

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Química/Kimika Fakultatea

Kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

Dy³⁺ ioian eta Mannich base batean oinarritutako SMM berrien bila

Egilea: Unax Roldan Rosas

Zuzendaria: Dr. Andoni Zabala Lekuona

2024ko ekaina, Donostia-San Sebastián

LABURDURAK

$^1\text{H-EMN}$	Protoiaren Erresonantzia Magnetiko Nuklearra
1 konposatua	$[\text{Cd}(\mu\text{-H}_2\text{L})\text{Dy}(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{EtOH}$
2 konposatua	$[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2] \cdot 1,5\text{EtOH}$
3 konposatua	$[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L})\text{Br}_2] \cdot 1,5\text{EtOH}$
4 konposatua	$[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L})\text{I}_2] \cdot x\text{EtOH}$
Å	Angstrom
AC	Korronte alternoa
D	Anisotropia magnetikoa trantsizio metaletan
ET	Energia termikoa
Et₃N	Trietilamina
EtOH	Etanola
FTIR	Fourier Transformatuaren Infragorri Espektroskopia
H₄L	1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrakis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbentzil)ziklotetradekanoa
in	Inch
J	Momentu angeluarra totala
K	Nanopartikulen anisotropia
K_B	Boltzmann-en konstantea
MeOH	Metanola
M_J	Momentu magnetiko totala
Mn₁₂	$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$
Mn₁₉	$[\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\text{Mn}^{\text{II}}_7(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-N}_3)_8(\text{HL})_{12}(\text{MeCN})_6]\text{Cl}_2 \cdot 10\text{MeOH} \cdot \text{MeCN}$
Mn₆	$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{EtOH})_4]$
M_S	Momentu magnetiko spina
Oe	Oersted
PXRD	Lagin Polikristalinoen X Izpien Difrakzioa
QTM	Magnetizazioaren Tunel Kuantikoa
S	Spin balioa
SCXRD	Monokristalen X Izpien Difrakzioa
SMM	Single-Molecule Magnet
T	Tenperatura
T_B	Blokeo tenperatura
T_C	Curie tenperatura

U_{eff}	Iman molekularren barrera termikoa
ν	Frekuentzia
V	Bolumena
ΔE	Nanopartikulen barrera termikoa
λ	Uhin-luzera
τ	Erlaxazio-denbora
τ_0	Itzultze-denbora
χ_M'	Fasezko suszeptibilitate magnetiko molarra
χ_M''	Fasez kanpoko suszeptibilitate magnetiko molarra

AURKIBIDEA

1.	SARRERA.....	11
2.	ATAL ESPERIMENTALA.....	23
2.1	Materialak eta metodoak.....	23
2.2	Sintesiak.....	23
2.2.1	H ₄ L ligandoaren sintesia.....	23
2.2.2	Egitura desberdinen sintesiak.....	24
3.	EMAITZAK ETA EZTABAIDA.....	30
3.1	H ₄ L ligandoaren karakterizazioa.....	30
3.2	Monokristal egituren deskribapena.....	30
3.2.1	1 konposatuaren deskribapena.....	30
3.2.2	2, 3 eta 4 konposatuen deskribapena.....	31
3.3	[Cd(μ-H ₂ L)Dy(NO ₃) ₃]·2EtOH-aren magnetismo neurketak.....	34
4.	ONDORIOAK.....	37
5.	APENDIZEA.....	39
5.1	H ₄ L ligandoaren karakterizazioa.....	39
5.1.1	¹ H-EMN espektroa.....	39
5.1.2	X Izpien Difrakzioa Lagin Polikristalinoetan (PXRD).....	39
5.1.3	FTIR espektroa.....	40
5.2	X Izpien Difrakzioa Lagin Polikristalinoetan (PXRD).....	40
5.2.1	1 konposatua.....	40
5.1.2	2 konposatua.....	41
5.1.3	3 konposatua.....	41
5.1.4	4 konposatua.....	42
5.3	Datu kristalografikoak.....	42
5.4	SHAPE neurketak.....	44
5.5	FTIR espektroak.....	46
5.6	1 konposatuaren neurketa magnetikoak.....	50
6.	ERREFERENTZIAK.....	52

LABURPENA

Lan honen helburua iman molekular (SMM, Single-Molecule Magnet) portaera erakutsi dezaketen koordinazio-konposatu berrien sintesi eta karakterizazioa da; horretarako, 1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrakis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbentzil)ziklotetradekano (H₄L) Mannich basea den ligando konpartimentala erabili da. Ligando hau oso egokia denez 3d eta 4f trantsizio metalekin lan egiteko, Cd²⁺-Dy³⁺-Cd²⁺ egitura dueneko iman molekularra da aurkitu nahi den konposatua; kasu honetan, Dy³⁺ izanik propietate magnetikoak emango lituzkeen zentro metalikoa.

Horretarako, lan honek [Cd(μ-H₂L)Dy(NO₃)₃] \cdot 2EtOH konplexu dinuklearra du oinarri bezala. Konplexu honen egitura, monokristalen X izpien difrakzioaren bitartez lortzeaz gain, lagin polikristalinoaren X izpien difrakzioaren eta infragorri espektroskopiaren bidez berretsi da; horrez gain, konplexu honen propietate magnetikoak aztertu dira, non $U_{eff} = 28$ K-eko barrera termikoa lortu den Arrhenius-en ekuazioaren doikuntzatik kalkulaturakoa. Honetan oinarrituz, Cd²⁺-Dy³⁺-Cd²⁺ konposatua lortzeko ahaleginak egin dira propietate magnetikoak lortu nahian.

Bide horretan, [Cd₂(H₂L)X₂] \cdot nEtOH formula orokorra duten hiru konposatu berrien sintesi eta egituraren karakterizazioak burutu dira, non X = Cl⁻, Br edota I⁻ den eta n = 1,5 edota x (ezezaguna) den. Cd²⁺-Dy³⁺ egitura dueneko konposatuarekin bezala, hiru konposatu berri hauekin ere monokristalen X izpien difrakzioa burutu da konplexuen egitura molekularra ezagutzeko. Hiru konposatu hauen artean dagoen desberdintasun nabariena Cd-X loturan dago, non lotura-distantzia koordinatutako haluroaren arabera aldatzen den; halogenoaren tamaina handitu ahala, lotura distantzia ere handituz doa.

ABSTRACT

The aim of this work is the synthesis and characterization of new coordination compounds that can exhibit molecular magnet behavior (SMM, Single-Molecule Magnet), using a compartmental polydentate Mannich base-type ligand, H₄L, 1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrakis(2-hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzyl)cyclotetradecane. Since this ligand is very suitable for working with 3d and 4f transition metals, Cd²⁺-Dy³⁺-Cd²⁺ structured molecular magnet is the desired compound; in this case, Dy³⁺ is the metal center that would provide magnetic properties.

To fulfill that objective, this work is based on the [Cd(μ-H₂L)Dy(NO₃)₃] \cdot 2EtOH compound. The structure of this complex, besides being obtained by diffraction of the X-rays of single crystals, has been confirmed by diffraction of the X-rays of polycrystalline sample and by infrared spectroscopy; in addition, the magnetic properties of this complex have been studied and a thermal barrier of 28 K has been obtained calculating it from the adjustment of the Arrhenius equation. Based on this, so many attempts have been tried to obtain a Cd²⁺-Dy³⁺-Cd²⁺ structured compound with improved magnetic properties.

In that way, the synthesis and characterization of three new compounds with general formula of [Cd₂(H₂L)X₂] \cdot nEtOH has been completed, where X could be Cl, Br or I and n could be 1,5 or x (unknown). As with the Cd²⁺-Dy³⁺ compound, the structure of these three new compounds has been recognized by single crystal X-ray diffraction. The clearest difference between these three compounds is the Cd-X bond, where the bond distance changes according to the coordinated halide; as the size of the halogen increases, so does the bond distance.

GARAPEN IRAUNKORREKO HELBURUEN (GIH) IDENTIFIKAZIOA ETA GOGOETA

Lan honek laborategian egindako ikerketa kimikoari buruz dihardu, zehazki ikertutako iman molekularrei, eta hauek dituzten propietateei buruz. Iman molekularrek potentzial handia dute hainbat aplikazio teknologikoetan erabiliak izateko; disko gogorretan datuak biltegitatzeko gaitasuna dute, adibidez.

Aplikazio teknologikoetan duten gaitasunaren arabera, ikerketa hau garapen jasagarrian nabarmentzen da; horregatik, Agenda 2030-arekin erlazionatuz, zenbait GIH ezberdin kontsidera daitezke.

Azpiegitura aurreratuak garatzeko eta eraginkortasun industrialak hobetzeko, GIH 9-a kontsidera daiteke: "Berrikuntza eta Azpiegitura". GIH honek dituen helburuetako bat ingurumen portaera hobetzea izanik, eta ikerketak aurrerapen teknologikoan eta berrikuntzan laguntzen duela kontuan hartuta GIH aproposa kontsidera daiteke, ikerketa lan honetan egindakoagatik.

Datuak biltegitatzeko gaitasuna hobetzeak disko gogor gehiago sortzeko beharra murriztu dezake; era berean, materialen kontsumo eta hondakin elektronikoen sorrera murriztuz. Horren ondorioz, GIH 12-a kontsidera daiteke, "Ekoizpen eta Kontsumo Arduratsua"-rekin zerikusia duena.

Iman molekularrek energetikoki eraginkorragoak diren datuak biltegitatzeko teknologiak erabiltzea eragin dezakete etorkizun batean, sektore teknologikoan energia-kontsumoa murrizten lagunduz. Hau kontuan harturik, GIH 7-a kontsidera daiteke ikerketa lan honekin zerikusia duena. GIH hau "Energia Berriztagarri"-etan datza; iman molekular berrien aurkikuntzak, energia-kontsumoa murrizteaz gain, lotura estua eduki dezake energia berriztagarrien ekoizpenarekin.

Horrez gain, ikerketa honek hazkunde ekonomikoa suspertu dezake teknologia eta produktu berriak sortuz, lotura estua duena GIH 8-arekin. GIH hau "Lan-duna eta Hazkunde Ekonomikoa"-z arduratzen da.

Laburbilduz, iman molekularren eta hauek izan dezaketen aplikazioa disko gogorretan, hainbat GIH-rekin erlazioa daitezke; batez ere, berrikuntza,

eraginkortasun energetikoa, hondakinen murrizketa eta aurrerapen teknologikoekin zerikusia dutenekin.

1. SARRERA

Duela ez asko liburuak, dokumentuak, argazkiak... inprimatu eta paperean gordetzen ziren; baina, gaur egun, datu horiek guztiak digitalki aurkitu daitezke, inguratzen gaituen edozer elektronikoki gordetzeko gai garen garai batean bizi baikara. Teknologia berri hauek izugarrizko bilakaera izan dute azkeneko hamarkadetan, aldaketa handiak eta azkarrak eragin dituztelarik. Datuak gordetzeko lehen gailuak disketeak izan ziren, 70-eko hamarkadan martxan jarri zirenak (1. irudia). Tamaina handikoak izan ohi ziren, 8 in-koak gutxi gorabehera, baina hauen arazoa benetan gorde zezaketen informazioarekin lotuta zegoen; errealitateak erakutsi zuenez, disketeek ez zuten ahalmenik informazio asko gordetzeko. Orduztik bost hamarkada geroago, USB-ak edota disko gogorrak erabiltzen dira, milaka argazki eta dokumentu gordetzeko gai direnak.



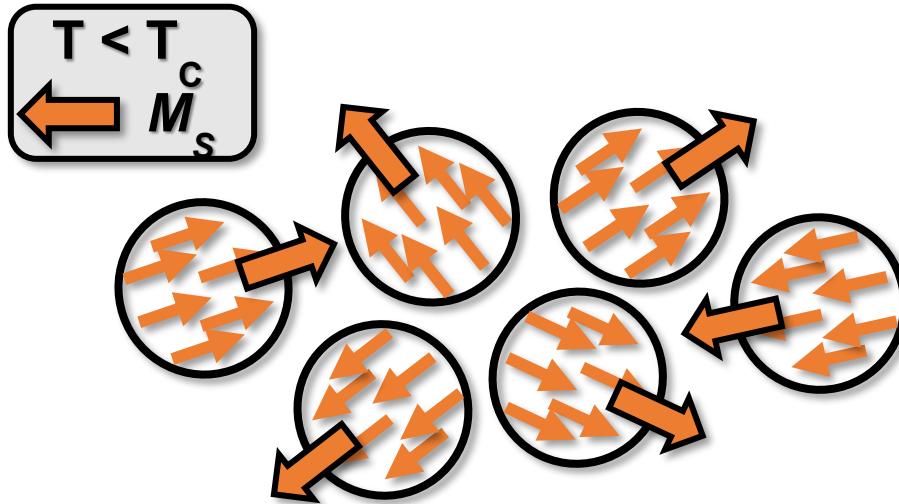
1. irudia: *Informazio elektronikoa gordetzeko erabili diren teknologien garapena.*

Disketeak (ezkerrean) eta disko gogorrak (eskuinean).

Disko gogorren nukleoa partikula aleatu nanoskopikoetaz osatuta dago eta partikula bakoitzak bere momentu magnetikoa osatzen du; momentu magnetikoen arabera, nanopartikulen lerrokaketa norantzarekiko aldakorra da: norantza berdinean lerrokatzen badira, nanopartikulek jokaera ferromagnetikoa izango dute; eta, jokaera antiferromagnetikoa, aurkako norantzan lerrokatzen badira.

Disko gogorren kasurako, nanopartikulek jokaera ferromagnetikoa dute eta horren ondorioz, Curie temperatura (T_c) azpitik aurkitzen diren imanak bezalako portaera hartzen dute (2. irudia). Temperatura honen azpitik, nanopartikula bakoitzaren momentu magnetiko guztiak lerrokatzen direnean,

momentu magnetiko totalak osatzen dituzte, M_S ; eta konposatu paramagnetikoak bezala, M_S guztiak ausaz ordenatzen dira energia termikoaren (ET) ondorioz.



2. irudia: Nanopartikulen M_S -ak ausazki ordenatuak.¹

Kanpo eremu magnetiko bat aplikatzen denean, nanopartikulen momentu magnetikoak aplikatutako eremu magnetikoaren norabidearen arabera lerrokatzen dira; horrela, M_S handiena lortzen delarik (3. irudia, kurba berdea, magnetizazio maximoa). Dena dela, kanpo eremu magnetiko hori kentzerakoan, sistemaren tenperatura blokeo-tenperatura (T_B) baino txikiagoa bada, momentu magnetikoa norabide berdinean blokeatuta geldituko da (3. irudia, kurba berdea, $H = 0$).

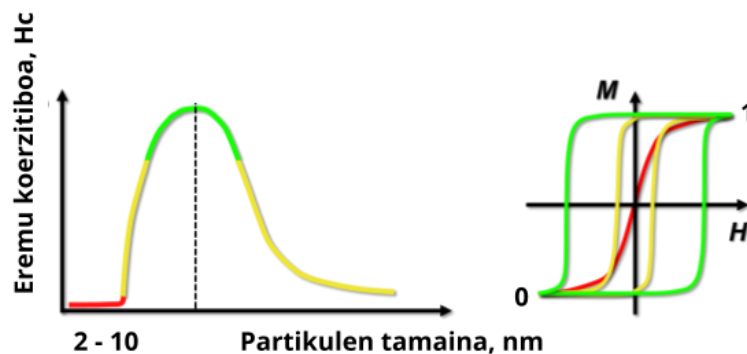
Horregatik, sistemak iman gisa jokatzen du; histeresi-kurba antzeman daiteke memoria efektua dueneko. Honen funtzionamendua, barrera termikoarekin (ΔE) lotuta dago; barrera termikoak magnetizazioaren birorientazioa ekiditen du, anisotropia (K) eta bolumenarekiko (V) dependentzia duelako, 1. ekuazioan ikusten den bezala.

$$\Delta E = K \cdot V \qquad \text{1. ekuazioa}$$

T_B -aren azpitik, energia termikoa barrera termikoa gainditzeko behar bezain handia ez denez, momentu magnetikoa blokeatuta gelditzen da norabide berdinean. T_B -aren gainetik, aldiz, sistemak nahikoa energia izango du barrera termiko hori gainditzeko; horren ondorioz, oreka bat lortzen da orientazio

positibo eta negatiboen artean, non materialak portaera superamagnetikoa erakusten duen eta histeresirik antzematen ez den. Horrela, sistema blokeo-tenperaturaren azpitik mantentzen bada, norabide bateko magnetizazioaren orientazioak hizkuntza binariotik lortzen den 1 horren informazioa ordezkatuko du, eta beste norabideko magnetizazioaren orientazioak 0-aren informazioa ordezkatuko du, 3. irudian kurba berdeak adierazten duen bezala.

Informazioa gordetzeko orduan nanopartikulen tamaina kontuan hartu beharreko aldagaia bilakatzen da; geroz eta tamaina txikiagoa izan nanopartikulek, orduan eta informazio gehiago gordetzeko ahalmena izango dute. Gauza da nanopartikulen tamaina ezin dela nahi adina txikia egin; orokorrean, 10-100 nm arteko tamaina izaten dute, materialaren izaeraren arabera aldatzen delarik. 10 nm-tik beherako nanopartikulek jokabide histeretikoa galtzen dute; eta, era berean, informazioa gordetzeko duten gaitasun hori, kurba gorrian ikusten den bezala. Aipatzekoa da disko gogorretan erabiltzen diren nanopartikulak ehundaka nanometroko tamaina dutela.¹



3. irudia: *Histeresi kurbaren garapena nanopartikulen tamaina kontuan hartuta.*¹

Testuinguru honetan, Single-Molecule Magnet-ak (SMM-ak) parte hartzen hasten dira. Koordinazio kimikan aztertu diren eremu garrantzitsuenen artean aurkitzen da magnetismo molekularra; disko gogorretan informazioa biltegitratzeaz gain, beste hainbat aplikazio aztertzeke gaitasuna ematen duen fenomeno, ordenagailu kuantikoen erabilera, adibidez.

SMM-ak molekula bakarreko imanak diren eta hauek bezala jarduten duten konplexu metalikoak dira, eremu magnetikoaren aurrean magnetizazioa

norabide berean orientatuta duten imanen agregazio independenteak. Hori dela eta, molekula hauei kanpo eremu bat aplikatzerakoan, ioi metalikoen momentu magnetiko guztiak lerrotzen dira eta sortutako momentu magnetiko total bakoitzak 1 eta 0-ari dagokion informazioa gorde dezake blokeo-tenperaturaren azpitik; kasu honetan bai, histeresi magnetikoa sortuz.

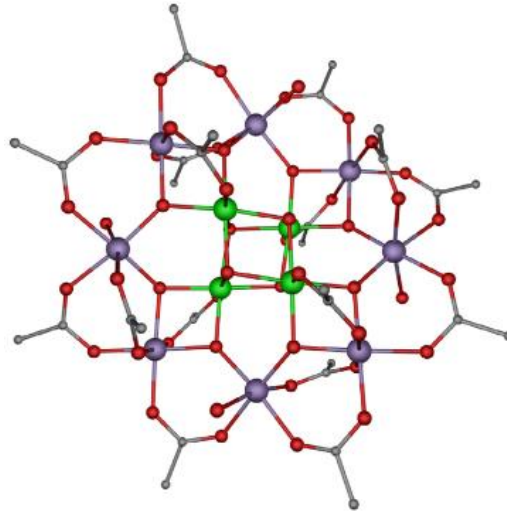
Hortaz, bit baten informazioa molekula bakar batean gordetzeko aukera ematen dute sistema hauek. Ondorioz, disko gogorak SMM-ekin fabrikatuko balira, informazio dentsitatea askoz ere altuagoa izango litzateke, bit batek okupatuko lukeen espazio fisikoa asko txikituko bailitzateke.¹

Koordinazio konplexu hauek histeresia emateko arrazoia magnetismoaren erlaxazio geldoaren portaera fisikoa erakustea da. Fenomeno hau, aldi berean, sortzen da SMM-ek spinaren birorientazioa ekiditen duen barrera termikoa (U_{eff}) dutelako; U_{eff} -ak altuera jakin bat du, spin balioaren (S) eta anisotropiaren (D) arabera dena, 2 eta 3 ekuazioetan erakusten den bezala.

$$U_{eff} = S^2 \cdot |D| \{S = \text{osoa}\} \quad 2. \text{ ekuazioa}$$

$$U_{eff} = (S^2 - \frac{1}{4}) \cdot |D| \{S = \text{erdi-osoa}\} \quad 3. \text{ ekuazioa}$$

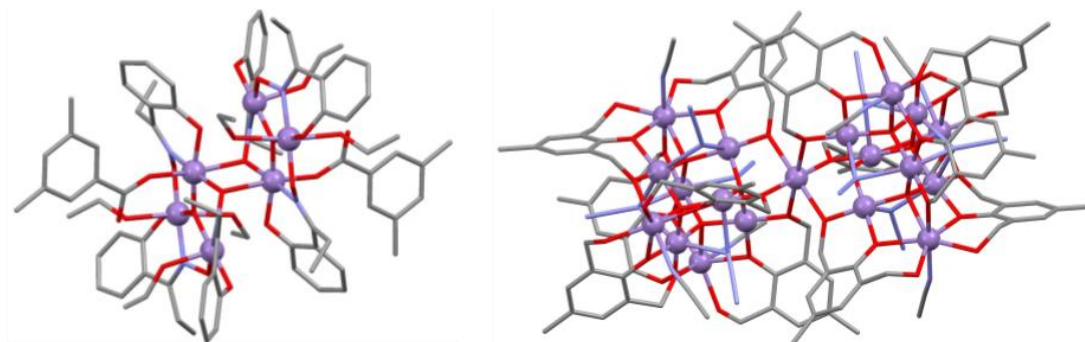
Bilakaera historikoari dagokionez, aurkitutako lehen iman molekularra Mn_{12} -a (4. irudia) da, $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$. Konplexuaren izenak esaten duen bezala, 12 Mn ioietako klusterra da, non horietako zortzi +3 oxidazio egoeran dauden eta lau +4 oxidazio egoeran. Aurkikuntza R. Sessoliren taldeak burutu zuen 1993. urtean, informazioa maila molekularrean gordetzeko gai zeneko SMM-a aurkiturik. Hala ere, aplikazio erreal batean erabiltzetik urrun zegoen; $S = 10$ izanik, barrera energetiko eta blokeo-tenperatura balioen ondorioz, 62 cm⁻¹ eta 3 K.²



4. irudia: Mn_{12} , lehen iman molekularra. Mn^{III} , Mn^{IV} , karbono eta oxigeno atomoak, kolore morez, berdez, grisez, eta gorritz irudikatuak daude, zehaztutako ordenean.¹

Orduztik aurrera eta gaur egun arte, ikertzaileen helburua barrera energetiko ahalik eta handiena lortzea izan da; horretarako, spin balio zein anisotropia balio handiagoko konposatu magnetikoak bilatuz, barrera energetikoa bi balio hauekiko dependentzia baitu, 2. eta 3. ekuazioetan ikusi den bezala.

Hasiera batean, spin balio handiagoko imanak bilatzen hasi ziren; zentro metaliko ugariz osatutako konplexu-familia handiak sortu ziren, horretarako, Mn, Fe, Co edota Ni bezalakoak erabiliz.^{3,4} 2006. urtean, Mn_6 (5. irudia), $[Mn^{III}_6O_2(sao)_6(O_2CPh)_2(EtOH)_4]$ (saoH = 2-hidroxibenzaldehido), iman molekularra aurkitu zen, trantsizio-metalen akoplamendu ferromagnetikoan oinarritutako lehen konplexua. $S = 12$ eta $D = -0,43 \text{ cm}^{-1}$ -eko balioak izanik, Mn_{12} -ak ezarritako barrera termiko eta blokeo-tenperaturak gainditu zituen ($U_{\text{eff}} = 86,4 \text{ cm}^{-1}$ eta $T_B = 4,5 \text{ K}$).⁵



5. irudia: Mn_6 (ezkerrean) eta Mn_{19} (eskuinean), zentro metaliko ugariz osatutako konplexuak. Manganeso, nitrogeno, karbono eta oxigeno atomoak, kolore morez, urdinez, grisez eta gorritz irudikatuak daude, zehaztutako ordenean. Hidrogeno atomoak ezabatu dira konposatua argiago ikusteko.^{5,6}

Orain arte, $[Mn^{III}_{12}Mn^{II}_7(\mu_4-O)_8(\mu_3-N_3)_8(HL)_{12}(MeCN)_6]Cl_2 \cdot 10MeOH \cdot MeCN$, Mn_{19} -a (5. irudia) da aurkitu den spin balio handieneko SMM-a. $S = 83/2$ -ko balioa dituen.⁶ Balio hauek, nolabait, ez datozte bat aurreko ekuazioetan erakutsitakoarekin; ikusi denez, barrera energetikoaren balioa spinarekiko zuzenki proportzionala da, baina aurkikuntza honen bitartez ondoriozta daiteke spin balio handia izateak ez duela bermatzen barrera termikoaren balioa handia izatea ere.

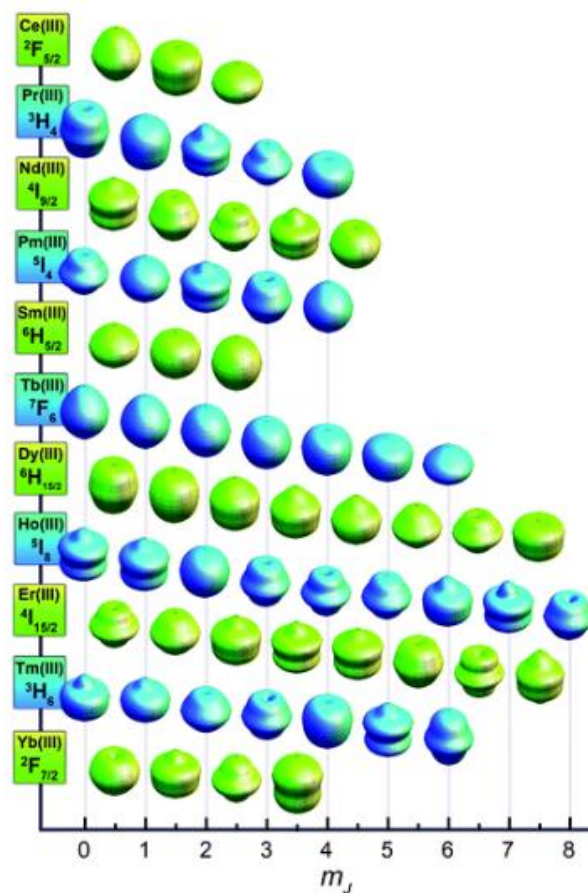
Horren haritik, 2011. urtean Neese-ren taldeak sistema desberdinen S eta D balioak alderatu zituen. Bi balio hauek alderantziz proportzionalak direla ikusi zuten, alegia, spin balio handiak dituzten klusterrak, Mn_{17} -aren kasua den bezala, anisotropia balio txikigoak izateko tendentzia dutela; eta, hortaz, barrera termikoaren balioa aldakorra izango dela aztertzen ari den imanaren arabera. Orduan, sistemaren spin balio maximoa lortu beharrean, anisotropia handitzea (negatiboagoa egitea) erabaki zen, eraginkorragoa zelako eta, ondorioz, barrera energetiko eta blokeo-tenperatura handiagoak lortzeko arazoari aurre egiten zitzaiolako.⁷

Barrera termikoaren hobekuntza nabarmendu da Dy^{3+} -z osatutako konplexuak erabiliz. Jada, 2003. urtean Tb^{3+} eta Dy^{3+} lantanidoetan oinarritzen zen lehen iman molekularra sortu zuen Ishikawa-ren taldeak. $TBA[Pc_2Ln]$ sistemak erabili zituzten ($TBA^+ = N(C_4H_9)_4^+$ eta $Pc^{2-} =$ ftalozianina dianioia), 230 eta 28 K-eko barrera termikoak lortuz aipaturiko lantanido bakoitzarentzat, hurrenez hurren.⁸

Trantsizio-metalek ez bezala, lantanidoek balentzia-elektroiak 4f orbitaletan dituzte. Kasu honetan, ezin daitezke $\pm M_s$ zenbaki kuantikoak erabili orbitaletan dauden elektroien proiektzioaren orientazioa adierazteko, spin-orbita akoplamendua oso handia baita. Spin-orbita akoplamendua nukleoaren karga handitzean gertatzen da; atomoak karga handiagoa duenez, elektroien arteko akoplamenduak eragiten duen interakzioaren garrantzia murriztu egiten da, spin-orbita interakzioa nagusituz. Beste modu batean esanda, 4f orbitalak $5s^2$ eta $5p^6$ orbitalez inguratuak daudenez, ligandoek ez dute 4f orbitalen momentu magnetiko totala suntsitzen eta degeneratuak mantentzen dira edozein kristal eremutan.⁹

Spin-orbita akoplamenduaren ondorioz ezin denez $\pm M_s$ zenbaki kuantikoa erabili, $\pm M_J$ zenbaki kuantikoa erabiltzen da, J momentu angeluar totaletik eratorria izanik. Azken urteetan ikusitakoaren ondorioz, f-elementuek potentzial handia dute iman molekular indartsuagoak sortzeko garaian, barrera termikoaren balioa %1200 handitzen delako trantsizio metalez osatutako iman molekularrekin konparatuz.¹⁰

SMM portaera hobea erakusteko, f-elementuek $\pm M_J$ balio altueneko oinarritzko egoera izan behar dute, ahalik eta energia-tarte handiena izanik M_J azpiegoera desberdinen artean. Modu honetan, barrera termikoaren balioa altua izango da, oinarritzko egoeratik egoera kitzikatu altuenera energia tarte handia emango baita. Helburu hau betetzeko, f orbitaletan dauden elektroiak deskribatzeko erabiltzen diren $\pm M_J$ egoeren hodei elektronikoen forma posibleak kontuan hartu behar dira. Hauek prolatuak (axialki luzatuak), oblatuak (ekuatorialki hedatuak) eta isotropikoak (esferikoak) izan daitezke.¹¹



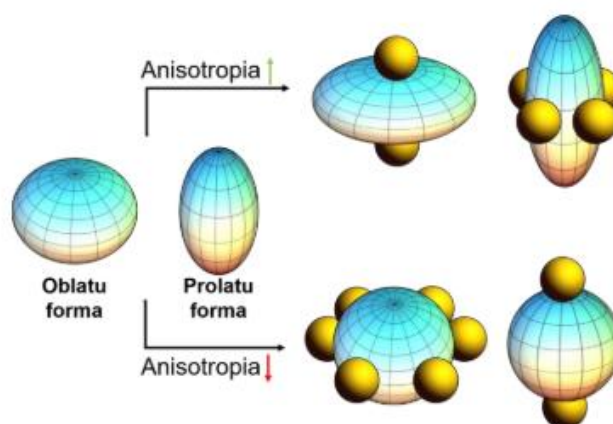
6. irudia: Lantanidoen M_J eta elektroi dentsitatearen arteko erlazioa.¹²

6. irudian ikusi daitekenez, lantanidoen M_J eta elektroi dentsitatearen arteko erlazioa azaltzen da. Anisotropia axial magnetikoa handitzeko, lantanido bakoitzaren elektroi dentsitatearen forma nolakoa den jakiteak, ligandoen diseinu egokia sortzea ahalbidetzen du.¹²

Ioi prolatu baten kasuan, Er³⁺ ioian esaterako, ligandoak plano ekuatorialean koordinatuz lortuko litzateke anisotropia axial magnetiko handiko iman molekularra. Izan ere, 6. iruditik aurrera daitekeen bezala, $M_J = \pm 15/2$ egoera egonkortuko litzateke oinarritzko egoeran; ioi oblatu baten kasurako, aldiz, ligandoak z ardatzean koordinatu beharko lirateke anisotropia handiko iman molekularra lortzeko.

Ligandoak kontrako moduan koordinatzen badira anisotropia axial magnetiko txikiko iman molekularrak sortu daitezkeela kontuan hartu behar da ere (7. irudia). Alegia, ioi oblatu baten kasuan ligandoak plano ekuatorialean

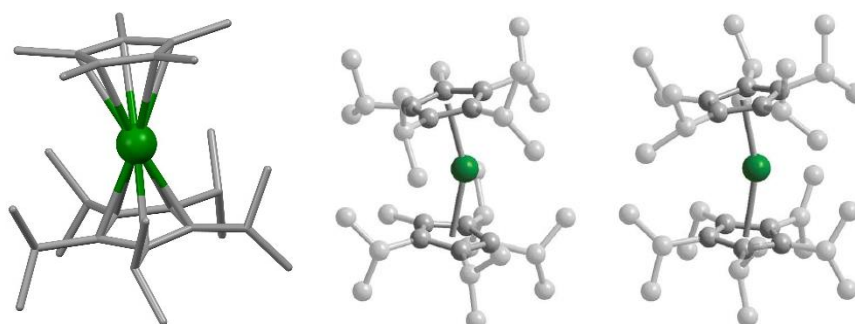
koordinatzen badira; eta, ioi prolatu baten kasuan ligandoak z ardatzean koordinatzen badira, anisotropia txikiko iman molekularrak sortuko dira.



7. irudia: Anisotropia handitu edo txikitzeke ematen diren ligandoen koordinazioa.¹³

Lan honek Dy³⁺-aren anisotropia axial magnetiko handiko SMM-aren bilaketan diharduko du. Horretarako, 7. irudia kontuan hartu behar da. Disproioaren M_J balio handiena $\pm 15/2$ egoeran egonik eta hodei elektronikoaren forma oblatua izanik, ligandoak z ardatzean koordinatu behar dira anisotropia handieneko iman molekularra lortzeko. Modu honetan, ligando bat goitik eta bestea behetik koordinatu beharko litzateke, "sandwich" motako konposatuak lortuz.

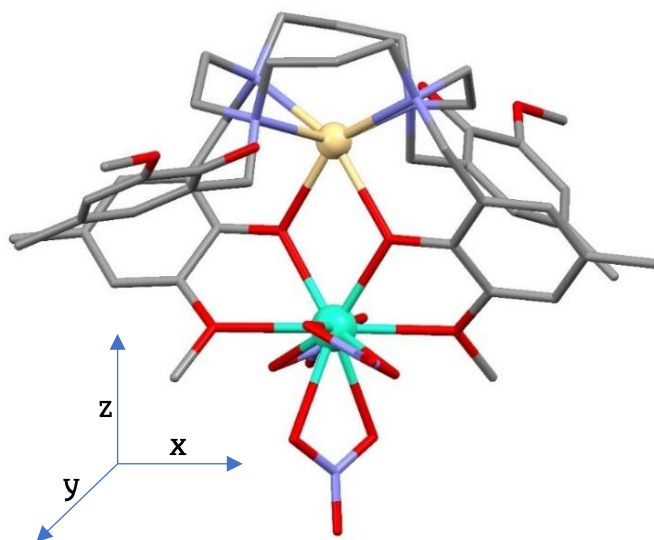
Gaur egun, "sandwich" motako konplexuak nagusitu dira bereziki; eredu hau jarraituz, R. A. Layfield-en taldeak ziklopentadienotik (Cp) eratorritako ligandoa erabilita, $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (Cp^{ttt} = 1,2,4-terc-butilzikipentadienilo) (8. irudia) aurkitu zuen; konposatuak T_B errekorra ezarri zuen 2018. urtean, 80 K-ekoa. Horrez gain, konposatu honek 1541 cm^{-1} -eko barrera termikoa du ere.¹⁴



8. irudia: $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (ezkerrean), $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{iPr}_4\text{Me}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (erdian) eta $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{iPr}_4\text{Et}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (eskuinean).¹

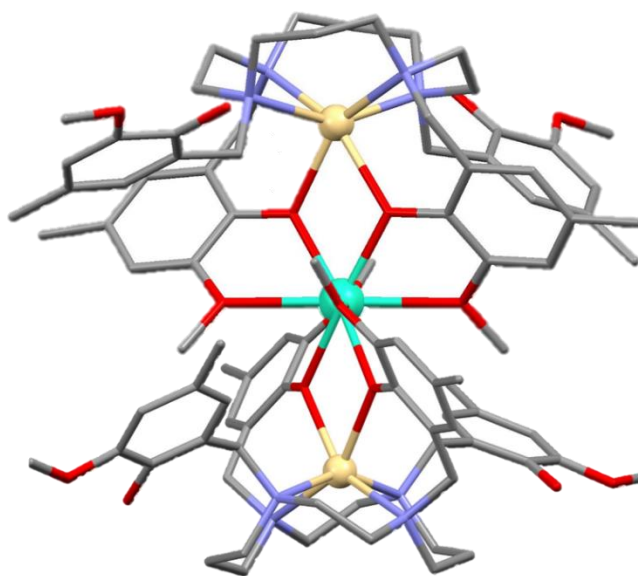
[Dy(Cp^{ttt})₂][B(C₆F₅)₄]-arekin batera, azken urteetan beste hainbat disprosiozeno aurkitu izan dira; hala nola, [Dy(Cp^{iPr4Me})₂][B(C₆F₅)₄] (Cp^{iPr4Me}= 1,2,3,4-tetra(isopropil)-5-(metil)ziklopentadienilo) edota [Dy(Cp^{iPr4Et})₂][B(C₆F₅)₄] (Cp^{iPr4Et}= 1-(etil)-2,3,4,5-tetra(isopropil)ziklopentadienilo).¹⁵ Jakina da, konposatu hauek sandwich egitura jarraitzen duten konplexuak direla, baina disko gogorretan erabiltzetik urrun daudela hainbat arazo sortatzen direlako. Konplexu hauek airean ezegonkorak izanik, oraindik ere blokeo-tenperatura balioak handitu behar dira ekonomikoki errentagarriak diren sistemak lortzeko.

Lan honetan, "sandwich" motako konposatu bat diseinatu nahi da, koordinazio konposatu bat airean behintzat egonkorra izatea espero dena; orain arte ikusitako disprosiozenoek erakusten duten arazo hori izango ez lukeena. Horretarako, 9. irudian azaltzen den [Cd(μ-H₂L)Dy(NO₃)₃] \cdot 2EtOH konposatua hartuko da erreferentzia gisa. Kasu honetan, nahiz eta z ardatzean ligando koordinatuak izan, bi ligando desberdin dira koordinatuak daudenak; goitik μ-H₂L ligandotik eratorritako fenoxido taldeak koordinaturik dauden bitartean, behetik NO₃⁻ bat koordinatuta dago. Bi ligando hauek Dy³⁺ ioiari ematen dioten elektroiki dentsitatea oso desberdina da; horren ondorioz, "sandwich" egitura ez da aproposa. Fenoxidoak elektroiki dentsitate handia ematen duten estekatzaileak izanik, nitratoak, elektroiki dentsitate txikia ematen dutenak dira. Hau kontuan harturik, erreferentziazat hartuko den espeziea ezin daiteke anisotropia axial magnetiko handiko konposatutzat hartu.¹⁶



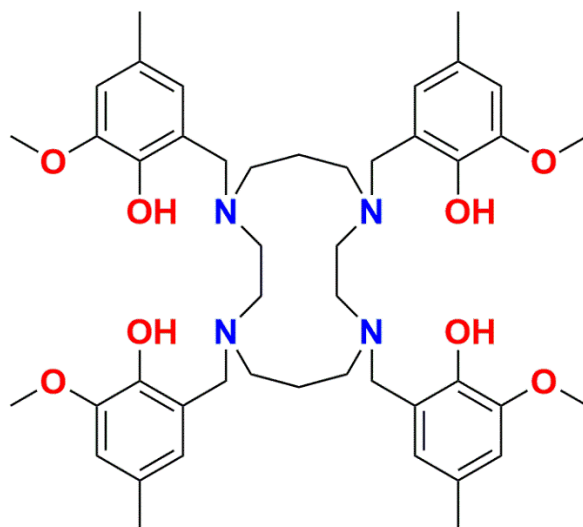
9. irudia: [Cd(μ-H₂L)Dy(NO₃)₃] \cdot 2EtOH iman molekularra.

Orduan, anisotropia handiko SMM-a helburu, konposatu hau oinarri bezala hartuko da 10. irudian azaltzen den Cd²⁺-Dy³⁺-Cd²⁺ estruktura dueneko iman molekularra sintetizatzeko. Konplexu metaliko honek bi ligando berdin izango lituzke goitik zein behetik: μ -H₂L eta μ -H₂L. Aurreko atalean aipatu bezala, ligando hauek elektroi dentsitate emate handiko taldeak dituzte; goitik zein behetik ligando berdinak izanik, "sandwich" estruktura aproposa sortuko litzateke. Horrez gain, posizio axialetan Dy-O (fenoxido) distantzia laburrak izango lituzke eta posizio ekuatorialetan Dy-O (metoxido) distantzia luzeak, orain arte ikusitakoaren arabera, SMM-entzat aproposena izango litzatekeena.



10. irudia: Helburua den Cd²⁺-Dy³⁺-Cd²⁺ konposatua.

Ligandoaren diseinuari erreferentzia eginez, lan honetarako, 1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrakis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbentzil)ziklotetradekano (H₄L) (11. irudia) Mannich basea erabili da. Ligando hau oso egokia da 3d eta 4f trantsizio metalekin lan egiteko. Ligando honen berezitasuna da 1,4,8,11-tetraazaziklotetradekano (cyclam) makrozikloaren bidez lotutako bi unitate konpartimental dituela; eta, ondorioz, ioi metalikoak koordina daitezkeela cyclam-aren erdigunean (N₄ koordinazioa), barruko konpartimentuetan (N₂O₂ koordinazioa) edo kanpo konpartimentuetan (O₄ koordinazioa).¹⁷



11. irudia: H₄L ligandoa.

2. ATAL ESPERIMENTALA

2.1 Materialak eta metodoak

Sintesietan erabilitako disolbatzaile eta errektibo guztiak merkataritza-iturrietatik erosi dira eta ez da inongo-purifikazio-prozesu gehigarririk aplikatu.

¹H-EMN espektroa Bruker AVANCE H III 500 gailuan lortu zen. H₄L kloroformo deuteratuetan (CDCl₃) disolbatu zen.

Kalitate egokiko monokristalen datuak X izpien difrakzio bidez neurtzeko, Bruker SMART APEX CCD difraktometroa erabili da. Aparatu honek azalera-detektagailu bat du eta Mo-K ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) erradiazio monokromatikoa erabiltzen du 100 K-etan. Egiturak ebazteko metodo zuzena jarraitu da eta minimo karratuen matrize osoarekin errefinatu dira SHELXL-2014 programarekin.

Lagin polikristalinoen azterketa Philips X'PERT difraktometroan burutu da $5 < 2\theta < 40^\circ$ tartean, $0,02^\circ$ -ko tartearekin eta angelu bakoitzean 2,5 s-ko eskuratzeko denborarekin. Azterketa hau giro-tenperaturan burutu da eta Cu-K ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) erradiazioarekin.

Neuketa magnetiko dinamikoak (ac neurketak) 3,5 Oe-ko korrante alternoko eremu magnetiko batekin egin dira Quantum Design Model 6000 magnetometroan. Neurketak kanpo eremu magnetiko zuzenik gabe eta zuzenarekin burutu dira.

2.2 Sintesiak

Jarraian, lan honetan zehar lortutako konposatu desberdinen sintesiak azalduko dira.

2.2.1 H₄L ligandoaren sintesia

1,4,8,11-tetraazaziklotetradekanoa (10 mmol, 2,00 g) eta paraformaldehidoa (44 mmol, 1,32 g) 15 mL-ko MeOH errefluxuan nahasten dira 90 minutuz. Denbora pasatzerakoan, 4-metil-2-metoxifenola (44 mmol, 5,59 mL) disoluzioan gehitzen da eta beste 24 orduz mantentzen da errefluxuan. Osatutako solido

zuria giro-tenperaturara hozterakoan, solidoa iragazten da metanolarekin garbitzeko eta hutsean lehortzeko.¹⁷

2.2.2 Egitura desberdinen sintesiak

Sintesia burutzerako orduan kontuan hartu behar da Cd²⁺ zein Ln³⁺ errektibo desberdinak erabili direla hasierako helburua zen Cd²⁺-Dy³⁺-Cd²⁺ moduko konplexua osatzeko.

Hasiera batean egindako saiakuntzetan, Cd(OAc)₂·2H₂O-a erabili zen NO₃⁻-en koordinazioa eta [Cd(μ-H₂L)Dy(NO₃)₃]·2EtOH konposatuaren prezipitazioa saihesteko asmoz. Nittratoak zituzten gatzak erabiliz hauek koordinatuko zirelaren hipotesia zegoen; eta, hori bera saihesteko, erreakzioak nitratoen erabilpenik gabe planteatu ziren. Dena dela, benetan lortuko zen konposatua zein zen argi ez zegoenez, nittratoak zituzten gatzekin ere, Dy(NO₃)₃ eta Yb(NO₃)₃, saiakuntzak burutu ziren. Modu honetan, [Cd(μ-H₂L)Dy(NO₃)₃]·2EtOH eta ligandoa prezipitatzea lortu zen; beraz, erabili beharreko errektiboak aldatzea erabaki zen.

Erreaktibo horiek CdCl₂, CdBr₂·4H₂O eta CdI₂-a izan ziren. Hauek momentura arte erabilitako lantanido errektiboekin konbinatu ziren, aurretik aipatutako helburua asetzeko asmoz. Erreaktibo hauekin ere, ezin izan zen Cd²⁺-Dy³⁺-Cd²⁺ moduko konplexua osatu, baina aurrerago azalduko diren Cd²⁺-Cd²⁺ konposatu dinuklearrak lortu ziren.

EuCl₃ eta Er(OTf)₃-arekin ere saiakuntzak burutu ziren. Orokorrean, Eu³⁺ konposatuak laranja eta Er³⁺ konposatuak arrosak izaten dira. Kolore hauek prezipitatutako konposatuetan aurkitzeko asmoz burutu ziren saiakuntza hauek. Baina konposatua prezipitatzerakoan eta solidoaren kolorea ikusterakoan, zuria zenez, lantanidoaren arrastorik ez zegoela ikus zitekeen.

1. taula: Saiakuntza desberdinak Cd²⁺-Dy³⁺-Cd²⁺ helburu

Saiakuntza	Gatzak (M ^{II} :Ln ^{III})	Ligandoa	Basea (B)	Estekiometria (M ^{II} :Ln ^{III} :L:B)	Disolbatzailea
1	Cd(OAc) ₂ [*] Dy(NO ₃) ₃ [*]	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
2	Cd(OAc) ₂ [*] Yb(NO ₃) ₃	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
3	Cd(OAc) ₂ [*] Dy(OAc) ₃	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
4	Cd(OAc) ₂ [*] DyCl ₃ [*]	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
5	Cd(OAc) ₂ [*] YbCl ₃ [*]	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
6	Cd(OAc) ₂ [*] Dy(OTf) ₃	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
7	CdCl ₂ Dy(NO ₃) ₃ [*]	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
8	CdCl ₂ Yb(NO ₃) ₃	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
9	CdCl ₂ Dy(OAc) ₃	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
10	CdCl ₂ DyCl ₃ [*]	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
11	CdCl ₂ YbCl ₃ [*]	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
12	CdCl ₂ Dy(OTf) ₃	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
13	CdBr ₂ [*] Dy(NO ₃) ₃ [*]	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
14	CdBr ₂ [*] Yb(NO ₃) ₃	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
15	CdBr ₂ [*] Dy(OAc) ₃	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
16	CdBr ₂ [*] DyCl ₃ [*]	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
17	CdBr ₂ [*] YbCl ₃ [*]	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
18	CdBr ₂ [*] Dy(OTf) ₃	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
19	CdBr ₂ [*] EuCl ₃	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
20	CdBr ₂ [*] Er(OTf) ₃	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
21	CdI ₂ Dy(NO ₃) ₃ [*]	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH

22	CdI ₂ Yb(NO ₃) ₃	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
23	CdI ₂ Dy(OAc) ₃	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
24	CdI ₂ DyCl ₃ *	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
25	CdI ₂ YbCl ₃ *	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH
26	CdI ₂ Dy(OTf) ₃	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:2:4	EtOH

* Cd(OAc)₂ ≡ Cd(OAc)₂·2H₂O; CdBr₂ ≡ CdBr₂·4H₂O; Dy(NO₃)₃ ≡ Dy(NO₃)₃·H₂O; DyCl₃ ≡ DyCl₃·6H₂O; YbCl₃ ≡ YbCl₃·6H₂O

Orduan, pentsatzeko era aldatu zen. Alegia, helburua berdina izanik estrategia berri bat proposatu zen: Cd²⁺ monomeroa prezipitatu saiatu lantanido gatzekin erreakzionarazteko. Horretarako, estekiometria aldatu eta koordinatzeko ahalmen txikiagoa duten erreaktiboak erabili ziren. Noski, lantanidorik gehitu gabe.

2. taula: Saiakuntza desberdinak Cd²⁺ monomeroa helburu

Saiakuntza	Gatza (M ^{II})	Ligandoa (L)	Basa (B)	Estekiometria (M ^{II} :L:B)	Disolbatzailea
1	CdBr ₂ *	H ₄ L	Et ₃ N	1:2:4	EtOH
2	CdBr ₂ *	H ₄ L	Et ₃ N	1:4:8	EtOH
3	Cd(ClO ₄) ₂ *	H ₄ L	Et ₃ N	1:2:4	EtOH
4	Cd(ClO ₄) ₂ *	H ₄ L	Et ₃ N	1:4:8	EtOH

* CdBr₂ ≡ CdBr₂·4H₂O; Cd(ClO₄)₂ ≡ Cd(ClO₄)₂·6H₂O

Erreakzio hauen bitartez ere, Cd²⁺-Cd²⁺ konposatu dinuklearrak lortu ziren; horren ondorioz, estekiometria aldaketak alde batera utziz momentu hartan.

Egindako erreakzio guztietan prozedura berdina jarraitu da: H₄L, Cd²⁺ eta Ln³⁺-aren kantitate egokiak pisatu eta bial batera eraman, bertan etanoletan disolbatzeko disoluzio gardena lortu arte. Kasu batzuetan, ultra-soinu bainuaren erabilera beharrezkoa izan da erreaktibo guztiak disolbatzeko. Aipagarria da ere prozesua errazagoa bilakatzeko nahastea irabiatzen uzten dela disoluzioa guztiz gardena lortzeko. Orduan, irabiatzen jarraitzen duen bitartean, Et₃N-ren kantitate estekiometrikoa gehitzen da eta egun batzuetan zehar kristalizatzen uzten da.

Erreakzio hauen bitartez lortutako konplexuak ez dira Cd²⁺-Dy³⁺-Cd²⁺ konposatu trinuklearrak izan, Cd²⁺-Dy³⁺ eta Cd²⁺-Cd²⁺ konplexu desberdinak baizik.

2.2.2.1 [Cd(μ -H₂L)Dy(NO₃)₃] \cdot 2EtOH (1) konposatuaren sintesia

Alde batetik, 1 konposatua lortu da. Nahiz eta hasiera batean NO₃⁻ kontraioiak dituen konplexu metalikoen bilakera saihestu, nitrato gatzak erabili diren saiakuntzetan 1 konposatua lortu da.

Konposatua erreproduzitu da ondoren neurketa magnetikoak egiteko. Horretarako, 10 mL etanol dituen H₄L (0,04 mmol, 32 mg) eta Et₃N (0,08 mmol, 0,012 mL) disoluzioari, Cd(NO₃)₂ \cdot 4H₂O (0,04 mmol, 12,3 mg) eta Dy(NO₃)₃ \cdot 5H₂O (0,04 mmol, 17,5 mg) gehitzen dira, hurrenez hurren. Erreakzioa irabiatuz, disoluzio gardena lortzen da; hortik gutxira, produktua prezipitatu, filtratu eta hau EtOH-arekin garbitzen da hainbat aldiz.¹⁶

2.2.2.2 [Cd₂(H₂L)X₂] \cdot nEtOH (X = Cl⁻ (2), Br⁻ (3), I⁻ (4); n = 1,5 (2-3), x (4)) konposatuen sintesia

Bestalde, Ln³⁺ ioiak izan ditzaketen konposatuen sintesiak alde batera utzi gabe, Cd²⁺-Cd²⁺konposatu dinuklear puruak lortzeko, Ln³⁺-rik gabeko erreakzioak burutu dira ondorengo prozedura jarraituz: H₄L eta Cd²⁺-aren kantitate egokiak pisatu eta bial batera eraman, bertan etanoletan disolbatzeko disoluzio gardena lortu arte. Irabiatzen ari den bitartean, Et₃N-ren kantitate estekiometrikoa gehitu eta egun batzuetan zehar kristalizatzen uzten da.

3. taula: Saiakuntza desberdinak Cd²⁺-Cd²⁺ helburu

Saiakuntza	Gatza (M ^{II})	Ligandoa (L)	Basea (B ⁻)	Estekiometria (M ^{II} :L:B)	Disolbatzailea
1	CdF ₂	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:4	EtOH
2	CdCl ₂	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:4	EtOH
3	CdBr ₂ *	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:4	EtOH
4	CdI ₂	H ₄ L	Et ₃ N	2:1:4	EtOH

* CdBr₂ \equiv CdBr₂ \cdot 4H₂O

Modu honetan, 3 konposatu desberdin sintetizatu dira: $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2] \cdot 1,5\text{EtOH}$ (2), $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L})\text{Br}_2] \cdot 1,5\text{EtOH}$ (3) eta $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L})\text{I}_2] \cdot x\text{EtOH}$ (4). Aipatzekoa da CdF_2 -arekin ez dela konposatu berririk lortu, ligandoa baizik. 2, 3 eta 4 konposatuen sintesian produktu monokristalino zein polikristalinoak lortu dira.

2.2.2.2.1 Produktu monokristalinoen sintesia

Kontuan hartu behar da 3 produktu berri eta desberdin sintetizatu direla; horretarako, erreaktibo desberdinak erabiliz; horregatik, aurretik aipatutako produktuen monokristalak lortzeko helburuarekin, H_4L , CdCl_2 , $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ eta CdI_2 izan dira erabilitako erreaktiboak.

$[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2] \cdot 1,5\text{EtOH}$ -ren monokristalen sintesia: Hasiera batean H_4L (0,02 mmol; 16,0 mg) eta CdCl_2 (0,04 mmol; 7,3 mg) pisatu eta EtOH-tan disolbatzen dira, bolumen minimoan. Behin disolbatutakoan, Et_3N (0,08 mmol, 0,011 mL) gehitzen zaio erreakzioak aurrera jarrai dezan. Normalean osatzen den disoluzioa ez da gardena izaten suspentsioan partikulak aurkitzen direlako; beraz, xiringaz (0,2 μm^2 -ko porositatea duen filtroa) filtratu egiten da partikula horiek ezabatzeko. Disoluzio gardena lortzerakoan, bialari parafilma jartzen zaio eta honi zulo batzuk egiten zaizkio, disolbatzailearen lurrunketa mantsoagoa eraginez kalitate egokiko kristalak lortzeko. Bukaeran, prestatutakoa giro tenperaturan uzten da kristalak agertu arte.

$[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L})\text{Br}_2] \cdot 1,5\text{EtOH}$ eta $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L})\text{I}_2] \cdot x\text{EtOH}$ -ren monokristalen sintesia: Prozedura bera jarraitzen da; aldatzen dena erreakzio hauek aurrera eramateko erabiltzen diren erreaktiboak izanik. $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L})\text{Br}_2] \cdot 1,5\text{EtOH}$ lortzeko H_4L (0,02 mmol; 16,0 mg) eta $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,04 mmol; 13,8 mg) pisatzen dira; eta $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L})\text{I}_2] \cdot x\text{EtOH}$ lortzeko, aldiz, H_4L (0,02 mmol; 16,0 mg) eta CdI_2 (0,04 mmol; 14,6 mg).

2.2.2.2.2 Produktu polikristalinoen sintesia

Produktu polikristalinoak lortzeko, jarraitutako prozedura berdina izan da, diferentzia erreaktibo kantitatean egonik.

$[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2] \cdot 1,5\text{EtOH}$ lortzeko H_4L (0,08 mmol; 64,1 mg) eta CdCl_2 (0,16 mmol; 29,3 mg) pisatu eta EtOH-tan disolbatzen dira, bolumen minimoan. Irabiatzen dagoen bitartean Et_3N (0,32 mmol; 0,045 mL) gehitzen zaio erreakzioak aurrera

jarrai dezan; eta beharrezkoa izanez gero, lortutako disoluzioa xiringaz filtratzen da suspentsioan dauden partikulak ezabatzeko. Hau egiterakoan, bere kabuz kristalizatzen uzten zaio.

[Cd₂(H₂L)Br₂]·1,5EtOH lortzeko H₄L (0,08 mmol; 64,1 mg) eta CdBr₂·4H₂O (0,16 mmol; 55,1 mg) pisatzen dira; eta [Cd₂(H₂L)I₂]·xEtOH lortzeko, aldiz, H₄L (0,08 mmol; 64,1 mg) eta CdI₂ (0,16 mmol; 58,6 mg).

3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

3.1 H₄L ligandoaren karakterizazioa

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

3.2 Monokristal egituren deskribapena

3.2.1 1 konposatuaren deskribapena

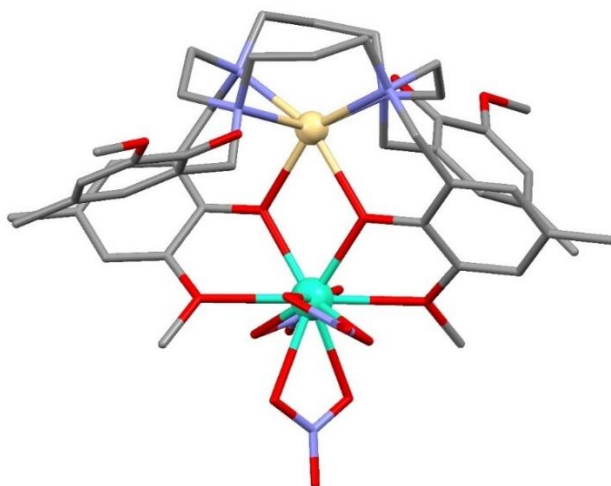
1 konposatua (12. irudia) monoklinikoa den *P2₁/c* talde espazialean kristalizatzen da (Apendizea, A3.1. taula). Egituretan cyclam deribatuak ikus daitezke, 4 eraztun aromatiko dauzkatenak. Bada, 4 eraztun aromatiko hauetatik 2 dira lortutako konposatuan koordinatzen direnak eta desprotonatuak daudenak; eta beste biak, aldiz, koordinatuak ez daudenak, protonatuta daude.

Horregatik, konposatu hauek neutroak dira; Cd²⁺ eta Dy³⁺ ioiek ematen duten karga positiboa, koordinatutako eraztun aromatiko desprotonatuek eta hiru nitrato anioiek (NO₃⁻) neutralizatzen dute.

Koordinazio inguruneari erreparatuz, Cd²⁺ eta Dy³⁺ ioiak bereizten dira, koordinazio zenbaki desberdina dutenak: Cd²⁺ ioiak 6 eta Dy³⁺ ioiak 10. Cd²⁺ ioia cyclam-aren erdigunean (N₄ koordinazioa) kokatuta dago eta desprotonatutako fenoxido taldeekin (O₂ koordinazioa) osatzen du koordinazio ingurunea. Dy³⁺ ioia, aldiz, H₂L ligandoaren kanpo konpartimentuan (O₄ koordinazioa) kokatzen da eta nitrato anioien oxigenoekin (O₆ koordinazioa) osatzen du koordinazio ingurunea.

Azaldutakoaren arabera, Cd²⁺ ioiak CdN₄O₂ koordinazio ingurunea du; eta, Dy³⁺ ioiak DyO₁₀ koordinazio ingurunea du. SHAPE¹⁸ balioen arabera (Apendizea, A4.1. taula), Cd²⁺ ioia prisma trigonalaren egiturara doitzen da hobekien; eta, Dy³⁺ ioia J87 "sphenocorona"ra. Hala eta guztiz ere, bi kasuetan koordinazio ingurune distortsionatuak dira, izan ere, SHAPE balio oso altuak izan dira lortutakoak (poliedro idealek 0 balioa eman beharko lukete; 0-tik zenbat eta

gehiago urrundu, orduan eta distortsio handiagoa). Cd-N loturak 2,365-2,407 Å-ko distantzia tartean eta Cd-O loturak, 2,305-2,350 Å-ko distantzia tartean agertzen diren bitartean, Dy-O loturak tarte desberdinetan agertzen dira ere: fenoxidoekin 2,285-2,320 Å bitartean, metoxidoekin 2,558-2,586 Å bitartean eta nitratoen oxigenoekin 2,477-2,553 Å bitartean. Lotura-distantzia hauei erreparatuz, argi ikusten da fenoxidoak "sandwich" funtzioa betetzeko aproposagoak direla, gertuago baitaude ioi metalikotik.



12. irudia: $[Cd(\mu-H_2L)_2Dy(NO_3)_3] \cdot 2EtOH$ konposatuaren egitura. Cadmio, nitrogeno, karbono, oxigeno eta disprosio atomoak, kolore horiz, urdin argiz, grisez, gorritz eta turkesaz irudikatuak daude, zehaztutako ordenean. Hidrogeno atomoak ezabatu dira konposatua argiago ikusteko.

3.2.2 2, 3 eta 4 konposatuen deskribapena

Nahiz eta lortutako konposatuek isoestrukturalak diruditen, ez dira isoestrukturalak, talde espazial desberdinetan kristalizatzen direlako. 2 eta 3 konposatuak monoklinikoak diren $P2_1/n$ talde espazialean kristalizatzen dira (Apendizea, A3.2. taula) 4 konposatua, aldiz, monoklinikoa den $P2_1/c$ talde espazialean kristalizatzen da (Apendizea, A3.2. taula).

Egiturretan cyclam deribatuak ikus daitezke, 4 eraztun aromatiko dauzkatenak. Bada, 4 eraztun aromatiko hauetatik 2 dira lortutako konposatuetan koordinatzen direnak eta desprotonatuak daudenak; eta beste biak, aldiz, koordinatuak ez daudenak, protonatuta daude (ikus 13., 14. eta 15. irudiak).

Horregatik, konposatu hauek neutroak dira; 2 Cd²⁺ ioiek ematen duten karga positiboa, koordinatutako eraztun aromatiko desprotonatuek eta haluro anioiek (X⁻) neutralizatzen dute.

Koordinazio inguruneari erreparatuz, 2 Cd²⁺ ioi bereizten dira: Cd1 eta Cd2, bakoitzaren koordinazio zenbakia 6 izanik. Cd1 H₂L ligandoaren kanpo konpartimentuan (O₄ koordinazioa) kokatzen da eta haluro anioiekin (X₂ koordinazioa) osatzen du koordinazio ingurunea. Cd2, aldiz, cyclam-aren erdigunean (N₄ koordinazioa) dago eta desprotonatutako fenoxido taldeekin (O₂ koordinazioa) osatzen du koordinazio ingurunea.

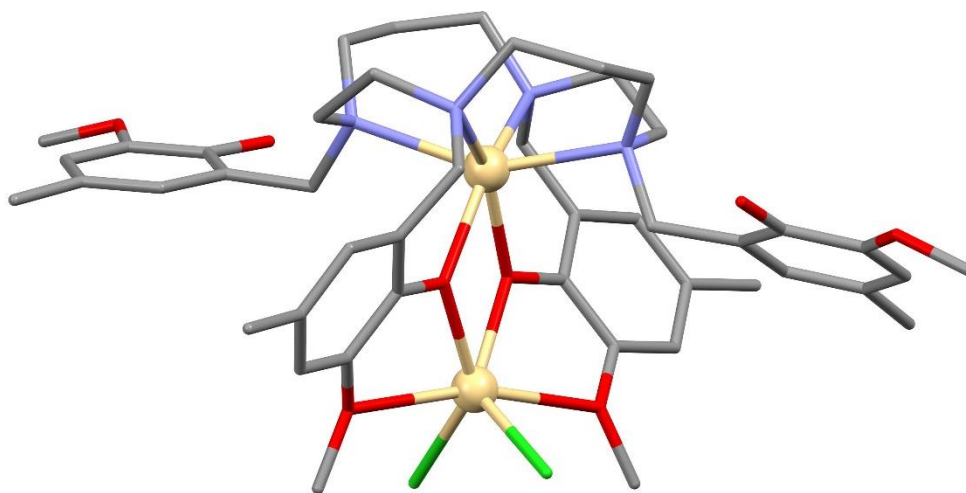
Azaldutakoaren arabera, Cd²⁺ ioiek CdN₄O₂ eta CdO₄X₂ koordinazio ingurunea dute, prisma trigonalaren egiturara doitzen direlarik hobekien, SHAPE¹⁸ balioen arabera (Apendizea, A4.2., A4.3. eta A4.4. taulak). Hala eta guztiz ere, kasu guztietan koordinazio ingurune distortsionatuak dira. Cd1-O loturak distantzia tarte desberdinetan agertzen dira; koordinatutako lau oxigenoetatik, fenoxidoekin ematen dira lotura laburrenak 2,2506-2,2600 Å bitartean eta metoxidoekin luzeenak 2,5440-2,5825 Å bitartean, espero den bezala. Cd1-X loturak, 4. taulan adierazten den bezala, aldakorrak dira koordinatutako haluro anioiaren arabera. Izatez, halogenoaren tamaina handitu ahala, lotura-distantzia ere handituz doa. Cd2-N loturak 2,3840-2,4020 Å-ko distantzia tartean agertzen dira; Cd2-O loturak, aldiz, 2,2750-2,3110 Å-ko distantzia tartean.

4. taula: Cd-X loturak

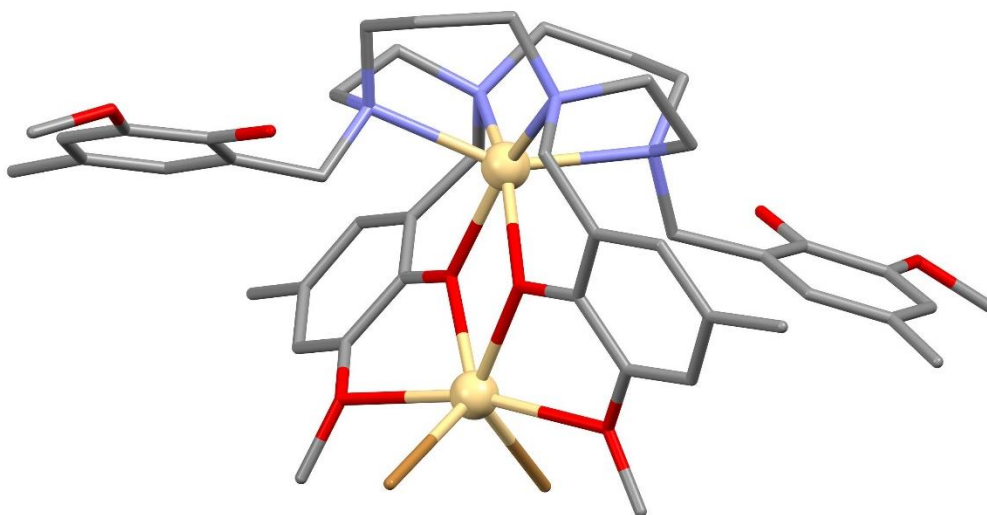
Cd-Cl	2,4660-2,4800 Å
Cd-Br	2,5986-2,6090 Å
Cd-I	2,7820-2,7899 Å

5. taula: X-Cd-X angeluak

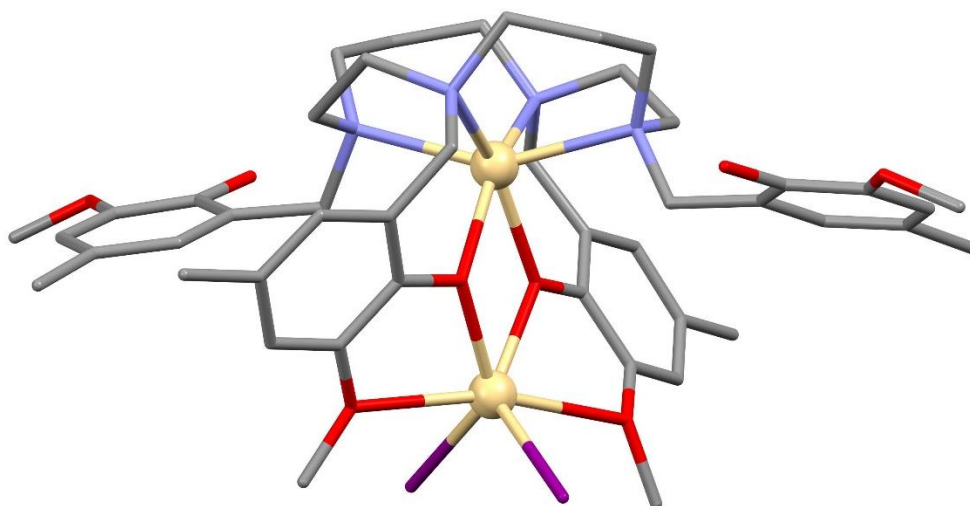
Cl-Cd-Cl	106,7 °
Br-Cd-Br	113,1 °
I-Cd-I	111,9 °



13. irudia: $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2] \cdot 1,5\text{EtOH}$ konposatuaren egitura. Cadmio, nitrogenu, karbono, oxigeno eta kloro atomoak, kolore horiz, urdin argiz, grisez, gorritz eta berdez irudikatuak daude, zehaztutako ordenean. Hidrogeno atomoak ezabatu dira konposatua argiago ikusteko.



14. irudia: $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L})\text{Br}_2] \cdot 1,5\text{EtOH}$ konposatuaren egitura. Cadmio, nitrogenu, karbono, oxigeno eta bromo atomoak, kolore horiz, urdin argiz, grisez, gorritz eta laranjaz irudikatuak daude, zehaztutako ordenean. Hidrogeno atomoak ezabatu dira konposatua argiago ikusteko.

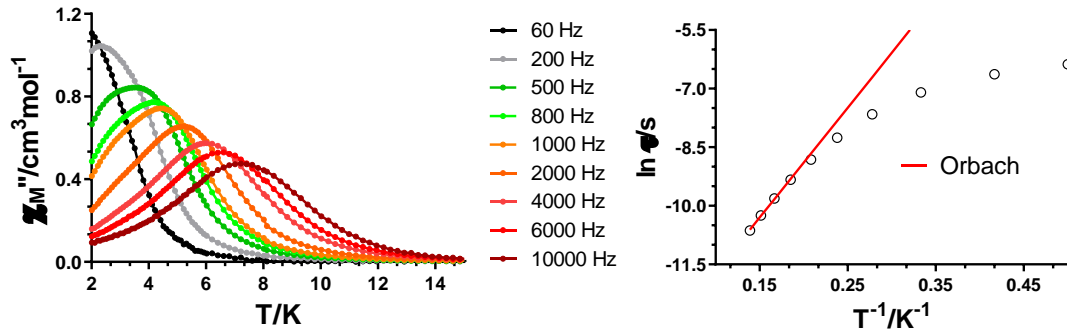


15. irudia: $[Cd_2(H_2L)I_2] \cdot xEtOH$ konposatuaren egitura. Cadmio, nitrogeno, karbono, oxigeno eta iodo atomoak, kolore horiz, urdin argiz, grisez, gorritz eta morez irudikatuak daude, zehaztutako ordenean. Hidrogeno atomoak ezabatu dira konposatua argiago ikusteko.

3.3 $[Cd(\mu-H_2L)Dy(NO_3)_3] \cdot 2EtOH$ -aren magnetismo neurketak

1 konposatuak iman molekularren portaera duen ala ez frogatzeko, suszeptibilitate magnetikoa neurtu da tenperaturaren eta frekuentziaren funtziopean; horretarako, 3,5 Oe-ko korrante alternoko eremua erabiliz.

Kanpo eremurik gabe, konposatuak frekuentziarekiko menpekotasuna erakusten du, oso txikia dena; baina ez du maximorik erakusten fasez kanpoko suszeptibilitatean (Apendizea, A6.1. irudia). Portaera hau tunel kuantikoaren presentziarekin erlazioa daiteke; efektu honek erlaxazio-prozesua azkartu dezake, era berean, SMM-aren portaera ezkutatzuz. Horregatik, eta tunel efektua saihesteko, 1000 Oe-ko kanpo eremu bat aplikatu zen; honen ondorioz, fasez kanpoko suszeptibilitatearen mendekotasun handiagoa erakustearekin batera, 8 K-etik behera frekuentziarekiko menpekoak diren maximoak agertzen dira (16. irudia).



16. irudia: Fasez kanpoko suszeptibilitate magnetikoaren dependentzia temperaturarekiko (ezkerrean). Arrhenius erlaxazio-denboren ajuste lineala, lerro gorriak adierazi (eskuinean).

Modu honetan, 2 eta 7,2 K artean dagoen erlaxazio-prozesurako barrera termikoaren balioa lortu daiteke. Horretarako, erlaxazio-denborak (τ) lortzen dira χ_M'' vs ν kurbak doituaz adierazitako temperatura tartean (Apendizea, A6.2. irudia). Erlaxazio-denborek Arrhenius-en legea betetzen dute temperatura altuetan (5,4 eta 7,2 K artean). Hori dela eta, U_{eff} -aren balioa 4. ekuazioaren bitartez kalkulatu daiteke; baina kontuan hartu behar da barrera honen balioa temperatura altuetan lortzen den balorea dela, linealtasuna temperatura tarte horretan ematen delako. Temperatura baxuetan linealtasuna galtzen denez, beste erlaxazio-mekanismo batzuk jokoan sartzen direla ematen du.

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot \exp\left(\frac{U_{eff}}{k_B \cdot T}\right) \quad 4. \text{ ekuazioa}$$

Doikuntza honek 28 K-eko U_{eff} balioa erakusten du 1 konposaturako. Bestalde, Cole-Coleren (χ_M'' vs χ_M') irudikapenetik abiatuz, α balioak lortu dira 0,21 (2 K) eta 0,10 (7,2 K) artean (Apendizea, A6.3. Irudia). 0 eta 1 arteko balioak hartzen dituen α parametroak, aldi berean gertatzen diren erlaxazio-prozesuen kuantitatearekin lotura estua dauka. Zenbat eta α balio handiagoa izan, orduan eta erlaxazio-prozesu gehiago gertatuko dira simultaneoki. 1 konposatuaren kasuan, lortutako balioak 0,10 eta 0,21 tartekoak dira; balore tarte honek, beraz, 2 eta 7,2 K artean erlaxazio-prozesu bat baino gehiago gertatzen direla adierazi dezake.

Erlaxazio-prozesu bat baino gehiago aldi berean gertatzean, τ -ren datu esperimentalek linealtasuna galtzen dute eta ez dira Arrhenius-en legera doitzen. Kasu honetan, 16. irudian ikusten den moduan τ -ren datuek linealtasuna dute 5,4 eta 7,2 K artean, baina linealtasun bera galdu egiten dute

2 eta 5,4 K artean. Hau kontuan izanik, bi erlaxazio-prozesu desberdin bereiz daitezke: Orbach efektua 5,4 eta 7,2 K artean; eta, QTM (*Quantum Tunneling of the Magnetization*) 2 eta 5,4 K artean.

4. ONDORIOAK

- 1) Lan honetan aurkitu diren konposatu guztien erreakzioetarako erabili den ligandoa sintetizatu da: 1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrakis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbentzil)ziklotetradekanoa, H₄L. Ligando hau ¹H-EMN, PXRD eta FTIR bidez karakterizatu da.
- 2) Cd²⁺-Dy³⁺ konposatu (**1** konplexua) dinuklearra erreproduzitu da, nahiz eta egin diren sintesiak ez diren produktu honen lorpenetarako planteatuak izan. Ondorioz, ikusi da nitrato gatzak erabiltzea ez dela bide egokia helburu den Cd²⁺-Dy³⁺-Cd²⁺ konposatua lortzeko. Hala ere, neurketa magnetikoak burutzeko taldean aurretik erabiltzen zen metodologia ere errepikatu da **1** konplexu purua lortzeko. Konposatu honek iman molekularren propietateak erakusten ditu; hala nola, 28 K-eko barrera termikoa, Arrhenius-en ekuazioaren doikuntzatik kalkulaturakoa.
- 3) Cd²⁺- Cd²⁺ hiru konposatu (**2**, **3** eta **4** konplexuak) berri sintetizatu eta karakterizatu dira PXRD, SCXRD eta FTIR bidez. Elkarren artean Cd-X lotura desberdinak dituzte, non lotura distantzia ere aldakorra den koordinatutako haluroaren arabera; halogenoaren tamaina handitu ahala, lotura distantzia ere handituz doa. Erabilitako erreaktiboaren arabera, halogeno bat edo beste koordinatzea lortu da.
- 4) Aipatutako konposatuen lorpenak adierazten du, nitratoak bezala, halogenoak ere ez direla aurrekari aproposenak Cd²⁺-Dy³⁺-Cd²⁺ egitura lortzeko. Izan ere, haluroak Cd²⁺ ioira koordinatu eta konposatu dinuklearrak ematen dituzten ikusi da.
- 5) Saiakuntza ugari egin dira Cd²⁺-Dy³⁺-Cd²⁺ egitura molekularrean oinarritutako iman molekularra lortzeko proposamenarekin; horretarako Cd²⁺ eta Dy³⁺ erreaktibo desberdinak erabiliz. Momentura arte, ez da materialik lortu egitura molekular hori dueneko kristalekin. Hala ere, **1** konposatuaren formakuntzak pentsarazten du etorkizunean Cd²⁺-Dy³⁺-Cd²⁺ egiturako konposatua aurkitzea bideragarria dela.

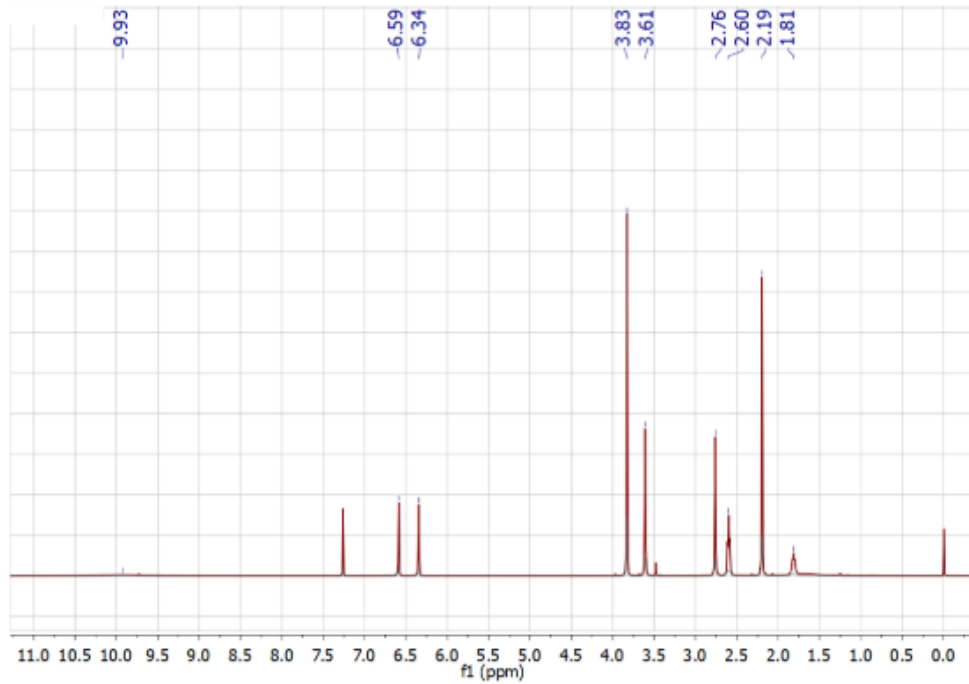
CONCLUSIONS

- 1) The ligand H₄L, 1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrakis(2-hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzyl)cyclotetradecane, has been synthesized and used for the reactions of all compounds found in this work. This ligand has also been characterized by different methods: ¹H-NMR, PXRD and FTIR.
- 2) Cd²⁺-Dy³⁺ compound (complex 1) has been reproduced, even though the syntheses that have been used were not intended for the achievement of this product. As a result, it has been found that the use of nitrate salts is not the right way to obtain a Cd²⁺-Dy³⁺-Cd²⁺ compound. However, the methodology used before in the group for making magnetic measurements has also been repeated to achieve complex 1 in a pure way. This compound shows properties of molecular magnets, such as a thermal barrier of 28 K calculated according to Arrhenius equation.
- 3) Three new Cd²⁺-Cd²⁺ compounds (complexes 2, 3 and 4) have been also synthesized and characterized by PXRD, SCXRD and FTIR. These compounds have different Cd-X bonds between them, where the distance bonds are variable depending on the coordinated halide; as the halogen size increases, so does the distance bond. Depending on the reagent used, one halogen or another has been coordinated.
- 4) The achievement of these compounds indicate that, as nitrates, halogens are not the best precedent to get Cd²⁺-Dy³⁺-Cd²⁺ structured compounds. In fact, it has been observed that halogens coordinate to the Cd²⁺ ion and that due to this, dinuclear compounds are obtained.
- 5) Numerous attempts have been tried with the proposal of obtaining a molecular magnet based on the Cd²⁺-Dy³⁺-Cd²⁺ structure; to complete that, Cd²⁺ and Dy³⁺ different reagents have been used. No material has been achieved with crystals containing that molecular structure so far. However, the formation of complex 1 suggests that it is possible to find the Cd²⁺-Dy³⁺-Cd²⁺ structured compound in the future.

5. APENDIZEA

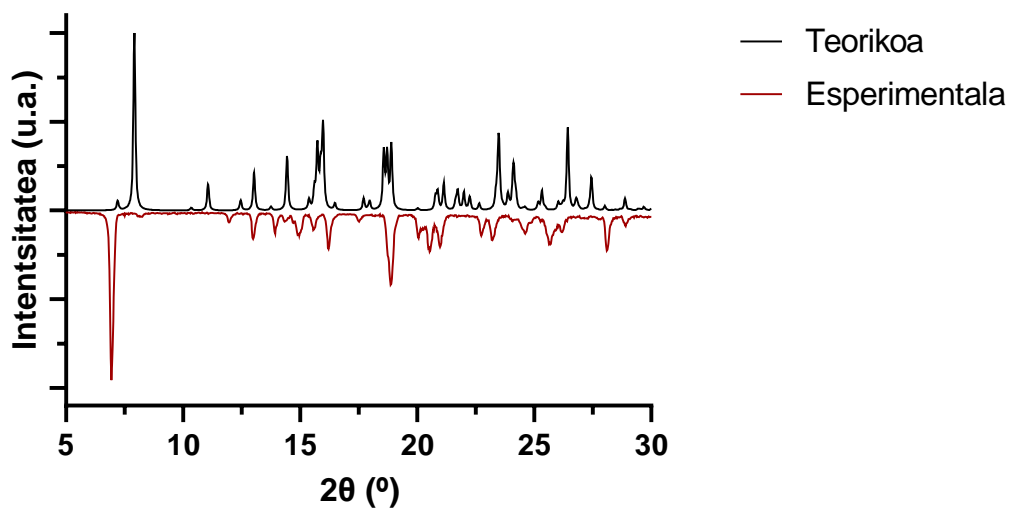
5.1 H₄L ligandoaren karakterizazioa

5.1.1 ¹H-EMN espektroa



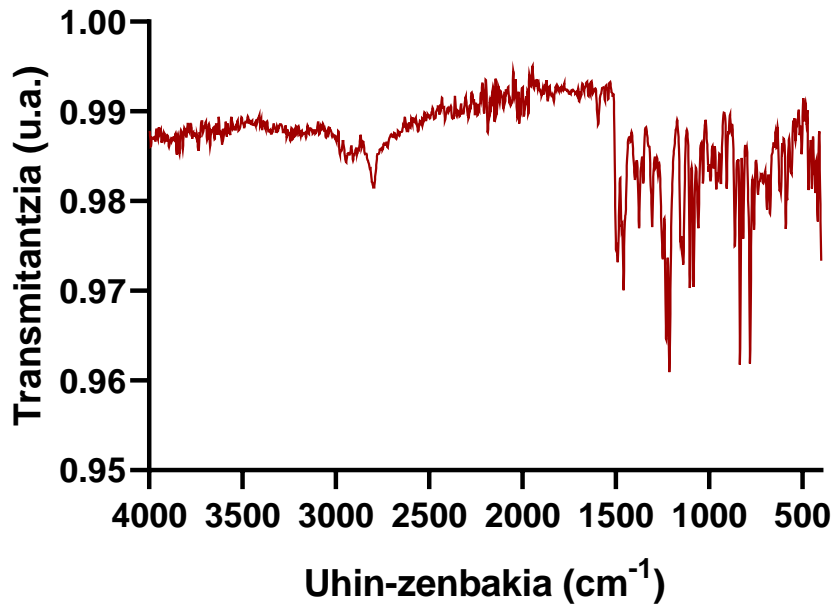
A1.1. irudia: H₄L-aren ¹H-EMN espektroa.

5.1.2 X Izpien Difrakzioa Lagin Polikristalinoetan (PXRD)



A1.2. irudia: H₄L lagin polikristalinoaren difraktogramaren analisisa. Lerro beltza difraktograma teorikoa; lerro gorria difraktograma esperimentala.

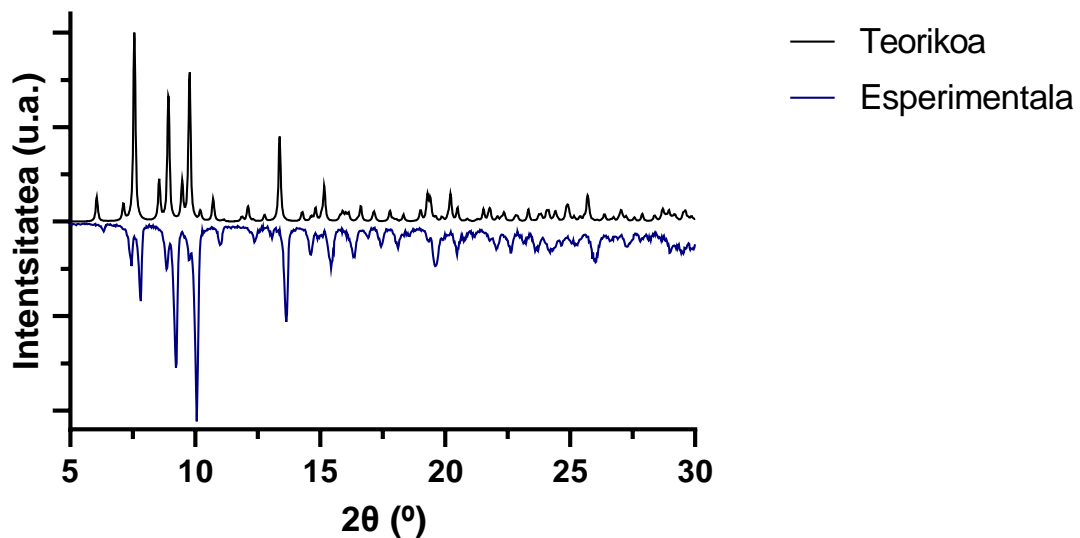
5.1.3 FTIR espektroa



A1.3. irudia: H_4L ligandorearen infragorri espektroa.

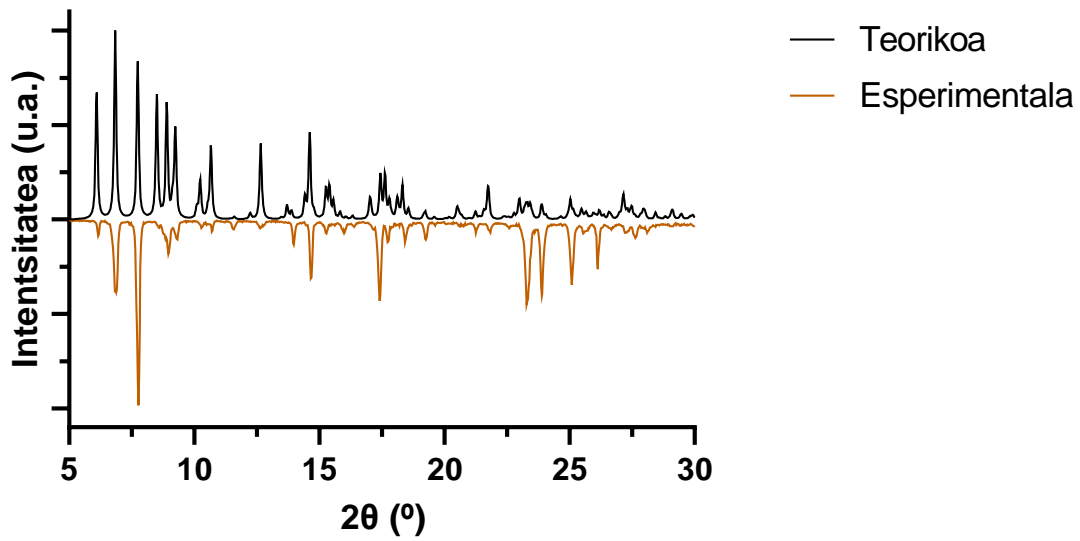
5.2 X Izpien Difrakzioa Lagin Polikristalinoetan (PXRD)

5.2.1 1 konposatua



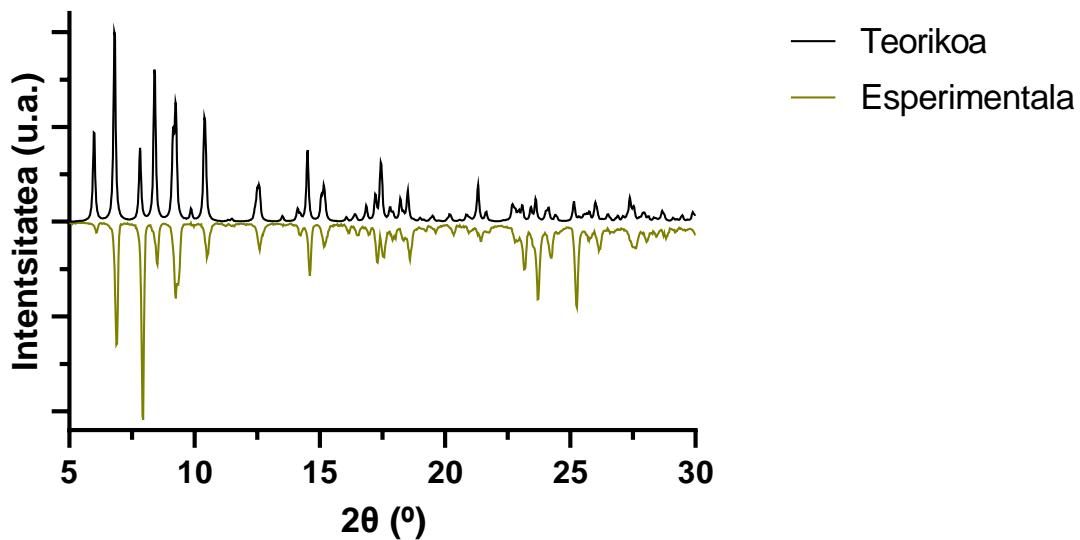
A2.1. irudia: 1 konposatuaren lagin polikristalinoaren difraktogramaren analisia. Lerro beltza difraktograma teorikoa; lerro urdina difraktograma esperimentalak.

5.1.2 2 konposatua



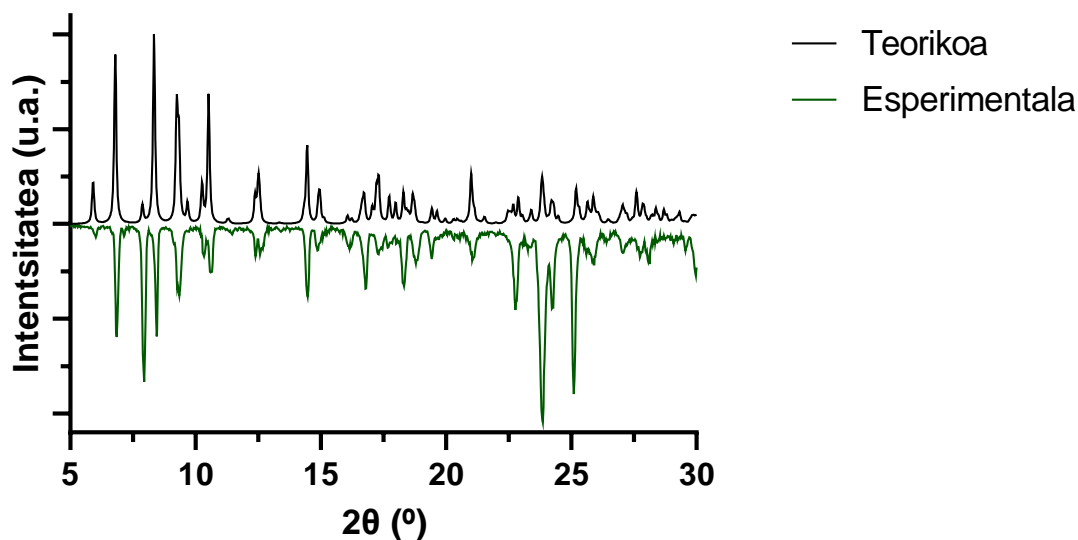
A2.2. irudia: 2 konposatuaren lagin polikristalinoaren difraktogramaren analisia. Lerro beltza difraktograma teorikoa; lerro laranja difraktograma esperimental.

5.1.3 3 konposatua



A2.3. irudia: 3 konposatuaren lagin polikristalinoaren difraktogramaren analisia. Lerro beltza difraktograma teorikoa; lerro berde argia difraktograma esperimental.

5.1.4 4 konposatua



A2.4. irudia: 4 konposatuaren lagin polikristalinoaren difraktogramaren analisia. Lerro beltza difraktograma teorikoa; lerro berde iluna difraktograma esperimentalak.

5.3 Datu kristalografikoak

A3.1. taula: 1 konposatuaren datu kristalografikoak

Konposatua	1
Estruktura	[Cd(μ -H ₂ L)Dy(NO ₃) ₃] \cdot 2EtOH
Formula	C ₄₆ H ₆₂ CdDyN ₇ O ₁₇ , 2(C ₂ H ₆ O)
Mr (g/mol)	1352,00
Sistema kristalinoa	Monoklinikoa
Talde espaziala	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a (Å)	12,5263
b (Å)	18,6480
c (Å)	23,5990
α (°)	90
β (°)	98,397
γ (°)	90
V (Å ³)	5453,41
μ (Mo-K) (Å)	0,71073
T (K)	100

A3.2. taula: 2, 3 eta 4 konposatuen datu kristalografikoak

Konposatua	2	3	4
Estruktura	$[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2] \cdot 1,5\text{EtOH}$	$[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L})\text{Br}_2] \cdot 1,5\text{EtOH}$	$[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L})\text{I}_2] \cdot x\text{EtOH}$
Formula	$\text{C}_{45,5}\text{H}_{60,5}\text{Cd}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8, 1,5(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$	$\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{Br}_2\text{Cd}_2\text{N}_4\text{O}_8, 1,5(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$	$\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{I}_2\text{Cd}_2\text{N}_4\text{O}_8, x(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$
Mr (g/mol)	1157,66	1244,37	1277,64 (anhidroa)
Sistema kristalinoa	Monoklinikoa	Monoklinikoa	Monoklinikoa
Talde espaziala	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a (Å)	11,8178	11,5863	11,4330
b (Å)	17,4978	17,9197	18,2559
c (Å)	26,2736	26,5352	26,5146
α (°)	90	90	90
β (°)	100,670	102,127	101,379
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	5339,06	5386,37	5425,34
μ (Mo-K) (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
T (K)	100	100	100

5.4 SHAPE neurketak

A4.1. taula: Shape neurketak 1 konposatuarentzat

HP-6	1 D6h	Hexagonoa
PPY-6	2 C5v	Piramide pentagonal
OC-6	3 Oh	Octaedroa
TPR-6	4 D3h	Prisma trigonal
JPPY-6	5 C5v	J2 Johnson piramide pentagonal

Estruktura [ML6]	HP-6	PPY-6	OC-6	TPR-6	JPPY-6
Cd	33,307	15,740	6,935	4,793	19,791

DP-10	1 D10h	Dekagonoa
EPY-10	2 C9v	Piramide eneagonal
OBPY-10	3 D8h	Bipiramide oktagonal
PPR-10	4 D5h	Prisma pentagonal
PAPR-10	5 D5d	Antiprisma pentagonal
JBCCU-10	6 D4h	J15 Bicapped cube
JBCSAPR-10	7 D4d	J17 Bicapped square antiprism
JMBIC-10	8 C2v	J62 Metabidiminished icosahedron
JATDI-10	9 C3v	J64 Augmented tridiminished icosahedron
JSPC-10	10 C2v	J87 Sphenocorona
SDD-10	11 D2	Staggered dodecahedron (2:6:2)
TD-10	12 C2v	Tetradekaedroa (2:6:2)
HD-10	13 D4h	Hexadekaedroa (2:6:2) edo (1:4:4:1)

Estruktura [ML10]	DP-10	EPY-10	OBPY-10	PPR-10	PAPR-10	JBCCU-10
Dy	37,024	25,165	14,259	11,700	10,974	9,032

Estruktura [ML10]	JBCSAPR-10	JMBIC-10	JATDI-10	JSPC-10	SDD-10	TD-10	HD-10
Dy	4,142	6,998	20,041	2,518	4,319	3,383	6,257

A4.2. taula: Shape neurketak 2 konposatuarentzat

HP-6	1 D6h	Hexagonoa
PPY-6	2 C5v	Piramide pentagonalala
OC-6	3 Oh	Octaedroa
TPR-6	4 D3h	Prisma trigonala
JPPY-6	5 C5v	J2 Johnson piramide pentagonalala

Estruktura [ML6]	HP-6	PPY-6	OC-6	TPR-6	JPPY-6
Cd1	27,018	9,613	11,862	5,347	13,551
Cd2	33,714	15,865	6,146	5,228	19,984

A4.3. taula: Shape neurketak 3 konposatuarentzat

HP-6	1 D6h	Hexagonoa
PPY-6	2 C5v	Piramide pentagonalala
OC-6	3 Oh	Octaedroa
TPR-6	4 D3h	Prisma trigonala
JPPY-6	5 C5v	J2 Johnson piramide pentagonalala

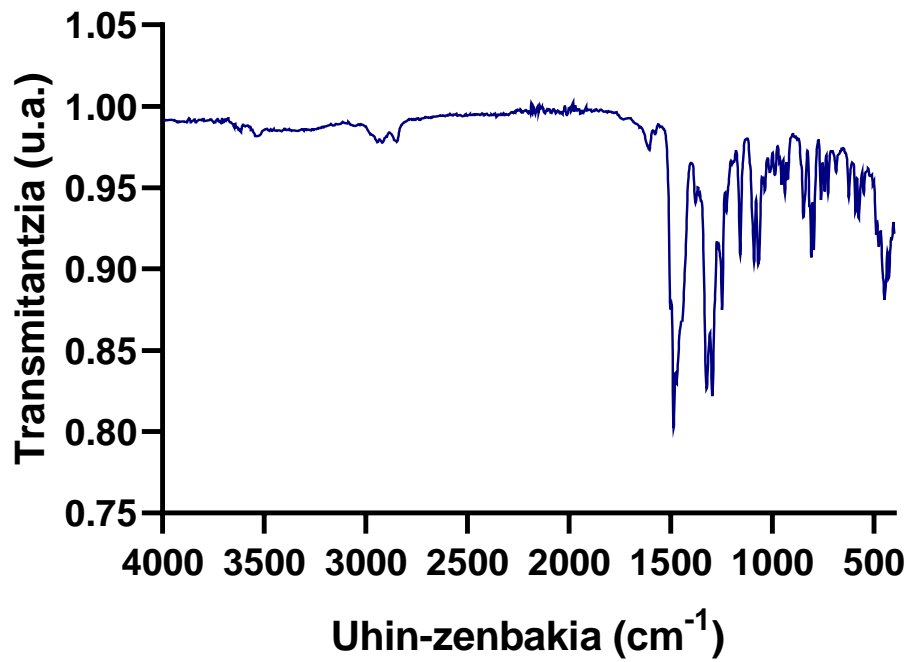
Estruktura [ML6]	HP-6	PPY-6	OC-6	TPR-6	JPPY-6
Cd1	30,271	10,957	12,560	4,820	15,738
Cd2	33,682	15,802	6,254	5,002	19,917

A4.4. taula: Shape neurketak 4 konposatuarentzat

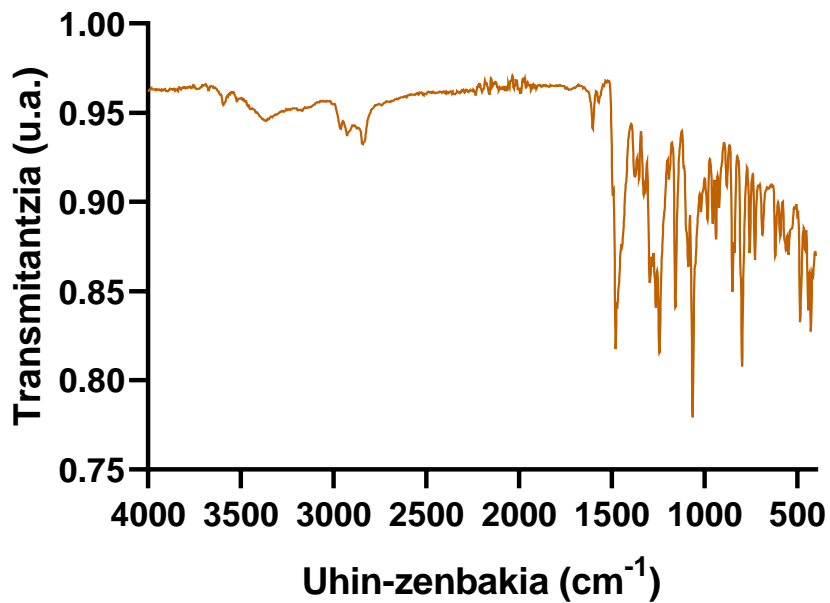
HP-6	1 D6h	Hexagonoa
PPY-6	2 C5v	Piramide pentagonalala
OC-6	3 Oh	Octaedroa
TPR-6	4 D3h	Prisma trigonala
JPPY-6	5 C5v	J2 Johnson piramide pentagonalala

Estruktura [ML6]	HP-6	PPY-6	OC-6	TPR-6	JPPY-6
Cd1	30,840	10,880	12,521	5,306	16,091
Cd2	32,467	15,865	6,893	4,981	19,930

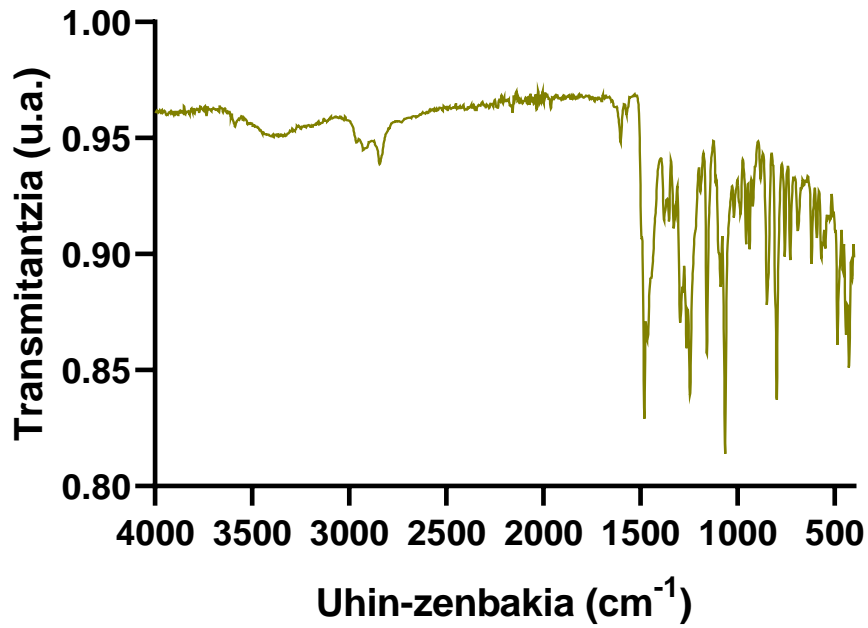
5.5 FTIR espektoak



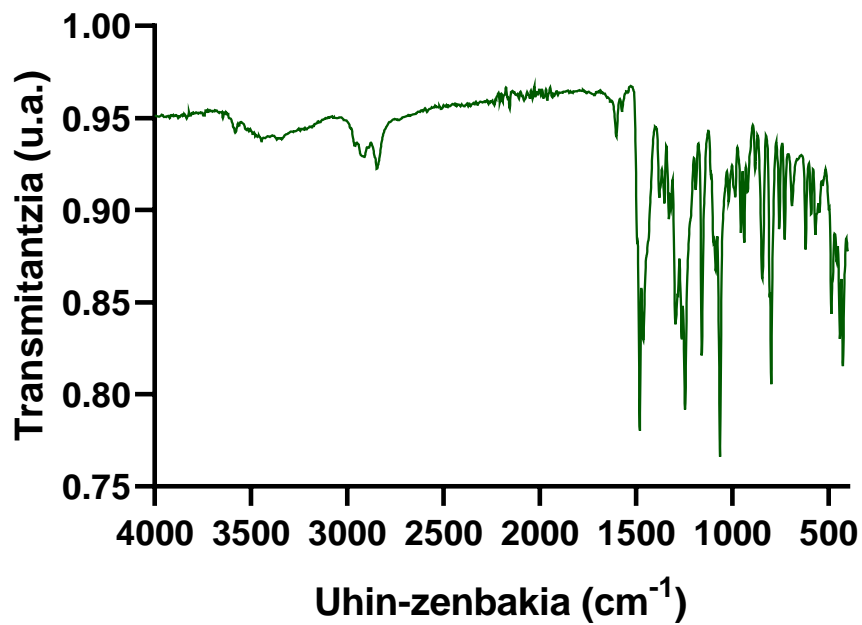
A5.1. irudia: 1 konposatuaren infragorri espektroa.



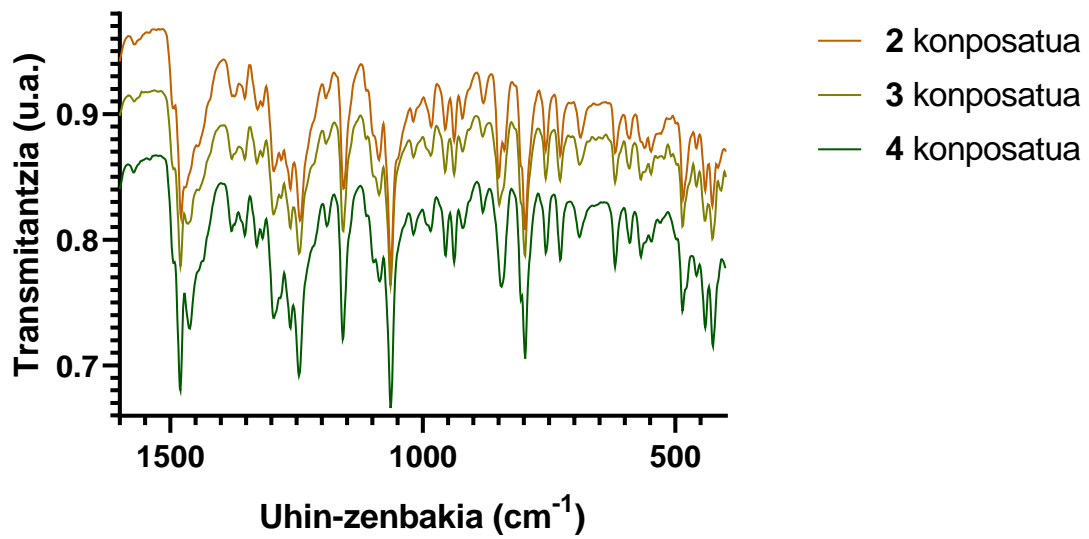
A5.2. irudia: 2 konposatuaren infragorri espektroa.



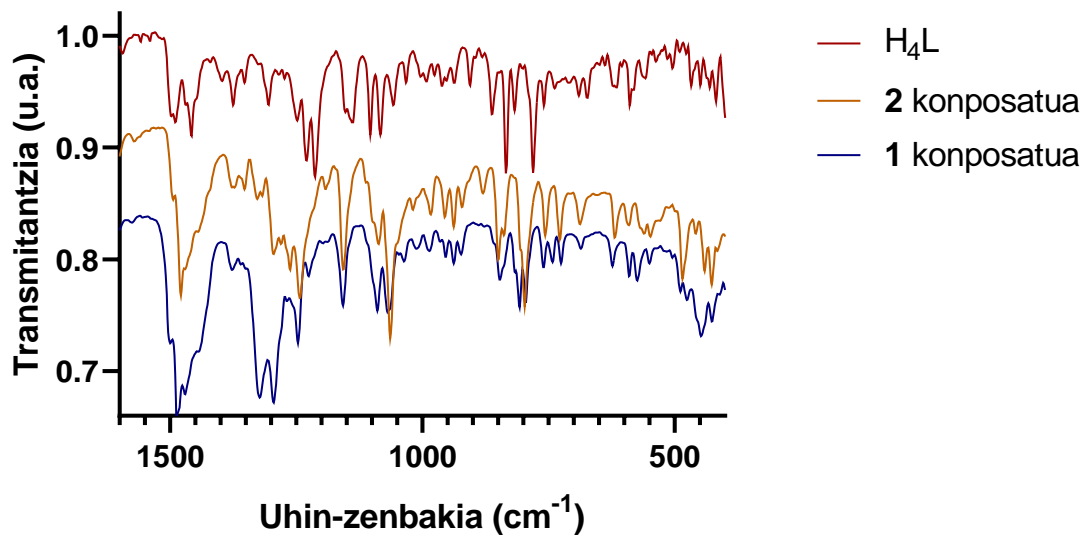
A5.3. irudia: 3 konposatuaren infragorri espektroa.



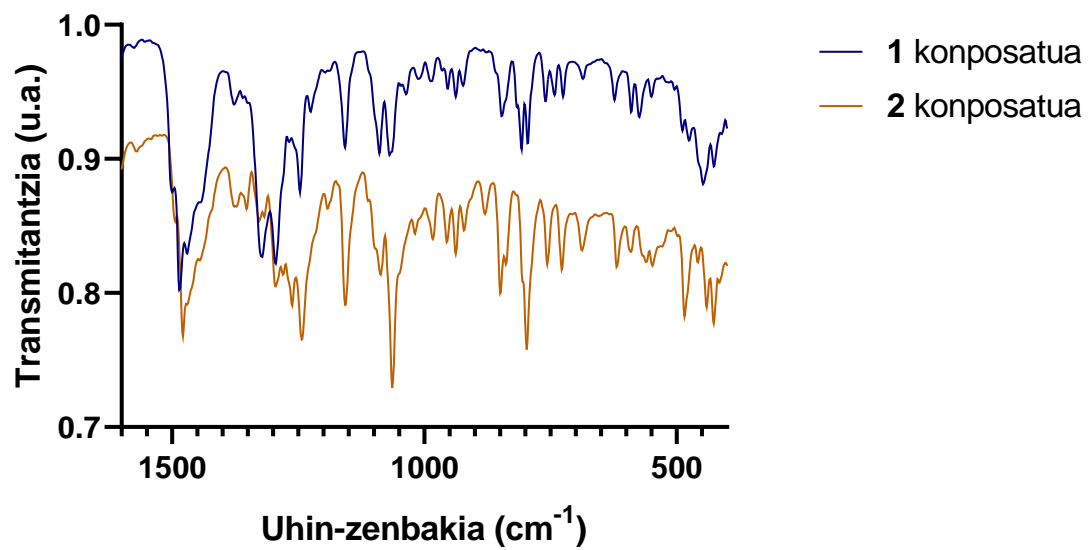
A5.4. irudia: 4 konposatuaren infragorri espektroa.



A5.5. irudia: 2, 3 eta 4 konposatuen infragorri espektroak.

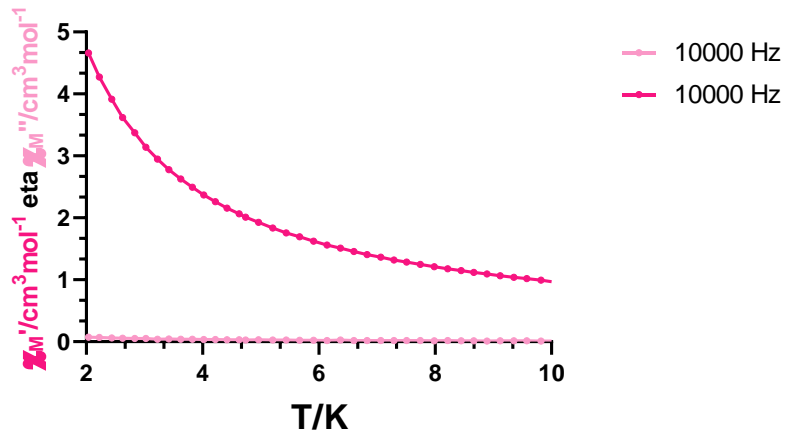


A5.6. irudia: H₄L, 1 eta 2 konposatuen infragorri espektroak.

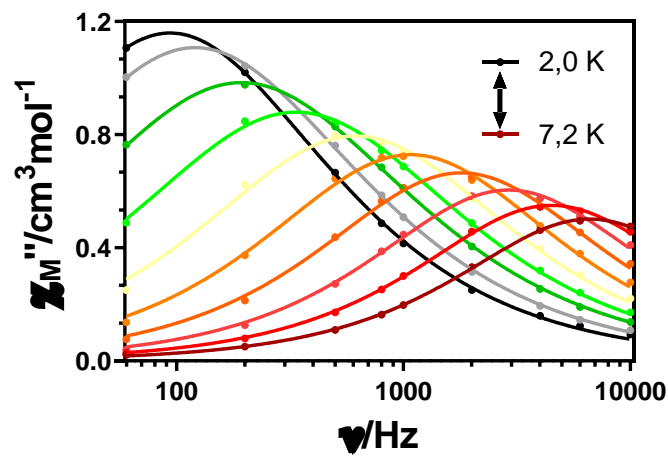


A5.7. irudia: 1 eta 2 konposatuen infragorri espektroak.

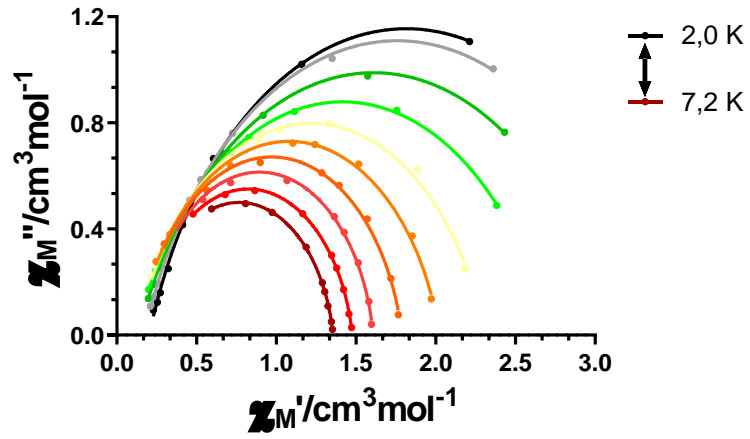
5.6 1 konposatuaren neurketa magnetikoak



A6.1. irudia: Kanpo eremurik gabe, fasez kanpoko suszeptibilitate magnetikoaren dependentzia temperaturarekiko 1 konposatuarentzat.



A6.2. irudia: Temperatura desberdinetan 1000 Oe-ko kanpo eremua aplikatuz, fasez kanpoko suszeptibilitate magnetikoaren dependentzia frekuentziarekiko 1 konposatuarentzat. Puntuak datu esperimentalak erakusten dituzten bitartean, lerroek ajuste hoberenak erakusten dituzte.



A6.3. irudia: Cole-Coleren ajustea 1000 Oe-ko kanpo eremua aplikatuz 1 konposatuarentzat. Puntuek datu esperimentalak erakusten dituzten bitartean, lerroek ajuste hoberenak erakusten dituzte.

6. ERREFERENTZIAK

- [1] Zabala-Lekuona, A., Seco, J. M., & Colacio, E. (2021). Single-Molecule Magnets: From Mn12-ac to dysprosium metallocenes, a travel in time. *Coordination Chemistry Reviews*, 441, 213984. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213984>
- [2] Sessoli, R., Gatteschi, D., Caneschi, A. et al. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature* 365, 141–143 (1993). <https://doi.org/10.1038/365141a0>
- [3] Baldomá, R. (2007). *Compuestos de coordinación de mn», co», ni» y cu» con ligandos carboxilato derivados del ciclobutano. Síntesis, caracterización y estudio magnético*. Dialnet. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=254246>
- [4] Nuez Imbernón, A. (2009). *Materiales magnéticos moleculares: Diseño de imanes quirales basados en cianuros bimetálicos y de agentes de contraste en IRM basados en complejos metálicos con radicales libres*. Universitat de València.
- [5] Milios, C. J., Vinslava, A., Wernsdorfer, W., Moggach, S., Parsons, S., Perlepes, S. P., Christou, G., & Brechin, E. K. (2007). A Record Anisotropy Barrier for a Single-Molecule Magnet. *Journal Of The American Chemical Society*, 129(10), 2754-2755. <https://doi.org/10.1021/ja068961m>
- [6] Ako, A. M., Hewitt, I. J., Mereacre, V., Clérac, R., Wernsdorfer, W., Anson, C. E., & Powell, A. K. (2006). A Ferromagnetically Coupled Mn19 Aggregate with a Record S=83/2 Ground Spin State. *Angewandte Chemie*, 45(30), 4926-4929. <https://doi.org/10.1002/anie.200601467>
- [7] Atanasov, M., Ganyushin, D., Pantazis, D. A., Sivalingam, K., & Neese, F. (2011). Detailed Ab Initio First-Principles Study of the Magnetic Anisotropy in a Family of Trigonal Pyramidal Iron(II) Pyrrolide Complexes. *Inorganic Chemistry*, 50(16), 7460-7477. <https://doi.org/10.1021/ic200196k>
- [8] Ishikawa, N., Sugita, M., Ishikawa, T., Koshihara, S., & Kaizu, Y. (2003). Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level. *Journal Of The American Chemical Society*, 125(29), 8694-8695. <https://doi.org/10.1021/ja029629n>
- [9] Rafael, V. B., Israel, C. R., & De Cantabria, U. (2020, 1 julio). *Nanopartículas fluorescentes con estructura core-shell*. UCREA Repositorio Abierto de la Universidad de Cantabria. <http://hdl.handle.net/10902/20625>
- [10] Qu, Y., Liao, P., Chen, Y., & Tong, M. (2023). Functional lanthanide complexes with N,N-bis(2-hydroxybenzyl)-N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)ethylenediamine (H2bbpen) derivatives: Coordination chemistry, single-molecule magnetism and optical properties. *Coordination Chemistry Reviews*, 475, 214880. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214880>
- [11] Rinehart, J. D., & Long, J. R. (2011). Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chemical Science*, 2(11), 2078. <https://doi.org/10.1039/c1sc00513h>

- [12] Corredoira-Vázquez, J., Matilde, F. B. M., & De Santiago de Compostela Facultade de Química, U. (2019, 1 julio). *Complejos derivados de lantánidos como potenciales imanes moleculares*. <http://hdl.handle.net/10347/26445>
- [13] Andoni, Z. L., Quimicas, F. C., F, K. Z., Gradua, K., & Química, G. E. (2023, 9 octubre). *Zn²⁺ eta Dy³⁺ ioietan oinarritutako SMM baten erlaxazio-denboren azterketa Ln³⁺ matrize ezberdinak erabiliz*. <http://hdl.handle.net/10810/62791>
- [14] Guo, F., Day, B. M., Chen, Y., Tong, M., Mansikkamäki, A., & Layfield, R. A. (2018). Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet. *Science*, 362(6421), 1400-1403. <https://doi.org/10.1126/science.aav0652>
- [15] Wang, J., Sun, C., Zheng, Q., Wang, D., Chen, Y., Ju, J., Sun, T., Cui, Y., Ding, Y., & Tang, Y. (2023). Lanthanide Single molecule Magnets: Synthetic Strategy, Structures, Properties and Recent Advances. *Chemistry - An Asian Journal*, 18(7). <https://doi.org/10.1002/asia.202201297>
- [16] Manuel, S. B. J., & Emilio, C. R. E. (2021, 11 junio). *Transition metal, lanthanide and mixed 3d-4f based compounds based on Mannich base ligands: a progressive magnetic study towards improved materials*. <http://hdl.handle.net/10810/51964>
- [17] Manuel, S. B. J., Javier, C. R., Quimicas, F. C., & F, K. Z. (2020, 16 octubre). *Síntesis, caracterización y estudio de nuevos materiales magnéticos con el ligando 1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrakis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil)ciclotetradecano (H4L)*. <http://hdl.handle.net/10810/46986>
- [18] Llunell, M., Casanova, D., Cirera, J., Bofill, J. M., Alemany, P., Alvarez, S., ... & Avnir, D. (2005). SHAPE: Continuous shape measures of polygonal and polyhedral molecular fragments. *University of Barcelona, Barcelona*.