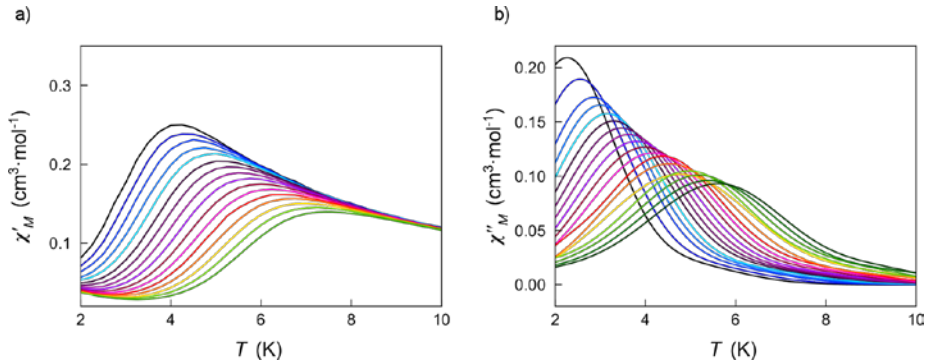


Figura VI.12. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo *dc* de 1000 G en un rango de frecuencias de 489 (negro) hasta 10000 (verde) kHz para el compuesto **TAN@20**.

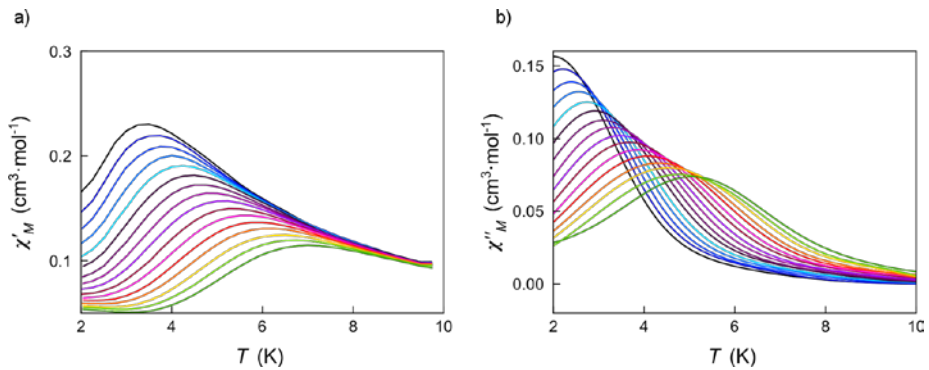


Figura VI.13. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo *dc* de 1000 G en un rango de frecuencias de 923 (negro) hasta 10000 (verde) kHz para el compuesto **TOL@20**.

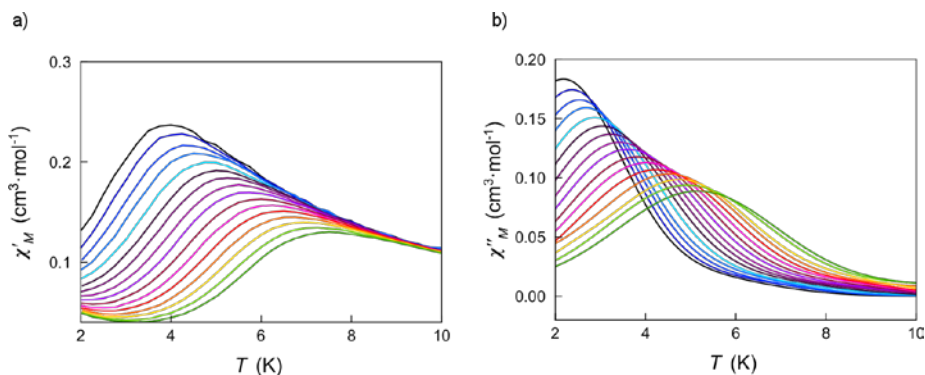


Figura VI.14. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 1000 G en un rango de frecuencias de 923 (negro) hasta 10000 (verde) Hz para el compuesto **PYR@20**.

Las figuras muestran la presencia de una clara dependencia con la frecuencia por debajo de 8 K, tanto de la susceptibilidad en fase como fuera de fase, comportamiento similar al observado para **DCB@20**. Cabe resaltar la existencia de una variación en la temperatura de bloqueo (T_B) en los cuatro compuestos. Esto se debe a la naturaleza del huésped alojado en la red, así pues la T_B puede ser modulada modificando el huésped. Esta observación empírica se encuentra en la línea de la discusión anterior; tanto los cálculos teóricos como los datos obtenidos del ajuste de la susceptibilidad marcan una tendencia similar (figura VI.15). Curiosamente, la tendencia seguida para la temperatura de bloqueo es igual que la tendencia seguida por los valores de D pero a la inversa: **DCB@20** > **TAN@20** > **PYR@20** > **TOL@20**. Debemos recordar que el modelo vigente no es capaz de explicar la relación existente entre el valor del parámetro de la anisotropía magnética axial y la energía de activación para compuestos de Co^{II} que posean valores positivos de D , las barreras energéticas suelen ser bastante inferiores a las esperadas. Por consiguiente, es muy difícil establecer la relación que existe entre la temperatura de bloqueo y el valor de D .

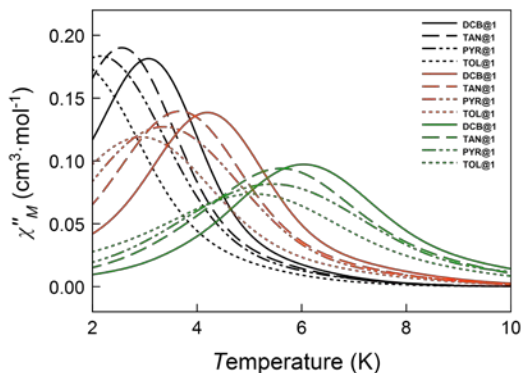


Figura VI.15. Representación gráfica de χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 1000 G a unas frecuencias de 672 (negro), 2043 (naranja) y 10000 (verde) Hz para los compuestos **DCB@20**, **TAN@20**, **TOL@20** y **PYR@20**.

En la figura VI.15 podemos observar la evolución de la T_B en función del huésped alojado. Tal como se muestra, existe una variación de 1,5 K entre la T_B del **DCB@20** (la más alta) y la T_B del **PYR@20** (la más baja). Finalmente, se confirma que las distorsiones causadas en el entorno de coordinación del metal en función de la naturaleza del huésped conducen a modificaciones en el comportamiento de las propiedades magnéticas dinámicas de los compuestos.

Los efectos de lenta relajación de la magnetización se ponen de manifiesto cuando analizamos los datos. El ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales a través de modelo de Debye³¹ (gráficos Cole-Cole, ecuación I.12) a varias temperaturas y diferentes campos magnéticos aplicados dan lugar a semicírculos *cuasi*-perfectos (figura VI.16 y anexo figura SVI.6).

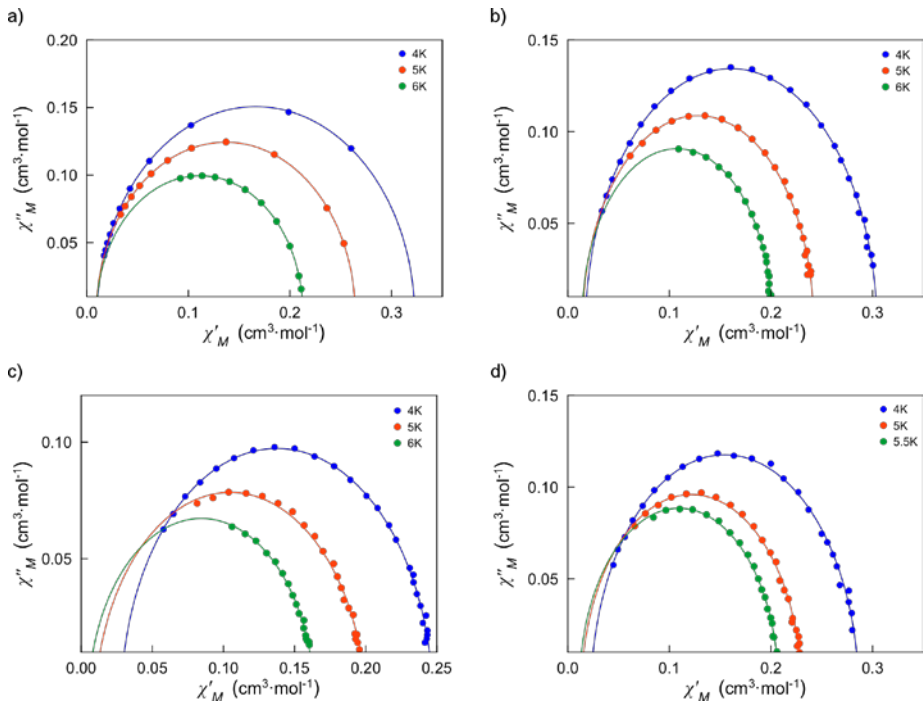


Figura VI.16. Representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M bajo un campo dc de 1000 G para los compuestos **DCB@20** (a), **TAN@20** (b), **TOL@20** (c) y **PYR@20** (d).

Para todos los compuestos, los valores pequeños de α obtenidos en el ajuste respaldan la existencia de un único proceso de relajación a la temperatura determinada y descartan la existencia de un comportamiento de vidrio de espín (tabla VI.5). Sin embargo, el ajuste de los datos mediante la ecuación de Arrhenius (ecuación I.10, ver Introducción) para el análisis de los tiempos de relajación (τ_0) y la energía de activación (E_a) en todo el rango de temperaturas, sugieren la presencia de dos procesos de relajación (figura VI.17 y anexo figura SVI.7). Ambos procesos siguen una ley de Arrhenius característica de procesos de activación térmica.

Tabla VI.5. Datos magnéticos obtenidos de las medidas ω para los compuestos **DCB@20**, **TAN@20**, **TOL@20** y **PYR@20**.

Compuesto	$H^{[a]}$ (G)	$\tau_0(1)^{[b]} \times 10^7$ (s) $\tau_0(2)^b \times 10^5$ (s)	$E_a^{[b]}$ (cm ⁻¹)	$\alpha^{[c]}$	$\chi_S^{[c]}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$\chi_T^{[c]}$ (cm ³ mol ⁻¹)
DCB@20	250	0,23	29,9	0,033 (4K)	0,14 (4K)	0,32 (4K)
		0,55	7,6	0,012 (5K)	0,11 (5K)	0,26 (5K)
				0,023 (6K)	0,09 (6K)	0,21 (6K)
DCB@20	500	0,27	29,2	0,023 (4K)	0,05 (4K)	0,32 (4K)
		0,48	8,6	0,012 (5K)	0,04 (5K)	0,26 (5K)
				0,009 (6K)	0,04 (6K)	0,21 (6K)
DCB@20	1000	0,17	31,3	0,024 (4K)	0,01 (4K)	0,32 (4K)
		0,41	8,8	0,015 (5K)	0,01 (5K)	0,26 (5K)
				0,012 (6K)	0,01 (6K)	0,21 (6K)
TAN@20	1000	2,27	17,1	0,058 (4K)	0,02 (4K)	0,30 (4K)
		0,78	6,2	0,027 (5K)	0,01 (5K)	0,24 (5K)
				0,017 (6K)	0,01 (6K)	0,20 (6K)
TOL@20	1000	8,22	11,5	0,071 (4K)	0,03 (4K)	0,28 (4K)
		3,00	2,5	0,075 (5K)	0,02 (5K)	0,23 (5K)
				0,062 (5.5K)	0,01 (5.5K)	0,20 (5.5K)
PYR@20	1000	1,30	21,0	0,073 (4K)	0,03 (4K)	0,24 (4K)
		1,02	4,9	0,124 (5K)	0,02 (5K)	0,19 (5K)
				0,105 (6K)	0,01 (6K)	0,16 (6K)

^[a] Campo magnético aplicado. ^[b] Valores del factor pre-exponencial (τ_0) y la energía de activación (E_a) a través de la ecuación de Arrhenius para dos procesos de relajación [$\tau = ((1/\tau_{01}) \exp(E_{a1}/k_B T) + (1/\tau_{02}) \exp(E_{a2}/k_B T))^{-1}$]. ^[c] Valores del parámetro α , la susceptibilidad adiabática (χ_S) y la susceptibilidad isoterma (χ_T) calculados por el modelo de Debye.

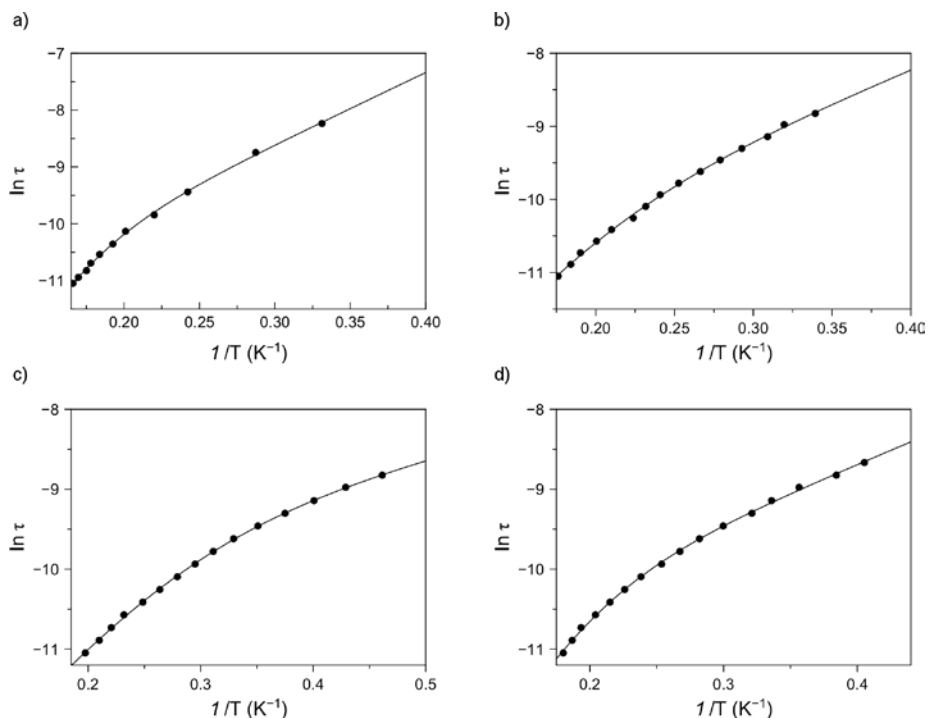


Figura VI.17. Representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ para los compuestos **DCB@20** (a), **TAN@20** (b), **TOL@20** (c) y **PYR@20** (d). La línea continua muestra el ajuste para cada uno de los compuestos.

Los dos procesos de relajación encontrados en los cuatro compuestos corresponden a un único ion Co^{II} como muestran los gráficos Cole-Cole. Por lo que podemos decir que ambos procesos están compitiendo en cada centro. Este tipo de representación de Arrhenius que se desvía claramente de la linealidad suele atribuirse a la presencia de diferentes mecanismos de relajación; Orbach, directo, Raman y efecto túnel. Para los procesos Raman y directo, la relajación de la red viene determinada por la ecuación $\tau^{-1} = CT^n$, donde $n = 1$ para el mecanismo directo y $n = 7$ o 9 para un proceso Raman en iones con un espín entero (Kramers ion) o semientero (non-Kramers ion), respectivamente. Aunque, si existe la presencia de relajación por fonones n puede tomar valores entre 1 y 6. De manera que el ajuste de los datos considerando todos los términos (directo, fonones, Raman, Orbach y efecto túnel) conduce a infinitud de resultados, donde alguno de ellos puede carecer de sentido físico. Por ejemplo, considerando todos los términos se obtuvo un mejor ajuste con un valor de $n = 16$, resultado que carece de sentido físico. Incluso, obtuvimos ajustes con valores de n en el rango de 1 a 55, con valores de R^2 que pueden considerarse adecuados. Así pues, para el análisis de nuestros datos tuvimos en cuenta únicamente

dos procesos de relajación; Orbach y Raman. Para ello se ajustaron los datos a una ley de potencia, obteniéndose valores de n entre 2 y 4 (tabla VI.6). Cabe destacar que, los datos experimentales en ambos procesos, Orbach y Raman, siguen la misma ley de potencia a pesar de su diferente naturaleza (figura VI.18). Todo esto nos hace pensar que se trata de dos procesos de relajación de tipo Orbach que compiten entre sí.

Tabla VI.6. Valor del exponente (n) obtenidos a través del ajuste de la distribución de probabilidades de la ley de potencia de los tiempos de relajación (τ) en función de la temperatura ($\tau^{-1} = CT^n$) para los cuatro compuestos.

Compuesto	H (G)	n	C
DCB@20	1000	4,07	39,9
TAN@20	1000	3,39	171
TOL@20	1000	2,66	819
PYR@20	1000	2,87	412

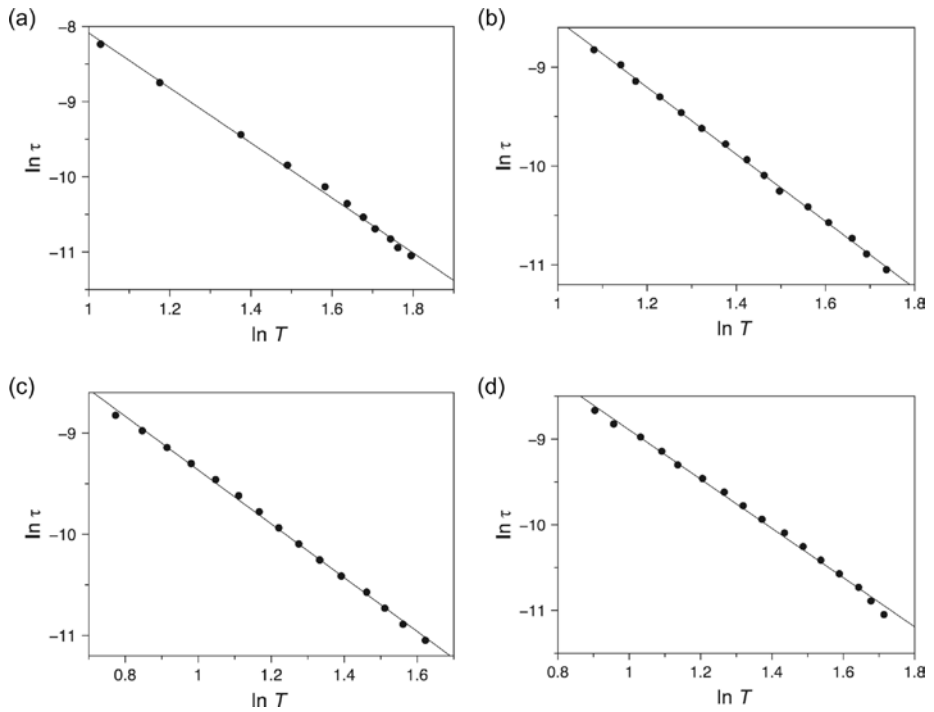


Figura VI.18. Representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $\ln T$ para los compuestos **DCB@20** (a), **TAN@20** (b), **TOL@20** (c) y **PYR@20** (d). La línea continua muestra el mejor ajuste usando el modelo $\tau^{-1} = CT^n$.

VI.3. Conclusiones

En este capítulo se ha presentado una nueva familia de PCPs exhibiendo comportamiento SIM dependiente del huésped alojado en sus poros. En primer lugar se sintetizó el compuesto **DCB@20** que exhibe comportamiento de SIM. Este compuesto ha sido obtenido mediante un diseño racional, utilizando para ello los conocimientos adquiridos del estudio de los complejos mononucleares vistos en capítulos anteriores. Así pues, el entorno de coordinación de este compuesto es muy parecido al del compuesto mononuclear de fórmula $[\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$ (**1**) estudiado en el capítulo II. Además, el uso de un ligando espaciador orgánico largo consigue evitar la interacción magnética entre centros metálicos y las interacciones intermoleculares, lo que conduce a favorecer los efectos de lenta relajación de la magnetización. Cabe señalar que la porosidad intrínseca del sistema ha permitido intercambiar las moléculas huésped alojadas en sus poros por medio de un proceso de intercambio en estado sólido partiendo monocristales del compuesto **DCB@20**. De esta manera, se han obtenido tres nuevos polimorfos (**TAN@20**, **TOL@20** y **PYR@20**). A su vez, estos compuestos también presentan un comportamiento SIM como su predecesor pero con ligeros cambios asociados a variaciones estructurales en el entorno de coordinación del metal.

Finalmente, el estudio llevado a cabo en este trabajo nos permite extraer algunas conclusiones adicionales. En primer lugar, el comportamiento SIM en esta familia de PCPs ha mejorado considerablemente en comparación con los complejos mononucleares sintetizados previamente, como consecuencia de su estructuración en la red y la resultante disminución de interacciones intermoleculares entre centros metálicos. Así, únicamente ha sido necesario aplicar un pequeño campo magnético (250 G) para observar con claridad los máximos en la susceptibilidad imaginaria. En segundo lugar, estos compuestos poseen valores grandes y positivos del parámetro D en los que las barreras energéticas experimentales no se corresponden con las barreras energéticas teóricas y, a su vez, exhiben dos procesos de relajación, algo que no ocurre en todos los complejos mononucleares de Co^{II} que se comportan como SIMs. Teniendo en cuenta todos estos resultados y considerando la importante asimetría existente entre los valores del factor- g , podríamos imaginar la posible existencia de dos procesos de relajación (un proceso paralelo y uno perpendicular) pero para la confirmación de esta hipótesis es necesario un estudio profundo de diferentes compuestos mononucleares de Co^{II} en los que se realicen medidas magnéticas en presencia de un campo ac sobre monocristal y podamos analizar los efectos de lenta relajación de la magnetización en los diferentes ejes del cristal.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Janiak, C. *Angew. Chemie* **1997**, *36* (13), 1431.
- (2) Yaghi, O. M.; Li, H.; Davis, C.; Richardson, D.; Groy, T. L. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31* (8), 474.
- (3) Moulton, B.; Zaworotko, M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (6), 1629.
- (4) Li, M.; Li, D.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (2), 1343.
- (5) *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*; Farrusseng, D., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2011.
- (6) Burtch, N. C.; Walton, K. S. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (11), 2850.
- (7) Cohen, S. M. *Chem. Sci.* **2010**, *1* (1), 32.
- (8) Corma, A.; Garcia, H.; Llabres i Xamena, F. X. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (8), 4606.
- (9) Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; Chang, J.-S.; Hwang, Y. K.; Marsaud, V.; Bories, P.-N.; Cynober, L.; Gil, S.; Férey, G.; Couvreur, P.; Gref, R. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (2), 172.
- (10) Imaz, I.; Rubio-Martínez, M.; An, J.; Solé-Font, I.; Rosi, N. L.; Maspoch, D. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (26), 7287.
- (11) Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232.
- (12) Cunha, D.; Ben Yahia, M.; Hall, S.; Miller, S. R.; Chevreau, H.; Elkaïm, E.; Maurin, G.; Horcajada, P.; Serre, C. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (14), 2767.
- (13) Zacher, D.; Shekhah, O.; Wöll, C.; Fischer, R. A. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1418.
- (14) Talin, A.; Centrone, A.; Ford, A. C.; Foster, M. E.; Stavila, V.; Haney, P.; Kinney, R. A.; Szalai, V.; El Gabaly, F.; Yoon, H. P.; Léonard, F.; Allendorf, M. D. *Science* **2014**, *343* (6166), 66.
- (15) Hoskin, B. F.; Robson, R. J. *Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546.
- (16) Fujita, M.; Kwon, Y. J. *Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151.
- (17) Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. *Nature* **1995**, *378*, 703.
- (18) Kondo, M.; Yoshitomi, T.; Seki, K.; Matsuzaka, H.; Kitagawa, S. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1997**, *36* (16), 1725.
- (19) Silva, P.; Vilela, S. M. F.; Tome, J. P. C.; Almeida Paz, F. A. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6774.
- (20) Bogani, L.; Wernsdorfer, W. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (3), 179.
- (21) Miller, J. S.; Gatteschi, D.; Sanvito, S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (6), 3336.
- (22) Real, J. A.; Andrés, E.; Muñoz, M. C.; Julve, M.; Granier, T.; Bousseksou, A.; Varret, F. *Science* **1995**, *268* (5208), 265.
- (23) Moliner, N.; Munoz, C.; Letard, S.; Solans, X.; Menendez, N.; Goujon, A.; Varret, F.; Real, J. a. *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (1), 5390.
- (24) Liu, X.; Sun, L.; Zhou, H.; Cen, P.; Jin, X.; Xie, G.; Chen, S.; Hu, Q. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (18), 8884.
- (25) Zhang, X.; Vieru, V.; Feng, X.; Liu, J.; Zhang, Z.; Na, B.; Shi, W.; Wang, B.; Powell, A. K.; Chibotaru, L. F.; Gao, S.; Cheng, P.; Long, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9861.
- (26) Cano, J. *VPMAG package*; University of Valencia: Valencia, Spain, 2003.

-
- (27) Banci, L.; Bencini, A.; Benelli, C.; Gatteschi, D.; Zanchini, C. In *Structures versus Special Properties*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1982; pp 37–86.
- (28) Vallejo, J.; Castro, I.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; De Munno, G.; Wernsdorfer, W.; Pardo, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (38), 15704.
- (29) Colacio, E.; Ruiz, J.; Ruiz, E.; Cremades, E.; Krzystek, J.; Carretta, S.; Cano, J.; Guidi, T.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52* (35), 9130.
- (30) Boča, R.; Miklovič, J.; Titiš, J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (5), 2367.
- (31) Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9* (4), 341.

Detalles computacionales

Con el objetivo de evaluar los parámetros axial (D) y rómbico (E) del ν_{fs} , se realizaron cálculos NEVPT2 (*N-electron valence state second-order perturbation theory*), aplicados a la función de onda que fue obtenida previamente mediante un cálculo del espacio activo (CAS). El cálculo CAS permite obtener adecuadamente una descripción correcta de la estructura electrónica, además se puede incorporar una parte de correlación electrónica no dinámica, en función del espacio activo que haya sido definido. Para añadir dicha correlación se consideran métodos perturbativos con correcciones a la energía, es en este punto donde entra el cálculo NEVPT2. Como decíamos, el cálculo CAS fue llevado a cabo sobre un complejo mononuclear extraído de la caracterización estructural de **DCB@20**, **TAN@20**, **TOL@20** y **PYR@20**. La especie mononuclear sobre la que se realizó el cálculo conservó la disposición de los ligandos alrededor del metal pero con ligeras simplificaciones para evitar que los cálculos tardasen mucho tiempo en realizarse. Con el fin de confirmar que la simplificación no influía en los resultados, el cálculo para el **DCB@20** se realizó considerando la estructura completa. Así pues, los valores de D obtenidos para el modelo y el cálculo completo fueron $+91,2$ y $+90,3 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

Para los compuestos de este capítulo se realizaron cálculos CAS y NEVPT2¹⁻³ utilizando la versión 3.0 del programa ORCA⁴ usando el conjunto de bases *TZVP* propuestas por Ahlrichs^{5,6} y las bases de configuración auxiliares *TZV/C*^{7,8}. Además, los orbitales atómicos fueron construidos con el conjunto de bases *TZV*, para el átomo metálico, y *SV*, para el ligando, propuestas por Ahlrichs. Todas las geometrías moleculares fueron extraídas de las estructuras experimentales existentes.

- (1) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Evangelisti, S.; Leininger, T.; Malrieu, J.-P. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114* (23), 10252.
- (2) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Malrieu, J.-P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* (20), 9138.
- (3) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Malrieu, J.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *350* (3-4), 297–305.
- (4) Neese, F. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2* (1), 73–78.
- (5) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97* (4), 2571.
- (6) Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100* (8), 5829.
- (7) Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242* (6), 652–660.
- (8) Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Theor. Chem. Accounts Theory, Comput. Model. (Theoretica Chim. Acta)* **1997**, *97* (1-4), 119–124.

Tabla SVI.1. Resumen de los datos cristalográficos para los compuestos **DCB@20**, **TAN@20**, **TOL@20**, y **PYR@20**.

	DCB@1	TAN@1	TOL@1	PYR@1
fórmula	C ₈₄ H ₅₂ Cl ₁₄ CoN ₆ S ₂	C ₉₄ H ₇₂ CoN ₆ O ₄ S ₁₀	C ₈₄ H ₇₂ CoN ₆ S ₂	C ₇₄ H ₆₄ CoN ₁₄ S ₂
<i>M</i> (g mol ⁻¹)	1764,66	1729,10	1288,52	1272,44
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> (-1)	<i>C2/m</i>	<i>C2/c</i>	<i>P</i> (-1)
<i>a</i> (Å)	13,593(5)	13,8432(9)	31,601(4)	11,653(4)
<i>b</i> (Å)	17,194(5)	20,8218(9)	21,039(4)	13,567(6)
<i>c</i> (Å)	18,450(5)	14,0803(6)	27,275(5)	13,662(6)
<i>α</i> (°)	99,319(5)			94,50(2)
<i>β</i> (°)	100,076(5)	96,987(3)	121,629(11)	94,78(2)
<i>γ</i> (°)	107,842(5)			111,12(2)
<i>V</i> (Å ³)	3933(2)	4028,4(3)	15440(5)	1994,0(14)
<i>Z</i>	2	2	8	1
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1,490	1,426	1,109	1,060
μ (mm ⁻¹)	0,797	0,531	0,321	0,313
<i>T</i> (K)	100	100	100	100
Unique reflections	8262	2689	13092	4058
Observed reflections [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	5878	2472	5828	2223
<i>R</i> ^a [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] (all data)	0,1485 (0,1824)	0,0697 (0,0738)	0,0872 (0,1581)	0,1702 (0,2098)
<i>wR</i> ^b [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] (all data)	0,3876 (0,4104)	0,2019 (0,2056)	0,2189 (0,2372)	0,3830 (0,7078)

$$^a R = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|. \quad ^b wR = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}.$$

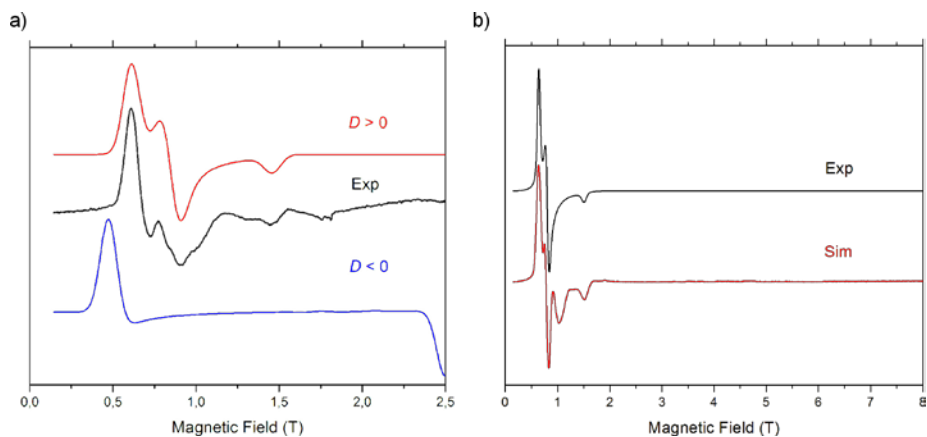


Figura SVI.1. Espectro experimental de EPR (línea negra) y simulaciones (línea azul, $D < 0$ y línea roja, $D > 0$) del compuesto **TOL@20** (a) y **PYR@20** (b) a 53,2 GHz y 4,5 K. Las simulaciones se han realizado utilizando el correspondiente hamiltoniano con los valores $S = 3/2$; $E/D = 0,13$ y $g = [2,55; 2,55; 2,60]$ y $E/D = 0,13$ y $g = [2,55; 2,55; 2,60]$, respectivamente.

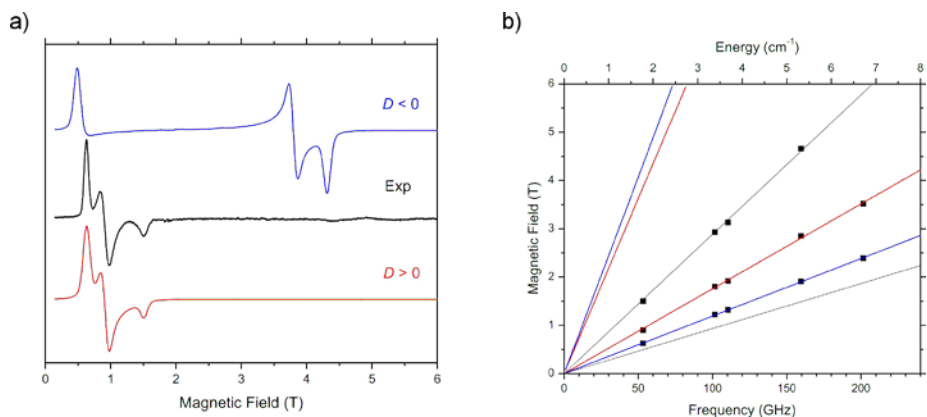


Figura SVI.2. (a) Espectro experimental de HF EPR (línea negra) y simulaciones (línea azul, $D < 0$ y línea roja, $D > 0$) del compuesto **TAN@20** a 53,2 GHz y 4,5 K. Las simulaciones se han realizado utilizando el correspondiente hamiltoniano con los valores $S = 3/2$; $E/D = 0,13$ y $g = [2,57; 2,57; 2,63]$. (b) Representación del mapa de puntos para H vs frecuencia. Donde los ■ son los puntos experimentales y las líneas la mejor simulación utilizando el correspondiente hamiltoniano con los valores $S = 3/2$; $E/D = 0,125$ y $g = [2,52; 2,56; 2,59]$.

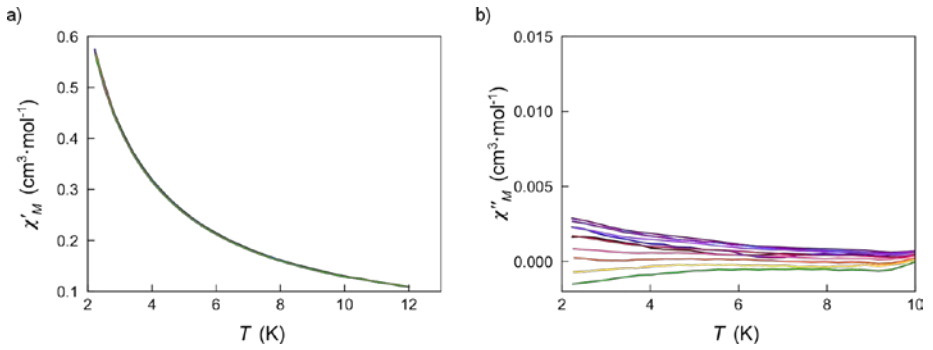


Figura SVI.3. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 0 G en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **DCB@20**.

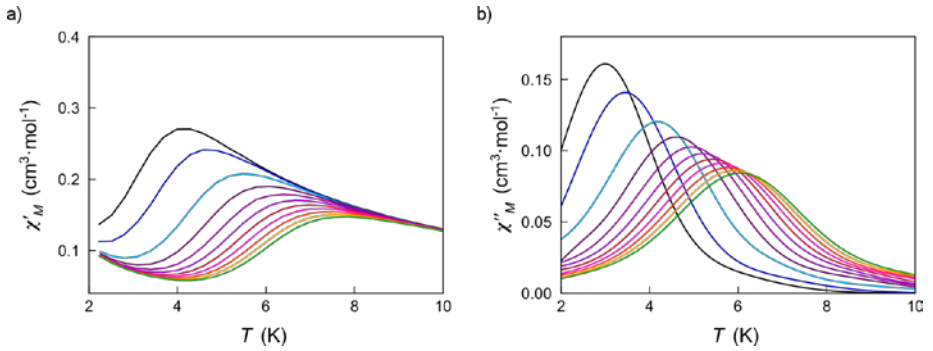


Figura SVI.4. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 500 G en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **DCB@20**.

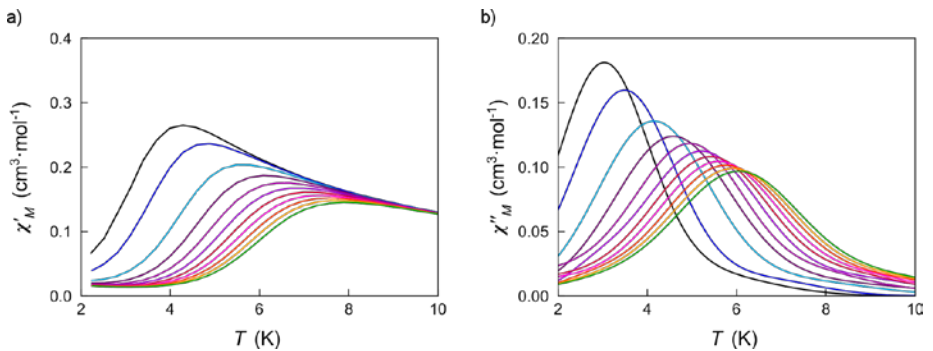


Figura SVI.5. Representación gráfica de χ'_M (a) y χ''_M (b) frente a T bajo un campo dc de 1000 G en un rango de frecuencias de 0,6 (negro) hasta 10,0 (verde) kHz para el compuesto **DCB@20**.

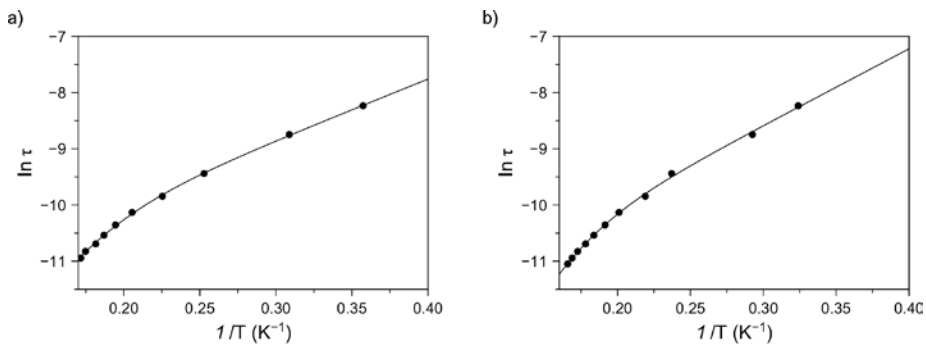


Figura SVI.6. Representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ para el compuesto **DCB@20** a diferentes campos dc aplicados 250 G (a) y 500 G (b). La línea continua muestra el mejor ajuste.

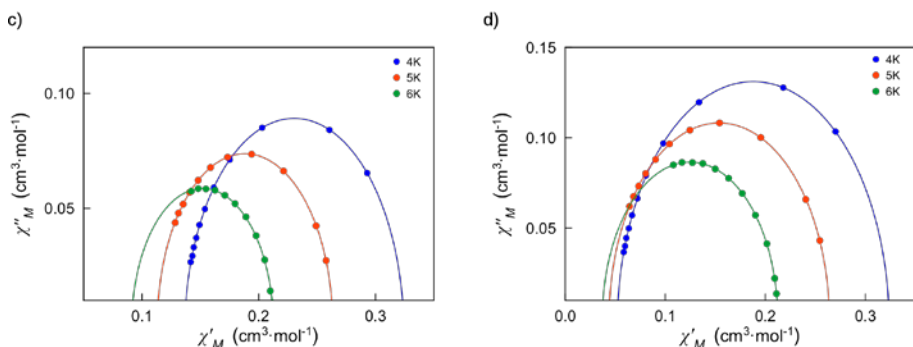


Figura SVI.7. Representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M para el compuesto **DCB@20** a diferentes campos dc aplicados 250 G (c) y 500 G (d).

VII

Capítulo VII
Conclusions

The work presented in this Thesis is an attempt to summarise the efforts that involve to create a complete study of mononuclear cobalt(II) complexes with slow magnetic relaxation behaviour. Furthermore, these results facilitates the design of compounds with different nuclearities and dimensionality that preserve a SIM behaviour.

Twenty-four compounds have been synthesised in this work, developing several families. These results allowed us to:

- (i) Obtain compounds with different geometries and/or coordination index employing novel controlled synthesis strategies
- (ii) Analyse the effects of the electronic and structural changes on the parameters that define the magnetic anisotropy.
- (iii) Analyse the molecule magnet behaviour, its variations on the activation energy and relaxation time for all the families.
- (iv) Show the strategy to design molecules that are able to operate as magnetic switches.
- (v) Illustrate the advantage of the building blocks for the bottom up approach in supramolecular chemistry.

The first two chapters allow us to analyse how the electronic and structural changes affect to the parameters that define the magnetic anisotropy. All compounds in this manuscript have been analysed employing the SOC model and/or the $\tilde{\lambda}/\tilde{\nu}$ model. The SOC model is applied when there is a strong first-order coupling in octahedral compounds with a nearly ideal geometric structure. However, the compounds gathered in this work show considerable distorted octahedral structures. Therefore, it is necessary to take into consideration this distortion at the same time as the spin-orbit coupling. On the other hand, the $\tilde{\lambda}/\tilde{\nu}$ model contemplates that the two lowest Kramers doublets are the unique populated. This situation only occurs at low temperatures ($T < 100$ K). Hence, we have reached a compromise between both analyses taking into account the limitation on both of them.

Considering all the results of the magneto-structural analyses and the theoretical calculations, we can conclude that:

- (i) The axial magnetic anisotropic (in sign and magnitude) is related to the molecular symmetry, thereby it is bounded to the electronic structure and, as a last resort, to the position of the excited state.
- (ii) Focusing on the obtained octahedral compounds, contributions to the axial $\chi_{\parallel}^{\text{eff}}$ parameter from excited states, follows a declined law of a Poisson distribution with the energy of these excited states. Meanwhile, the same case is found for positive contributions in the tetrahedral complexes in the tetrahedral compounds.
- (iii) The E/D value is defined by the axial-ligand proximity and, secondly, by the equatorial plane distortions for the octahedral compounds. Moreover, we obtained higher values of the rhombic $\chi_{\perp}^{\text{eff}}$ among the most distorted tetrahedral compounds; meanwhile, almost a zero value is found on the less distorted tetrahedral compounds.
- (iv) With tetrahedral compounds, the sign of D allows us to predict the SIM behaviour. This estimation will be only possible with compounds that their $\chi_{\parallel}^{\text{eff}}$ are defined by a second order spin-orbit coupling.
- (v) The asymmetric mode of the coordination of the carboxylate ligands, has been shown as a parameter that governs the excited states energy and the intensity of the rhombic $\chi_{\perp}^{\text{eff}}$. In this way, a correlation between the different energetic levels of the excited quadruplets states and E/D has been established.
- (vi) Regarding the molecular magnet behaviour analysis, it is important to highlight, that the experimental energy barriers match with the theoretical ones from the experimental D values when there is no first order spin-orbital coupling (tetrahedral compounds). This correspondence does not occur in octahedral and pentacoordinate compounds.

On the other hand, in the fourth chapter we have developed a new strategy for the design and synthesis of multifunctional molecular materials for chemical sensing and magnetic switching applications. This approach is based on the use of mononuclear complexes that shows slow magnetic relaxation behaviour and a low coordination index. This coordination environment should allow an increasing of the coordination

sphere by the entry of small molecules as solvent, changing the physical properties. This chemical change can be easily modulated through the humidity or the temperature of the environment. Thus, a novel class of bistable cobalt(II)-based SIMs, is designed with a reversible sorption behaviour followed by a dramatic colour change and the appearance or/and disappearance of the slow magnetic relaxation effects. The reversibility of process is found by the presence of an entatic state. This system can act simultaneously as a humidity sensor and a magnetic switch.

In addition to the obtained compound that can operate as chemical sensor, we have also designed a MOF built from the repetition of highly organized SIMs (SIM-MOFs). This new family of 2D compounds has been constructed by following a rational synthetic route consisting on the use of a very long organic spacer between the cobalt centers. As a consequence, the resulting networks, composed by magnetically isolated, tetragonally distorted and octahedral cobalt(II) ions, exhibit slow magnetic relaxation effects typical of SIMs. The SIM behaviour is tuned by the nature of the guest molecule.

Finally, we have synthesised five dinuclear compounds with the aim to employ them as 2-qubits QG. Consequently, the compounds should show (reveal) a clear magnetic anisotropy with an absolute isolated fundamental doublet of Kramers. In this way, the compounds can act as a binary system formed by two effective $S_{\text{eff}} = 1/2$ states.

This requisite was obtained for all of them. The next step was to ensure that the ligand bridges that connect their centres did not affect these SIM properties. After all, only one of the compounds lost the SIM behaviour. Despite the fact that the first results leads to the possibility of using these compounds as a 2-qubits QG, we still need to perform more measurements, such as EPR studies for asymmetrical systems.

Thus, the results of this last work open the way to design new systems that behave as 2-qubit QG employing asymmetrical ligands. Consequently, each metallic centre will have different coordination spheres with well-defined and differentiated Landé factors. Their successful strategy of the possible candidates will be determined by pulsed EPR.