



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Diseño de ligandos β -dicetona y sus agregados metálicos funcionales: estudio cristalográfico y magnético

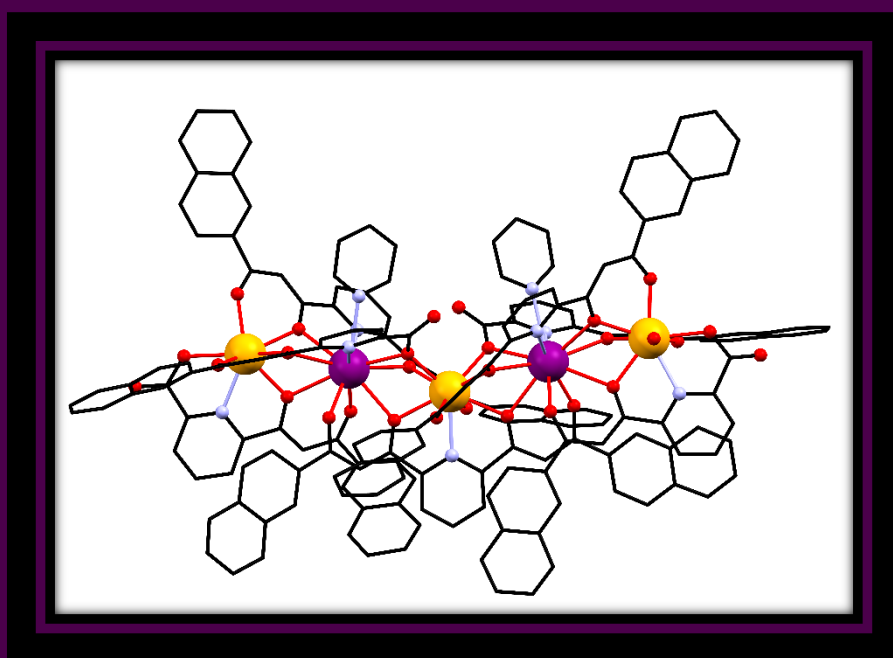
Verónica Velasco Amigó

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Diseño de ligandos β -dicetona y sus
agregados metálicos funcionales.
Estudio cristalográfico y magnético.



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Tesis Doctoral
Verónica Velasco Amigó

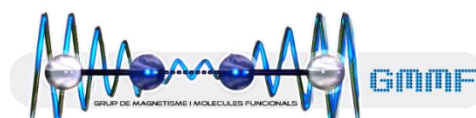
**Diseño de ligandos β -dicetona y
sus agregados metálicos funcionales.
Estudio cristalográfico y magnético.**

Universidad de Barcelona
Facultad de Química
Departamento de Química Inorgánica y Orgánica
Sección Química Inorgánica
Programa de Doctorado: Química Inorgánica Molecular
Línea de investigación: Magnetismo Molecular
Grupo de Magnetismo i Moléculas Funcionales

Verónica Velasco Amigó

Director: Guillem Aromí Bedmar

Tutor: Ramón Vicente Castillo



Barcelona, Octubre 2016

Guillem Aromí Bedmar, Profesor Agregado del Departamento de Química Inorgánica i Orgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona,

CERTIFICA: que el trabajo titulado "Diseño de ligandos β -dicetona y sus agregados metálicos funcionales. Estudio cristalográfico y magnético" que presenta Verónica Velasco Amigó puedo optar al grado de Doctor por la Universidad de Barcelona, ha estado realizado bajo su dirección en el Departamento de Química Inorgánica de esta Facultad.

Barcelona, Octubre 2016

Dr. Guillem Aromí Bedmar

Ramón Vicente Castillo, Profesor Catedrático del Departamento de Química Inorgánica i Orgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona,

CERTIFICA: que ha sido tutor responsable de los estudios de Doctorado realizados dentro del programa de Doctorado de Química Inorgánica Molecular por Verónica Velasco Amigó.

Barcelona, Octubre 2016

Dr. Ramón Vicente Castillo

No digáis que, agotado su tesoro (Extracto):

*Mientras la ciencia a descubrir no alcance
Las fuentes de la vida,
Y en el mar o en el cielo haya un abismo
Que al cálculo resista,
Mientras la humanidad siempre avanzando
No sepa a dó camina,
Mientras haya un misterio para el hombre,
¡Habrà poesía!*

G. A. Bequer

Contenido

<i>I</i>	<i>Introducción</i>	<i>01</i>
	1. Química de la Coordinación versus Química Supramolecular	03
	2. Química de los Lantánidos	05
	2.1 Contracción Lantánida	06
	2.2 Reactividad	08
	2.3 Separación y Aplicaciones	11
	3. Magnetismo Molecular	12
	3.1 Diagrama Energético	14
	3.2 Tratamiento Cuantitativo	15
	3.3 Magnetismo en los Lantánidos	19
	4. Compuestos de Coordinación como Sistemas Funcionales	21
	4.1 Imanes Unimoleculares	24
	4.2 Computación Cuántica	28
	5. Objetivos del trabajo	31
	Bibliografía	33
<i>II</i>	<i>Ligandos β-dicetona</i>	<i>41</i>
	1. Introducción	43
	2. Síntesis	45
	3. Ácido 6-(3-(2-hidroxifenil)-3-oxopropanoil)picolínico (H ₃ L1)	48
	4. 2,6-bis-(3-oxo-3-(2-hidroxifenil)-propionil)-piridina (H ₄ L2)	54
	5. 3,3'-(piridin-2,6-diil)bis(1-naftalen-2il)propano-1,3-diona (H ₂ L3)	57
	6. Ácido 6-(3-(naftalen-2-il)-3-oxopropanoil)picolínico (H ₂ L4)	61
	7. Ácido 6-(3-oxo-3-(piridin-2-il)propanoil)picolínico (H ₂ L5)	64

Bibliografía	65
III Agregados Dinucleares	69
1. Introducción	71
1.1 Selectividad de los Lantánidos	72
1.2 Síntesis Heterometálica 4f-4f'	72
2. Síntesis de Agregados Dinucleares	75
2.1 Antecedentes	77
2.1.1 Agregados Dinucleares Homo-Metálicos	78
2.1.2 Agregado Hetero-Metálico [CeEr]	80
3. Caracterización y discusión	84
3.1 Estructuras Cristalinas	85
3.1.1 Descripción estructural	86
3.1.2 Análisis estructural	90
3.1.3 Análisis de forma	95
3.2 Límites del Método de Síntesis Heterometálica	97
3.2.1 Condiciones del medio	98
3.2.1.1 Temperatura	99
3.2.1.2 Solventes	100
3.2.1.3 Equilibrio de pH	102
3.2.3 Espectrometría de Masas	104
3.3 Estudios Magnéticos	112
3.3.1 Sistemas Uni-Magnéticos	114
3.3.2 Estudio de la relajación lenta del Disproseo	117
3.4 Estabilidad Termodinámica	124
3.5 Propiedades Fotoluminiscentes	129
Bibliografía	133
IV Otros agregados de Lantánidos	139
1. Introducción	141
2. Síntesis	144

3. Compuestos [CeEr ₂], [CeHo ₂] y [CeYb ₂]	145
3.1 Cristalización	149
3.2 Espectrometría de masas y otros compuestos [LnLn' ₂]	151
3.3 Discusión y análisis estructural	152
3.4 Estudios magnéticos	159
4. Compuesto [La ₂ Dy ₃]	162
Bibliografía	168
V <i>Agregados de Cobalto</i>	173
1. Introducción	175
2. Síntesis	177
3. Resultados y Discusión	181
3.1 Estructuras cristalinas	181
3.1.1 [Co ₄ (L ₂) ₂ (OH)(py) ₇] ₂ NO ₃	181
3.1.2 [Co ₈ Na ₄ (OH) ₂ (L ₂) ₄ (CO ₃) ₂ (py) ₁₀](BF ₄) ₂	185
3.2 Cálculos de DFT	191
3.3 Propiedades Magnéticas	197
Bibliografía	200
VI <i>Conclusiones</i>	209
VII <i>Anexo</i>	217
1. Medidas Físicas	219
1.1 Análisis Elemental	219
1.2 Análisis de Metales	219
1.3 Difracción de Rayos-X de Monocristal	220
1.4 Espectrometría de Masas	221
1.5 Espectroscopia de Infrarrojos	221
1.6 Espectroscopia de Ultravioleta-Visible	222
1.7 Fotoluminiscencia	222
1.8 Medidas Magnéticas	222

1.9 Resonancia Magnética Nuclear	223
2. Formas Poliédricas (SHAPE)	223
Bibliografía	230
3. Procedimiento Experimental	231
3.1 (II) – Ligandos	231
3.2 (III) – Agregados Dinucleares	242
3.3 (IV) – Otros Agregados de Lantánidos	277
3.4 (V) – Agregados de Cobalto	279
VIII <i>Tablas cristalográficas</i>	283
IX <i>Espectrometría de Masas</i>	311

I

Introducción

Entre los objetivos de la química de coordinación se encuentra la preparación de nuevos compuestos que sean valiosos para el estudio de sus propiedades ópticas y/o magnéticas. A través de la explotación de estas funcionalidades los nuevos materiales pueden constituir objetos para la implementación de nuevos dispositivos a escala nanométrica.

La clave de la versatilidad en la química de coordinación es que tanto las propiedades como la estructura de los complejos se pueden controlar mediante el diseño de los ligandos. La comunión entre metales y ligandos abre así un amplísimo abanico de posibilidades para aplicar la química de coordinación; entre los grandes retos se encuentra el diseño sistemas moleculares funcionales. La aplicación de moléculas magnéticas como posibles componentes moleculares en la futura computación, tanto para el procesado como para el almacenamiento de información, que ha pasado de ser una utopía a una posibilidad real.^{1,2}

1. Química de la Coordinación versus Química Supramolecular

Según la definición más estándar, la IUPAC califica los compuestos de coordinación como "una entidad que está compuesta de un átomo central, generalmente de un metal, unido a un conjunto de otros átomos o grupos de átomos, denominados *ligandos*". El enlace de coordinación puede presentar grados muy variados de covalencia y de labilidad. Por esa razón, un amplio sector de los compuestos de coordinación, especialmente con ligandos polinucleantes que pueden dar lugar a arquitecturas moleculares complejas, se ha asociado a la química supramolecular. Así, dichos sistemas encajan en la amplia definición de

I

química supramolecular, que abarca sistemas complejos formados por componentes estables mediante interacciones intermoleculares.

Dicha asociación no es aleatoria y depende del reconocimiento molecular; existen varios mecanismos sintéticos conocidos o descripciones, como el modelo de llave-cerradura propuesto en 1884 por el bioquímico alemán E. Fisher.³ Habitualmente se ha relacionado la química supramolecular con la biología, y más específicamente con el ADN⁴ y nanoestructuraciones como por ejemplo el fulereno y sus derivados.^{5,6} Sin embargo, un amplio sector de la química de coordinación se ha asociado también a la química supramolecular, sobre todo a partir de los trabajos del Premio Nobel Jean Marie Lehn.

Así, ambas disciplinas han acabado por fusionarse en algunos aspectos, generando nuevas rutas sintéticas de auto ensamblaje para producir novedosos sistemas funcionales. Este método, que acostumbra a ser racional, o diseñado, se distingue de los métodos de autoensamblaje de compuestos de coordinación polinucleares que se sintetizan por serendipia.^{7,8}

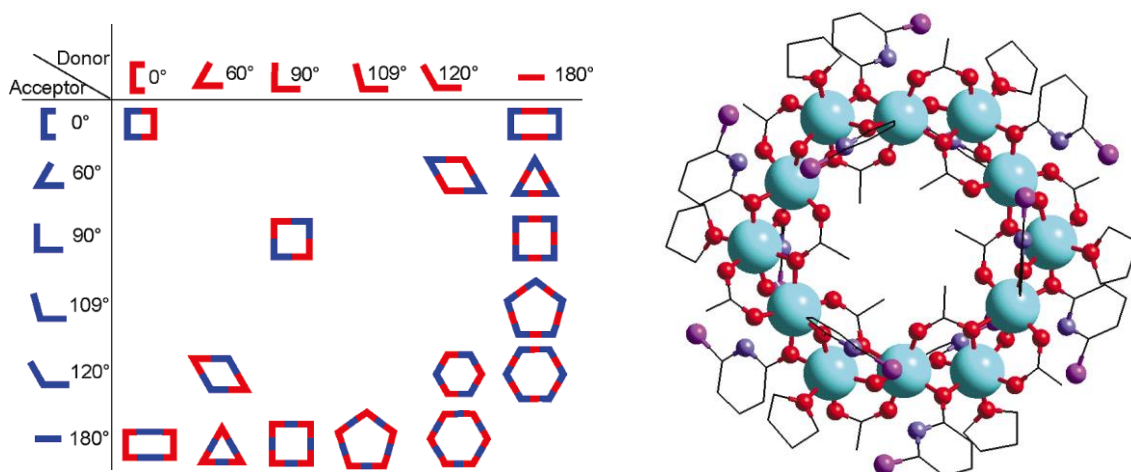


Figura I:1 (Izq.) Estrategias de construcción de compuestos supramoleculares a través de la química de coordinación.⁸ (Der.) Estructura del $[\text{Ni}_{12}(\text{chp})_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{THF})_6]$ en el cristal.⁷

En los productos obtenidos por ambos métodos, el centro metálico actúa tanto como elemento estructural como en tanto que centro funcional. El interés por sistemas arquitectónicos con un nivel superior de complejidad y a su vez controlada, reside en los muchos campos de aplicación en la química, la biología o la ciencia de materiales. Como químicos, asumimos la tarea de construir sistemas supramoleculares mediante el diseño de esquemas de síntesis racionales que comienzan con nuestro conocimiento de la reactividad⁹ y continúan por el diseño y preparación de nuevos ligandos.

En esta tesis se pretende desarrollar rutas sencillas y fiables de moléculas funcionales, mediante reacciones de coordinación a través de ligandos polinucleantes incorporando unidades β -dicetona.¹⁰ Dichos dadores proporcionan plataformas versátiles y abren un gran abanico de posibilidades para campos de nuestro interés como el magnetismo molecular.¹¹

2. Química de los Lantánidos

En esta tesis dedicamos especial atención a los compuestos de coordinación de los lantánidos. Los primeros elementos aislados de la serie de los lantánidos o lantanoides se obtuvieron relativamente tarde. A finales del siglo XVIII se aislaron algunos óxidos de itrio y gadolinio, pero aún se tardó un centenar de años hasta conseguir separar muestras puras, y aún más en distinguir los distintos metales entre sí, debido a la similitud de sus propiedades físicas. Como estos elementos fueron obtenidos originalmente en forma de óxidos, se denominaron *tierras raras*, lo cual por contradictorio que parezca, no hace referencia a su abundancia en la corteza terrestre, que es significativamente mayor a la de metales preciosos.¹²

La singularidad en la química de los lantánidos reside en la estructura electrónica de sus átomos e iones. Su configuración electrónica se caracteriza por tener llenos los orbitales $4d$, $5s$, $5p$, y $6s$. A lo largo de la serie La-Lu, se van llenando regularmente los orbitales $4f$ al aumentar en número atómico, que son internos en su distribución espacial y por su número cuántico principal. Por un lado, las diferencias energéticas que se producen son muy pequeñas como para alterar las propiedades químicas, que son asombrosamente semejantes. Por otro, los electrones de valencia no son finalmente los de tipo f , si no los $6s^2$ y $5d^1$, lo que químicamente hablando los hace casi inmutables entre ellos o con sutiles cambios en propiedades.

Su configuración electrónica los hace sin embargo muy diversos por lo que respecta a otras propiedades físicas. Por ejemplo, los electrones de la capa $4f$ son los directamente responsables de las propiedades magnéticas y fotoluminiscentes.

2.1 Contracción Lantánida

El tamaño de los átomos e iones viene determinado tanto por la carga nuclear como por el número y grado de ocupación de las capas electrónicas. Ambos factores se ven reflejados en los valores de radio atómico e iónico. En general, en un mismo periodo hay un descenso constante en el tamaño junto con el crecimiento del número atómico, debido al hecho de que, aunque se añaden electrones en niveles de mayor y mayor energía, el incremento de volumen se ve en parte contrarrestado por el incremento de la atracción producida por la carga nuclear.

En las series de los lantánidos, el decaimiento general del tamaño mayor de lo esperado, y más marcado al principio de la serie. El tamaño o radio de estos elementos se comportan de manera anómala, debido a que cuando el número atómico crece, la adición de electrones en orbitales $4f$ son muy poco eficientes para apantallar los electrones externos, causando un incremento mayor de lo normal de la carga nuclear efectiva. Esta disminución acentuada en el tamaño de los lantánidos y sus iones correspondientes se conoce como **contracción lantánida**.

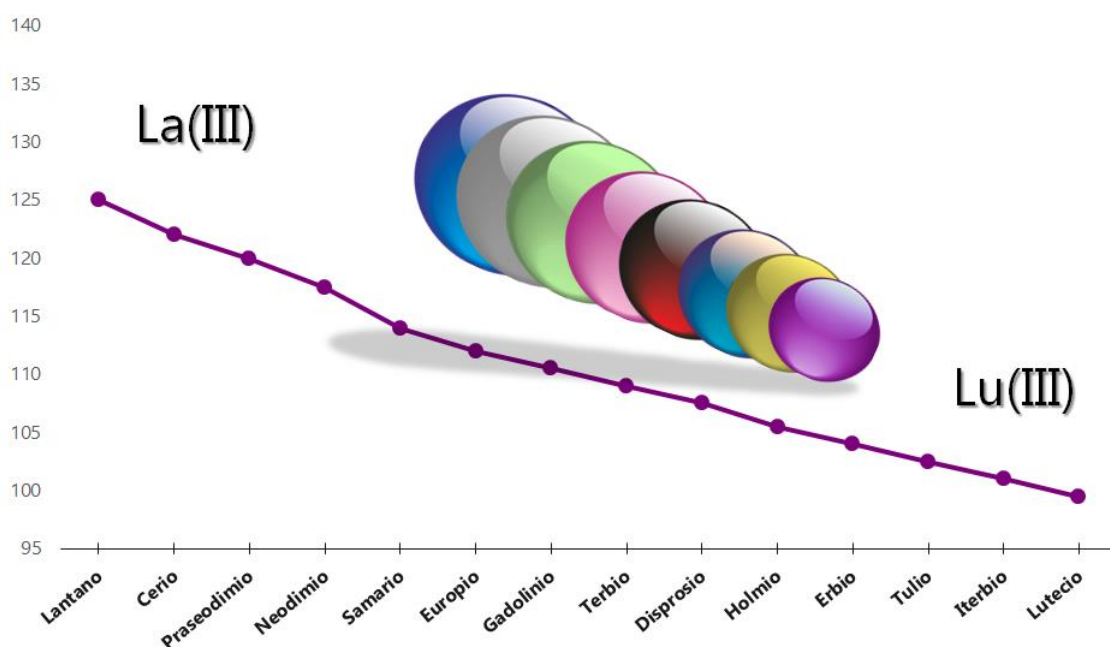


Figura I:2 Figura representativa de la contracción sufrida por la familia de los lantánidos.

A lo largo de la serie La-Lu, cuantos más protones se añaden al núcleo, los orbitales $4f$ se contraen más rápidamente y se convierten en más estables que los $5d$. La contracción lantánida es descrita habitualmente como única pero no es así. Ocurre un fenómeno similar con los actínidos, y dicho fenómeno también explica la contracción anómala al comparar los elementos del segundo y tercer periodo de las series de transición (bloque d).¹³

I

Nombre	Símbolo	Conf. Electrónica		Radio Ln^{3+} (ρm) ¹⁴
		(Ln)	(Ln^{3+})	
Lantano	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	4f ⁰	125,0
Cerio	Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹	122,0
Praseodimio	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	4f ²	120,0
Neodimio	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	4f ³	117,5
Prometio	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	4f ⁴	-
Samarario	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	4f ⁵	114,0
Europio	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	112,0
Gadolinio	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷	110,5
Terbio	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	109,0
Disproσιο	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	107,5
Holmio	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰	105,5
Erbio	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	4f ¹¹	104,0
Tulio	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	4f ¹²	102,5
Iterbio	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³	101,0
Lutecio	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴	99,5
Itrio	Y	[Kr]4d ¹ 5s ²	[Kr]	104,0

Tabla I:1 Tabla resumen de configuración electrónica y radio iónico de los lantánidos.

2.2 Reactividad

Todos los elementos de la serie de los lantánidos son metales. Como tales, son blandos, maleables y dúctiles, y recién cortados tienen un brillo plateado. La mayoría de su química se produce en solución acuosa y en estado de oxidación

(III); aunque en algunos casos, como el del Cerio, existen otros estados de oxidación estables.

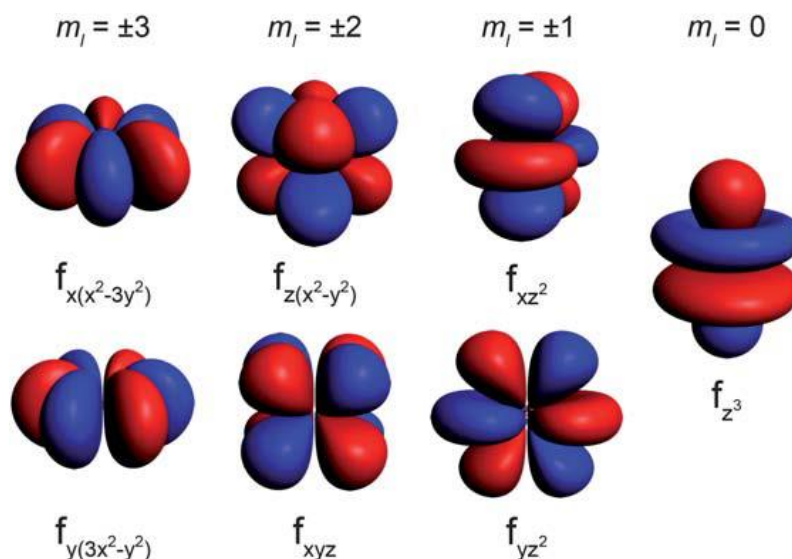


Figura I:3 Representación de los orbitales 4f desde la magnitud m_l mayor (forma más achatada) hasta m_l más baja (forma más alargada).¹⁵

Los lantánidos exhiben un número de características en su química que los diferencian significativamente de los metales de transición. Suelen formar complejos que se hidratan rápidamente, lo que puede causar incerteza a la hora de asignar el número de coordinación en algunas sales. A pesar de que poseen radios iónicos comparativamente altos frente a otros metales, la contracción a lo largo de la serie y su alta electropositividad (alta carga nuclear efectiva) les proporciona un carácter metálico marcadamente duro y ácido, asociándose preferentemente con ligandos aniónicos con átomos dadores de gran electronegatividad, es decir, bases duras como el Oxígeno o el Flúor, en lugar de bases débiles como el Fósforo o el Azufre. Así, sus enlaces con los ligandos tendrán un marcado carácter iónico, en detrimento del covalente.

I

Los ligandos nitrogenados son muy raros entre los complejos de lantánidos; esto es, en parte, debido a la alta basicidad de dichos ligandos, ya que los iones Ln^{3+} en fase acuosa tienden a precipitar en forma de hidróxidos. Aunque si estos nitrógenos forman parte de ligandos multidentados, junto a otros átomos más electronegativos, la entropía/entalpía del proceso global de ensamblaje permite el enlace con dichos átomos.¹⁶

Los cationes Ln^{3+} admiten un gran rango de números de coordinación que comprende desde dos hasta doce, aunque los más comunes se encuentran entre seis y nueve, por lo que sus geometrías de coordinación abarcan un amplio abanico. Ello viene determinado por los ligandos y sus factores estéricos más que por factores del campo cristalino. Los lantánidos por tanto no tienen un número característico de coordinación y tan sólo las conjeturas son posibles, siendo los estudios de difracción de monocristal rayos-X una de las pocas guías seguras.

Cuanto mayor es el número de coordinación, más difícil es de alcanzar, puesto que se produce una acumulación de átomos alrededor del ion metálico junto a las concomitantes repulsiones atómicas de los dadores. Los lantánidos apenas ejercen influencias electrónicas, es decir, carecen casi de energía de campo cristalino, por consiguiente, su coordinación viene dominada por los factores estéricos. Estos altos números de coordinación suelen estar asociados con ligandos multidentados con un ángulo de quelación pequeño, combinado con otros sustratos pequeños, como moléculas de agua o iones cloruro, que toman poco espacio de coordinación en la esfera. También se alcanzan números elevados con ligandos multidentados que envuelven al metal, como los éteres corona o estructuras tipo sándwich.¹⁷⁻¹⁹

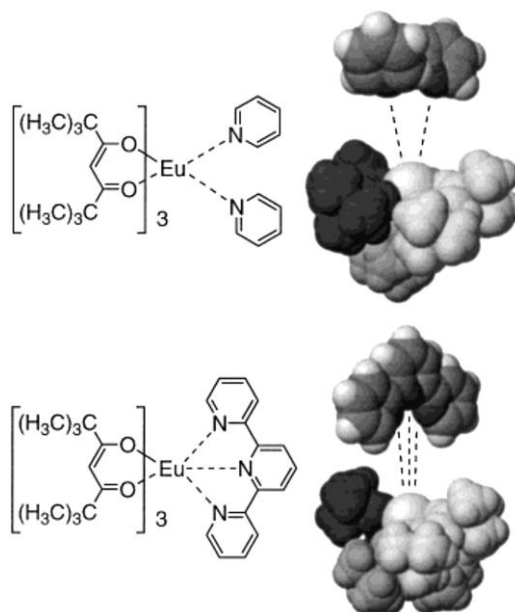


Figura I:4 Complejo de Europio tris(2,2,6,6-tetrametil)-3,5-heptanodionato con piridina o terpiridina, en un elevado número de coordinación.¹⁷

2.3 Separación y Aplicaciones

Todos los lantánidos excepto el Pm se encuentran en la naturaleza. Se presentan en forma de óxidos; debido a su similitud son muy difíciles de separar. Incluso en la naturaleza no suelen encontrarse en minerales aislados, sino que existen depósitos concentrados repartidos por la corteza terrestre, principalmente dónde hubo actividad volcánica, dónde un solo tipo de mineral es fuente de un alto número de lantánidos mezclados, como son la monacita, bastaensita, xenotima y euxonita.

La mayor demanda de estos elementos metálicos en la industria moderna, especialmente para diversas tecnologías avanzadas, ha necesitado la obtención de estos metales en un estado muy puro. Esto ha obligado a desarrollar métodos de separación muy eficaces. Para separar cada elemento, normalmente se usa el método de lixiviación; otros métodos utilizados, de manera aislada o en combinación con el anterior son la separación fotoquímica, el cambio de ion, la

I

extracción supercrítica o extracción consecutiva con varios disolventes y precipitación final.^{20,21}

Recientemente el uso de lantánidos ha aumentado exponencialmente debido a la gran variedad de aplicaciones. Una de las más importantes es como catalizadores de reacciones orgánicas en la industria del refinamiento del petróleo. También se usan en materiales ópticos como las pantallas planas, debido a sus propiedades fotoluminiscentes. Dentro del campo médico se utilizan tanto en el diagnóstico (agentes de contraste) como para tratamiento. Finalmente, una de sus aplicaciones más recientes, como dispositivos de memoria y computación.^{22,23}

3. Magnetismo Molecular

El área del magnetismo molecular surge del potencial de los materiales de base molecular para encarnar propiedades magnéticas similares y superiores a las de los imanes clásicos, tradicionalmente formados por metales, aleaciones, óxidos o redes cristalinas propias de las ciencias del estado sólido. Los materiales magnéticos de base molecular ofrecen la versatilidad de la química, que permite obtener compuestos con multitud de propiedades útiles para el procesado de los materiales, miniaturización de los sistemas e incluso la posibilidad de incluir propiedades funcionales adicionales. En esta tesis se pretende producir nuevos compuestos funcionales discretos, integrados por uno o más centros metálicos envueltos en ligandos orgánicos que le aportan un esqueleto estructural y garantizan su funcionalidad.

En toda sustancia magnética, de la naturaleza que sea, se pueden observar dos comportamientos contrarios al aplicar un campo magnético externo. O bien

generan una magnetización en el sentido opuesto, observándose entonces un comportamiento diamagnético que viene dado por el movimiento orbital de todos los electrones del material; o la magnetización inducida se alinea en paralelo al campo, es decir, el material se encuentra atraído por este campo externo; este último se denomina comportamiento paramagnético y proviene de electrones desapareados. El efecto diamagnético está siempre presente en toda la materia. El efecto paramagnético sólo ocurre en presencia de electrones desapareados. Este último es de mayor magnitud (aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor) y por lo tanto, cuando se da, siempre enmascara al primero.

El magnetismo molecular es de las pocas ciencias en que aún perdura con un sistema de unidades distinto al Sistema Internacional (SI). Este antiguo sistema se conoce como Sistema Cegesimal de Unidades (cgs); en general el paso de un sistema a otro es directo, pero debido a los órdenes de magnitud que maneja el SI, y el hecho que algunas de las ecuaciones del electromagnetismo se referencian de manera distinta y por tanto, no hay correspondencia directa, el ajuste no es trivial; por tanto en contra de las recomendaciones del organismo que lo regula, aún se emplea de forma mayoritaria el cgs. Se puede consultar la tabla de conversión de las unidades empleadas en la siguiente tabla I:1.

<i>Magnitud</i>	<i>Nombre</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Definición</i>	<i>Equivalencia</i>
Energía	Ergio	erg	$\text{g}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-2}$	10^{-7}J
Flujo magnético	Maxwell	Mx	$\text{G}\cdot\text{cm}^2$	10^{-8}Wb
Densidad de flujo magnético	Gauss	G	$\text{Mx}\cdot\text{cm}^{-2}$	10^{-4}T
Intensidad de campo magn.	Oersted	Oe	Oe	$(10^3/4\pi)\text{A/m}$

Tabla I:2 Tabla de conversión de magnitudes magnéticas más frecuentes entre el SI y el cgs.

3.1 Diagrama Energético

Para determinar el término fundamental de un átomo, se han de tener en consideración las perturbaciones por las que va a ser afectado dentro del compuesto de coordinación.

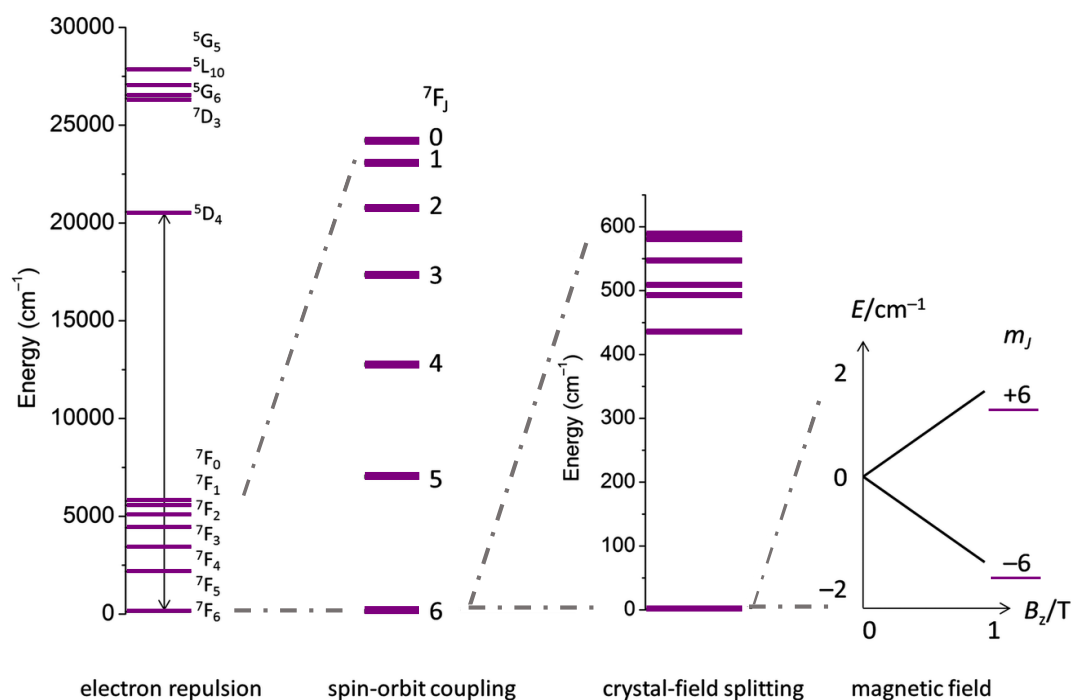


Figura I:5 Interacciones electrónicas en los lantánidos (ejemplo Tb^{3+}) y sus magnitudes típicas.²⁴

En primer lugar de importancia encontramos las repulsiones interelectrónicas, de las que ya se ha hablado, pues determinan su configuración electrónica. A continuación, en el caso de los lantánidos se aplica el acoplamiento espín-órbita que describe una interacción magnética débil entre el espín electrónico de una partícula y su momento angular orbital; es un acoplamiento entre momentos magnéticos. En dicho acoplamiento impera el principio de que, a causa de una interacción física entre dos momentos angulares, estos ya no son constantes del movimiento pero la suma sí lo es. Esta interacción es responsable de muchos detalles de la estructura atómica y de gran importancia en los

lantánidos. En tercer lugar, en los metales $4f$, encontramos el desdoblamiento de términos energéticos debido al campo cristalino. El modelo de campo cristalino tiene su origen en las cargas electrostáticas de los iones y en los propios enlaces en caso de los compuestos covalentes, que causan perturbaciones, desdoblando la energía electrónica de los orbitales del ion central en ausencia de campo magnético. Como los distintos niveles en que se desdoblan los estados magnéticos corresponden a diferentes proyecciones de la magnetización sobre el eje principal, el campo cristalino es el origen de la anisotropía magnética de los lantánidos. Una vez se aplica un campo magnético externo hay un desdoblamiento de los distintos niveles según la orientación de los dipolos magnéticos de los mismos y se denomina efecto Zeeman, es análogo al efecto Stark, cuando el desdoblamiento es producido por un campo eléctrico.

3.2 Tratamiento Cuantitativo

Como se ha mencionado más arriba cuando una muestra es inserida en un campo magnético externo (H), se crea en su interior una magnetización inducida (M). La resultante de estos se llama inducción magnética (B) y se relacionan por la siguiente ecuación:²⁵

$$B = H + 4\pi M$$

Así, lo más habitual para estudiar y describir el carácter magnético de una sustancia es a través de las variaciones de magnetización en un campo dado, esto es lo que se conoce como susceptibilidad magnética (χ) y se expresa como:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$$

Tanto la magnetización como la susceptibilidad se pueden expresar por unidad de volumen o de masa, pero es más común hacerlo por mol. Así

I

finalmente, en campos no muy fuertes y temperaturas moderadas, la susceptibilidad es aproximadamente lineal, pudiéndose adoptar para la susceptibilidad molar la siguiente expresión; $\chi_m = \Delta M/\Delta H$. Es importante tener en cuenta que lo que se mide en cualquier tipo de magnetómetro es la susceptibilidad total de la muestra, pero que el tratamiento de los datos hay que hacerlo sobre la susceptibilidad paramagnética, y por tanto habrá que hacer las correcciones oportunas y calcularla eliminando la contribución diamagnética.

Desde el punto de vista microscópico, un electrón o sistema polieletrónico lleva asociado un momento angular total (J) que tiene asociada una componente orbital (L) y una de espín (S). El momento magnético total se puede definir como la suma de ambos momentos magnéticos, relacionadas con una constante giromagnética.

$$J = L + S$$

$$\mu_J = g_J J = \mu_B(L + g_S S)$$

Se han introducido dos términos nuevos; μ_B es el magnetón de Bohr, una unidad básica del magnetismo y que corresponde al momento magnético de un electrón libre y tiene un valor de $\mu_B = 0,9274 \cdot 10^{23} \text{ erg} \cdot \text{T}^{-1}$. El otro término es una constante giro-magnética g y varía según las perturbaciones del campo. El factor g en un electrón libre corresponde al valor de $g_e = 2,0023$, pero para los electrones desapareados en un átomo se verá afectado por diversas perturbaciones y según su orientación en los ejes de magnetización. Para el momento magnético total, el factor g_J se llama factor de Landé y puede calcular como:

$$g_J = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)}$$

Es muy común en la literatura reportar la variación de temperatura de la susceptibilidad magnética con el producto de esta ($\chi_m T$ vs T), muy útil para

resaltar las desviaciones del comportamiento paramagnético de espines que no interaccionan. En ese caso, el producto $\chi_m T$ es constante, según predice la ley de Curie:

$$\chi_m T = \frac{N g^2 \mu_B^2}{3k_B} J(J + 1)$$

En la ecuación anterior, N es el número de Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) y k_B es la constante de Boltzmann ($1,3806 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1}$). Para metales de transición, la ecuación se simplifica, utilizando el término S en vez de J , ya que el componente orbital L pierde relevancia frente a las variaciones de energía debidas al campo cristalino.

Otra magnitud importante para caracterizar un material en términos de sus propiedades magnéticas, y es muy utilizada, es el momento magnético efectivo (μ_{ef}); conceptualmente mientras que M y χ son magnitudes macroscópicas directamente medibles, μ_{ef} es una magnitud microscópica, aunque efectiva. Se obtiene fenomenológicamente de valores macroscópicos y se relaciona con las magnitudes microscópicas según la siguiente relación:

$$\mu_{ef} = \sqrt{\frac{3\chi k_B T}{N}} = 2,83 \sqrt{\chi T} = g_J \sqrt{J(J + 1)} \mu_B$$

Para determinar la susceptibilidad en función del campo magnético y la temperatura, o la magnetización, se deben sumar las contribuciones a la magnetización de todos los momentos magnéticos del sistema, considerando la población para cada estado (P_n) y de acuerdo con la ley de distribución de Boltzmann implica el conocimiento de la energía asociada a cada estado magnético n posible en presencia de un campo magnético, $E_n = f(H)$, para todos los estados térmicamente poblados:

I

$$M = N \sum_n \mu_B P_n \frac{N \sum_n \left(-\frac{\delta E_n}{\delta H} \right) e^{\left(-\frac{E_n}{kT} \right)}}{\sum_n e^{\left(-\frac{E_n}{kT} \right)}}$$

En 1932, Van Vleck²⁶ propone una simplificación a través de la teoría perturbacional, descomponiendo la energía de cada estado, E_n , como una expansión en función del campo magnético; $E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}H + E_n^{(2)}H^2 + \dots$. Cuando tanto campo magnético como temperatura son suficientemente pequeños se puede simplificar y la expresión de la magnetización solo requiere los dos primeros términos de la expansión para cada energía. El resultado es una expresión analítica de la susceptibilidad molar, ecuación general de la cual, mediante el cálculo de energías $E_n^{(0)}$ de los diferentes estados excitados se puede deducir la susceptibilidad molar en función de la temperatura:

$$\chi_m = \frac{Ng^2\beta^2}{3k_B T} \cdot \frac{\sum_n S(S+1)(2S+1)e^{\left[\frac{-E_n^{(0)}}{k_B T} \right]}}{\sum_n (2S+1)e^{\left[\frac{-E_n^{(0)}}{k_B T} \right]}}$$

El desarrollo de esta ecuación utilizando las expresiones para el término de cero orden de la energía se traduce en la ley de Curie y el momento magnético coincide con el comportamiento esperado para un ion libre. Para el caso en que se producen interacciones entre los diversos centros paramagnéticos, una mejor aproximación se obtiene a partir de la ecuación de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad C = \frac{\mu_0 \mu_B^2}{3k_B} Ng^2 J(J+1)$$

En casos de sistemas moleculares con más de un centro paramagnético, la interacción entre los momentos magnéticos de espín puede ser cuantificado de forma fenomenológica. La energía de esta interacción se puede describir con la expresión del Hamiltoniano descrita por Heisenberg-Dirac-Van Vleck si sólo interviene el momento magnético de espín:

$$\hat{H} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j$$

3.3 Magnetismo en los Lantánidos

Un hecho diferencial importante con los elementos de transición, es la presencia en los iones lantánidos del acoplamiento espín-órbita de primer orden, que actúa en primer lugar dejando en segundo término el efecto débil del campo cristalino provocado por el ligando.^{27,28}

Con la excepción de La^{3+} y Lu^{3+} , los iones Ln(III) contienen un número impar de electrones y son paramagnéticos. Sus propiedades magnéticas están determinadas enteramente tanto por su estado fundamental, como por el estado excitado que está muy bien separado del fundamental (debido al acoplamiento espín-orbita) y se encuentra térmicamente inaccesible, a excepción del Sm^{3+} y Eu^{3+} .

Magnéticamente, los lantánidos en primera aproximación se comportan como un ion libre; el estado fundamental para un ion lantánido dado que no se ve afectado significativamente por el enlace al ligando, y por tanto el desdoblamiento del campo cristalino es débil, toma mucha más importancia el acoplamiento espín-órbita de primer orden.²⁹

En los lantánidos, el factor de Landé se aleja rotundamente del electrón libre, por lo que se ha de emplear la ecuación anterior de g_J para calcularlo en cada ion. Además para la susceptibilidad magnética, se supone únicamente el nivel fundamental poblado y por tanto se deriva de la misma ecuación.

<i>I</i>	L_{total}	S_{total}	g_J	Nivel fund.	$\chi_m T$
Ce^{3+}	3	1/2	6/7	$^2F_{5/2}$	0,80
Pr^{3+}	5	1	4/5	3H_4	1,60
Nd^{3+}	6	3/2	8/11	$^4I_{9/2}$	1,64
Pm^{3+}	6	2	3/5	5I_4	0,90
Sm^{3+}	5	5/2	2/7	$^6F_{5/2}$	0,09
Eu^{3+}	3	3	0	7F_0	0
Gd^{3+}	0	7/2	2	$^8S_{7/2}$	7,88
Tb^{3+}	3	3	3/2	7F_6	11,82
Dy^{3+}	5	5/2	4/3	$^6H_{15/2}$	14,17
Ho^{3+}	6	2	5/4	5I_8	14,07
Er^{3+}	6	3/2	3/5	$^4I_{15/2}$	11,48
Tm^{3+}	5	1	7/6	3H_6	7,15
Yb^{3+}	3	1/2	8/7	$^2F_{7/2}$	2,57

Tabla I:3 La tabla muestra para los Ln^{3+} sus términos L_i , S_i , g_i , nivel fundamental y $\chi_m T$ calculada.

La energía de los niveles magnéticos en que se desdobra el estado J de un ion lantánido en un campo cristalino ($\pm m_j$) depende de la orientación de sus momentos magnéticos respecto a los ejes de referencia del ion. Ello es el origen de la anisotropía magnética de los compuestos de coordinación de los lantánidos. La anisotropía magnética es responsable de la histéresis y coercitividad de origen molecular que se dan en algunos compuestos de coordinación de los lantánidos, cual está motivando de intensos esfuerzos de investigación.

4. Compuestos de Coordinación como Sistemas Funcionales

Durante mucho tiempo, los compuestos de coordinación habían constituido un desafío para la química. Estas especies no fueron clasificadas o catalogadas hasta el siglo XX, pues su entendimiento no era sencillo, de ahí que adoptaran el nombre de "complejos" que hoy en día se sigue empleando. La primera teoría para describir estos compuestos la propuso Alfred Werner en 1893 y con la cual fue el primer químico inorgánico en ganar un premio Nobel. Desde entonces, el campo ha evolucionado con rapidez, hasta hacer de los complejos una de las principales herramientas en la creación de nuevos materiales aplicados; compuestos funcionales que aporten nuevos beneficios, por ejemplo en medicina,^{30,31} que sean provechosos como los nuevos catalizadores^{32,33} o que aumenten el rendimiento ya sea en la calidad de nuevos tintes,³⁴ etc. En nuestro caso estamos interesados en aquellos compuestos que puedan cumplir como dispositivos en la tecnología de la información, concretamente empleando los espines de los metales encapsulados para el procesado cuántico de la información.³⁵

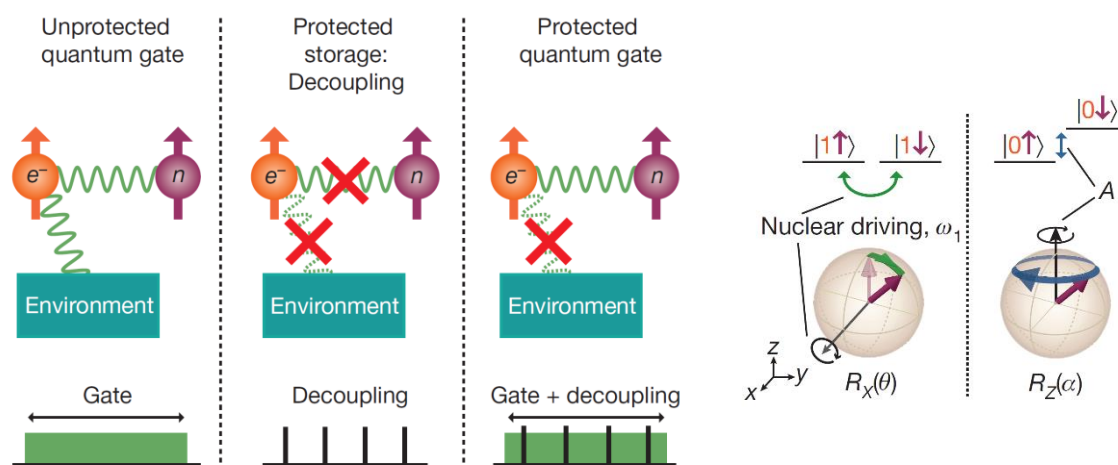


Figura I:6 (Der.) Representación de una operación con una puerta cuántica en presencia de decoherencia. (Izq.) Dinámica de rotación de un sistema de acoplamiento electrón-espín nuclear actuando como operador.³⁶

I

El magnetismo molecular tiene varios campos de aplicación, en la actualidad entre las aplicaciones del magnetismo se puede encontrar en gran variedad de objetos de uso diario como tarjetas de crédito, altavoces o componentes de ordenadores. El magnetismo molecular pretende dar un salto fundamental en la tecnología aprovechando las propiedades que puede aportar la química a los nuevos materiales, además de las posibilidades en miniaturización y en explotación de las leyes de la mecánica cuántica. Algunos de los campos en los que más empeño y esfuerzos se están dedicando son por ejemplo los refrigerantes magnéticos,³⁷ la transición de espín, más conocido como "spin crossover"³⁸ y los imanes unimoleculares.³⁹

La refrigeración magnética se basa en el cambio de temperatura que sufre un material magnético cuando se expone a una variación del campo magnético en condiciones adiabáticas. Si la variación del campo genera un aumento de la entropía debido a la generación de estados degenerados, en condiciones adiabáticas, para mantenerse la entropía total, se produce un descenso de la temperatura. Este fenómeno es conocido como efecto magnetocalórico. Todos los materiales magnéticos responden a este efecto, aunque el objetivo de las investigaciones actuales es conseguir materiales dónde los cambios de temperatura sean tan grandes que se puedan aplicar tecnológicamente, y utilizarlo a escalas nanoscópicas.⁴⁰

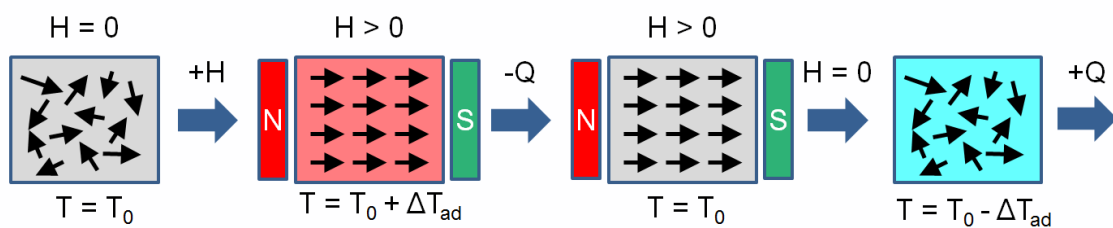


Figura I:7 Representación del mecanismo del efecto magnetocalórico.

La transición de espín ocurre en metales de transición que pueden estar en más de una configuración electrónica según el desdoblamiento del campo cristalino (campo débil o campo fuerte) y además, que ambas configuraciones tengan energías muy parecidas. En esas circunstancias, se puede desencadenar la transición de espín mediante estímulos externos, tales como una variación de temperatura, presión e irradiación de luz, o por influencia de un campo magnético. Este tipo de compuestos podrían actuar como interruptores o se podrían usar para el almacenaje de información.⁴¹

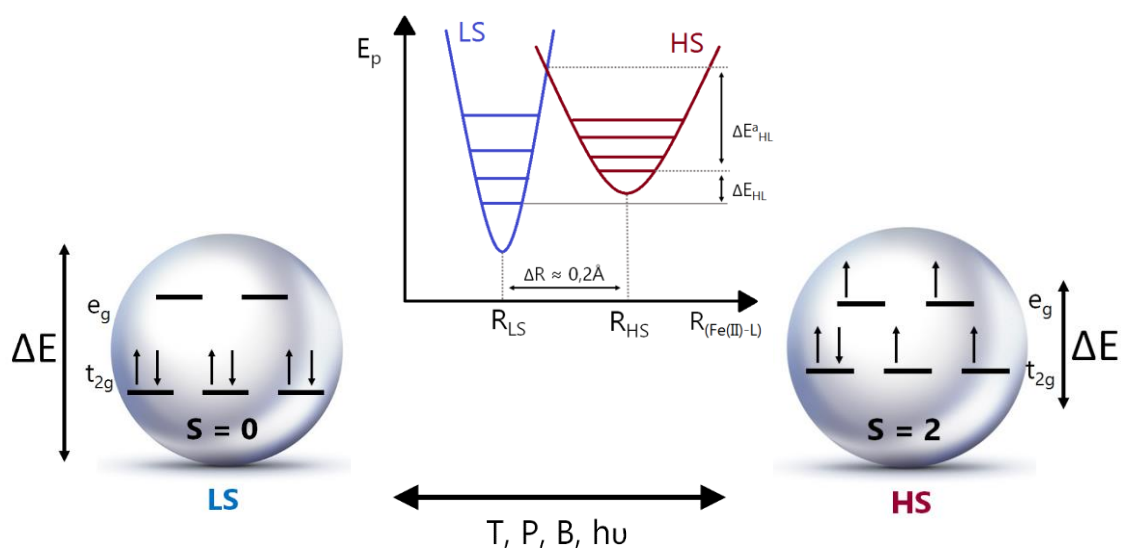


Figura I:8 Diagrama de los potenciales de vibración de los estados de bajo (LS) y alto (HS) espín expresado por la variación en el radio de un $\text{Fe}^{(III)}$ con ligandos simétricos junto a las diferentes condiciones que pueden afectar al fenómeno de transición.⁴²

Los imanes unimoleculares presentan generalmente un estado fundamental de espín elevado y siempre una marcada anisotropía magnética, dando lugar a una lenta relajación debido a una barrera energética para la inversión de la orientación del momento magnético que es de origen molecular. Ello permite a las moléculas individuales mantener la magnetización después de retirar el campo magnético. Al ser una propiedad intrínseca de la molécula, ello abre la posibilidad de usar moléculas para el almacenamiento de información con una

alta densidad. Por esta razón, este fenómeno ha centrado en las dos últimas décadas enormes esfuerzos en el campo del magnetismo molecular.⁴³

4.1 Imanes Unimoleculares

Los imanes unimoleculares (SMM) se conocen como tales desde hace aproximadamente dos décadas.⁴⁴ El clúster que se considera el primer imán molecular como tal es el famoso $[\text{Mn}_{12}\text{-Acetato}]$.^{45,46} Son moléculas que se caracterizan por mostrar una relajación magnética lenta. Su interés radica en sus posibles aplicaciones tecnológicas y el reemplazo de cualquier sistema que emplee imanes, contribuyendo drásticamente a la miniaturización en el almacenamiento de información.

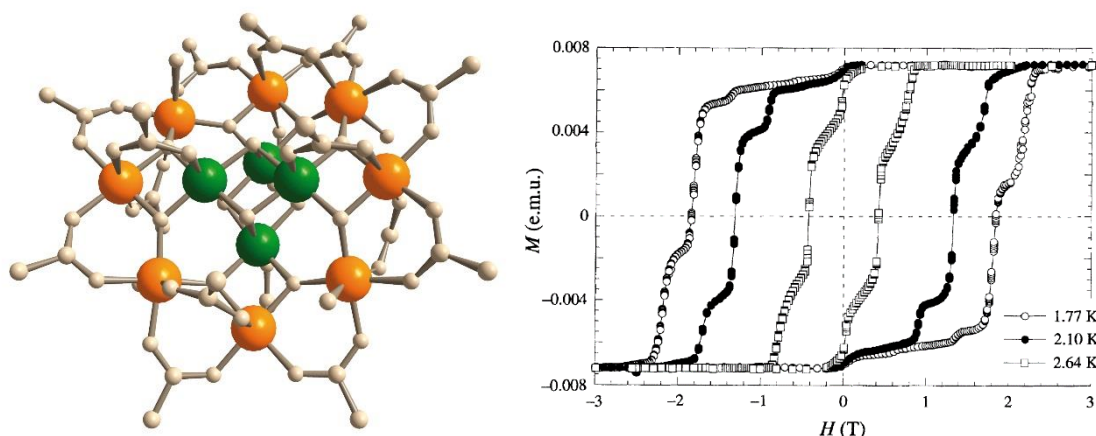


Figura I:9 (Izq.) Estructura cristalina del $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$. (Izq.) Ciclo de histéresis de la magnetización del $[\text{Mn}_{12}\text{-ac}]$ a diferentes temperaturas, exhibiendo el comportamiento característico del efecto túnel de un imán unimolecular.⁴⁷

La lenta relajación de la magnetización a bajas temperaturas requiere un estado fundamental de alto espín (S) y la presencia de una anisotropía magnética en el estado fundamental (D) de signo negativo. La anisotropía rompe la degeneración del multiplete de niveles del estado S y, si es negativa origina una barrera de energía potencial entre los dos subniveles de mayor magnetización, lo

que impide la orientación aleatoria del vector de magnetización en ausencia de un campo magnético. Sin embargo, existen varios mecanismos por los cuales se puede producir dicha relajación.⁴⁸ Al medir la magnetización de la muestra en presencia de campos magnéticos de orientación cíclica, se debe obtener un ciclo de histéresis si el compuesto se comporta como un imán. En general, el retorno del espín requiere de cierta energía para su reorientación, así por debajo de la temperatura de bloqueo (T_b), y cuando es retirado el campo, el proceso de relajación (decoherencia) se ralentiza y por tanto se mantiene la magnetización remanente.

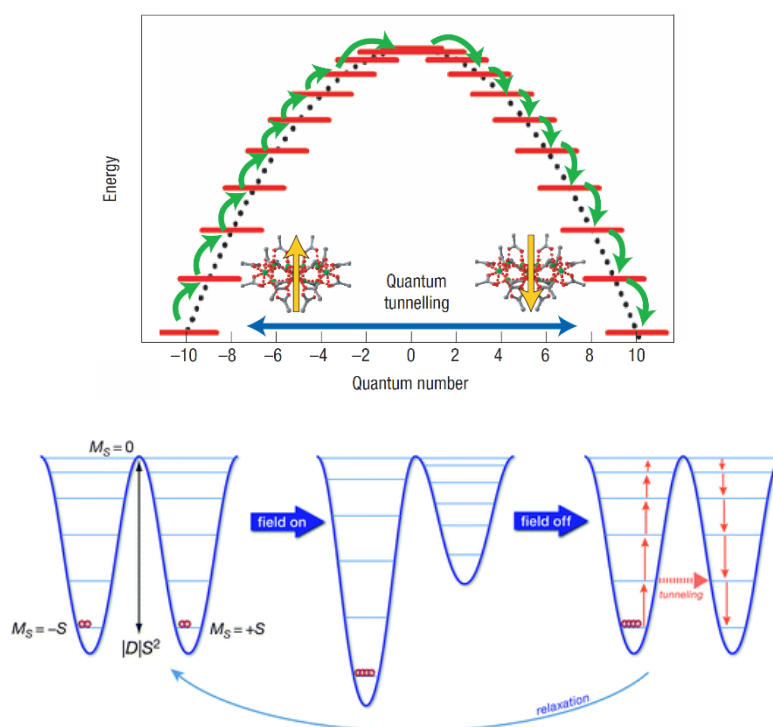


Figura I:10 (Arriba) Dinámica de magnetización vía efecto túnel entre los diversos niveles energéticos de $[\text{Mn}_{12}\text{-ac}]$.⁴⁹ (Abajo) Diagrama esquemático de la magnetización y el proceso de relajación para un SMM.⁵⁰

Si la relajación se produce simplemente por un mecanismo térmico superando la barrera energética, el tiempo de la relajación sigue una ley de Arrhenius para la energía de activación (U_{ef}) la cual corresponde a la diferencia máxima de energía entre los estados desdoblados a campo cero, ya que a mayor

I

temperatura, mayor probabilidad de sobrepasar la barrera energética generada por la anisotropía.

$$U = |D|S^2 \qquad \tau = \tau_0 e^{U_{ef}/T}$$

Cómo la dinámica de magnetización tiende a ser más rápida que los tiempos de medida frente a la variación del campo (M vs H) se suelen emplear campos oscilantes pequeños inducidos por corrientes alternas. Si esta pauta se mantiene al modificar las frecuencias y la susceptibilidad es dependiente del campo, el compuesto se considera un imán molecular. A menudo, existen otras vías de relajación magnética además de la inducida térmicamente a través de la barrera energética. La más común es la vía de relajación por tunelling cuántico (efecto túnel) a través de la barrera energética, que ocurre entre estados a ambos lados de la barrera que tienen la misma energía. Se puede suprimir de manera efectiva este mecanismo de relajación rompiendo esa degeneración mediante la aplicación de un campo magnético externo de magnitud constante. Matemática y físicamente la relajación lenta de la magnetización se explica porque en los experimentos de susceptibilidad a corriente alterna, la dependencia del tiempo frente a la polarización del campo es $H_{ac}\cos(\omega t) + H_{dc}$, donde ω es la frecuencia angular ($\omega=2\pi\nu$, siendo ν la frecuencia ac) y H_{ac} la amplitud del campo ac magnético, donde generalmente $H_{dc} = 0$. Por debajo de cierta temperatura y por encima de cierta frecuencia, el momento magnético local no puede seguir el campo ac externo y se manifiesta una desviación en la fase de la magnetización ($M(t)$) y en consecuencia de la susceptibilidad, introduciendo los componentes de "en fase" (χ') y "fuera de fase" (χ'') en la susceptibilidad ($\chi = \chi' + i\chi''$). En los límites, cuando ω tiendo a 0 o ∞ , la susceptibilidad ac se conoce como isotérmica (χ_T) y adiabática (χ_s), respectivamente.

$$\mathbf{M}(t) = H_{ac}(\chi' \cos(\omega t) + \chi'' \sin(\omega t))$$

El diseño de una estructura diana con propiedades y funciones específicas representa una aspiración eterna de los químicos sintéticos. En el caso de los imanes unimoleculares, se buscan vías eficaces para nuevos compuestos con el objetivo último de aplicarlos en la espintrónica cuántica y para materiales de almacenamiento de alta densidad a temperaturas fácilmente accesibles. A pesar de que se está lejos de este objetivo, los avances para mejorar sus propiedades y alcanzar temperaturas y barreras de bloqueo elevadas con tiempos de relajación más lentos ha sido rápido y significativo. Por ejemplo, el récord para la barrera anisotrópica es de $\Delta E=1025\text{K}$ para un compuesto bipiramidal unimolecular de $[\text{Dy}]^{51}$, de $\Delta E=528\text{K}$ para un agregado de $[\text{Dy}_5]^{52}$ y 459K para un heterometálico $[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Dy}^{\text{III}}]^{53}$, y aunque existen algunos casos más, estas temperaturas no son las habituales y los imanes unimoleculares se suele encontrar alrededor de los 10K . Además, la temperatura de bloqueo se encuentra en un máximo de 14K mostrado por un complejo que exhibe un radical de N_2^{3-} puente entre un $[\text{Tb}_2]$, es decir, radicalmente sensible al aire.⁵⁴

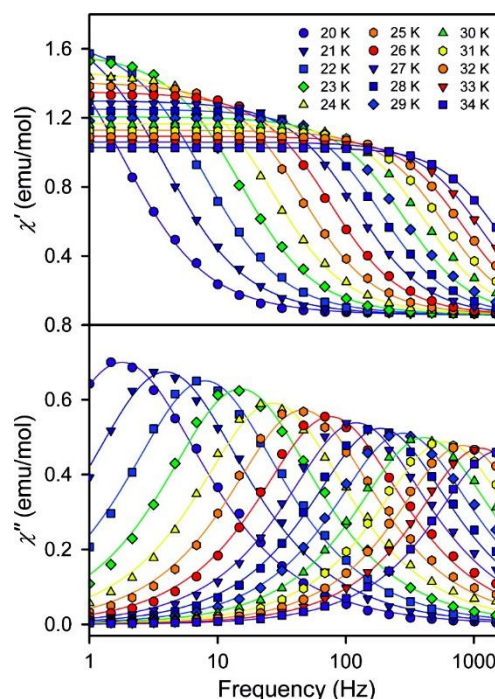
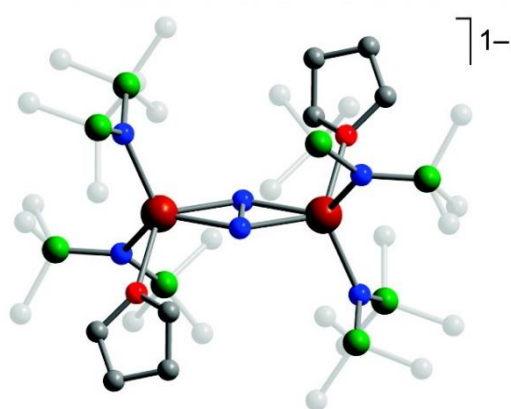


Figura I:11 (Izq.) Estructura cristalina del complejo $[\text{Tb}_2]$ con el puente del radical N_2^{3-} . (Der.) Susceptibilidad magnética en ac de los componentes dentro (χ') y fuera (χ'') de fase.⁵⁴

I

Hasta la fecha, para los agregados de metales 3d y 3d/4f, en el enfoque sintético para aumentar el tiempo de coherencia se optaba aumentar S y la multinuclearidad⁵⁵ pero entonces disminuía D a causa de la compensación mutua que ejercen las anisotropías de los iones individuales. A raíz de los últimos descubrimientos con lantánidos y compuestos mononucleares de metales 3d, se está tendiendo a buscar compuestos de un alto momento angular orbital que tengan un estado fundamental bien separado del resto.^{56,57}

4.2 Computación Cuántica

La computación cuántica (QC) es el futuro de la informática, una evolución revolucionaria de la computación clásica. La QC se fundamenta en el uso de bits cuánticos (qubit) en vez de bits. La diferencia radica en utilizar sistemas que basen su funcionamiento en la mecánica cuántica en lugar de la clásica. Esta última es la que gobierna la tecnología computacional de hoy día, la que se conforma de dominios magnéticos nanométricos para el guardado de información y de magnetoresistencias para la punta lectora, y que dio el premio Nobel de física en 2007 a los doctores Albert Fert y Peter Grünberg. El conjunto de este sistema es el que finalmente procesa la información, la corriente entre ambos es la señal para la cabeza lectora, y sus diferencias en la fuerza representan unos y ceros, es decir, los dos valores que pueden adoptar los bits.

Un bit en esencia es un acrónimo inglés que significa "dígito binario", por lo que cualquier propiedad o característica que tenga dos estados diferenciados, con los que se pueda interactuar y que puedan ser detectados, se puede considerar un bit; o en el caso de la computación cuántica, un bit cuántico (qubit). En este último caso, la información está contenida en dos posibles estados cuánticos de un sistema físico ($|0\rangle$ y $|1\rangle$) y las infinitas superposiciones de estos

dos estados ($|\Psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$). Con estas definiciones se pueden realizar operaciones lógicas a través del álgebra booleana a partir de las denominadas puertas lógicas, que son la base del funcionamiento informático.

El gran reto es encontrar sistemas físicos apropiados para su implementación. Por ello los ordenadores cuánticos son un magnífico y a la vez grandísimo desafío para la nanotecnología, la cual lo puede enfocar desde diversos campos de estudio.⁵⁸ Se han propuesto variados enfoques a estos sistemas, uno de los primeros fue a través de protones en resonancias magnéticas nucleares,⁵⁹ otros científicos abogan por sistemas con una arquitectura de trampas de iones,⁶⁰ otros utilizan los fotones para realizar los procesos funcionales⁶¹, pero también podemos encontrar sistemas realizados a base de circuitos de superconductores⁶² o métodos controlados por quantum dots.⁶³ Recientemente se ha propuesto que los espines electrónicos podrían constituir buenas definiciones de qubits, y su manipulación permitir la realización de las operaciones lógicas propias de la QC.⁶⁴

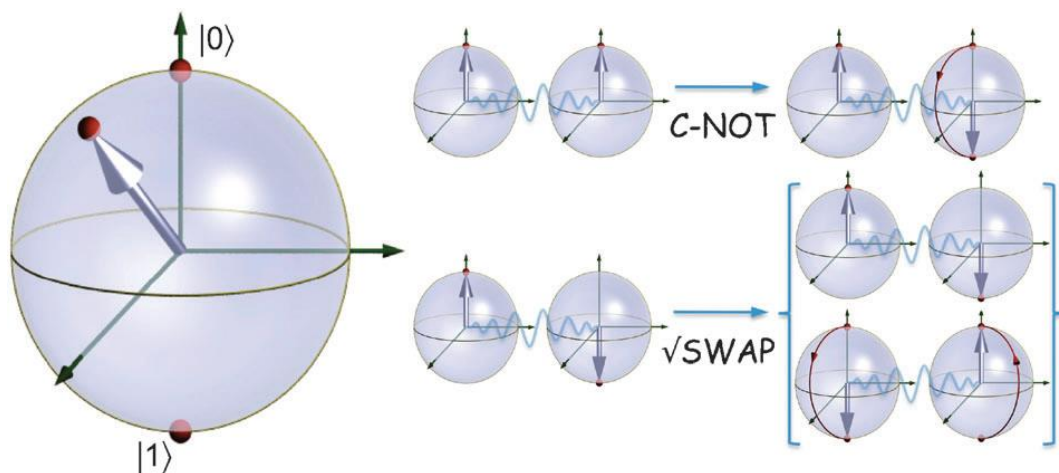


Figura I:12 Representación esquemática de un qubit y las operaciones lógicas CNOT y $\sqrt{\text{SWAP}}$.⁶⁵

Todo este esfuerzo se justifica porque puede representar un avance enorme en la miniaturización de la computación, pero además permitirá resolver

I

problemas a mucha mayor velocidad, efectuar cálculos hasta hoy día intratables, y acometer retos informáticos que hoy no se pueden ni vislumbrar,⁶⁶⁻⁶⁹ como por ejemplo una nueva era para la nueva encriptación de información.⁷⁰

En lo que se refiere al uso de espines electrónicos, algunos grupos han destacado en el diseño y creación de sistemas moleculares apropiados para que puedan realizar esas funciones.⁷¹⁻⁷⁴ Dichos sistemas utilizan metales paramagnéticos como portadores de los espines electrónicos que deberán actuar como qubits, y por lo tanto, su elaboración se basa en la química de coordinación.

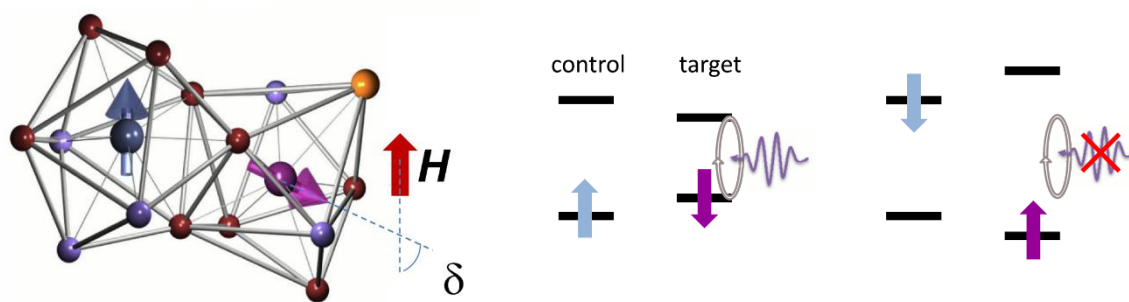


Figura I:13 (Izq.) Poliedro de coordinación alrededor del espín diana, mostrando la anisotropía de los ejes. (Der.) Ilustración de una operación cuántica (CNOT) para los dos espines acoplados.⁶⁴

Desde la síntesis química se proponen soluciones en el contexto del magnetismo molecular y a través de la química de coordinación. El diseño químico debe proporcionar los revestimientos ideales de esos espines electrónicos, posibles qubits, las condiciones apropiadas para su funcionamiento, su adaptabilidad a la manipulación y el potencial de realizar algoritmos. Desde hace un tiempo, nuestro grupo se ha significado en la preparación de posibles QGs, desarrollando durante estos años herramientas para la síntesis de moléculas funcionales con estructuras y propiedades definidas, útiles en este y otros ámbitos.

5. Objetivos del trabajo

Como se ha destacado ya, la versatilidad de los complejos de coordinación magnéticos depende del diseño de ligandos para el ensamblaje de iones metálicos paramagnéticos en moléculas con la topología y propiedades deseadas. El trabajo realizado para esta memoria une cada paso necesario hasta la obtención de moléculas funcionales, desde la síntesis orgánica hasta su coordinación con metales y los estudios posteriores. Una gran parte del trabajo se centrará en el uso de lantánidos, debido a sus características únicas y su potencial en muchos ámbitos, como el de la QC. Por lo que en este manuscrito se abordará en primer lugar la preparación y análisis de compuestos orgánicos que permitan la agregación de centros metálicos en forma de estructuras inéditas y con propiedades novedosas. La tesis aborda el estudio de las propiedades físicas de los nuevos sistemas obtenidos, con énfasis en sus propiedades funcionales.

Para la obtención de agregados metálicos originales por sus propiedades magnéticas o su relevancia como qubits y puertas lógicas cuánticas se ha pretendido diseñar y llevar a cabo la síntesis de nuevos ligandos basados en grupos β -dicetona, como se describe en el *Capítulo II*.

Uno de los objetivos de esta tesis es generalizar un método sintético descubierto en nuestro grupo para la obtención de complejos heterometálicos de lantánidos, con topología controlada y con una disposición selectiva y predeterminada de distintos iones lantánido en las distintas posiciones de la molécula.

Los *Capítulo III* y *Capítulo IV* se centran en la síntesis y caracterización de agregados heterometálicos con centros metálicos de lantánido como los descritos anteriormente. Se discutirán los resultados y se intentará explorar los límites sintéticos de estos sistemas.

I

En último lugar, durante el *Capítulo V*, se abordarán otros sistemas con características sin precedentes en química de coordinación.

En el trasfondo de este trabajo, subyace un objetivo más ambicioso; la consecución de moléculas hábiles para la computación cuántica. La relevancia de muchos de los compuestos en esta tesis en el campo de la computación cuántica ha sido puesta en evidencia gracias a la estrecha colaboración con el grupo de física de la materia condensada del ICMA, en la Universidad de Zaragoza, liderado por el Profesor Fernando Luis. En los últimos años se han dedicado gran parte de los esfuerzos de la investigación en este prometedor campo. Un campo de la información cuántica, en el que grandes empresas a nivel mundial ponen todo su empeño para que en los próximos años esta tecnología aún joven, esté al alcance de todos.^{75,76}

Bibliografía

- (1) Debnath, S.; Linke, N. M.; Figgatt, C.; Landsman, K. A.; Wright, K.; Monroe, C. *Nature* **2016**, *536*, 63–66.
- (2) de Silva, A. P.; Uchiyama, S. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2* (7), 399–410.
- (3) Fischer, E.; Jourdan, F. *Chem. Ber.* **1883**, *16* (11), 6–7.
- (4) Feldkamp, U.; Niemeyer, C. M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45* (12), 1856–1876.
- (5) Diederich, F.; Gómez-López, M. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28* (5), 263–277.
- (6) Lebedeva, M. A.; Chamberlain, T. W.; Khlobystov, A. N. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (20), 11301–11351.
- (7) Winpenny, R. E. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, *6* (1), 1–10.
- (8) Chakrabarty, R.; Mukherjee, P. S.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (11), 6810–6918.
- (9) Holliday, B. J.; Mirkin, C. a. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40* (11), 2022–2043.
- (10) Clegg, J. K.; Li, F.; Lindoy, L. F. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (17–18), 2536–2550.
- (11) Castellano, M.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Ferrando-Soria, J.; Pardo, E.; Fortea-Pérez, F. R.; Stiriba, S. E.; Barros, W. P.; Stumpf, H. O.; Cañadillas-Delgado, L.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C.; de Munno, G.; Armentano, D.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *303*, 110–138.
- (12) Suess, H. E.; Urey, H. C. *Rev. Mod. Phys.* **1956**, *28* (1), 53–74.
- (13) Moeller, T. *The chemistry of the lanthanides*, Reinhold Publishing Corporation: Illinois, 1963.
- (14) Dangelo, P.; Zitolo, A.; Migliorati, V.; Chillemi, G.; Duvail, M.; Vitorge, P.; Abadie, S.; Spezia, R. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (10), 4572–4579.
- (15) Rinehart, J.; Long, J. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078–2085.
- (16) Cotton, S. *Lanthanide and actinide chemistry*, Woollins, D., Crabtree, B., Atwood, D., Meyer, G., Eds.; Wiley: Ruland, UK, 2006.

I

- (17) Tsukube, H.; Shinoda, S. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (6), 2389–2403.
- (18) Petrosyants, S.; Dobrokhotova, Z.; Ilyukhin, A.; Novotortsev, V. *Inorganica Chim. Acta* **2013**, *408*, 39–45.
- (19) Liu, Y.; Han, B. H.; Chen, Y. T. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200–202*, 53–73.
- (20) Alguacil, F. J.; Rodríguez, F. *Rev. Metal.* **1997**, *33* (c), 187–196.
- (21) Liao, C.; Wu, S.; Cheng, F.; Wang, S.; Liu, Y.; Zhang, B.; Yan, C. *J. Rare Earths* **2013**, *31* (4), 331–336.
- (22) Charalampides, G.; Vatalis, K. I.; Apostoplos, B.; Ploutarch-Nikolas, B. *Procedia Econ. Financ.* **2015**, *24* (15), 126–135.
- (23) Du, X.; Graedel, T. E. *Sci. Total Environ.* **2013**, *461–462*, 781–784.
- (24) Liddle, S. T.; van Slageren, J. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (19), 6655–6669.
- (25) Kahn, O. *Molecular magnetism*; VHC: New York, 1993.
- (26) Morse, P. M. *Science (80-.)*. **1932**, *76* (1971), 326 LP-328.
- (27) Aromí, G.; Chibotaru, L. F.; Bendix, J.; Clement-Juan, J. M.; Bernot, K.; Clérac, R.; Collison, D.; Lan, Y.; Coronado, E.; Liddle, S. T.; Gaita-Ariño, L.; Luis, F.; Gatteschi, D.; Pedersen, K. s.; Klyatskaya, S.; Roubeau, O.; Ruben, M.; Sessoli, R. W. S.; Slageren, J. van; Sorace, L.; Tang, J.; Ungur, L.; Woodruff, D. N.; Zhang, P. *Lanthanide and Actinides in Molecular Magnetism*, 1st ed.; Layfield, R. A., Murugesu, M., Eds.; Wiley-VCH, 2015.
- (28) Ribas Gispert, J. *Química de coordinación*; Omega, Ed.; Edicions UB: Barcelona, 2000.
- (29) Benelli, C.; Gatteschi, D. *Introduction to Molecular Magnetism*, first.; Wiley-VCH: Florence, 2015.
- (30) Viswanathan, S.; Kovacs, Z.; Green, K. N.; Ratnakar, S. J.; Sherry, a. D. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (5), 2960–3018.
- (31) Gasser, G.; Ott, I.; Metzler-Nolte, N. *J. Med. Chem.* **2011**, *54* (1), 3–25.
- (32) Dhakshinamoorthy, a; Opanasenko, M.; Cejka, J.; Garcia, H. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (10), 2509–2540.
- (33) Devarajan, D.; Gunsalus, N.; Ess, D. H.; Periana, R. a. *Science (80-.)*. **2014**, *343* (March), 1232–1237.
- (34) Würthner, F.; Kaiser, T. E.; Saha-Möller, C. R. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (15), 3376–3410.
- (35) Troiani, F.; Affronte, M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (6), 3119–3129.

- (36) van der Sar, T.; Wang, Z. H.; Blok, M. S.; Bernien, H.; Taminiau, T. H.; Toyli, D. M.; Lidar, D. A.; Awschalom, D. D.; Hanson, R.; Dobrovitski, V. V. *Nature* **2012**, *484* (7392), 82–86.
- (37) Evangelisti, M.; Brechin, E. K. *Dalt. Trans.* **2010**, *39* (20), 4672.
- (38) Gütlich, P.; Garcia, Y.; Goodwin, H. a. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29* (6), 419–427.
- (39) Glaser, T. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 116–130.
- (40) Zhao, B. *Chem. Commun.* **2012**, *49* (11), 4–7.
- (41) Bousseksou, A.; Molnár, G.; Salmon, L.; Nicolazzi, W. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (6), 3313–3335.
- (42) Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C. *Dalton Trans.* **2005**, No. 12, 2062–2079.
- (43) Aromí, G.; Brechin, E. K.; McInnes, E. J. L.; Rebilly, J.-N.; Mallah, T.; Cornia, A.; Costantino, A. F.; Zobbi, L.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Matteo, M.; Sessoli, R.; Coulon, C.; Miyasaka, H.; Clérac, R.; Curély, J.; Barbara, B. *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena*; Winpenny, R., Ed.; Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- (44) Aubin, S. M. J.; Wemple, M. W.; Adams, D. M.; Tsai, H. L.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (33), 7746–7754.
- (45) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (5), 5873–5874.
- (46) Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Angew. Chemie-International Ed.* **2003**, *42* (3), 268–297.
- (47) Thomas, L.; Lioni, F.; Ballou, R.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barbara, B. *Nature*. 1996, pp 145–147.
- (48) Carlin, R. L. *Magnetochemistry*, 1st ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986.
- (49) Bogani, L.; Wernsdorfer, W. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (3), 179–186.
- (50) Neese, F.; Pantazis, D. a. *Faraday Discuss.* **2011**, *148* (0), 229–238–314.
- (51) Liu, J.; Chen, Y.-C.; Liu, J.-L.; Vieru, V.; Ungur, L.; Jia, J.-H.; Chibotaru, L. F.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Gao, S.; Chen, X.-M.; Tong, M.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (16), 5441–5450.
- (52) Blagg, R. J.; Murny, C. A.; McInnes, E. J. L.; Tuna, F.; Winpenny, R. E. P. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (29), 6530–6533.
- (53) Liu, J. L.; Wu, J. Y.; Chen, Y. C.; Mereacre, V.; Powell, A. K.; Ungur, L.; Chibotaru,

- L. F.; Chen, X. M.; Tong, M. L. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53* (47), 12966–12970.
- (54) Rinehart, D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14236–14239.
- (55) Papatriantafyllopoulou, C.; Moushi, E. E.; Christou, G.; Tasiopoulos, A. *J. Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (6), 1597–1628.
- (56) Craig, G. A.; Murrie, M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (8), 2135–2147.
- (57) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (7), 5110–5148.
- (58) Ladd, T. D.; Jelezko, F.; Laflamme, R.; Nakamura, Y.; Monroe, C.; O'Brien, J. L. *Nature* **2010**, *464* (7285), 45–53.
- (59) Jones, J. A.; Mosca, M.; Rasmus H. Hansen. *Lett. To Nat.* **1998**, *393* (May), 344–346.
- (60) Barreiro, J. T.; Müller, M.; Schindler, P.; Nigg, D.; Monz, T.; Chwalla, M.; Hennrich, M.; Roos, C. F.; Zoller, P.; Blatt, R. *Nature* **2011**, *470* (7335), 486–491.
- (61) Rambo, T. M.; Altepeter, J. B.; Kumar, P.; D'Ariano, G. M. *Phys. Rev. A* **2016**, *93* (5), 52321.
- (62) Fedorov, A.; Steffen, L.; Baur, M.; Wallraff, A. *Nature* **2011**, *481* (7380), 4.
- (63) Ramon, G. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *84* (15), 1–9.
- (64) Luis, F.; Repollés, A.; Martínez-Pérez, M. J.; Aguilà, D.; Roubeau, O.; Zueco, D.; Alonso, P. J.; Evangelisti, M.; Camón, A.; Sesé, J.; Barrios, L. A.; Aromí, G. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107* (11), 1–5.
- (65) Aromí, G.; Aguilà, D.; Gamez, P.; Luis, F.; Roubeau, O. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (2), 537.
- (66) Miller, J. S.; Epstein, A. J. *MRS Bull.* **2000**, *25*, 21–30.
- (67) Calude, C. S.; Longo, G. *Nat. Comput.* **2015**, *15* (2), 1–16.
- (68) Lvovsky, A. I. *Nat. Phys.* **2013**, *9* (1), 5–6.
- (69) Nielsen, M. A.; Chuang, I. L. *Cambridge University Press*. 2004, pp 191–193.
- (70) Lydersen, L.; Wiechers, C.; Wittmann, C.; Elser, D.; Skaar, J.; Makarov, V. *Nat. Phot.* **2010**, *4* (686), 5.
- (71) Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Ariño, A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (22), 7464.

-
- (72) Chilton, N. F.; Collison, D.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P.; Soncini, A. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2551.
- (73) Gatteschi, D.; Cornia, A.; Mannini, M.; Sessoli, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (8), 3408–3419.
- (74) Katoh, K.; Isshiki, H.; Komeda, T.; Yamashita, M. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (17–18), 2124–2148.
- (75) Bookatz, A. D.; Roetteler, M.; Wocjan, P. *IEEE Trans. Inf. Theory* **2016**, *62* (5), 2881–2894.
- (76) O'Malley, P. J. J.; Babbush, R.; Kivlichan, I. D.; Romero, J.; McClean, J. R.; Barends, R.; Kelly, J.; Roushan, P.; Tranter, A.; Ding, N.; Campbell, B.; Chen, Y.; Chen, Z.; Chiaro, B.; Dunsworth, A.; Fowler, A. G.; Jeffrey, E.; Megrant, A.; Mutus, J. Y.; Neill, C.; Quintana, C.; Sank, D.; Vainsencher, A.; Wenner, J.; White, T. C.; Coveney, P. V.; Love, P. J.; Neven, H.; Aspuru-Guzik, A.; Martinis, J. M. *Phys. Rev. X* **2016**, *6* (31007), 1–13.

II

Ligandos β -dicetona

1. Introducción

Existe una tradición en nuestro grupo de investigación por el diseño de ligandos multidentados para la formación de ensamblajes multinucleares con estructuras predeterminadas. Ello se ha logrado con éxito incorporando unidades β -dicetona en la estructura del ligando junto a otros grupos dadores. La elección de los ligandos β -dicetona viene dada por la idoneidad de su estructura intrínseca para la coordinación. Así, la β -dicetona, o también conocida como 1,3-dicetona es un grupo funcional en el cual dos carbonilos están separados entre sí por un solo átomo de carbono, proporcionando la posibilidad de formar un quelato de seis miembros áltamente estable.

Una β -dicetona se comporta como un ácido monoprótico. Este grupo funcional presenta tautomería ceto-enólica (Fig. II:1); el protón del α -carbono se puede encontrar también enlazado a uno de los dos oxígenos, indistintamente, formando un grupo enol. El protón involucrado puede ser fácilmente arrancado si estamos en el rango de pH apropiado. Por ello, las β -dicetonas actúan, bajo las condiciones apropiadas, como un ligando aniónico O-O' bidentado, el cual puede enlazar los cationes metálicos y formar y estabilizar compuestos de Werner muy estables. El equilibrio ceto-enólico depende de varios factores externos e internos, como la polaridad de los solventes o el efecto electrónico de sus propios sustituyentes. A su vez, la elevada acidez en presencia de metales se debe a la formación de una estructura resonante al establecerse un quelato que semeja un anillo de seis miembros, consecuencia de la presencia de dos grupos carbonilos separados tan solo por un átomo de carbono. Así, las β -dicetonas forman una gran variedad de complejos estables con la mayoría de metales. No hay más que consultar la bibliografía levemente, para en un momento, obtener una grandísima

cantidad de información, compuestos y estructuras nuevas que aparecen constantemente a partir de estos ligandos.¹ Hay una creciente cantidad de literatura especializada en las posibles aplicaciones de estos complejos como dispositivos moleculares y como precursores de los mismos.

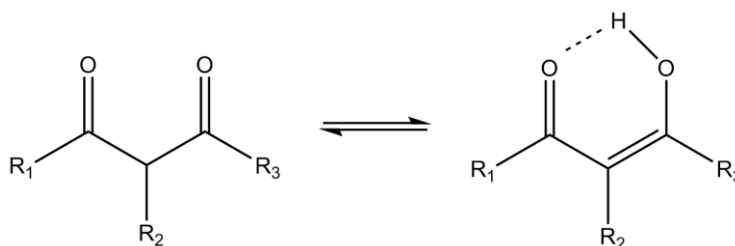


Figura II:1 Estructura general de una β -dicetona con el tautomerismo ceto-enólico.

La forma más simple de β -dicetona se conoce con el nombre de Hacac (acetilacetona o 2,4-pentanodiona) y ha sido ampliamente usada a lo largo de los años en la química de la coordinación.²⁻⁴ La versatilidad del propio Hacac y sus derivados como ligandos y a su uso en síntesis directas con resultados favorables, han propiciado que los investigadores desde hace años estén incorporando diversos grupos $acac^-$ en ligandos específicos para la preparación de metaloclústers en lo que constituye ahora una subárea importante de la química molecular.^{5,6} Añadido a esto, las β -dicetonas también están siendo usadas en la industria a gran escala, estando presentes en múltiples aplicaciones y reguladas por patentes.⁷⁻¹¹

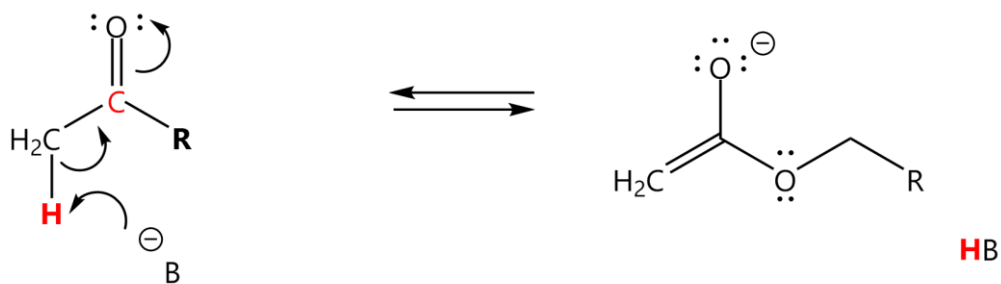
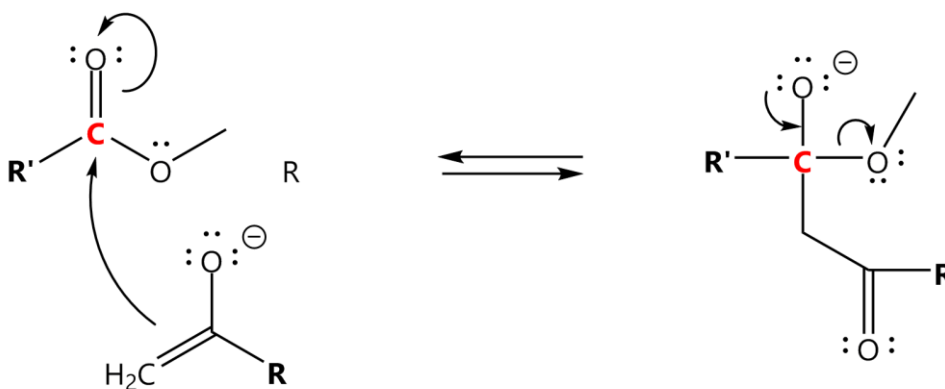
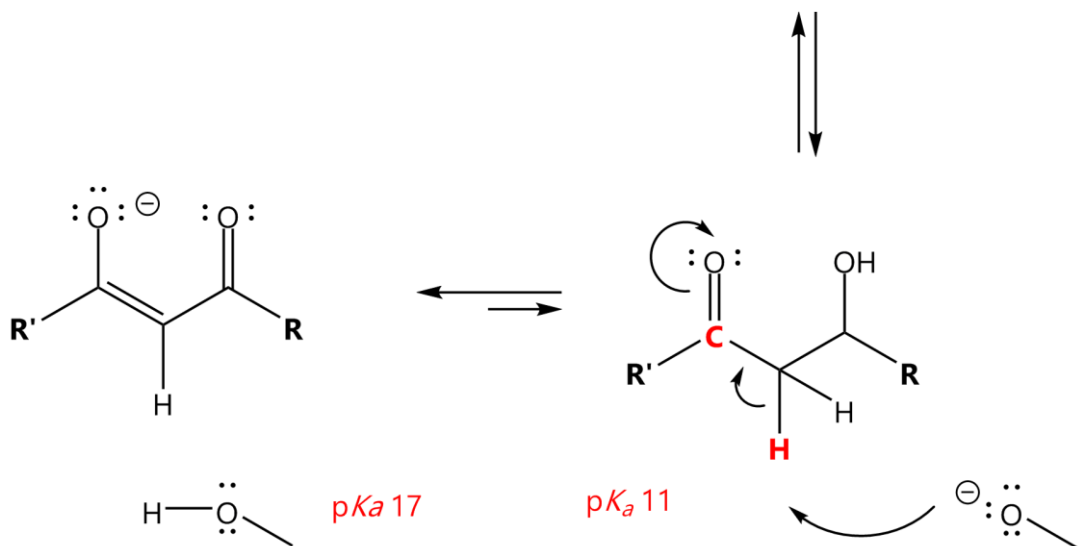
La posibilidad de incorporar varios grupos 1,3-dicetona en una misma molécula, en combinación o no de grupos dadores adicionales es crucial y permite novedosas aplicaciones para la química de coordinación. La funcionalización de estos complejos en la periferia de su estructura coordinante o su inserción en plataformas apropiadas da lugar a estructuras supramoleculares capaces de originar sistemas auto-organizados con peculiares propiedades físicas o químicas. Estas pueden ser homo- o heterometálicas y pueden incluso formar

parte de marcos metalo-orgánicos (MOFs) con porosidad definida. Más específicamente, las β -dicetonas, son una de las familias más ampliamente utilizadas como ligandos para la síntesis de complejos con lantánidos.¹² Los iones grandes, como los lantánidos (III) o actínidos (III) permiten alcanzar complejos de coordinación insaturados, principalmente $[M_x(L\text{-dicetona})_3]$ en disposición octaédrica, cuyas posiciones restantes se rellenan con moléculas de solvente hasta un elevado número de coordinación comprendido entre 10-12, con un abanico de posibles modos de coordinación muy elevado.

2. Síntesis

El modo más común y simple para sintetizar β -dicetonas es a través de la conocida reacción de Claisen, descrita hace más de cien años.¹³ La versión más extendida de esta reacción se basa en la presencia, en uno de los reactivos, de un hidrógeno en posición α respecto a un carbonilo, que en fuertes condiciones básicas da lugar a un enolato. Este último ataca entonces al carbonilo del otro reactivo, que a su vez debe tener un buen grupo saliente, como un alcóxido si se trata de un éster. El ataque se produce mediante la formación de un intermedio que rápidamente se reorganiza perdiendo el alcóxido y formando la β -dicetona. Las condiciones básicas son la razón por la que el producto se encuentra en su forma desprotonada. La electro-neutralidad se restablece añadiendo un ácido, que permite alcanzar la situación del equilibrio ceto-enólico (Fig II:2).

II

*Desprotonación de una cetona**Reacción del enolato de una cetona con el carbonilo de un éster**Intermedio tetraédrico.
Pérdida de un anión alcóxido.**Formación del anión del 1,3-cetoéster***Figura II:2** Esquema general de la reacción de Claisen empleada durante la síntesis de los ligandos β -dicetona durante este trabajo.¹⁴

Para explotar las β -dicetonas en la síntesis de ensamblajes supramoleculares funcionales es necesario incorporarlas en el número y disposición deseados en ligandos de mayor complejidad. En este sentido lo primero es saber qué se desea obtener. Por ejemplo, para lograr clústeres con metales paramagnéticos que muestren interacción entre ellos, el ligando debe aceptar la coordinación de al menos dos metales, que estén lo suficientemente cerca para que puedan interactuar entre ellos. Se debe diseñar un ligando que sea corto y flexible. Para ayudar en la caracterización, otro requisito será de utilidad; el hecho de que pueda interactuar entre sí a través de puentes de hidrógeno o interacciones π - π para formar una red cristalina estable y robusta, y así poder estudiar los compuestos de coordinación por medio de la difracción de rayos-X de monocristal.

Con respecto a la construcción de estos ligandos, su síntesis inicial es muy similar en sus primeras etapas. Se basa en el concepto de crear diversas unidades que deben unirse a través de la condensación de Claisen.^{15,16} También se pueden explotar otros métodos de síntesis similares para la 1,3-dicetona¹⁷ según la estructura final. Como base para el procedimiento de nuestros propios ligandos, nos guiamos por investigaciones en este campo ya realizadas;¹⁸ de las dos unidades hay una central que mantendremos constante y que consistirá en una piridina como espaciador y di-substituida en meta por ácidos carboxílicos que esterificaremos a conveniencia, mientras que la otra variará según las funcionalidades que estemos buscando.

La caracterización exhaustiva de estos compuestos se hace por difracción de rayos-X de monocristal cuando es posible, pero también mediante RMN.^{19,20} Además del espectro de RMN protón ^1H convencional y en algún caso de ^{13}C se procede además a las adquisiciones de espectros de RMN 2D como el gCOSY y

el gHMBC los cuales permiten una determinación más detallada. Generalmente estos espectros se muestran como gráficas de contornos, similar a un mapa topográfico. El gCOSY, (CORrelation SpectroscopY) se utiliza para identificar espines nucleares acoplados entre ellos, y por ende diferenciar sistemas aromáticos. Con un rápido vistazo al mapa se puede determinar en estos sistemas las señales de la diagonal que están directamente relacionadas con los picos habituales del ^1H , mientras que en la parte baja (o superior) se muestran los acoplamientos J (espín-espín), por lo que trazando un simple rectángulo a través de dicha diagonal se conocen los protones que interaccionan entre ellos. Por lo que respecta al gHMBC (Heteronuclear Multiple Bond Coherence), esta técnica permite determinar la conectividad Protón - Carbono u otros heteroátomos a larga distancia, pues se correlacionan los protones, no con sus respectivos carbonos si no aquellos situados entre 3 y 4 enlaces de distancia, y así diferenciar los protones situados en un mismo grupo aromático. Por otro lado, el HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence) relaciona los protones con el átomo al que están enlazados, ya que esta última técnica es selectiva de enlaces directos.

3. Ácido 6-(3-(2-hidroxifenil)-3-oxopropanoil)picolínico ($\text{H}_3\text{L1}$)

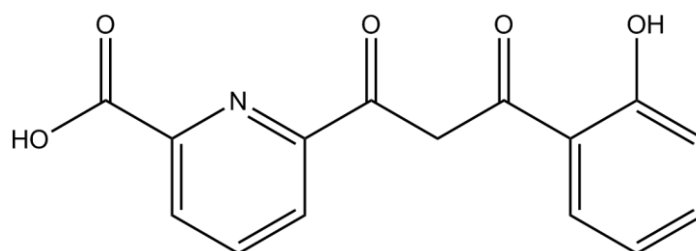


Figura II:3 Esquema del ligando $\text{H}_3\text{L1}$ en su forma cetónica.

El primer ligando (Fig. II:3) que mostramos es uno de los más fructíferos que se han utilizado en este grupo, ya que en los últimos años ha aportado magníficos resultados. Además, de su estructura han derivado otros dadores similares. Este ligando fue creado por primera vez en nuestro grupo y desde entonces la síntesis ha sido estudiada, modificada y optimizada.

Esta molécula orgánica consiste en un grupo principal β -dicetona adosado a un grupo fenol en meta, el cual es susceptible tanto de ser desprotonado y actuar de punto de unión con metales, como de crear interacciones débiles por enlaces de hidrógeno. Junto a estas funciones encontramos una carboxipiridina, en la otra posición meta de la β -dicetona, la cual aporta una segunda posición dónde coordinarse el metal (Fig. II:4).

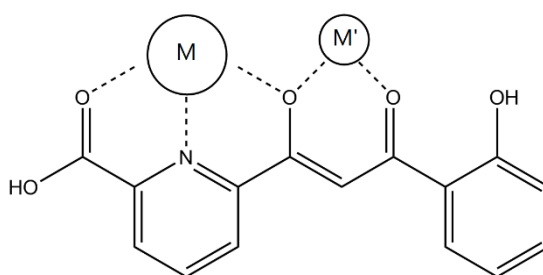


Figura II:4 Esquema de coordinación del ligando H₃L1.

La idea general es que se puede generar una molécula con varios modos de coordinación debido al amplio número de átomos dadores de los que dispone para enlazarse a los metales. Una característica importante es la asimetría, lo que permitiría la coordinación de diferentes metales en las distintas posiciones, y formar complejos asimétricos, uno de los grandes objetivos en nuestro programa de síntesis. Este esquema de la molécula se estudiará más detalladamente en los próximos capítulos ya que es la característica principal de los ligandos sintetizados y se ha explotado extensamente para ensamblar lantánidos diferentes con un gran éxito.

La síntesis de este ligando ya fue descrita anteriormente,²¹ pero la etapa intermedia, la cual desaparece por completo y la etapa final han sido optimizados. Hay que destacar que tanto el rendimiento como la facilidad con la que se obtiene el producto se han incrementado sustancialmente. Para la primera etapa consiste en una esterificación de Fisher,²² se emplea como compuesto de partida, el ácido piridin-2,6-dicarboxílico, un diácido comercial, que se esterifica empleando cloruro de tionilo en etanol. El producto se obtiene cuantitativamente por evaporación del solvente, y hay que dejarlo secar muy bien al vacío para eliminar los restos de HCl remanentes porque, aunque la mayor parte del HCl formado se elimina durante el proceso de rotavaporación, el producto se obtiene como un aceite muy espeso, el cual solidifica una vez se enfría y seca.

A continuación, se procede a la condensación de Claisen; a una solución de éter dietílico con exceso de metóxido de sodio recién preparado, se añade la cantidad estequiométrica de 2'-hidroxiacetofenona y el dietil piridin-2,6-dicarboxilato. Tras unas horas de reacción, se puede recoger el producto por simple filtración. En este punto se obtiene la sal del etil 6-(3-(2-hidroxifenil)-3-oxopropanoil)picolinato y bien se puede proceder directamente a la siguiente etapa o a la purificación del intermedio (más aconsejable). Para esto último se debe acidificar el crudo, filtrar y recrystalizar en metanol. La última etapa de la síntesis consiste en una hidrolización en acetona con una solución casi saturada de NaOH, ello para añadir la mínima cantidad de agua posible. El producto final precipita durante el proceso, por lo que se puede recoger por filtración al vacío, limpiarlo con agua y un poco de éter para eliminar posibles subproductos orgánicos. Para una total purificación, se recrystaliza en cloroformo caliente.

Entre las posibles razones de porqué durante la condensación de Claisen no se forma el ligando simétrico, que sería lo esperado ya que partimos de un éster simétrico, serían las cargas formales necesarias para tal efecto. Se sugiere que uno de los aniones intermediarios no es muy estable en la solución debido

al medio orgánico y apolar utilizado y por tanto la sal de la molécula precipita antes de que tenga lugar un segundo acoplamiento.

El análisis estructural al completo del ácido picolínico final se hace, en solución, a través de su predecesor, el éster etil 6-(3-(2-hidroxifenil)-3-oxopropanoil)picolinato. Hay varios motivos para ello, en primer lugar la solubilidad del éster es mayor que la del ácido final y por tanto obtenemos espectros más concentrados, con una señal más visible y más clara. Además, los protones alifáticos nos dan una buena referencia a la hora de estudiar las otras señales, con el añadido de que no interfieren en absoluto en la asignación del resto de la molécula, ahorrándonos así la señal de un ácido poco susceptible de verse y analizarse en profundidad (Fig. II:5).

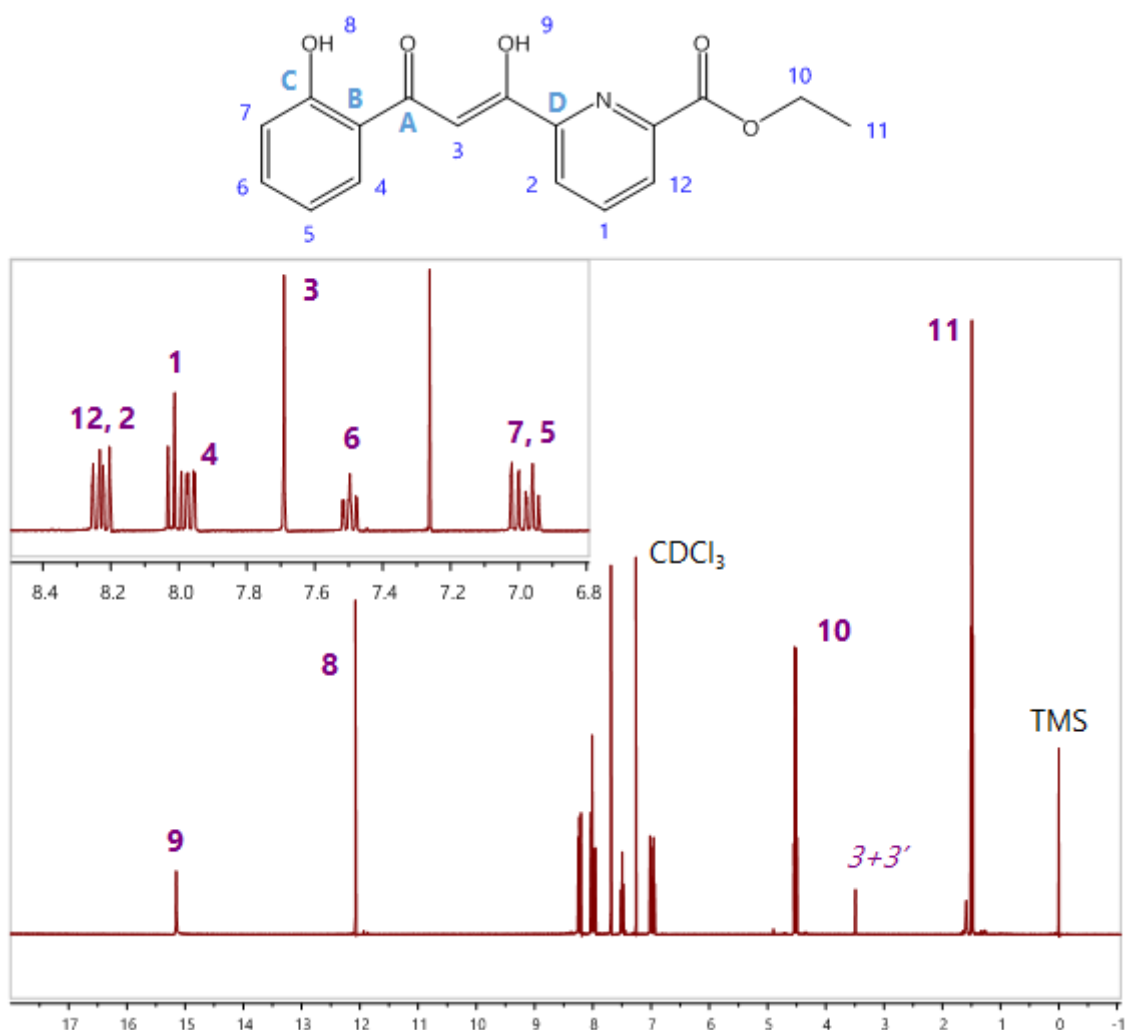


Figura II:5 RMN de 1H del ligando H_3L1 en solución de $CDCl_3$.

El primer espectro que se describe es el de ^1H , en él se ven varias señales fáciles de identificar, como son las del éster (10 y 11) y las de los alcoholes (8 y 9), que muestran desplazamientos elevados, sobretodo la señal del protón cetónico (9), que al estar en este sistema conjugado, eleva su acidez y por tanto su desplazamiento, como también ocurre con el protón del grupo metino $-\text{CH}-$ (3), que se espera alrededor de 6ppm, y se encuentra a 7,7ppm. Además, se ve una señal pequeña a aproximadamente 3,5ppm que corresponde a los dos protones metilénicos $-\text{CH}_2-$ de la forma cetónica del ligando. Para identificar los grupos aromáticos se prevé con el uso de tablas que por norma general los grupos piridina están más desplazados que los aromáticos con sustituyentes, como es el caso del fenol, por ser este primero un grupo electronegativo muy cercano a los protones dentro del mismo sistema conjugado.

En cualquier caso y para asignarlos sin ambigüedad se utiliza la técnica de gCOSY. Ello permite distinguir claramente dos grupos de solapamiento bien diferenciados. Por un lado tenemos las últimas señales de la zona aromática; al ser un grupo de tan sólo tres señales se confirma que corresponden a la piridina. Por otro lado, los otros picos también crean un sistema de solapamiento correspondiente a los cuatro protones del fenol (Fig. II:6).

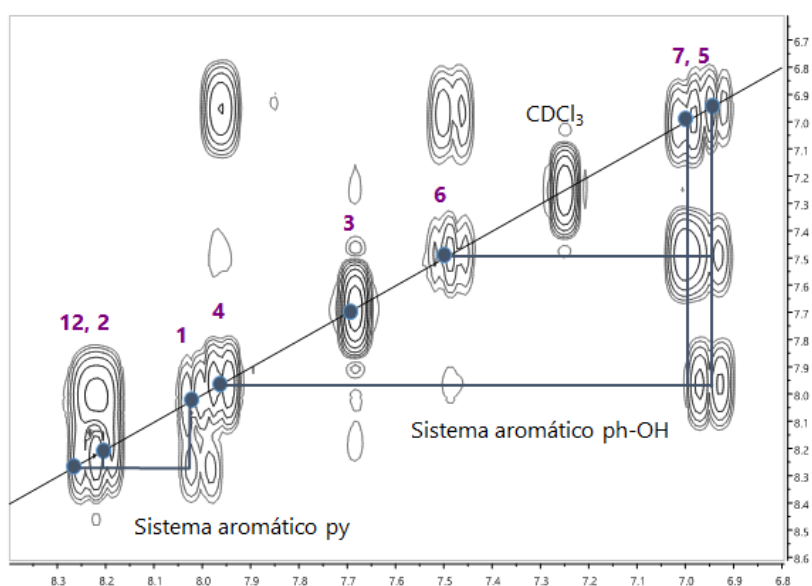


Figura II:6 RMN-COSY del ligando $\text{H}_3\text{L1}$ en CDCl_3 .

Para acabar la asignación sólo queda determinar cuál es cual, para ello nos basamos en el gHMBC dónde se observa para cada protón, los solapamientos a larga distancia, con la ventaja que además los correlacionamos con el tipo de carbono al que está unido. En este sentido, se empieza la caracterización por el protón (3) con el que se distingue fácilmente el acoplamiento con el metino (A) y que otro protón también acopla con este carbono y por tanto es el (4), ya que la señal corresponde con un doblete del anillo aromático fenólico y se encuentra a tres enlaces de distancia, por otro lado a 8,02ppm vemos como el triplete de la piridina (1) se acopla a otros tres enlaces con los carbonos cuaternarios de la misma piridina, mientras que para (2) y (12) no se observa ningún tipo de señal excepto la correspondiente a ellos mismos. Seguidamente diferenciamos entre (B) y (C), el carbono que enlaza con el fenol (C) tiene un mayor desplazamiento químico y lo observan (4), (6) y el propio fenol (11), mientras que (D) está en el desplazamiento típico de un carbono conjugado aromáticamente y a la distancia óptima para ser visto tanto por (5) como por (7). Mientras que finalmente (D) se observa muy levemente tras el acoplamiento de (3) y (1). De esta manera tenemos los protones y los todos los carbonos cuaternarios asignados, y una más que completa asignación de las señales que muestra la molécula (Fig. II:7).

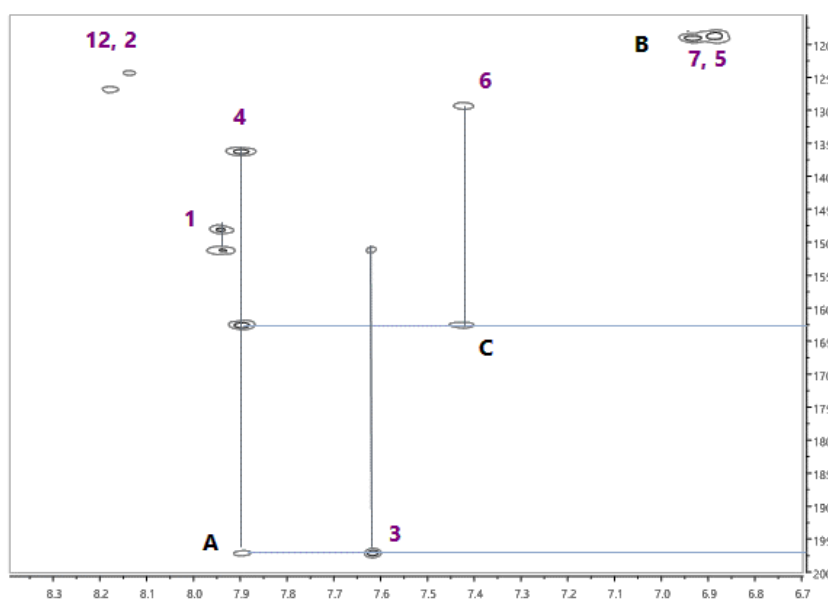


Figura II:7 RMN-gHMBC del ligando H_3L1 en $CDCl_3$.

El análisis de la estructura refleja un compuesto que cristaliza en un espacio ortorrómbico y un sistema Pna21. La forma predominante es la enólica, tanto en solución, visto en RMN, como en estado sólido, visto por difracción de rayos-X. Con la estructura bien resulta se ha observado que existen dos puentes de hidrógeno creados entre el oxígeno del grupo carbonilo central, y el fenol y el enol, respectivamente. Por otro lado, el protón carboxílico forma un puente con el nitrógeno de la piridina, plegándola hacia el interior, una conformación que variará a la hora de coordinarse con los metales (Fig. II:8). Los datos se pueden consultar en la Tabla II:1, Tabla II:2 y Tabla II:3 del apartado: VIII Tablas Cristalográficas.

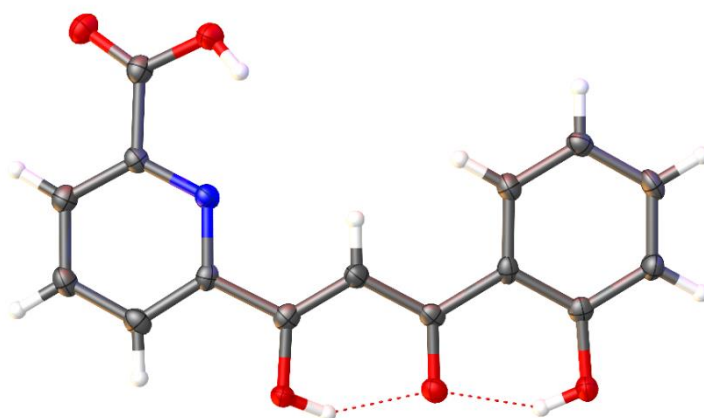


Figura II:8 Representación de la estructura cristalina del ligando H₃L₁.
Rojo, O; azul, N; gris, C; blanco, H.

4. 2,6-bis-(3-oxo-3-(2-hidrofenil)-propionil)-piridina (H₄L₂)

Este ligando es de la misma familia que los anteriores, aunque esta vez simétrico (Fig. II:9). La síntesis de esta bis- β -dicetona está relacionada con la de H₃L₁ ya que en lugar ácido carboxílico, se sitúa otra unidad β -dicetona y fenol, alargando el ligando y añadiendo más posiciones de coordinación, además de ganarse simetría estructural. Su estructura consiste en una piridina central de la cual en sus posiciones meta, crecen los grupos simétricos β -dicetona que finalizan

con un grupo fenol, también en meta. La molécula contiene cuatro puntos desprotonables y siete átomos dadores, lo que incrementa significativamente los modos de coordinación.

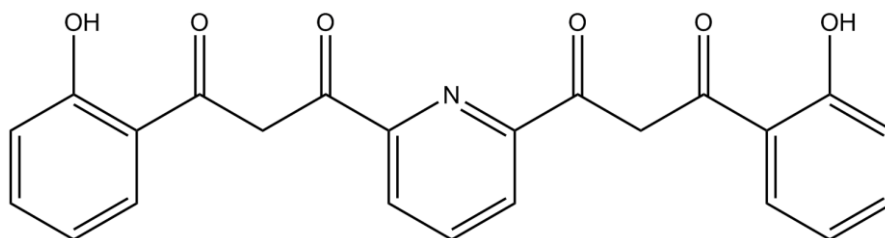


Figura II:9 Esquema del ligando H_4L2 en su forma cetónica.

La síntesis de esta molécula parte otra vez de la esterificación del ácido piridin-2,6-dicarboxílico, pero en este caso el solvente es metanol. Este cambio permite evitar la síntesis del H_3L1 o la mezclas de ambos. Además, del solvente se incrementan la cantidad de base utilizada y el tiempo de reacción para asegurar que la condensación de Claisen se lleve a cabo de forma directa y completa. La sal, del producto final, se recoge y se acidifica posteriormente. Los espectros de RMN para caracterizar de forma completa el producto (1H , gCOSY y gHMBC) se realizan en solución de $CDCl_3$. La asignación correcta en este caso se simplifica bastante tanto por analogía, si utilizamos los datos del ligando anterior, como por la reducción en el número de señales gracias a la simetría existente. Se ha constatado que el porcentaje de forma cetónica es totalmente despreciable. La metodología de asignación en esta molécula es la misma que la empleada anteriormente, los espectros de RMN 1H se pueden consultar en la sección experimental.

La resolución de la estructura cristalina (Fig. II:10) se obtiene a partir de un monocristal de color amarillo en forma de aguja, a 150K, en el difractor del ALS, mediante luz de sincrotrón.

Los datos y parámetros inter- e intra- moleculares se pueden consultar en la Tabla II:1, Tabla II:2 y Tabla II:3 del apartado: VIII Tablas Cristalográficas. El compuesto en estado sólido cristaliza en el sistema cristalino ortorrómbico y en su forma totalmente enólica, observado también en RMN con una solución de cloroformo. Durante el empaquetamiento, el ligando se pliega sobre la piridina y los enlaces de las β -dicetonas en meta con respecto a ella giran libremente para mantener los protones en la dirección opuesta, hasta obtener una conformación dónde este tautómero está probablemente favorecido a causa de una serie de tres enlaces de hidrógeno (las cetonas crean puentes de hidrogeno junto con el fenol adyacente (Fig. II:11), y a los numerosos contactos $\pi\cdots\pi$ establecidos entre las moléculas del cristal (Fig. II:11).

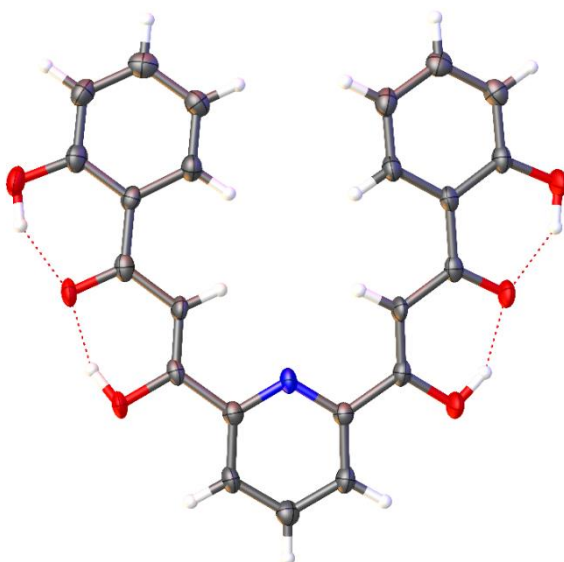


Figura II:10 Representación de la estructura cristalina del ligando H₄L₂.
Rojo, O; azul, N; gris, C; blanco, H.

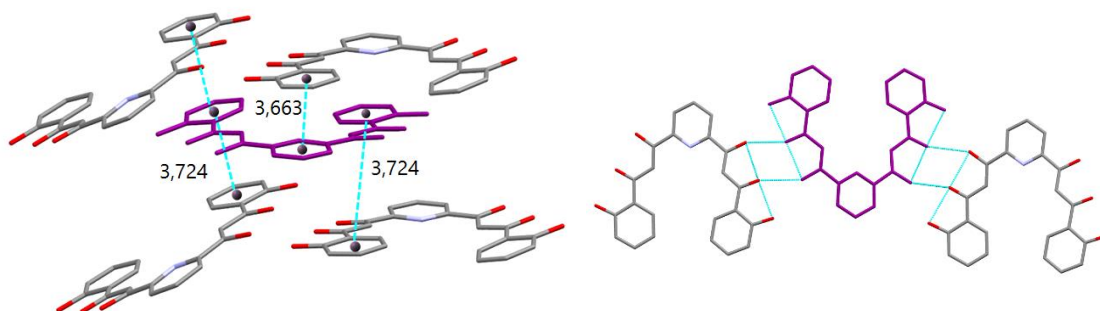


Figura II:11 (Izq.) H₄L₂ enfatizando las interacciones π - π , distancias de centroide a centroide.
(Der.) H₄L₂ enfatizando las interacciones de puente de hidrógeno entre moléculas.

5. 3,3'-(piridin-2,6-diil)bis(1-naftalen-2il)propano-1,3-diona (H₂L3)

Para acceder a nuevas oportunidades de coordinación y facilitar la cristalización de los complejos resultantes se diseñó este ligando. Posee un grupo central espaciador piridina, dos dicetonas en meta y naftilos en los extremos. Estos últimos tienen también interés por sus posibles propiedades luminescentes. Esta distribución aporta tres claras posiciones de coordinación. Las investigaciones estructurales previas nos revelan que los espaciadores *m*-piridinediil favorecen la coordinación de cationes M^{n+} en las cavidades macrobicíclicas, y por lo que se puede ver hasta el momento esta afirmación es extensible a iones Ln^{3+} .

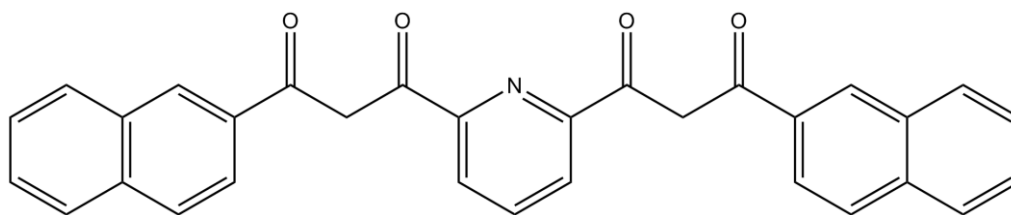


Figura II:12 Esquema del ligando H₂L3 en su forma cetónica.

Este ligando (Fig. II:12) fue descrito anteriormente²³ pero el procedimiento de síntesis ha sido modificado conforme a nuestra experiencia para simplificar el proceso y aumentar el rendimiento. El compuesto conserva la idea principal de incrementar las interacciones en el cristal, aunque se reduce la formación de puentes de hidrógeno. Aún y así contiene dos entidades de coordinación marcadamente diferenciadas y por tanto un gran potencial de síntesis para construcciones dirigidas. De hecho, en la publicación original²³ se puede ver que la estructura obtenida presenta K^+ en la posición central, más amplia, mientras que se observan iones $Fe(III)$ en las más estrechas, adelantando una valiosísima información. Este ligando precisamente está pensado para sacar provecho de esa distribución no equitativa (ver más adelante).

continuación. El espectro de gHMBC es muy revelador y nos permite diferenciar aquellos protones cercanos a los carbonos cuaternarios de las dicetonas y por tanto separarlos de los extremos de los naftilos, lo cual es muy útil ya que no es obvio identificarlos sólo por desplazamiento químico. Se empieza por el espectro RMN ^1H (Fig. II:13), en el que se identifica rápidamente el protón central de la piridina (1) debido a su integración y los del equilibrio ceto-enólico (3 y 11) por su multiplicidad y desplazamiento químicos. También se ve un pequeño porcentaje del aproximadamente 5% de la otra forma tautomérica (3'). Mediante el gCOSY (Fig. II:14), distinguimos el doblete correspondiente a (2) a través del sistema de la piridina. A su vez, diferenciamos entre los dos grupos de acoplamiento entre los protones aromáticos del naftilo; puesto que la señal a 8,15ppm es la única que acopla con otro doblete a 7,98ppm, éstas sólo pueden corresponder a (4) y (5). Finalmente podemos agrupar las señales (6) y (7), y (8) y (9) pero todavía sin asignar. En este momento concreto se propone identificar también los carbonos cuaternarios para tener una información completa de todas las señales, y diferenciar los protones.

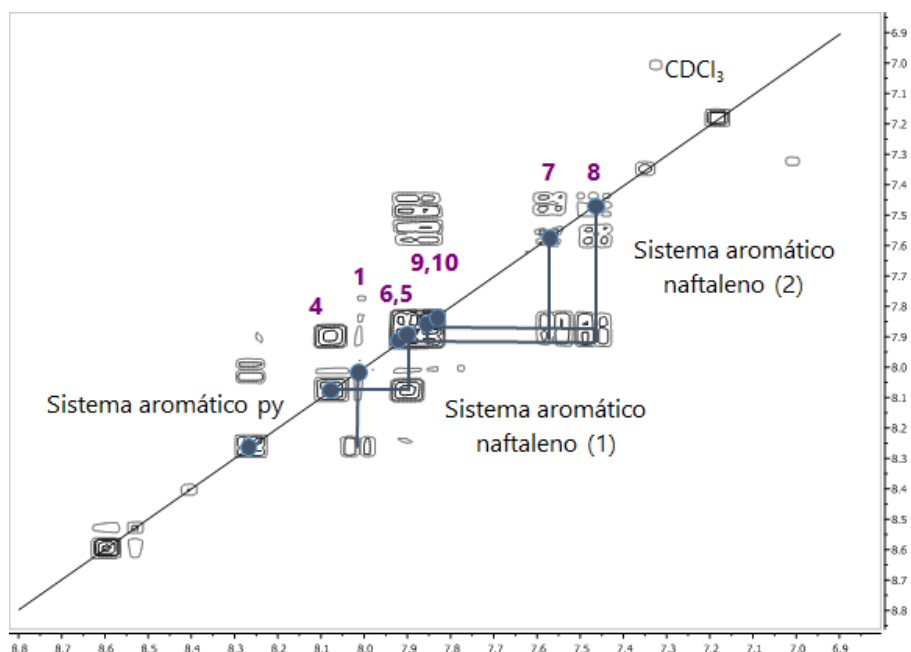


Figura II:14 RMN-COSY del ligando $\text{H}_2\text{L3}$ en CDCl_3 .

Por tanto para leer el gHMBC (Fig. II:16), que es el que nos dará la información necesaria se ha de complementar con un espectro de ^{13}C y un gHSQC (Fig. II:15), el primero para diferenciar los carbonos cuaternarios de los demás tipos de carbono y ver a que desplazamiento se encuentran, y el segundo para descartar todas las señales directas protón-carbono e identificar las restantes. En este punto nos fijamos en el gHMBC procesado (sin relaciones directas).

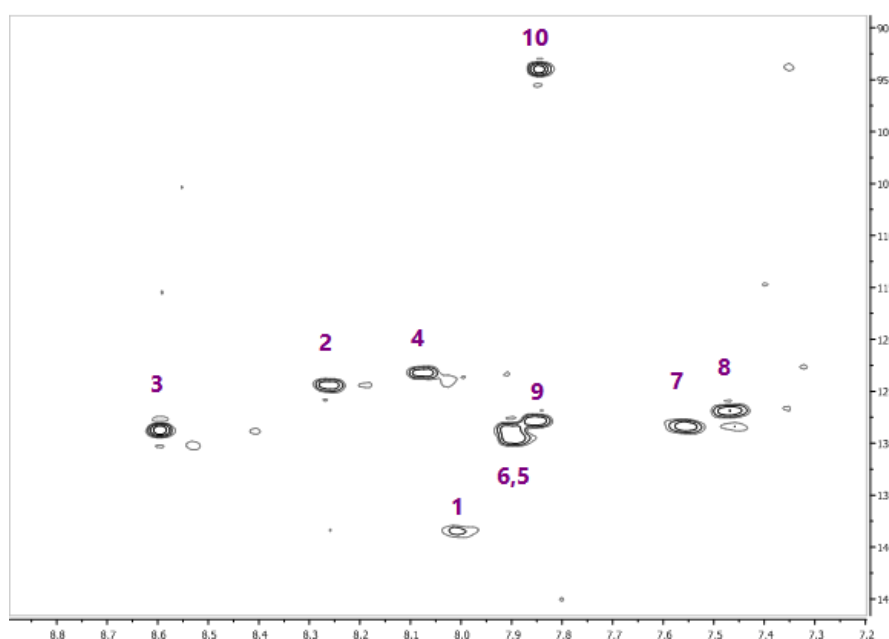


Figura II:15 RMN-gHSQC del ligando $\text{H}_2\text{L3}$ en CDCl_3 .

Cruzando el espectro de carbono y el de protón, junto con el gHMBC podemos finalizar la asignación de señales tal y como se muestra en la figura II:16. Hay que tener en cuenta que todo el sistema está conjugado, por lo que es más normal que algunas señales desaparezcan y otras se vean a más larga distancia, por otro lado, este equilibrio existente y la presencia de un nitrógeno ensancha algunas señales e induce una rápida relajación, haciendo que algunas correlaciones no se muestren y dificultando la interpretación.

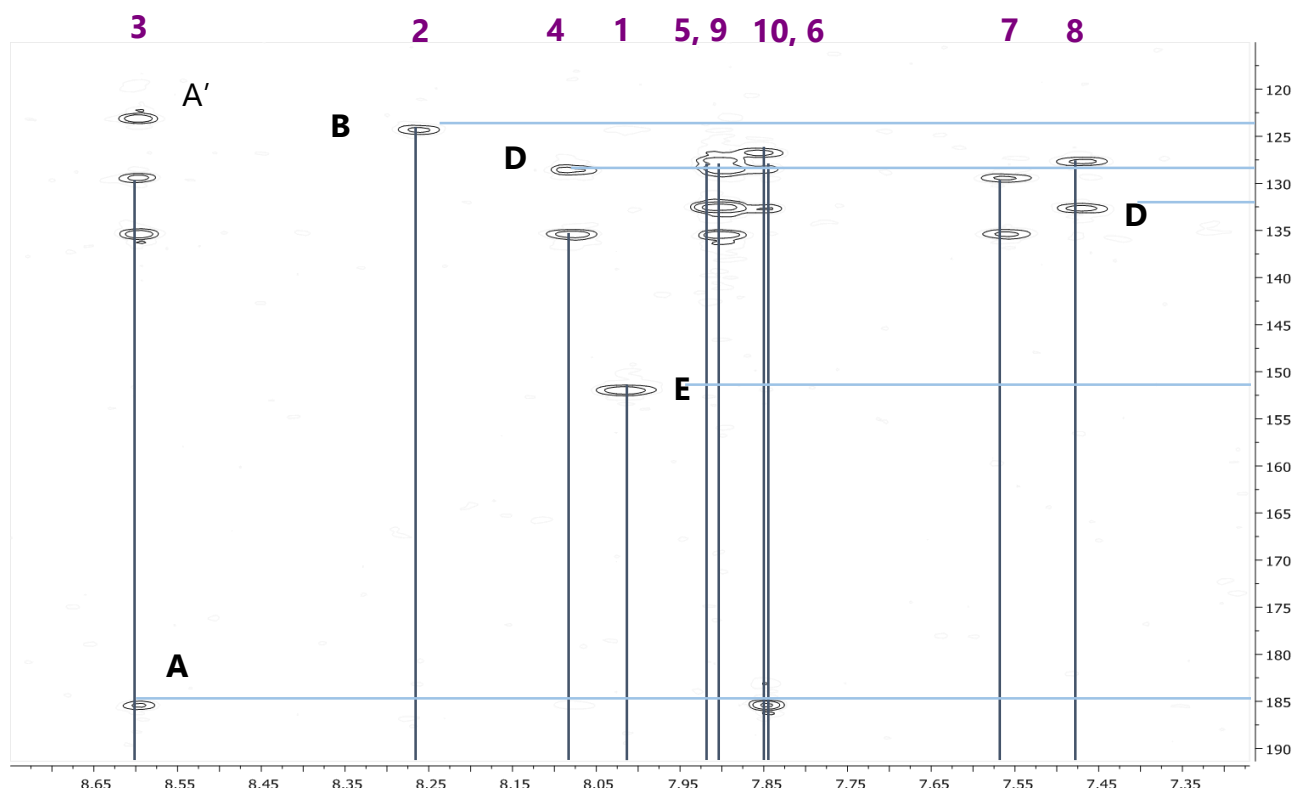


Figura II:16 RMN-gHMBC del ligando H₂L₃ en CDCl₃.

6. Ácido 6-(3-(naftalen-2-il)-3-oxopropanoil)picolínico (H₂L₄)

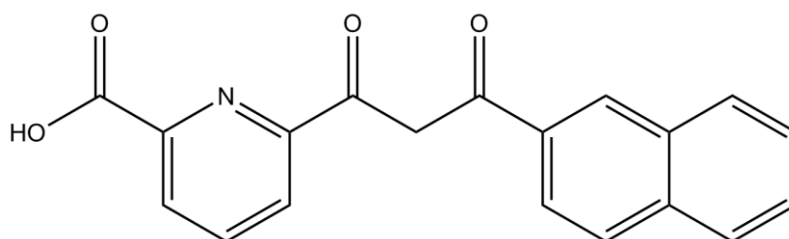


Figura II:17 Esquema del ligando H₂L₄ en su forma cetónica.

El presente ligando (Fig. II:17) es la versión asimétrica del anterior y a su vez similar a H₃L₁. Fue diseñado de nuevo con la idea de ensamblar dos metales diferentes y añadir otras propiedades químicas o funcionales a los complejos

resultantes. Así, en este caso se sustituye el fenol por un grupo de anillos aromáticos, que incrementan el apilamiento- π entre clústeres y se supone, ha de favorecer la posterior estructura cristalina, entre otras cosas.

Aunque en un primer momento la idea era utilizar un benceno, el cual se sintetizó y caracterizó apropiadamente en el grupo, las pruebas realizadas con varios iones lantánidos no llegaron buen a término y los resultados no fueron satisfactorios. Por esta razón se incrementó a un grupo naftaleno, pero manteniendo las partes más interesantes de la molécula, el grupo picolínico y la β -dicetona central, proporcionando dos entornos de coordinación distinguibles. Los datos se pueden consultar en la Tabla II:1, Tabla II:2 y Tabla II:3 del apartado: Tablas Cristalográficas.

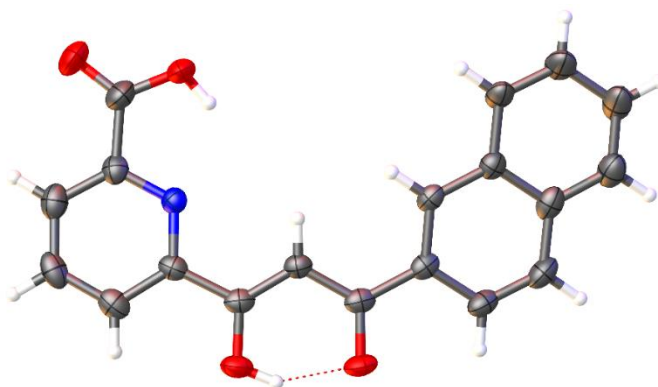


Figura II:18 Representación de la estructura cristalina del ligando H_2L4 .
Rojo, O; azul, N; gris, C; blanco, H.

La síntesis, esta vez, consta de una etapa más que las anteriores puesto que hemos de obtener primero el piridin-2,6-dimetilacetato, para que sea hidrolizado selectivamente en uno de los lados. La razón es que una condensación de Claisen directa no proporciona esta vez el producto asimétrico. Así, utilizamos hidróxido de potasio en metanol y a baja temperatura para controlar la selectividad de la reacción y aislar el producto cinético.²⁴ El ácido 6-(metoxicarbonil)picolínico obtenido se añade a una solución de 2-acetonaftona, desprotonada previamente con metóxido de sodio fresco. La mezcla resultante se separa por filtración al vacío y la sal del ácido 6-(3-(naftalen-2-il)-3-

oxopropanoil)picolinico se acidifica para obtener el producto final. Este ligando nuevo se identifica mediante espectroscopia de RMN de protón, por analogía con su ligando simétrico, que se ha explicado con detalle en el anterior apartado.

La recristalización de H_2L4 en tolueno permite obtener monocristales aptos para la difracción de rayos-X (Fig. II:18). La estructura cristalina muestra cómo, como en otros casos se forma un puente de hidrógeno en la dicetona, estabilizando la forma enólica. A su vez, el protón del ácido carboxílico se orienta para formar un segundo puente de hidrógeno intramolecular hacia el N de la piridina. El grupo naftilo se pliega levemente hacia el interior para minimizar efectos estéricos y maximizar el empaquetamiento- π , por lo que la estructura individual no es totalmente plana respecto al centro. La unidad asimétrica cuenta con dos unidades de ligando enfrentadas entre sí y giradas 180° , además de media molécula de tolueno (Fig. II:19).

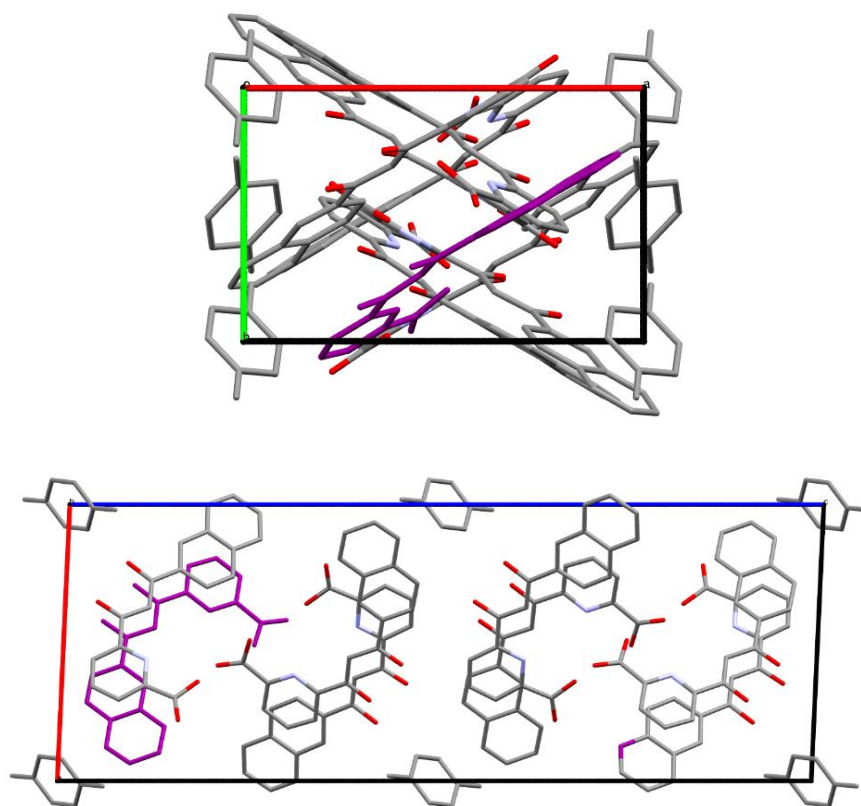
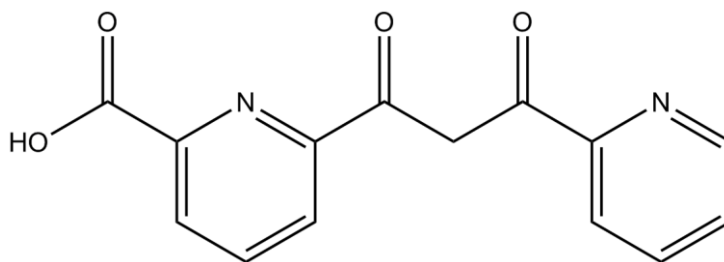


Figura II:19 H_2L4 enfatizando el empaquetamiento debido a las interacciones π - π . (Arriba) Vista bajo el eje cristalográfico C. (Abajo) Vista bajo el eje cristalográfico B^* .

7. Ácido 6-(3-oxo-3-(piridin-2-il)propanoil)picolínico (H₂L5)**Figura II:20** Esquema del ligando H₂L5 en su forma cetónica.

Con el objetivo de construir nuevos compuestos de coordinación originales, se opta por substituir el grupo externo de los ligandos asimétricos por otra piridina, creando así un posible y nuevo punto de ensamblaje (Fig. II:20). El procedimiento en este caso es más complejo durante la condensación de Claisen y se describe detalladamente en la sección experimental.

Desafortunadamente, por lo que respecta a la coordinación, hasta la fecha tan sólo se han obtenido dos resultados satisfactorios con metales 4f. Uno forma un sistema penta-homonuclear y el otro un sistema dinuclear similar a los estudiados, pero no han podido reproducirse satisfactoriamente hasta la fecha.

Bibliografía

- (1) Vigato, P. A.; Peruzzo, V.; Tamburini, S. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (7–8), 1099–1201.
- (2) Maiti, D. K.; Halder, S.; Pandit, P.; Chatterjee, N.; De Joarder, D.; Pramanik, N.; Saima, Y.; Patra, A.; Maiti, P. K. *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (21), 8086–8097.
- (3) Kar, S.; Sarkar, B.; Ghumaan, S.; Janardanan, D.; Van Slageren, J.; Fiedler, J.; Puranik, V. G.; Sunoj, R. B.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *11* (17), 4901–4911.
- (4) Vicente, J.; Chicote, M. T. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–195*, 1143–1161.
- (5) Nimgirawath, S.; Ritchie, E.; Taylor, W. C. *Aust. J. Chem* **1976**, *29*, 339–356.
- (6) Bray, D. J.; Clegg, J. K.; Lindoy, L. F.; Schilter, D.; Fabbrizzi, L.; Foti, F.; Licchelli, M.; Poggi, A.; Taglietti, A.; Vázquez, M.; Moyer, B. A.; Delmau, L. H.; Fowler, C. J.; Ruas, A.; Bostick, D. A.; Sessler, J. L.; Katayev, E.; Dan, G.; Llinares, J. M.; Hossain, A. *Advances in Inorganic Chemistry*, Eldik, R. Van, Bowman, K., Eds.; 2006; Vol. 59.
- (7) Auenstein, B. L.; Picerno, R.; Brittain, H. G.; Nestor, J. R. luminiscent oxygen sensor based on a lanthanide complex.pdf. EP0259951 (A2), 1987.
- (8) Serge, C.; Gay, M.; Mur, G. b-diketones, processes for making b-diketones and use b-diketones as stabiklizers for PVC. US 5.475.145, 1995.
- (9) De Campo, F.; Clacens, J.-M.; Jerome, F.; Vigier, D. O. K.; Liu, F. synthesis of diketone compounds from carbohydrates.pdf. WO 2015/127662 (A1), 2015.
- (10) Hood, J.; Sunil, K. K.; Kibar, O. gamma-diketones for treatment and prevention of agging skin and wrinkles.pdf. WO 2016/029021 (A1), 2016.
- (11) Sullivan, J. M.; Malofsky, A. G.; Malofsky, B. M.; Tanmoy, D. Methylene beta-diketone monomers, methods for making methylene beta-diketone monomers, polimerizable compositions and products formed therefrom. US 2016/0068618 (A1), 2016.
- (12) Huang, C.-H. *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*, Huang, C., Ed.; Wiley: Peking University, 2010.
- (13) Claisen, L.; Ehrhardt, E. F. *Chem. Ber.* **1889**, *22*, 1009.
- (14) Ege, S. *Química Orgánica, Estructura y Reactividad*, Reverté, Ed.; Reverté, 1998.

- (15) Krister, C. J. Manufacture of beta-diketones. US 2240934 (A), 1941.
- (16) Martin, D. F.; Shamma, M.; Fernelius, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *1131* (6).
- (17) Shokova, E. A.; Kim, J. K.; Kovalev, V. V. *1,3-Diketones. Synthesis and Properties*, 2015; Vol. 51.
- (18) Luo, Y. M.; Li, J.; Xiao, L. X.; Tang, R. R.; Tang, X. C. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2009**, *72* (4), 703–708.
- (19) Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Affolter, C.; Herrera, A.; Martínez, R. *Determinación estructural de compuestos orgánicos*, Springer, Masson: Barcelona ;, 2001.
- (20) Keeler, J. *Understanding NMR spectroscopy*, Wiley: West Sussex, 2005.
- (21) Aguila, D.; Barrios, L. A.; Luis, F.; Repolles, A.; Roubéau, O.; Teat, S. J.; Aromi, G. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (15), 6784–6786.
- (22) Fischer, E.; Speier, A. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1895**, *28* (3), 3252–3258.
- (23) Saalfrank, R. W.; Seitz, V.; Heinemann, F. W.; Gobel, C.; Herbst-Irmer, R. *J. Chem. Soc. Trans.* **2001**, *2* (5), 599–603.
- (24) Hull, K. G.; Visnick, M.; Tautz, W.; Sheffron, A. *Tetrahedron* **1997**, *53* (37), 12405–12414.

III

Agregados Dinucleares

1. Introducción

Uno de los retos más novedosos y fascinantes en la química de coordinación es conseguir clústeres que permitan implementar la computación cuántica. En este capítulo se presenta una familia de compuestos dinucleares heterometálicos de lantánido como modelos de puertas lógicas cuánticas de dos qubits. Los ligandos requeridos para tal efecto deben permitir la generación de dos sitios de coordinación diferentes que discriminen entre dos lantánidos distintos, y deben también permitir que exista una interacción magnética entre ambos metales, preferiblemente de carácter débil en relación a la anisotropía magnética de los mismos.

Los requisitos que se proponen para la implementación de estos sistemas es disponer de dos bits cuánticos que estén conectados entre ellos, a la par que exista una débil interacción para permitir que una vez estimulado el bit diana, haya una respuesta en el bit control. El uso de complejos dinucleares que contengan dos lantánidos no equivalentes debería satisfacer esos requisitos. La razón por la que se apuesta por el uso de lantánidos a favor de los metales de transición o sistemas heterometálicos 3d/4f es debido a la propia configuración electrónica de estos, que gozan de una gran anisotropía magnética, tienen el nivel energético fundamental muy separado de los excitados, incluso a temperatura ambiente, y además se procura que muestren coherencia cuántica elevada, para que haya tiempo suficiente para computar la operación lógica.¹ Por otro lado, el gran perjuicio de utilizar lantánidos para este propósito es su similitud en la reactividad lo que se traduce en que químicamente sean muy difíciles de discernir entre ellos.

1.1 Selectividad de los lantánidos

La consecuencia inherente a la configuración electrónica de los lantánidos y por consiguiente del estado de oxidación que poseen es su similitud, que hace muy difícil su discriminación química; así separar y/o diferenciar los lantánidos entre ellos es una difícil tarea muy difícil de controlar.

En este capítulo se presenta una nueva metodología química hacia la diferenciación entre parejas de cationes Ln(III) que posteriormente se empleará para sintetizar compuestos con combinaciones de metales casi a la carta.

Si bien la estereoquímica de un compuesto de coordinación viene dada por factores electrostáticos y electrónicos, los primeros relativos a las repulsiones entre ligandos cercanos y los segundos a la estabilidad de cada posible geometría para una determinada configuración electrónica, es extremadamente difícil diseñar ligandos para tal propósito.² Por ello se han explotado nuevos métodos de síntesis orgánica asimétrica.

1.2 Síntesis Heterometálica 4f-4f'

La reactividad química tan similar que presentan los metales 4f dificulta dirigir la colocación selectiva en una estructura de cationes diferentes en lugares predeterminados de la molécula. Los pocos ejemplos de compuestos puramente heterometálicos con cationes 4f-4f' que se pueden encontrar en la literatura se obtienen por reacciones en varias etapas.

Sin embargo, cuando se trata de reacciones directas, más conocidas por su nombre en inglés "one-pot", sólo se han alcanzado como máximo ligeras desviaciones de las distribuciones estadísticas de los metales. La preparación

racional de complejos heteropolimetálicos se ha basado en el hecho de que exista algún tipo de asimetría en la estructura que pueda dirigir los metales para acomodarlos en la posición más oportuna.

Son varios los ejemplos de sistemas heterometálicos 4f-4f' creados a partir de varias etapas. Dentro de nuestro conocimiento, el primer compuesto que combina dos lantánidos diferentes en su estructura interna fue sintetizado hace poco más de una década. En 2003, Faulkner publica un compuesto que combina Tb(III)/Yb(III) e investiga sus propiedades luminiscentes combinadas.³ A partir de este momento comienzan a surgir, sobretodo en el campo de la luminiscencia, otros compuestos similares. De este modo, y por metalación secuencial se crea un nuevo compuesto con la combinación de Tb(III)/Eu(III), destinado a emisiones duales para marcadores biológicos (Fig. III:1).⁴

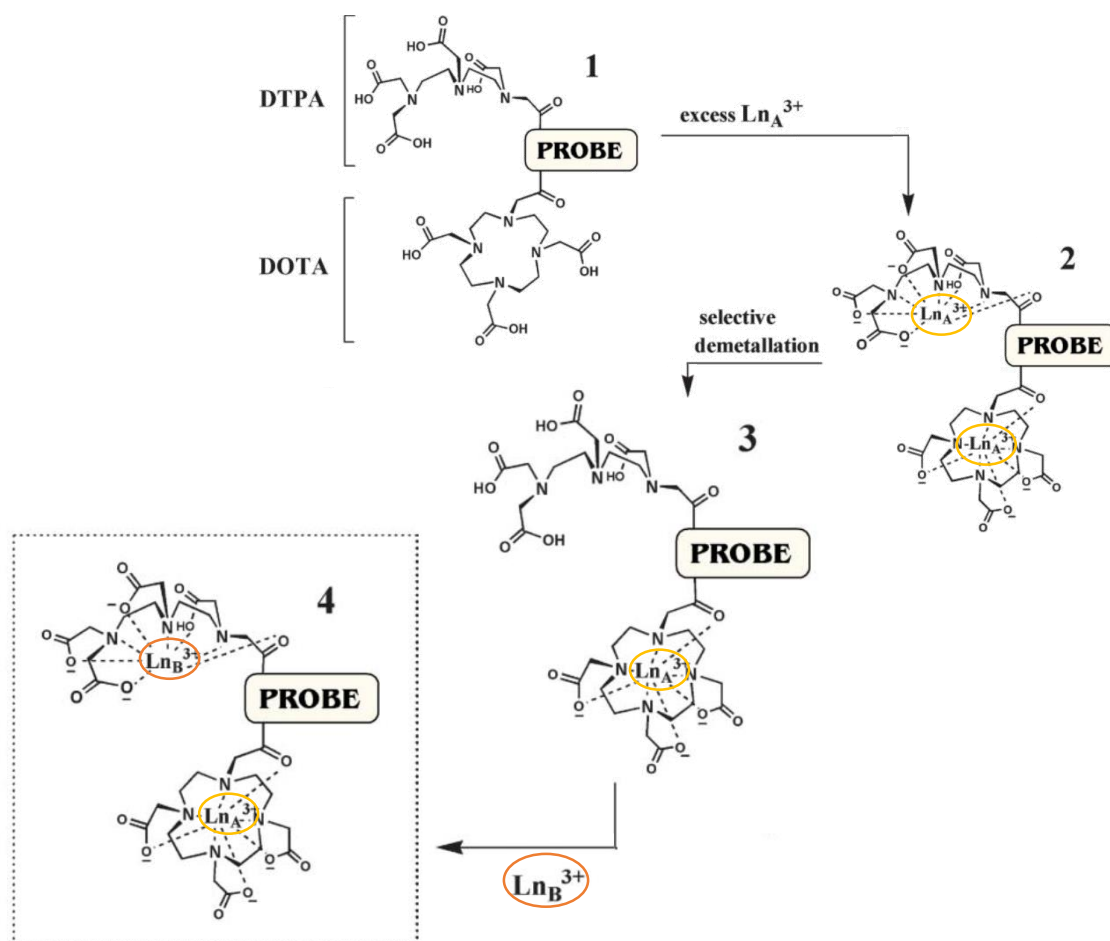


Figura III:1 Proceso por etapas para la obtención de un compuesto hetero-lantánido.⁴

Una vez vista y demostrada la eficacia de los sistemas heterolantánidos y siempre a través de distintos métodos de síntesis escalonada aparecen otros sistemas que intentan combinar las absorciones y emisiones que aportan estos metales, explotando también la estequiometría que permiten este tipo de sistemas.^{5,6}

Ejemplos de compuestos heterometálicos formados únicamente por metales 4f y pensados y diseñados para cumplir funciones centradas en su interesante comportamiento magnético, como los imanes moleculares propuestos y sintetizados por Mizuno,⁷ es uno de los pocos ejemplos que existen; de los más fructíferos los propone Ishikawa,⁸ estructuras tipo sándwich en que los cationes se disponen en columna, separados por las ftalocianinas (Fig. III:2).

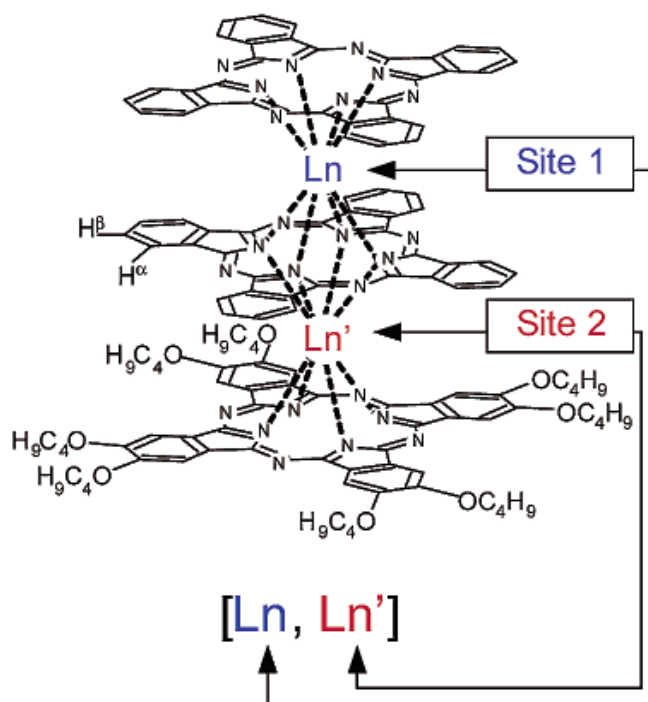


Figura III:2 Diagrama esquemático de $\text{PcLnPcYPc}(\text{OC}_4\text{H}_9)_8$.⁸

Para sistemas de una sola etapa, la configuración se rige por la competitividad entre ambos metales para una posición. Esto lleva a síntesis en que la proporción de los cationes es una variación dinámica de la fracción molar⁹

o en entornos simétricos donde la distribución se considera 50/50 aunque distribuida de forma aleatoria.¹⁰

Nosotros proponemos un sistema que en una sola etapa de síntesis es capaz de diferenciar, por el tamaño gobernado por la estructura, dos lantánidos diferentes.

2. Síntesis agregados dinucleares

Desde nuestra perspectiva se sigue una estrategia muy definida. En la cual hay que diseñar en primer lugar un ligando adecuado, de los que ya se ha hablado detalladamente en el capítulo anterior, que permita ensamblar dos metales distintos y mantenerlos débilmente acoplados, para ello es importante mantener entornos de coordinación diferentes y cercanos.

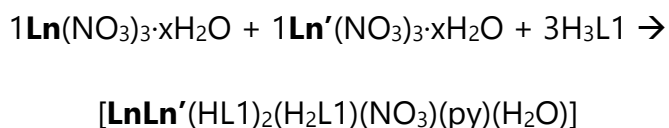
La estrategia que hemos seguido consiste en utilizar uno o varios de los ligandos asimétricos diseñados y preparados anteriormente; ligandos asimétricos que permitan ensamblar dos metales $4f$ y con entornos de coordinación diferentes que nos posibiliten la creación un entorno donde los espines de los cationes ensamblados no sean equivalentes.

A la luz de estas consideraciones, durante este capítulo existe el objetivo de crear una serie isoestructural de complejos dinucleares de lantánido a partir del ligando ácido 6-(3-(2-hidroxifenil)-3-oxopropanoil)picolínico, nombrado H_3L1 , lo más completa posible, para estudiar tendencias físico-químicas y estructurales dentro de la serie. Con ello, se ha propuesto sintetizar toda la familia de compuestos dinucleares, que se divide en tres clases principales de clústeres que deben ser sintetizados y estudiados; compuestos dinucleares homometálicos, heteronucleares dónde uno de los dos cationes sea

III

diamagnético y heteronucleares con dos centros paramagnéticos; de todos ellos se hablará y detallará las características de un compuesto representante durante el transcurso de este capítulo.

La síntesis tiene lugar utilizando las cantidades estequiométricas de las sales de nitrato de los Ln(III) correspondientes y del ligando H₃L1. Este último se añade en solución sobre una disolución de los metales, ambas en piridina como solvente. Tras agitación a temperatura ambiente las soluciones resultantes, de colores comprendidos entre el amarillo y el naranja, y tras dos semanas de lenta difusión en un contra solvente, generalmente éter dietílico, se generan cristales del compuesto con fórmula general [LnLn'(HL1)₂(H₂L1)(NO₃)(py)(H₂O)]. Ecuación III:1 (no igualada):



Se estableció la identidad de la inmensa mayoría de las moléculas sintetizadas por difracción de rayos-X de monocristal (véase más adelante) y de todas ellas su composición fue consistente con los resultados de microanálisis y espectrometría de masas; todos los complejos mostraron prácticamente el mismo espectro de IR. Las mediciones de magnetización en el bulk de todos aquellos compuestos que se estudiaron detenidamente también fue coherente con la composición propuesta.

Aunque se hablará más adelante y con mayor detalle de la estructura de estos complejos es importante destacar el esquema estructural que adquieren y destacar las dos posiciones de coordinación, las cuales es posible diferenciar. Un ligando asimétrico permite un entorno distinto para cada metal, y por tanto se podrán distinguir dos posiciones diferentes, nombradas como *posición A* y *B*.

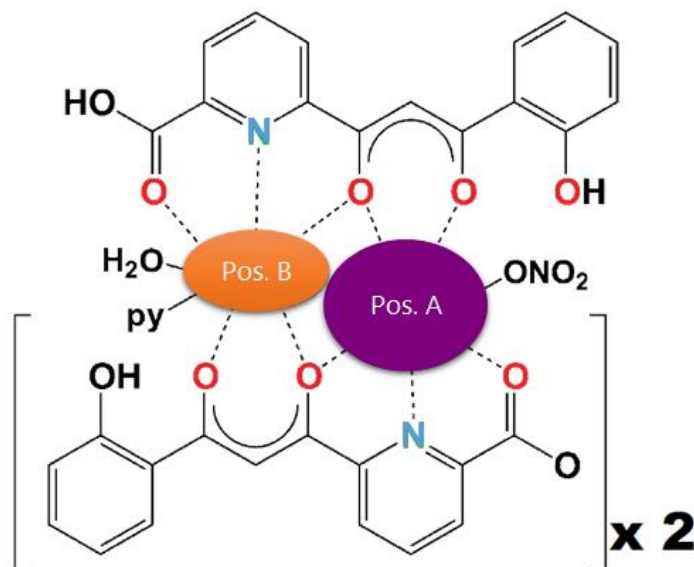


Figura III:3 Representación esquemática de la estructura de los compuestos dinucleares $[\text{LnLn}'\text{HL1}]_2(\text{H}_2\text{L1})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})$, enfatizando la diferencia entre las posiciones A y B.

2.1 Antecedentes

Parte de los objetivos de este trabajo es la obtención de nuevos compuestos dinucleares de lantánidos acoplados, análogos a los que ya fueron publicados con el ligando $\text{H}_3\text{L1}$ (Eu, Gd y Tb)¹¹. El primer objetivo consistió en la preparación de una serie isoestructural completa para todos los elementos de la serie. Con la preparación de nuevos ejemplos de este tipo de complejos homometálicos se logrará profundizar en la manera de optimizar su desempeño como posibles puertas lógicas. Estos compuestos se obtienen con la reacción descrita anteriormente, con una única sal de lantánido y tras un proceso de cristalización. Dichos complejos se pueden describir mediante una fórmula general como $[\text{Ln}_2(\text{HL1})_2(\text{H}_2\text{L1})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$, y los designaremos como $[\text{Ln}_2]$.

Lo que se describe a continuación es la investigación realizada y publicada en una tesis anterior por el grupo, y en los que se colaboró como parte de este trabajo.

2.1.1 Agregados dinucleares Homo-metálicos

La consistencia estructural de este sistema de reacción ofrece la oportunidad de generar una secuencia análoga para el estudio sistemático de todo el periodo de los lantánidos. Así, se procedió a sintetizar todos los compuestos homometálicos que el sistema podía ofrecer, obteniéndose la serie completa de Ln(III), con fórmula $[\text{Ln}_2(\text{HL1})_2(\text{H}_2\text{L1})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$ (Ln= La [**La**₂], Ce [**Ce**₂], Pr [**Pr**₂], Nd [**Nd**₂], Sm [**Sm**₂], Eu [**Eu**₂], Gd [**Gd**₂], Tb [**Tb**₂], Dy [**Dy**₂], Ho [**Ho**₂], Er [**Er**₂], Tm [**Tm**₂], Yb [**Yb**₂], Lu [**Yb**₂], Y [**Y**₂]; py = piridina). Todos los complejos presentan casi la misma estructura. Estas especies se han propuesto como posibles realizaciones de puertas cuánticas basadas en el espín molecular, y de hecho, el complejo [**Tb**₂] se demostró que cumplía con muchos de los requisitos básicos.^{12,13}

Tener a disposición una la serie estructural completa, a excepción del [Pm₂] y [Lu₂], (Sección III:3.2) dio lugar a un análisis más detallado acerca de la contracción lantánida sufrida por los cationes en este sistema y su modo de coordinación. Para ello se listaron las distancias Ln–X (X = O, N) para todos los complejos y se observó que las longitudes seguían la tendencia dictada por la contracción lantánida, es decir con el incremento del número atómico, decrece el radio iónico del metal.

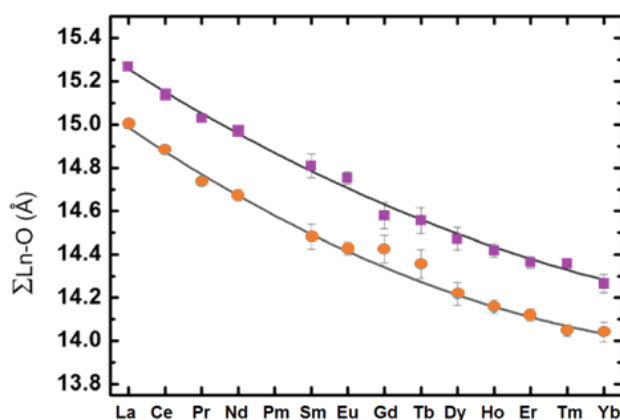


Figura III:4 Gráfica de $\Sigma_m d(\text{Ln}-\text{O})$ vs. n° de electrones 4f, n , para la pos. A cuadrados lilas y para la pos. B redondas naranjas. La línea sólida es el mejor ajuste a una función cuadrática.

Las variaciones de radio atómico y sus consecuencias estructurales como resultado de la contracción de los lantánidos se pueden ajustar matemáticamente a una función polinómica respecto al número de electrones $4f^n$. Algunos autores han estudiado el decaimiento en el radio iónico considerando el efecto combinado sobre la totalidad de los enlaces ($\sum d_{(m)}$). Este efecto sinérgico puede afectar no sólo al tamaño de la cavidad en sí, si no al número de coordinación y su simetría y por consiguiente y aún más dramático, al comportamiento magnético del complejo.^{14,15}

La ecuación que puede utilizarse para el ajuste de la suma de las distancias para un conjunto de m enlaces ($\sum d_{(m)}$) según el modelo de Slater en función de la contracción lantánida se describe como:

$$\sum d_{(m)}(n) = \sum r_x + mr_0 + \frac{mr_0(1-k)}{Z_0^*} n + \frac{mr_0(1-k)^2}{(Z_0^*)^2} n^2 = a + bn + cn^2$$

En el que $\sum r_x$ es la suma de los radios atómicos de m átomos dadores considerados, r_0 y Z_0^* son el radio iónico y la carga nuclear efectiva (para electrones 5p) respectivamente, del metal, y k es una constante de corrección para un electrón 4f.

Cuando se trata con las distancias Ln-X se ha considerado que la reducción de los cationes tendría un efecto conjunto sobre la distancia total de los enlaces con los ligandos sobre los metales, por lo tanto cada uno de los metales del complejo dinuclear (LnA y LnB) y el conjunto de distancias Ln-O han sido consideradas como un conjunto; excluyendo las Ln-N para un tratamiento más homogéneo.

La observación más destacable de este análisis es que en todas las

moléculas dinucleares, además de exhibir la contracción lantánida, uno de los metales exhibe sistemáticamente mayores distancias medias ($\sum d_{(Ln-O)}$) que el otro, y esa brecha se mantiene constante durante toda la serie. Esta diferencia en el tamaño de la cavidad entre ambos sitios (LnA respecto LnB) es, sin duda, el resultado de los condicionantes estructurales impuestos por la disposición de los ligandos dentro del conjunto.

Se ha descrito un análisis de los compuestos homometálicos obtenidos en el grupo con el ligando H_3L1 , ya sea a lo largo de este trabajo o con anterioridad.¹⁶ El análisis estructural sugiere la posibilidad de explotar la asimetría estructural sistemática presente en esos complejos para producir y aislar sistemas con dos lantánidos diferenciados por su tamaño y distribuirlos selectivamente en las diferentes posiciones. Al mostrar los metales en dos entornos de coordinación distintos uno debería acomodar a metales más grandes que el otro. Así, se pretendió aprovechar las preferencias estructurales de pares de iones $Ln(III)$ distintos, causadas por sus diferentes tamaños, para obtener sistemas heterometálicos atendiendo a la preferencia termodinámica del sistema de reacción.

2.1.2 Agregado Hetero-metálico [CeEr]

Como se ha mencionado más arriba, el análisis estructural de los compuestos homometálicos obtenidos en el grupo con el ligando H_3L1 , a lo largo de este trabajo o con anterioridad sugiere la posibilidad de explotar la asimetría estructural sistemática presente en estos complejos para producir y aislar sistemas heterometálicos análogos [$LnLn'$].

El reto para la computación cuántica sigue siendo encontrar sistemas apropiados, robustos y físicamente escalables para su implantación. El sistema

[CeEr] cumpliría con los requisitos apropiados para poder ser usado en el procesamiento de la información cuántica. En este marco, se presenta un acercamiento a la realización de puertas lógicas a través de qubits a través de la selección de dos átomos aprovechando este sistema de reacción.

Para la preparación de la puerta lógica CNOT (ver más abajo) se considera la combinación de los cationes Ce(III) y Er(III) como la más apropiada. Así, la especie [CeEr] (Fig. III:5) fue escogida como el candidato ideal para estudiar su comportamiento como procesador cuántico. Esta combinación heteronuclear minimiza la cantidad de espines localizados en los lantánidos; el Ce(III) y el Er(III) exhiben configuraciones magnéticas muy diferentes, según las reglas de Hund, el Cerio se caracteriza por un momento angular $J = 5/2$ y una constante giromagnética de $g_J = 6/7$, mientras que el Erblio tiene $J = 15/2$ y $g_J = 6/5$, Además ambos son iones de Kramer, lo que significa que la interacción con el campo cristalino proporciona un estado fundamental doblemente degenerado, apropiado como estado qubit; y finalmente todos los isótopos estables de Ce(III) tienen un núcleo no magnético, mientras que sólo el 23% de los isótopos del Er contienen espín nuclear, por lo que todo ello contribuye a aumentar la coherencia causada por las interacciones hiperfinas.¹⁷

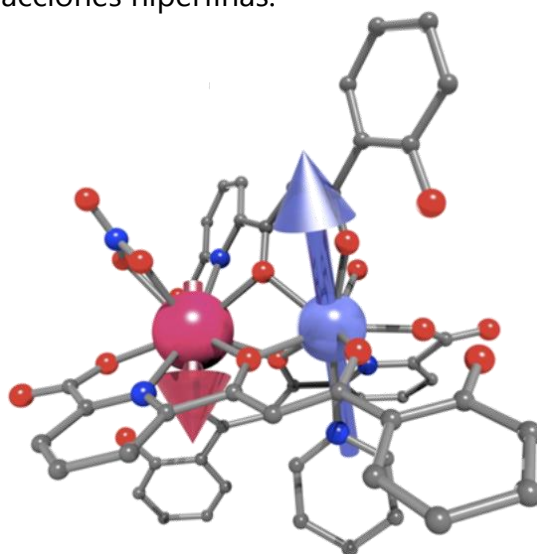


Figura III:5 Representación del complejo [CeEr]. Enfatizando las diferencias entre los espines de ambos metales.

El compuesto [**CeEr**] fue obtenido según el método descrito más arriba. Su pureza e identidad fue establecida por medio del análisis estructural, microanálisis y espectrometría de masas (ver más abajo) además de ser consistente con toda su caracterización física.

Para evaluar magnéticamente ambos metales del compuesto [**CeEr**] y estudiar sus respectivos entornos sin la influencia el uno del otro, se explotó la plasticidad del sistema, que permite concebir y preparar los compuestos análogos [**LaEr**] y [**CeY**], dónde en cada caso cada ión magnéticos, Ce o Er, mantendría su posición y coordinación, mientras que a su vez estaría acompañado en la otra ubicación por un metal diamagnético. Así, se procedió a la síntesis de los compuestos heterometálicos descritos, a su caracterización por difracción de rayos-X de monocristal, por espectrometría de masas y mediante otras técnicas analíticas que confirmaron su composición, tales como el análisis elemental y análisis de metales por ICP-Masas.

La caracterización física sirve para demostrar que las moléculas cumplen los requisitos para la realización de las operaciones lógicas; primero que cada lantánido se comporta, a temperaturas suficientemente bajas, como un espín efectivo de $S=1/2$, en segundo lugar los espines no son magnéticamente equivalentes y tercero, están débilmente acoplados; por lo que sería candidatos para la realización de qubits a través del espín y permitiendo operaciones cuánticas. El siguiente paso es probar la existencia de un débil acoplamiento dentro de cada molécula, que conduzca al espectro de niveles de energía apropiados para la realización de operaciones lógicas.

Hemos mostrado experimentalmente a través de ensayos de susceptibilidad magnética a bajas temperaturas, resonancia paramagnética de electrón (EPR), y capacidad calorífica que esta molécula [**CeEr**] cumple los requisitos para llevar a

cabo cuánticamente operaciones universales de lógica, como la puerta cuántica CNOT (Fig. III:6).¹⁸

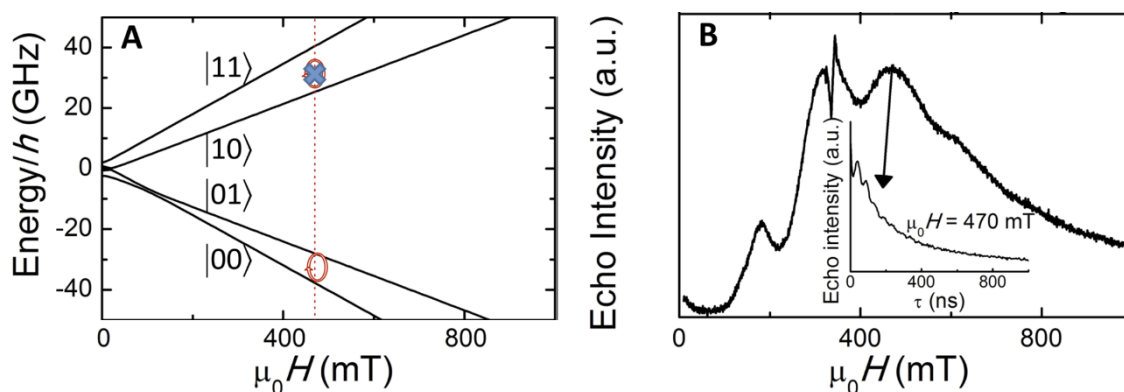


Figura III:6 Operación como puerta cuántica. (Izq.) Dependencia del campo magnético a los cuatro niveles de menor energía. (Der.) Espectro de detección de eco por EPR.

Un tratamiento similar para el compuesto **[Tb₂]** en el que se incluyen estudios de susceptibilidad molar a baja temperatura, capacidad calorífica y EPR que prueban la asimetría magnética de los cationes Tb³⁺ y su acoplamiento mutuo, por lo que muestra también un comportamiento muy útil para implementarlos en la QC como puertas lógicas.¹³ El compuesto de **[Tb₂]** junto con sus pares diamagnéticos **[LaTb]** y **[TbLu]** fue estudiado por dispersión inelástica de neutrones para obtener los parámetros de energía en la separación del nivel fundamental, pero no se obtuvieron resultados concluyentes. Probablemente a causa, en parte, de la interferencia en la absorción de energía originada por los protones del complejo.

3. Caracterización y discusión

La exitosa preparación de los primeros clústeres heterometálicos sugiere que el sistema puede ser ampliado a cualquier combinación de dos metales. Esto a su vez augura una potente herramienta sintética con muchas posibles aplicaciones.

Dado el resultado prometedor obtenido anteriormente con esta reacción se procedió a sintetizar un número importante de compuestos heterometálicos. Por un lado se intenta demostrar si este sistema tiene un comportamiento robusto que permita preparar cualquier pareja de lantánidos. Esto permitiría el estudio de un amplio abanico de propiedades físico-químicas, y serviría para estudiar las especies con las propiedades más ventajosas, por ejemplo en el contexto de la computación cuántica, y ofrecer la oportunidad de estudiar tendencias dentro del periodo para determinadas series. Así, usando la misma reacción genérica, se han preparado un gran número de compuestos, que se detallan a continuación.

Se han sintetizado todas las combinaciones existentes entre dos cationes de la serie metálica 4f, desde el Lantano hasta el Lutecio, e incluyendo el Itrio. Los productos obtenidos se han caracterizado por técnicas analíticas, y se ha conseguido dilucidar la estructura por rayos-X de monocristal de 80 compuestos frente las 120 posibles estructuras dimetálicas, incluyendo las 14 combinaciones de los compuestos en los que los cationes son los mismos para ambas posiciones quelantes. Para ello se aprovecharán las preferencias estructurales de pares de iones Ln(III) distintos, causadas por sus diferentes tamaños, lo cual será posible siempre que del sistema de reacción se obtenga el producto termodinámico.

Para homogeneizar la síntesis, el ion nitrato (NO_3^-) fue escogido como el contra anión de las sales de lantano porque muchos de los estudios posteriores dependerán del entorno de coordinación del metal. Se opta por utilizar

únicamente sales de nitrato, ya que como se ha observado anteriormente,¹⁹ este ion se coordina al metal y a menudo neutraliza así las cargas positivas formando parte del complejo. Además, con el estudio pormenorizado de las estructuras para los compuestos homometálicos se percibió que el nitrato proporcionaba una ventaja adicional, permitía más flexibilidad al sistema. Según el tamaño del catión 4f aumentaba su número de coordinación y por consiguiente había un cambio estructural en que el grupo nitrato se coordina bidentado o monodentado según el lantánido al que estaba coordinado; este cambio ocurre entre el Eu(III) y el Gd(III), los cuales se encuentran en la zona central de la serie, creando una frontera y dónde ambas uniones pueden encontrarse indistintamente en el estado sólido.¹⁶

3.1 Estructuras cristalinas

La estructura absoluta de los compuestos obtenidos fue establecida por difracción de rayos-X de monocristal. Sin embargo, esta técnica no permite establecer la pureza de la distribución selectiva de dos metales distintos en dos lugares diferentes. Sin embargo, el análisis de la contracción lantánida en ambos sitios de coordinación, sobre todo si la identidad de uno de los metales permanece constante y la otra varía, aporta una prueba muy potente del carácter selectivo de este sistema de coordinación (ver más abajo).

Los compuestos de coordinación dinucleares de lantánidos (Ln_2) son bastante comunes en la literatura, sólo con estructuras que contengan dos Ln(III), sin otros metales de transición podemos encontrar millares (según la CCDC, versión 5.37), pero cuando hablamos de entornos asimétricos el número de estructuras se reduce drásticamente.

La tabla siguiente (Tabla III:1) sirva de guía rápida para todos los complejos dinucleares sintetizados en este trabajo, el número indica cómo se han ordenado en el transcurso de esta tesis, aunque por claridad utilizaremos la nomenclatura [LnLn']. En color verde se muestran los compuestos de los que se ha obtenido y resuelto la estructura cristalina, más oscuro para las estructuras de este trabajo, mientras que las restantes se hicieron con anterioridad por otros miembros del grupo de investigación.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
La	1														
Ce	16	2													
Pr	17	29	3												
Nd	18	30	41	4											
Sm	19	31	42	52	5										
Eu	20	32	43	53	62	6									
Gd	21	33	44	51	63	71	7								
Tb	22	34	45	55	64	72	79	8							
Dy	23	35	46	56	65	73	80	86	9						
Ho	24	36	47	57	66	74	81	87	92	10					
Er	25	37	48	58	67	75	82	88	93	97	11				
Tm	26	38	49	59	68	76	83	89	94	98	101	12			
Yb	27	39	50	60	69	77	84	90	95	99	102	104	13		
Lu	28	40	51	61	70	78	85	91	96	100	103	105	106	14	
Y	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	15

Tabla III:1 Gráfica en la que se resume todas las posibles combinaciones de los compuestos dinucleares sintetizados y caracterizados por difracción de Rayos-X.

3.1.1 Descripción estructural

Los compuestos hetero-bimetálicos descritos más arriba poseen la fórmula general [LnLn'(HL)₂(H₂L)(py)(NO₃)(H₂O)] y son isoestructurales, por lo que de forma representativa solo se hace la descripción de una de las estructuras, [LaLu].

Los datos cristalográficos completos junto con los parámetros de refinamiento y las distancias y ángulos más destacados se pueden consultar en las tablas del anexo (Tablas cristalográficas VIII:III).

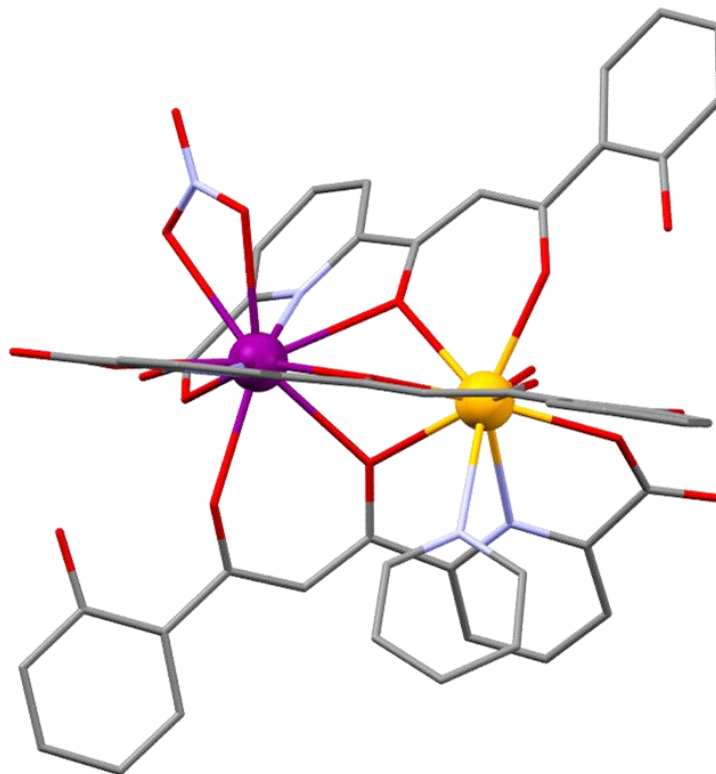


Figura III:7 Estructura molecular del [LaLu].
Rojo, O; azul, N; gris, C; sin H para mayor claridad.

El complejo [LaLu] cristaliza en el grupo espacial P21/n, del sistema monoclinico. Su estructura muestra un ion La(III) y otro ion Lu(III), rodeados de tres ligandos H₃L1 parcialmente desprotonados (dos como HL1²⁻ y otro como H₂L1⁻) que actúan simultáneamente como quelatos de los metales y como puente entre ambos. Debido a que H₃L1 y sus formas desprotonadas son asimétricas y que se encuentran en un número impar (tres), necesariamente ambos metales se encontrarán en entornos de coordinación diferentes. En un lugar (*posición A*) el La(III) muestra un número de coordinación diez. Por un lado debido a la unión de dos oxígenos del ion η²-NO₃. Además, este catión se encuentra rodeado por dos grupos dipicolinato (O-N-O) de dos ligandos derivados del H₃L1 y un grupo β-

III

dicetona (O-O) de otro. Por el contrario en el otro emplazamiento (*posición B*) el Lu(III) está acompañado por dos grupos β -dicetonas y un solo grupo dipicolinato; a su vez, el metal se enlaza a una molécula de piridina y una de agua para completar la esfera de coordinación, por lo que el metal tiene un número de coordinación final de nueve. Ambos centros metálicos comparten tres oxígenos donadores centrales, uno por cada ligando, que actúan como puentes.

Las distancias más relevantes son la media de la distancia entre el Lantánido y el Oxígeno, con un valor de $d(\text{M-O}) = 2.525\text{\AA}$ para la *posición A* y 2.345\AA para el *puesto B* en que se encuentra el Lutecio. El ángulo que forman los oxígenos puente mide como media $\theta(\text{La-O-Lu}) = 102.4^\circ$

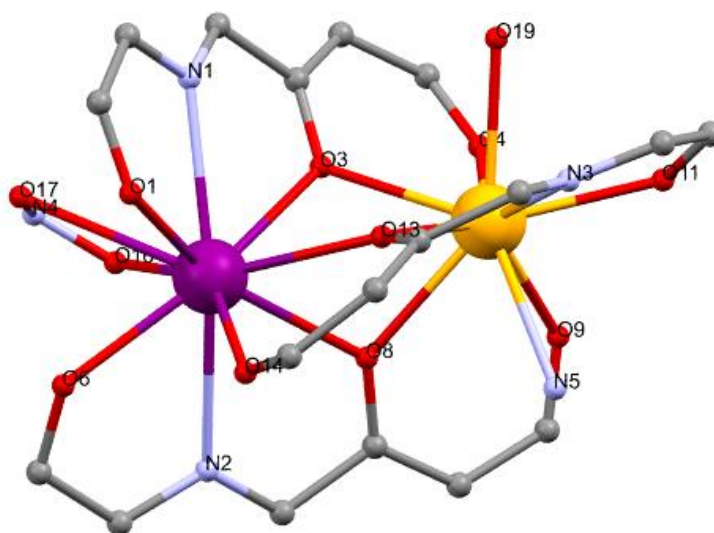


Figura III:8 Estructura molecular del [LaLu] con los heteroátomos etiquetados. Se enfatiza el entorno de coordinación. La numeración es consistente para todos los compuestos. Rojo, O; azul, N; gris, C; sin H para mayor claridad.

La composición heterometálica y la posición relativa de los dos iones metálicos se confirma intercambiando los metales con cualquiera de las otras posibilidades (posición invertida o homometálica) y obteniendo factores mucho más pobres al final del refinamiento, así como por los parámetros de desplazamientos relativos que son peores, o incluso no razonables. Todos los

átomos (excepto hidrógenos) se refinan anisotrópicamente. Los hidrógenos se disponen geométricamente en su átomo de soporte. En todos los casos es necesario utilizar restricciones en los parámetros de desplazamiento para refinar parte de las moléculas de solvente (piridina) de la red cristalina, así como algunos átomos permanecen como residuales. Los parámetros de refinamiento se resumen en las tablas del anexo junto con tablas con la selección de distancias de enlace y ángulos de todos los compuestos. (Apartado Tablas Cristalográficas).

Los cristales sufren sistemáticamente un deterioro una vez se retiran del líquido madre, probablemente debido a la pérdida en la red de solvente. Esta degradación se observa desde el primer instante y bajo el microscopio óptico. Por tanto los mono-cristales se seleccionan y montan directamente desde el líquido madre al goniómetro del difractómetro, usando el método de gota de aceite y tan rápido como sea posible; dónde se mantienen fríos bajo una corriente de nitrógeno líquido.

Para el resto de compuestos se describen esencialmente las particularidades que los diferencian de los demás, causadas por las propiedades de cada Ln(III) específico.

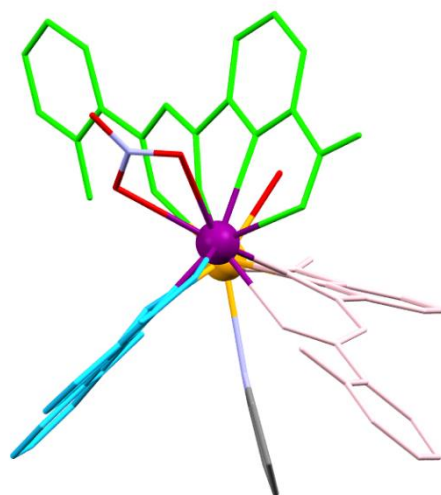
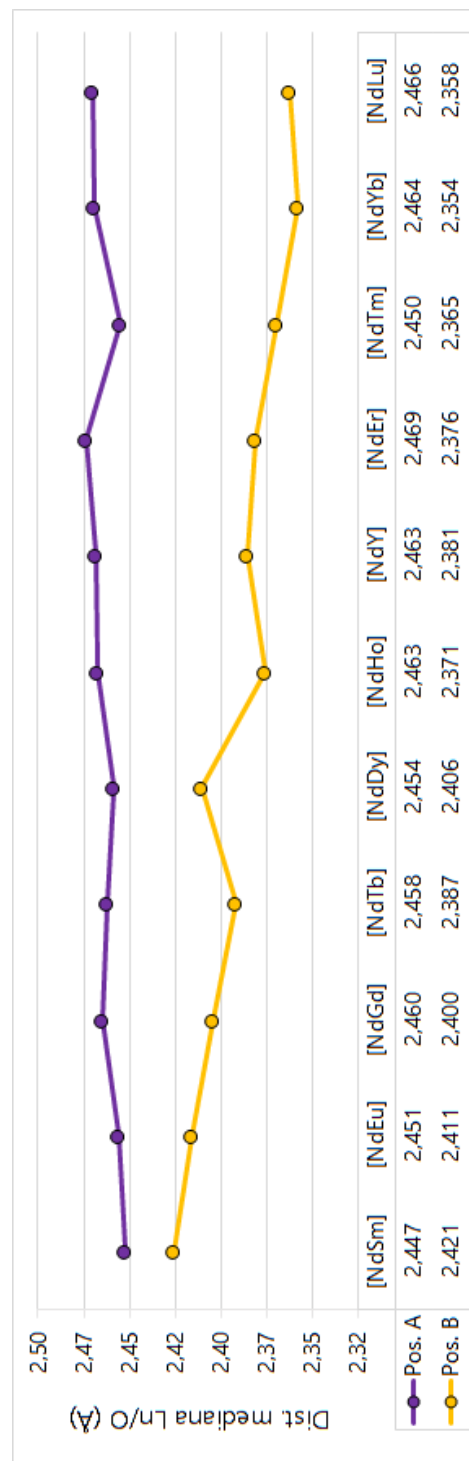
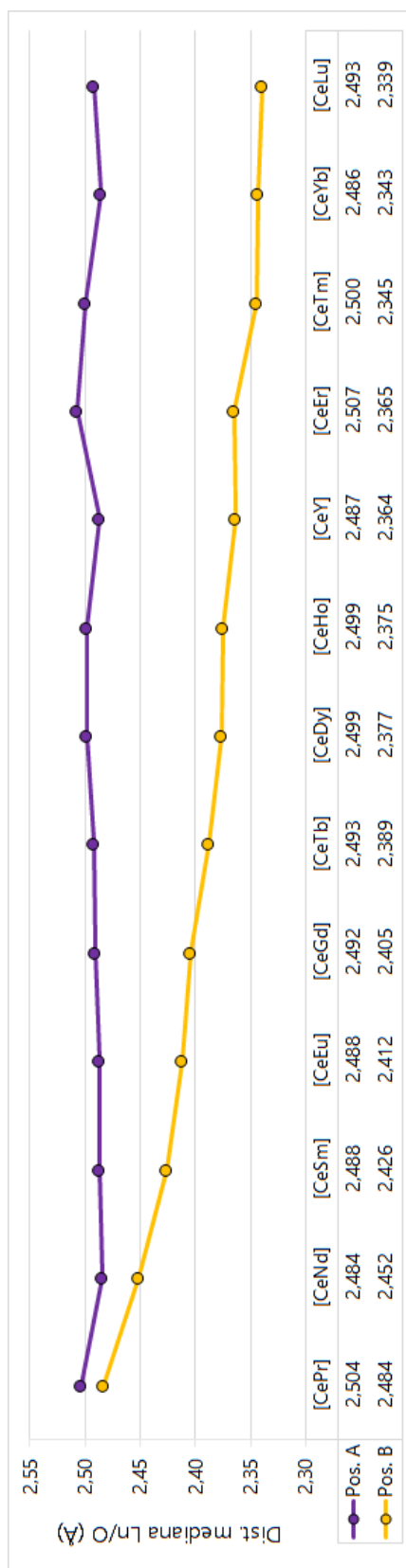


Figura III:9 Estructura molecular del compuesto [LaLu], análogo al resto de la serie. Se enfatizan los ligandos y su modo de unión.

3.1.2 Análisis Estructural

Uno de los efectos de la contracción lantánida en esta serie de compuestos es el cambio en el número de coordinación en una de las posiciones al reducirse el radio iónico. Así, el modo de coordinación del NO_3^- en la *posición A* muta de η^2 para los elementos más grandes (La hasta Eu) dando un número de coordinación (CN) de 10, a η^1 para elementos más pequeños (Eu hasta Lu), reduciéndose a nueve el número coordinación del catión. La frontera entre ambos regímenes se encuentra en el Europio, el cual se ha encontrado con CN de 9 o 10 indistintamente, por lo que estos dos isómeros coexisten en el equilibrio y cristalizan desde la misma solución.

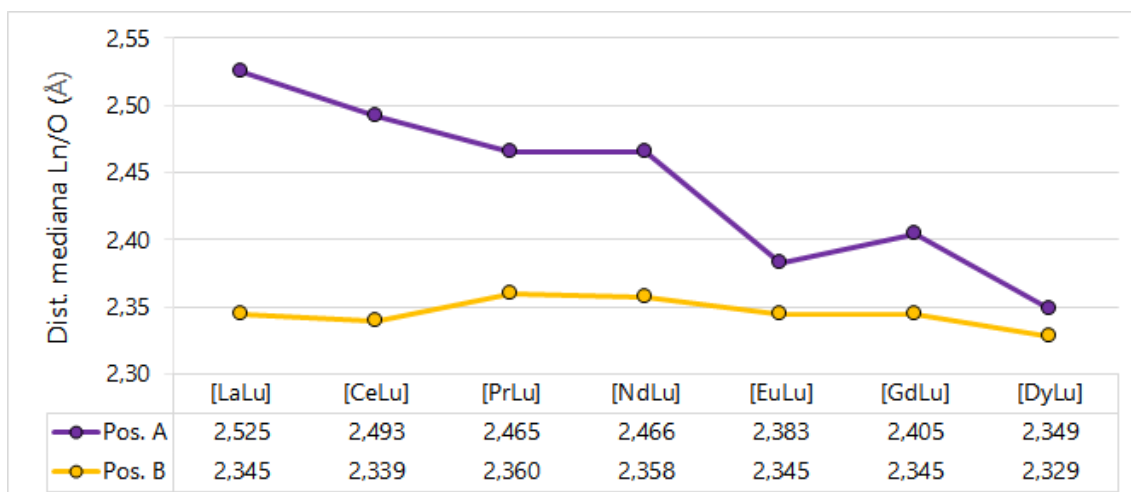
Si comparamos las distancias medias observadas en cada una de las dos posiciones de coordinación, $d_m(\text{Ln}_A-\text{O})$ y $d_m(\text{Ln}_B-\text{O})$ (Gráfica III:1), observamos de forma sistemática que hay una posición que forma enlaces más cortos que la otra, con diferencias en la mediana de la $d_m(\text{Ln}_A-\text{O}) - d_m(\text{Ln}_B-\text{O})$ que oscilan entre $0,18\text{\AA}$ para el [LaLu] y $0,008\text{\AA}$ para el [HoTm]. Esto no puede ser debido a otra cosa que a las restricciones estructurales impuestas por el ensamblaje, causadas esencialmente por las características geométricas de $\text{H}_3\text{L1}$ en relación a los metales, y muy probablemente al número de unidades beta-dicetona (chelatos bidentados O-O) respecto al de unidades tridentadas O-N-O. El análisis, y para una comparación homogénea, sólo se incluyen los átomos oxígeno dadores derivados de HL1^{2-} y $\text{H}_2\text{L1}^-$. Se muestran a continuación dos gráficas en que se ha caracterizado la serie completa ([CeLn'] y [NdLn']); y en las que se representa la variación para cada posición de la distancia mediana para cada centro metálico respecto a su entorno de coordinación (sólo para los oxígenos provenientes de los ligandos).



Gráfica III:1 Gráficas de distancias medianas entre el catión metálico y los heteroátomos de oxígeno provenientes de los ligandos que conforman su entorno de coordinación. (Izq.) Serie de [CeLn'], (Der.) Serie de [NdLn'].

III

En la gráfica III:1 se puede observar que para la *posición A* ocupada por el catión de mayor tamaño, el cual permanece invariable durante toda la secuencia, su distancia se mantiene constante. Mientras, en la *posición B*, a medida que nos movemos a lo largo de la serie, la distancia respecto a su esfera de coordinación disminuye progresivamente, consecuencia directa de la contracción lantánida. El mismo efecto, pero inverso, se observa si se mantiene intacta la *posición B* y se varía la *posición A*, entonces este último parámetro ($d_m(\text{Ln}_A\text{-O})$), es el que disminuye mientras que $d_m(\text{Ln}_B\text{-O})$ se mantiene constante. Nótese que a medida que la *posición A* pertenece a un lantánido más pesado, la distancia mediana para la esfera en envuelve el Ln reduce su valor en Å (Gráfica III:2).



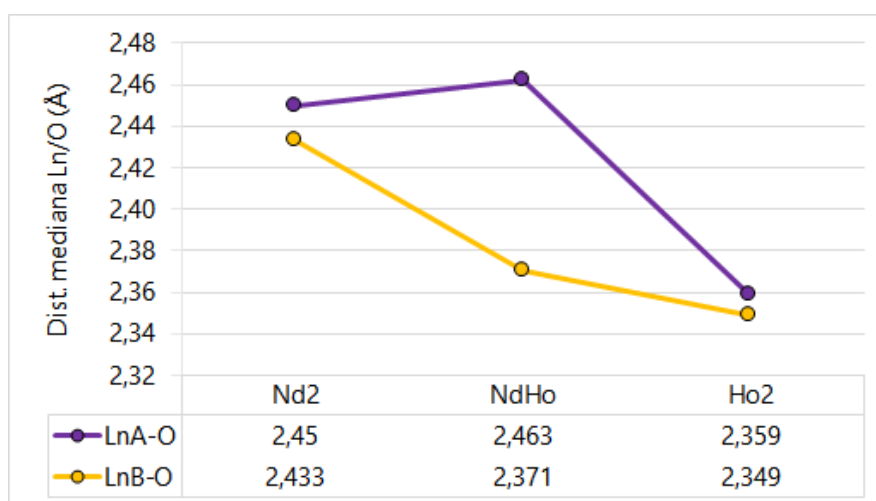
Gráfica III:2 Gráfica de distancia mediana entre el catión metálico y su entorno de coordinación. Serie de [LnLu].

Explotar esta faceta y controlar la preparación de complejos heterometálicos 4f-4f' es un reto importante en química de coordinación.

Para un compuesto cualquiera, se escoge el [NdHo] como ejemplo intermedio de la serie; la distancia media entre el Neodimio y los donadores de Oxígeno tiene un valor de $d_m(\text{Nd-O}) = 2,557\text{Å}$, mientras que entre el Holmio y Oxígeno, la distancia media de $d_m(\text{Ho-O}) = 2,372\text{Å}$. Los ángulos puente formados por los tres oxígenos donadores miden $\theta(\text{Nd-O-Ho}) = 104,00^\circ$, $102,81^\circ$ y $98,79^\circ$,

respectivamente. La distancia entre ambos metales es de $d(\text{Nd}\cdots\text{Ho}) = 3,827\text{\AA}$. Los datos cristalográficos completos se pueden consultar en las del apartado VII:III.

En los compuestos heterometálicos las diferencias entre las distancias medias Ln-O son más significativas. De este modo, la distancia media de $d_m(\text{Nd-O}) = 2,557\text{\AA}$ para la *posición A*, o posición grande, del compuesto **[NdHo]** es mayor que la misma medida en el compuesto **[Nd₂]** media $d_m(\text{Nd-O}) = 2,495\text{\AA}$. Se aprecia el mismo efecto, pero en sentido contrario para la *posición B*, así para el **[NdHo]** $d_m(\text{Ho-O}) = 2,372\text{\AA}$ es menor que para el **[Ho₂]**, $d_m(\text{Ho-O}) = 2,381\text{\AA}$. Estos resultados dejan entender que el sistema es adaptativo, con una clara preferencia para la combinación de dos lantánidos distintos.

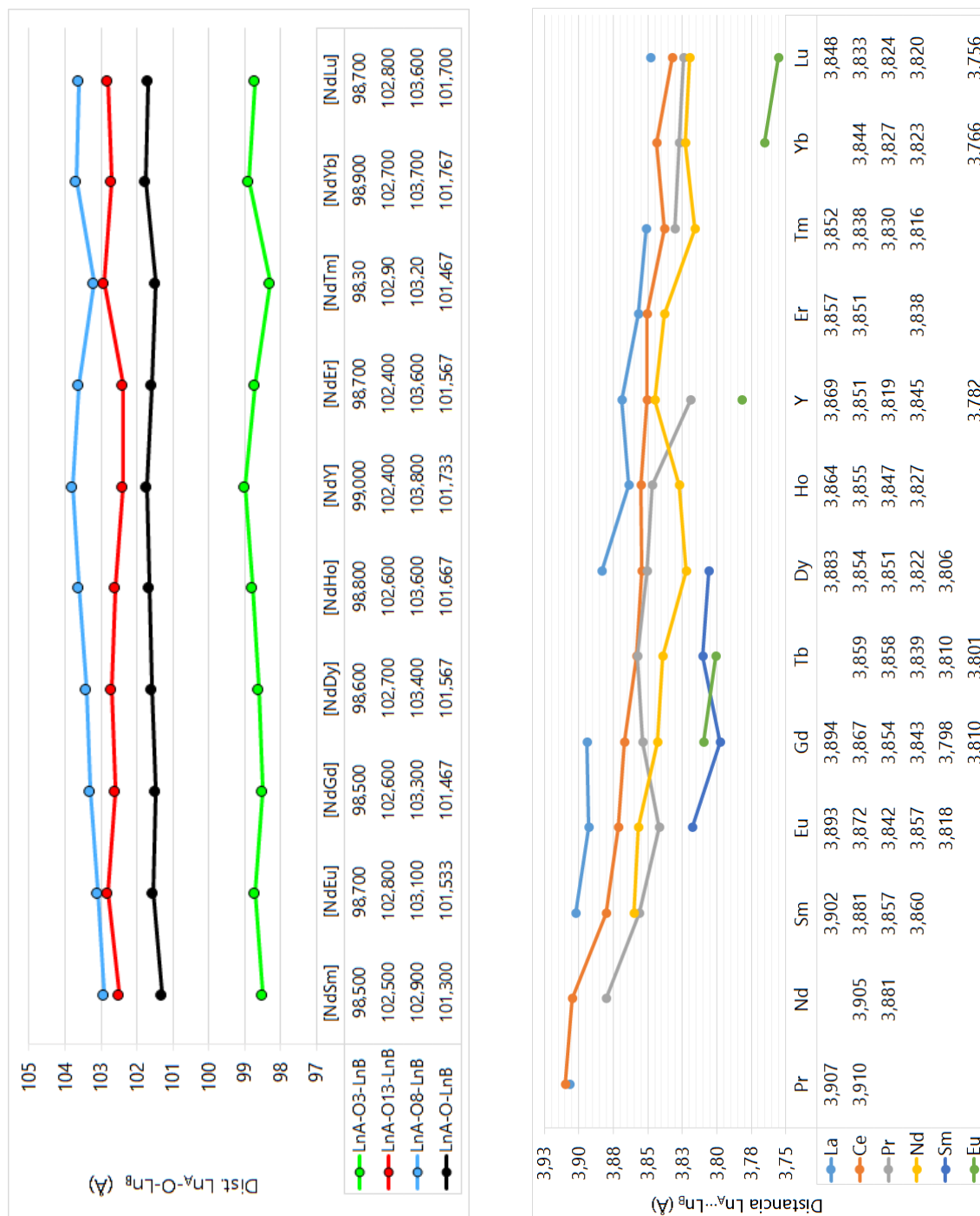


Gráfica III:3 Gráfica de distancia mediana entre el catión metálico y su entorno de coordinación. Para el compuesto **[NdHo]** y sus análogos homometálicos **[Nd₂]** y **[Ho₂]**.

Una modificación en los entornos de coordinación extensible y mantenida en todas las series como resultado de la contracción lantánida implica también cambios en otros parámetros estructurales, como el encogimiento total de los poliedros; parámetros representativos de este efecto es la distancia de los oxígenos puente, así como la distancia entre los dos metales, los cuales muestran, como era de esperar también un decaimiento a lo largo de la serie (Gráfica III:4).

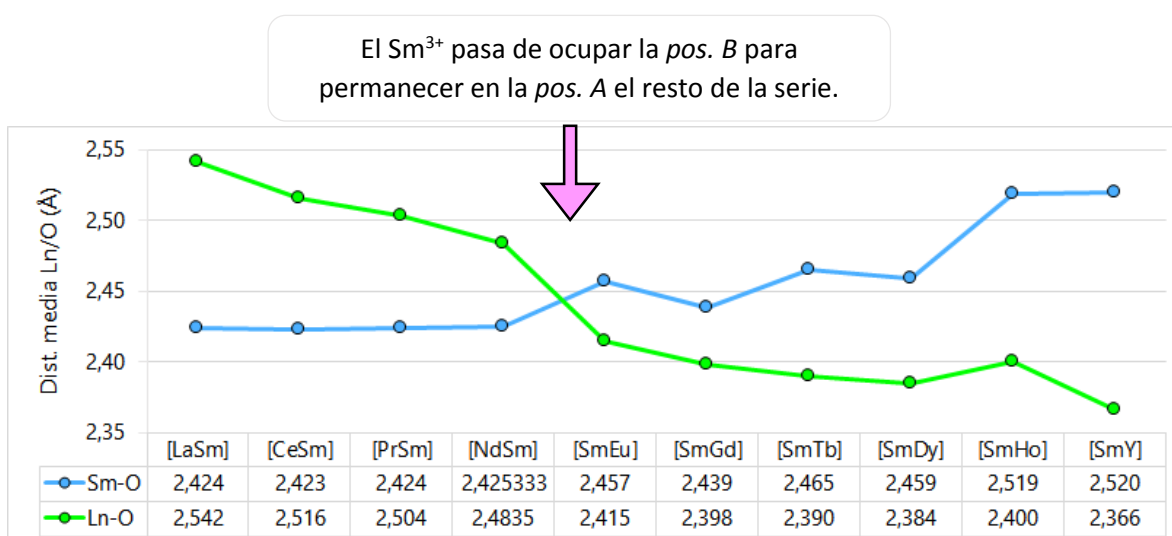
III

De este modo para todo el sistema, mientras las distancias varían, es decir, se alargan o contraen dependiendo tanto del catión Ln^{3+} como de la posición que este ocupan, los ángulos que forman los oxígenos puente se mantienen invariables.



Gráfica III:4 (Izq.) Gráfica de los ángulos para los oxígenos puente entre los dos Ln^{3+} , en negro el valor medio. Su valor se mantiene inalterado durante la serie. (Der.) Gráfica de las distancias $\text{Ln}_A\cdots\text{Ln}_B$ para la mayoría de compuestos $[\text{LnLn}']$ caracterizados, las cuales se reducen a la par que los centros metálicos sufren de la contracción lantánida.

Las interesantes características estructurales de los $[\text{LnLn}']$ permiten estudiar la selectividad del sistema combinando un ion lantánido con el resto de los diferentes metales $4f^n$. Así la posición específica del Sm(III) frente a Ln(III) en la entidad asimétrica viene sugerida por la estructura cristalina. De este modo cuando el Samario se combina con cationes de mayor tamaño, la posición que le corresponde es la *B*, favoreciendo enlaces Ln-O más pequeños. En contraste a cuando, por su tamaño, pasa a ocupar la *pos. A*, la media de la distancia respecto a los átomos que le rodean se ve significativamente incrementada (Gráfica III:5).



Gráfica III:5 Gráfica $[\text{SmLn}]$ con la media de las distancias Ln-O (verde) respecto a Sm-O (azul). Muestra la variación en la distancia media a medida que el Sm^{3+} es encapsulado junto con otro Ln^{3+} .

3.1.3 Análisis de forma

Los metales de transición y las tierras raras son los elementos que más variedad de poliedros de coordinación presentan, no sólo por el número de enlaces variable, sino también porque con un mismo número de enlaces pueden presentar geometrías muy diversas. Dado un ion metálico y un cierto ligando, es interesante conocer cuántos ligandos serán viables para coordinarse, que

III

disposición espacial tomarán y cómo repercutirá en su configuración electrónica y hasta qué punto los ligandos forzarán la geometría final.

Las medidas de forma continua de poliedros respecto figuras poliédricas ideales ofrecen las herramientas para una rigurosa descripción estereoquímica. Una medida de forma continua (**C**ontinuous **S**hape **M**eaure) de un fragmento molecular se define como su cercanía a una forma (poliedro) ideal, independientemente del tamaño y orientación, que incluye dentro el átomo central y donde las coordenadas de los átomos enlazados se toman como vértices geométricos. En esencia, calibra la desviación de una estructura de una forma ideal determinada. El parámetro de desviación debe ser cero si el poliedro es perfecto y aumenta de valor progresivamente cuanto más se desvía de la forma idónea; mientras que un valor de 1,0 representa distorsiones mínimas, valores por encima de 3,0 indican importantes perturbaciones, aunque razonablemente cerca de dicha forma ideal.²⁰ Los resultados de estos cálculos se muestran en las tablas del anexo VII (Shape).

Las figuras ideales que mejor describen los poliedros de coordinación que rodean a los cationes de mayor tamaño (*posición A*) en esta serie de complejos son, según el programa SHAPE, le corresponden para un NC=11 una pirámide pentagonal giroelengada (JCPAPR) de simetría C_{2v} , para un NC=10 los dos poliedros que mejor se ajustan son un dodecaedro escalonado (SDD) o una esfera corona (JSPC) de simetrías D_2 y C_{2v} respectivamente, mientras que para un NC=9, una magdalena (muffin o MFF) con simetría C_s es el más cercano a la geometría ideal. Para la *posición B*, siempre con NC=9 los dos poliedros más habituales se conocen como anti prisma cuadrado con una cara cubierta (CSAPR) de simetría C_{4v} y prisma trigonal capado (JTCTPR) de simetría D_{3h} . Muchas de nuestras estructuras, por tanto, se describen como un poliedro de Johnson²¹ los cuales se caracterizan por ser en todas sus caras polígonos regulares que no iguales, y tener

ejes de igual longitud; lo que implica una gran asimetría que conllevará cierta anisotropía magnética (Fig. III:10).

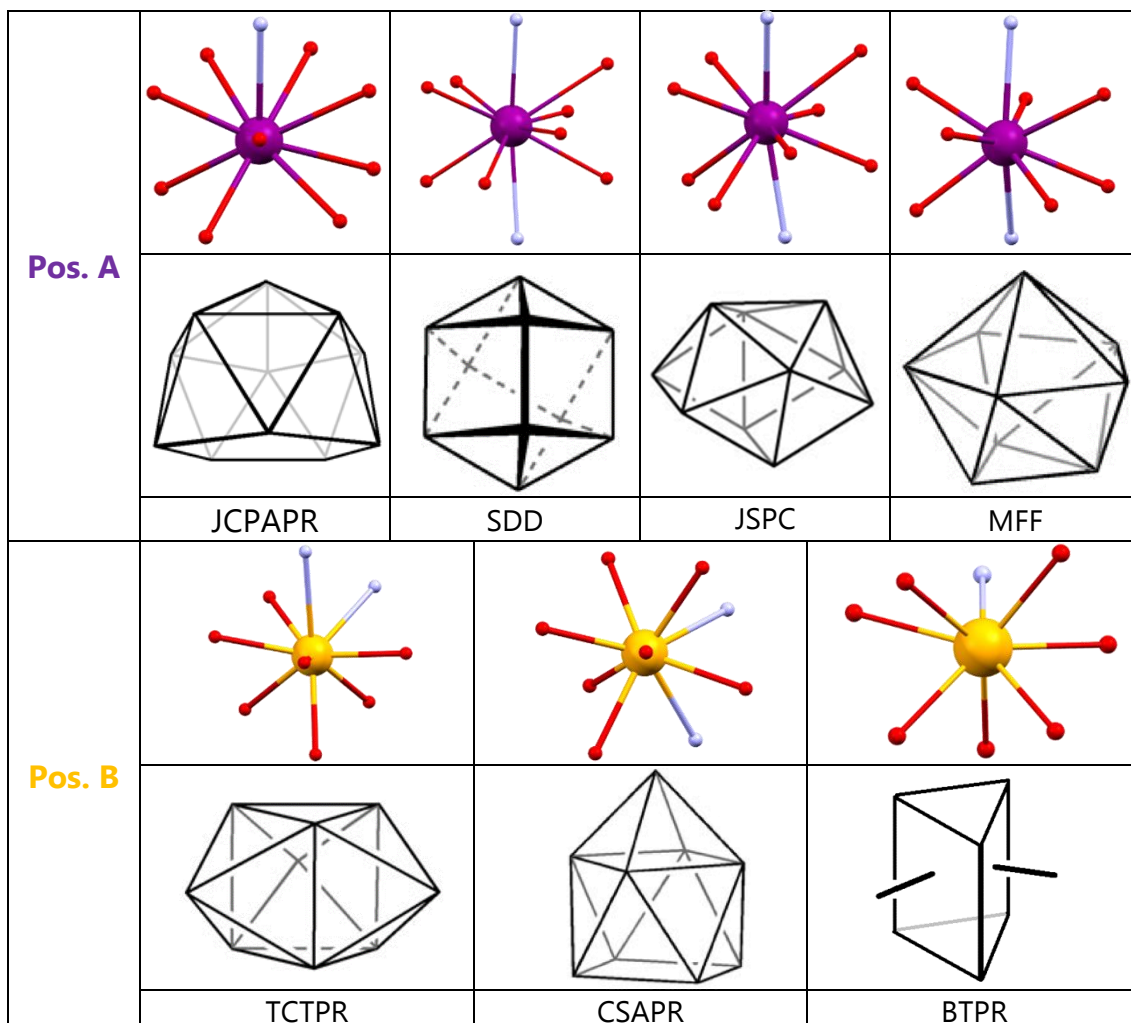


Figura III:10 Se muestran entornos de coordinación para varios $[LnLn']$ junto con sus correspondientes poliedros ideales.

3.2 Límites del Método de Síntesis Heterometálica

Los resultados obtenidos hasta el momento indican que prácticamente cualquier combinación de dos lantánidos acoplados a través de esta estructura es accesible por este método sintético. Esto constituye un caso absolutamente único en química de coordinación, en lo que se refiere a la síntesis selectiva de

III

un gran número de compuestos heterometálicos puros 4f4f'.²²

La clave para la selectividad del sistema está en la estructura de los ligandos y su disposición alrededor de los metales, que como hemos visto genera dos espacios diferentes en el que cada metal se acomoda selectivamente dependiendo de su radio iónico. Hemos mostrado que una reacción en la que se involucra un ligando asimétrico permite la formación directa de complejos de lantánido (III) puros ya sean homometálicos o heterometálicos (dependiendo de los reactivos), que se asientan en posiciones predestinadas a consecuencia de su tamaño. Este método sintético permite la preparación de un gran número de moléculas que contengan una combinación de dos metales 4f con un alto grado de pureza.

Sin embargo algunas de las combinaciones deseadas no son totalmente reproducibles, o el compuesto obtenido no es totalmente cristalino, y por consiguiente genera dudas razonables sobre su pureza. Tras varias síntesis infructuosas para obtener algunos compuestos en su forma cristalina, o con baja reproducibilidad se advirtió que el sistema sufría de algunas limitaciones. Estas restricciones se han estudiado y caracterizado una a una. A continuación se describirá cuáles son, como evitarlas y/o solventarlas.

Por lo tanto, una cuestión pendiente es, sí o no, el esqueleto formado por los diversos ligandos de esta disposición molecular sería capaz de encapsular cualquiera de los pares, dependiente de su variabilidad en el tamaño.

3.2.1 Condiciones del medio

En primer lugar es importante descartar cualquier agente externo que pueda afectar la reacción y no se esté controlando. Así se empezaron a revisar parámetros como la temperatura de reacción, las impurezas de los solventes, la

hidratación de las sales e incluso la marca y pureza de los reactivos. También se optó por recristalizar el ligando en cada una de las etapas.

Los ensayos se formulan con el objetivo de observar que parámetros afectan más significativamente a las condiciones de reacción y al producto final. Así las síntesis se hacen siempre en paralelo entre aquella que ya se conoce y da resultados ideales ([LaLu]) y aquellas que por algún motivo no habían podido ser obtenidas con éxito rotundo.

3.2.1.1 Temperatura

Pronto se observó que este sistema es bastante sensible a las condiciones de reacción. Un exceso de energía calorífica en presencia de metales puede dar lugar a un proceso intramolecular de ciclación, tal y como se descubrió durante este trabajo. Así, cuando la reacción tiene lugar a la temperatura de reflujo del solvente, se produce una modificación parcial del ligando H₃L1, facilitada por la presencia de metales Ln(III), que da lugar a una flavona (Fig. III:11). Esto pudo elucidarse porque la forma modificada del ligando aparece en el complejo final aislado.

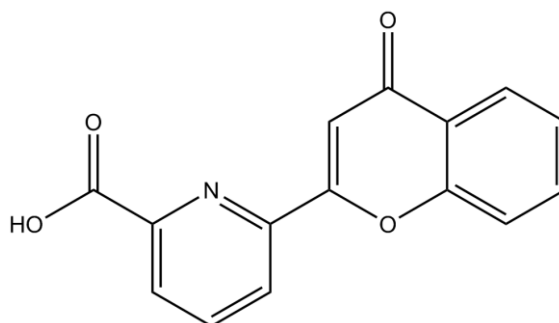


Figura III:11 Imagen del ligando H₃L1', modificado, después de la ciclación entre la β-dicetona y el fenol.

Los complejos obtenidos por este proceso sintético poseen la fórmula general $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{L1})_2(\text{HL1}')_2(\text{NO}_3)_2]$ (Ln = Y, Yb) (Fig. III:12). Cristalizan en el grupo espacial P-1, del sistema triclinico. Son isoestructurales, por lo que la descripción

detallada de uno de ellos servirá para ambos. El complejo $[Y_2(HL)_2(HL')_2(NO_3)_2]$ está formado por dos iones Y(III) relacionados por un centro de simetría.

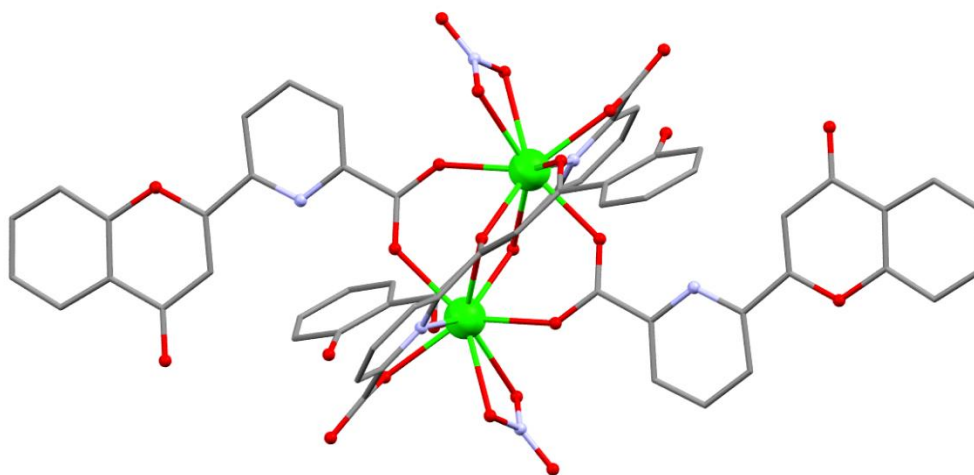


Figura III:12 Estructura molecular del complejo $[Y_2(HL)_2(HL')_2(NO_3)_2]$.

Los metales están unidos por dos grupos carboxilato, en modo *syn, syn* (pertenecientes a dos ligandos $HL1'^-$) y por dos ligandos H_2L1^- , estos últimos ejerciendo de quelato sobre cada metal y de puente entre ambos, estando dispuestos en orientaciones opuestas. El número de coordinación de nueve de cada metal se completa con dos dadores oxígeno de un anión $\eta^2-NO_3^-$. Así, cada ion Y(III) se une al grupo β -dicetona (O-O) de un H_2L1^- y al fragmento dipicolinato (O-N-O) de otro, a dos oxígenos de dos carboxilatos puente (pertenecientes a dos unidades $HL1'^-$) y finalmente a dos átomos de oxígeno de un nitrato quelatante.

3.2.1.2 Solventes

La piridina es un solvente considerablemente tóxico y por este motivo se ha probado varias veces de sustituir por otros disolventes. El metanol es uno de los solventes más utilizados en química de coordinación, junto al agua. Hasta la fecha, la reacción estudiada no ha dado resultados en ninguna otra combinación

de solventes excepto con el acetonitrilo, donde se obtuvo un sistema muy distinto al buscado.

En los intentos de obtener el último compuesto homometálico de la serie, el del Lutecio, y tras repetir la reacción en varias condiciones, se obtuvieron finalmente pequeños cristales aptos para la difracción de rayos-X, tras filtrar y difundir en éter en un sistema a temperatura ambiente, con la misma estequiometría, frente al ligando H_3L1 y suspendida en acetonitrilo. Se obtiene un nuevo compuesto modificado, extendido en una dimensión en forma de cadenas de unidades dinucleares con fórmula $[Lu_2(H_2L1)_2(NO_3)_3]NO_3$ (Fig III:13).

Su estructura se empaqueta en el grupo espacial $P2_1/c$ del sistema monoclinico, los dos ligandos se posicionan en el plano ecuatorial, ambos coordinan en posición invertida, por lo que los cationes muestran el mismo entorno de coordinación con un grupo dipicolitico de un ligando y el grupo β -dicetona del otro. Mientras, en una de las posiciones axiales siempre se encuentra un nitrato coordinado por ambos oxígenos, en la otra posición axial hay que diferenciar los cationes involucrados; en uno de ellos se encuentra otro $\eta^2-NO_3^-$, pero el segundo Lutecio, en cambio, se encuentra coordinado a un oxígeno proveniente del grupo carboxílico del ligando $HL1^{2-}$ el cual forma parte de una segunda unidad asimétrica y constituye el enlace para la formación encadenada.

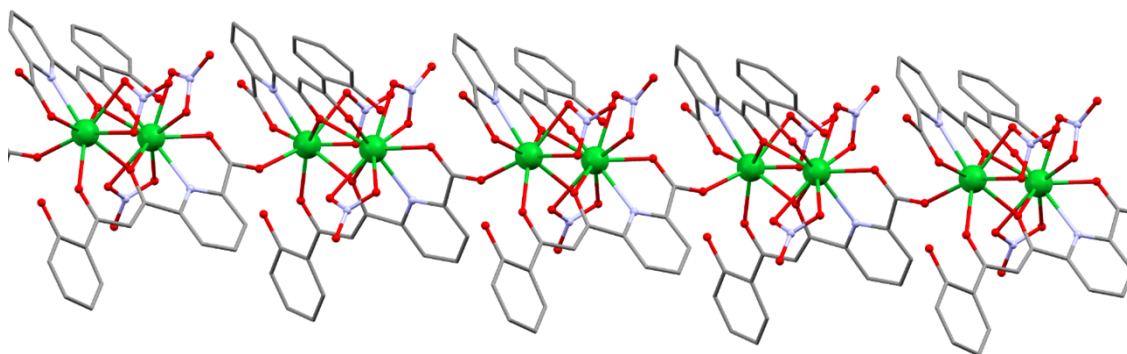


Figura III:13 Estructura molecular del complejo $Lu_2(H_2L1)(HL1)(NO_3)]NO_3$.

3.2.1.3 Equilibrio de pH

La síntesis en piridina ofrece la posibilidad de no utilizar en la reacción ningún tipo de base extra, orgánica o inorgánica. La presencia del par electrónico libre hace que la piridina presente propiedades básicas aunque débiles (pK_a 5,2) de tal manera que reacciona con ácidos de Brönsted, ácidos de Lewis y otros electrófilos, pudiendo formar la sal de piridinio. Así, la piridina es capaz de desprotonar con eficacia los protones ionizables del ligando, a excepción del fenol. Los protones del grupo carboxílico tienen un $pK_a = 4,0$ y el protón de la dicetona con un pK_a mayor también es sencillo de extraer, debido a su equilibrio ceto-enólico.

El protón fenólico requiere de una base más fuerte, como es el caso del hidróxido de tetrabutilamonio (TBA-OH). La desprotonación total del ligando con sales de lantano usando bases más fuertes, en una reacción análoga a la estudiada no ha dado lugar en ningún caso a algún tipo de compuesto aislable. Por otro lado, en el grupo si se han sintetizado y obtenido compuestos con metales de transición empleando el ligando H_3L1 totalmente desprotonado (trabajo pendiente de publicación).

Existe un dato experimental en apariencia secundario, pero que tiene cierta trascendencia. El color de la reacción varía desde un amarillo brillante y translucido muy intenso, hasta un rojizo anaranjado de intensidad variable. Sistemáticamente, a excepción de los compuestos que incluían Cerio, una solución naranja da lugar a un compuesto que no cristaliza bien. Se ha observado una tendencia muy marcada donde, como más vivo sea el color amarillo de la solución, el producto que se obtendrá crecerá más rápido y con cristales de mucha mejor calidad, es decir, más grandes, con menos maclas y su pérdida de cristalinidad al salir de la solución madre es más lenta. Eso sugiere que se puede estar formando un producto secundario, presumiblemente con un mayor grado

de desprotonación de H_3L1 , que daría el color más anaranjado, que dificulta la formación de los complejos deseados. En este contexto, cabe mencionar que las dicetonas sustituidas empleadas son sistemas conjugados que actúan como cromóforos heteroaromáticos. El ligando H_3L1 en disolución con piridina presenta un color amarillo cuyo tono cambia ligeramente según la combinación de metales que se emplee en la reacción. El color de reacción indica en gran parte el equilibrio de acidez que se produce en la mezcla durante el proceso. Dicho equilibrio es muy delicado y estas reacciones deben ser sensibles a la acidez del medio. La presencia de una base fuerte durante la reacción anula la obtención del complejo dinuclear en favor de otras especies.

Para obtener las estructuras cristalinas de la segunda mitad de la serie, a las reacciones se les añade ácido nítrico concentrado en ligero exceso (0,5mL). De esta forma y tras proceder de igual manera para el resto de la síntesis, se obtiene en pocas horas grandes cristales de nitrato de piridonio. Estos cristales de gran tamaño sirven para que el compuesto presumiblemente heterometálico nucleee y co-cristalice en un nuevo complejo (Fig. III:14), de grupo espacial P-1 del sistema triclinico, posee tan sólo dos ligandos H_3L1 parcialmente desprotonados y enfrentados aportando cada uno un entorno de enlace para cada posición de un dipicolinato y una β -dicetona por igual; y completando la esfera de coordinación de número nueve por tres aguas y dos η^2 -nitratos, uno de ellos actuando con un oxígeno de puente entre ambos metales, de fórmula general $[LnLn'(H_2L1)_2(NO_3)_4]$ ($Ln = Dy$, $Ln' = Dy, Ho, Er, Tm$). El nuevo sistema mantiene una ligera anisotropía debido a la imparidad de las aguas y al ion nitrato que comparte enlace entre los dos metales 4f. Pero hasta la fecha no es posible afirmar, ni por difracción de rayos-X, ni por espectrometría de masas que este nuevo sistema sea heterometálicamente selectivo.

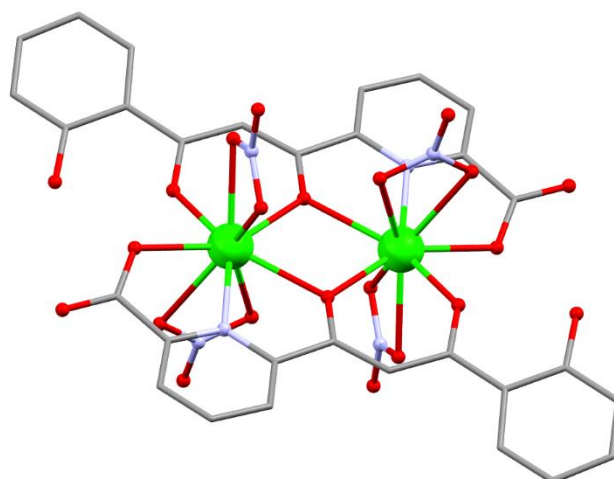


Figura III:14 Estructura molecular del complejo $[\text{LnLn}'(\text{H}_2\text{L}1)_2(\text{NO}_3)_4]$

3.2.2. Espectrometría de masas

La espectrometría es extremadamente útil para probar la naturaleza y pureza de los compuestos heterometálicos dinucleares.^{23,24}

La primera cuestión que se presenta es saber si dichos compuestos heterometálicos se forman de manera pura en el estado sólido, y después, si al volver a la disolución se produce una redistribución en la posición de los metales, es decir, si la especie heterometálica pudiese ser un producto cinético en lugar de termodinámico.²⁵ En un sistema en que se discrimina el metal tan sólo por su radio iónico, se podría esperar como resultado una distribución estadística ponderada por la preferencia de los metales por una u otra posición en función de su tamaño, y tanto más acusada cuanto más diferencia exista entre sus radios. Este es el caso de los estudios llevados a cabo por Bünzli y colaboradores con sistemas asimétricos relacionados, en que calculan la cantidad de compuesto heterometálico obtenido como linealmente proporcional a la diferencia del radio que separa los dos cationes 4f-4f' (Fig. III:15).²⁶ Incluso en procesos de síntesis escalonados la especificidad debe ser tenida en cuenta, no sólo por la

idiosincrasia del sistema, si no para tener en cuenta posibles desviaciones de los comportamientos.²⁷

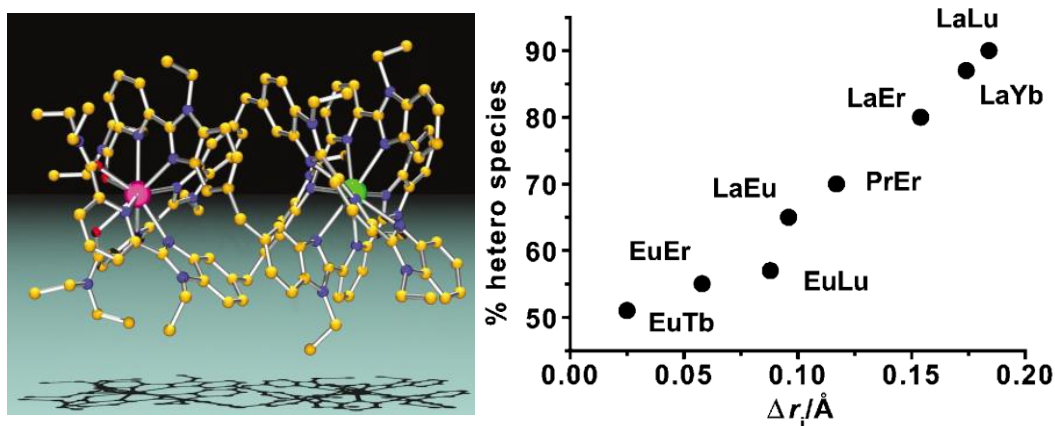


Figura III:15 (Der.) Estructura molecular del $[\text{LaEu}(\text{L}^{\text{AB}})_3] \cdot 3\text{MeCN} \cdot 3\text{EtCN}$. (Izq.) Porcentaje de especies heterometálicas en función de su radio iónico.²⁶

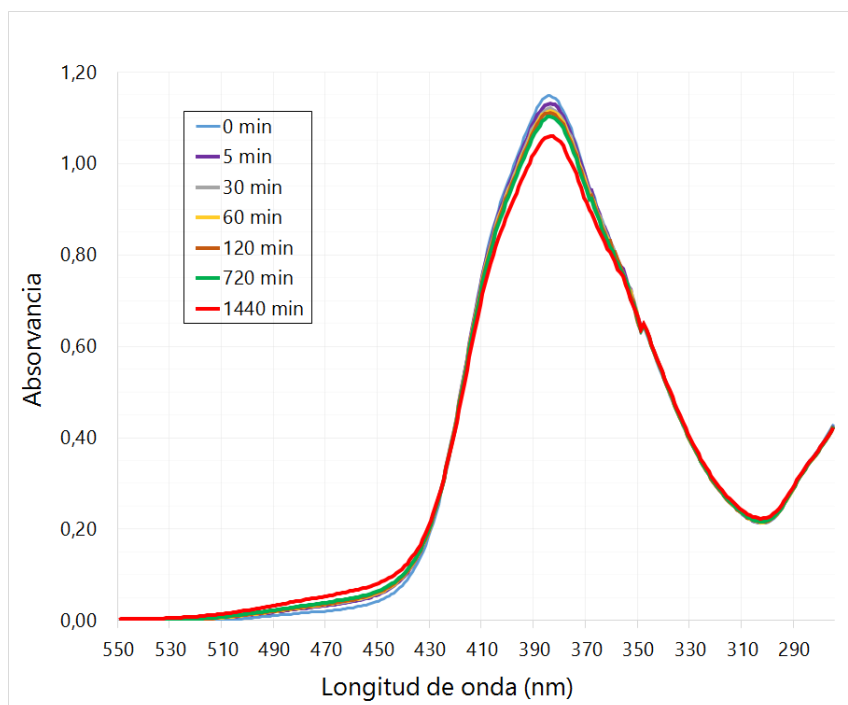
La evidencia obtenida por Rayos-X de monocristal para un gran número de estos compuestos es una fuerte indicación de que el proceso de formación del sistema heterometálico puro es exitoso, pero no es del todo concluyente. La composición metálica del bulk en cada caso de proporción 1:1, se confirma por el método de análisis de metales, que emplea la técnica de espectrometría de masas con plasma inducido acoplado. El método más concluyente para su formulación viene dada por la espectrometría de masas de los fragmentos moleculares, la cual produce señales para diversos fragmento dimetálicos proporcionando su distribución isotópica. A su vez, la ausencia de fragmentos equivalentes homometálicos confirma la pureza de los complejos $[\text{LnLn}']$.

De todos los compuestos se ha hecho la comprobación mediante espectroscopia de masas y los resultados obtenidos se recogen en el anexo de este trabajo (apartado IX, Espectrometría de Masas). Aquí se muestran algunos ejemplos y las tendencias que se observan. En los casos que el compuesto

III

crystalino no pudo ser obtenido satisfactoriamente la muestra empleada para la espectrometría de masas fue analizada en forma de polvo; ésta se obtiene y trata de igual forma que los cristales; ya que tras la difusión de los solventes el producto sólido se filtra y seca al vacío.

La técnica de ESI-MS requiere de solventes volátiles para ionizar y analizar la muestra. Por ello para preparar las muestras y que estas sean lo más homogéneas entre ellas, son todas ellas pesadas (1,5mg) y disueltas en DMSO (50 μ L). De esa solución se toma una alícuota de 5 μ L para diluirla en 200 μ L de metanol. La estabilidad del compuesto en solución se comprueba tras registrar el espectro de absorción ultra violeta durante 24h, en intervalos de una hora. Por ejemplo, para el compuesto de [LaTb] a esa concentración, los resultados muestran una ligera disminución de la absorción tras más de 12h en solución (Gráfica III:6). Ello garantiza una estabilidad suficiente del sistema para los estudios de espectrometría de masas.



Gráfica III:6 Espectro de absorción ultra violeta durante 24h para el compuesto [LaTb], digerido en DMSO y disuelto en MeOH.

Todas las muestras se hicieron por electro-spray, una técnica que fragmenta poco la muestra y es apto para analizar moléculas de gran peso molecular,²⁴ que son más difíciles de volatilizar. Hay que advertir que esta técnica no es estrictamente cuantitativa, sino más bien cualitativa; los resultados se valoran por la existencia o no del fragmento deseado, pero las cantidades que se encuentran pueden variar con factores como la potencia empleada para ionizar la muestra. En este sentido siempre se hicieron tres réplicas variando el potencial utilizado, con valores de 175V, 215V, y 300V. Para homogeneización, los estudios se hacen con fragmentación en potencia de 300V.

Se ha de tener en cuenta que en las mismas condiciones sí se han observado los fragmentos dinucleares homometálicos al analizar los compuestos que resultan de reacciones con un solo metal. La combinación de observaciones demuestran que el producto aislado en el caso de sistemas heterometálicos corresponde al termodinámicamente más estable, que es el que contiene dos metales distintos; asumiendo que la eficiencia de ionización es igual para los tres posibles compuestos: $[\text{Ln}_2]$, $[\text{LnLn}']$ y $[\text{Ln}'_2]$.

Debe mencionarse que los fragmentos detectados por esta técnica difieren ligeramente de la unidad molecular presente en la red cristalina. Entre los fragmentos más comunes encontramos el catión $[\text{LnLn}'(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})]^+$, que no muestra los ligandos terminales.

Por ejemplo, para el caso del $[\text{LaTb}]$, los resultados muestran siempre fragmentos del ligando, $[(\text{H}_3\text{L})\text{Na}]^+ = (m/z=308)$ y $[(\text{H}_3\text{L}-\text{OH})]^+ = (m/z=268)$, además de fragmentos heterometálicos como por ejemplo $[\text{LaTb}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})]^+ = (m/z=1148)$, y sin traza alguna de especies homometálicas (por ejemplo los hipotéticos fragmentos $[\text{LaLa}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})]^+ (m/z=1128)$ o $[\text{TbTb}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})]^+ (m/z=1168)$; ver Fig. III:16.

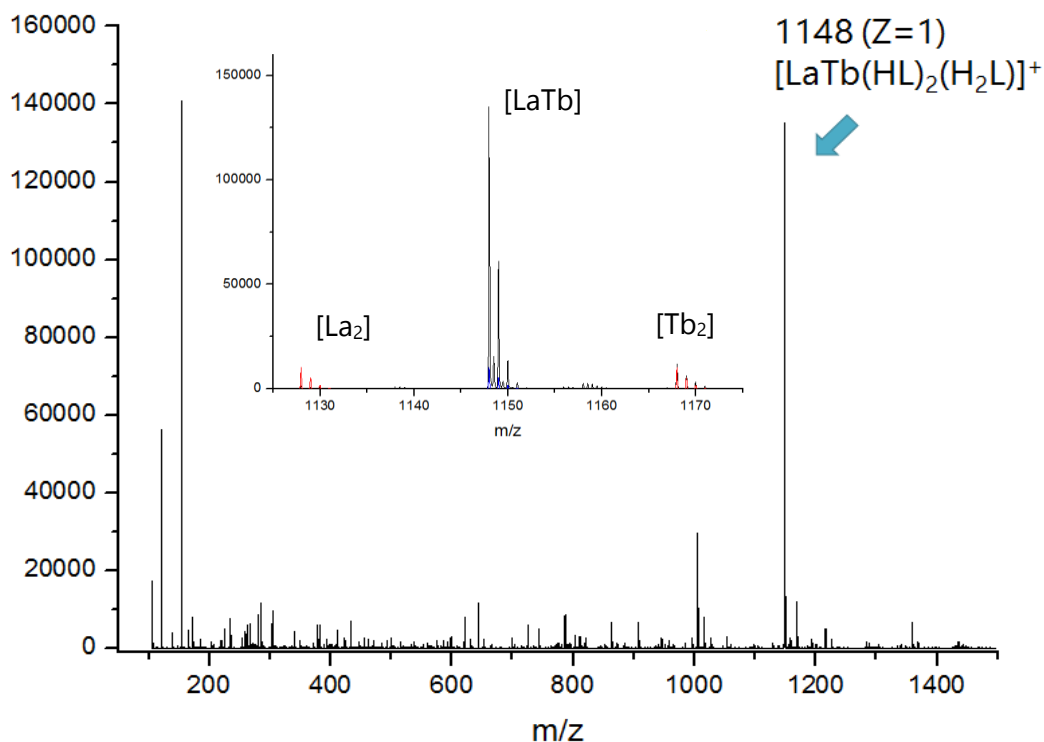


Figura III:16 MS-ESI positivo del compuesto **[LaTb]** en el rango m/z entre 100-1400. Con ampliación entre 1125-1175 donde se destacan los fragmentos más representativos, con ausencia de combinaciones homometálicas. Voltaje de 300V. Azul y rojo, distribuciones isotópicas teóricas del hetero- y los homo-metálicos respectivamente.

Los resultados desmejoran a medida que el metal de mayor tamaño se acerca a la mitad de la serie, así como cuando la diferencia de tamaño entre ambos metales disminuye. En algunos casos es imposible predecir si entre los lantanoides adyacentes la composición es de una especie heterometálica o mezcla de homometálicos ya que la distribución isotópica de ambos se solapa. Así sucede con el compuesto de **[NdSm]**; ambos son átomos que poseen un amplio abanico de isótopos, por lo que en muchos casos coinciden las sumas de ambos elementos (Fig. III:17).

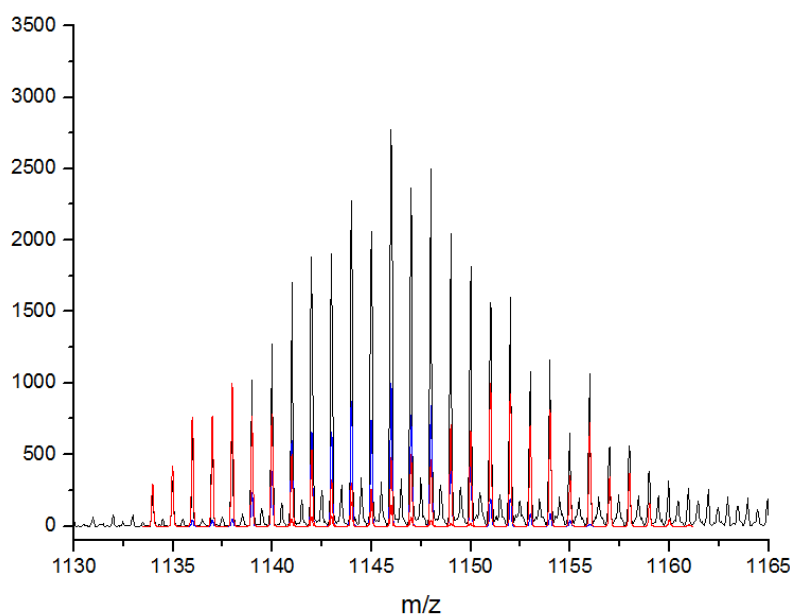


Figura III:17 MS-ESI positivo del compuesto $[\text{NdSm}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})]^+$ en el rango m/z entre 1130-1165. Voltaje de 300V. Se destaca el fragmento de masa molecular 1143 Azul y rojo, distribuciones isotópicas teóricas del hetero- y los homo-metálicos respectivamente.

Se ha realizado un gráfico de la integración de las señales para cada compuesto heterometálico así como de los fragmentos homometálicos cuando existen trazas de ellos. El hecho de que cada vez se vean más áreas de mezclas metálicas y a mayores proporciones para los homometálicos puede ser el resultado de que existen mezclas de varias especies en solución alcanzado el equilibrio; en cualquier caso, la especie heterometálica siempre es significativamente mayoritaria.

La prueba de que el dominio (en un gran número de casos exclusivo) de la especie heterometálica es de tipo termodinámico se obtuvo mediante el siguiente experimento. Al disolver dos especies homometálicas, éstas alcanzan el equilibrio rápidamente dando lugar al clúster heterometálico esperado. Esto se estudió concretamente para el caso del $[\text{CeEr}]$; la combinación entre $[\text{Ce}_2]$ y $[\text{Er}_2]$ disueltos simultáneamente en DMSO proporciona un espectrograma, (Fig. III:18) indistinguible del que proporciona el compuesto $[\text{CeEr}]$.

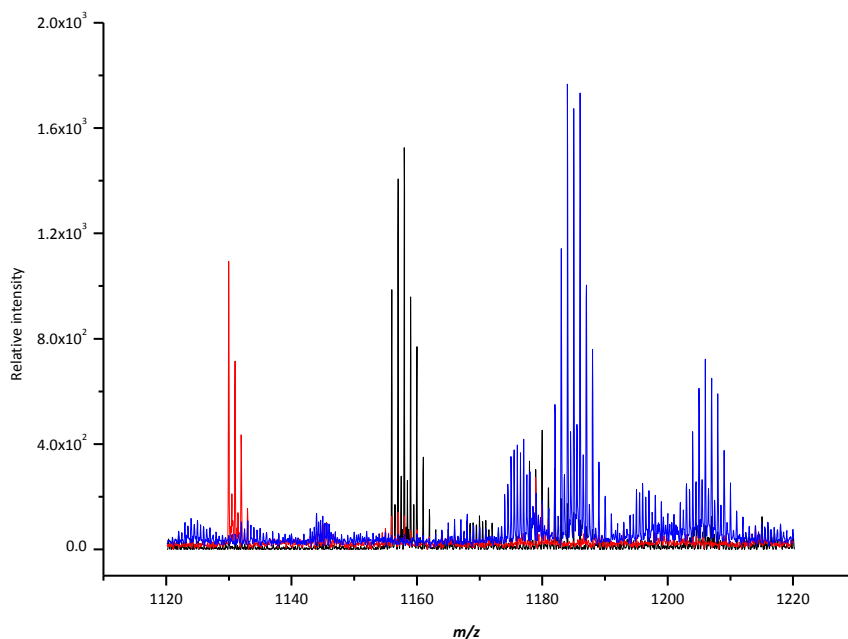
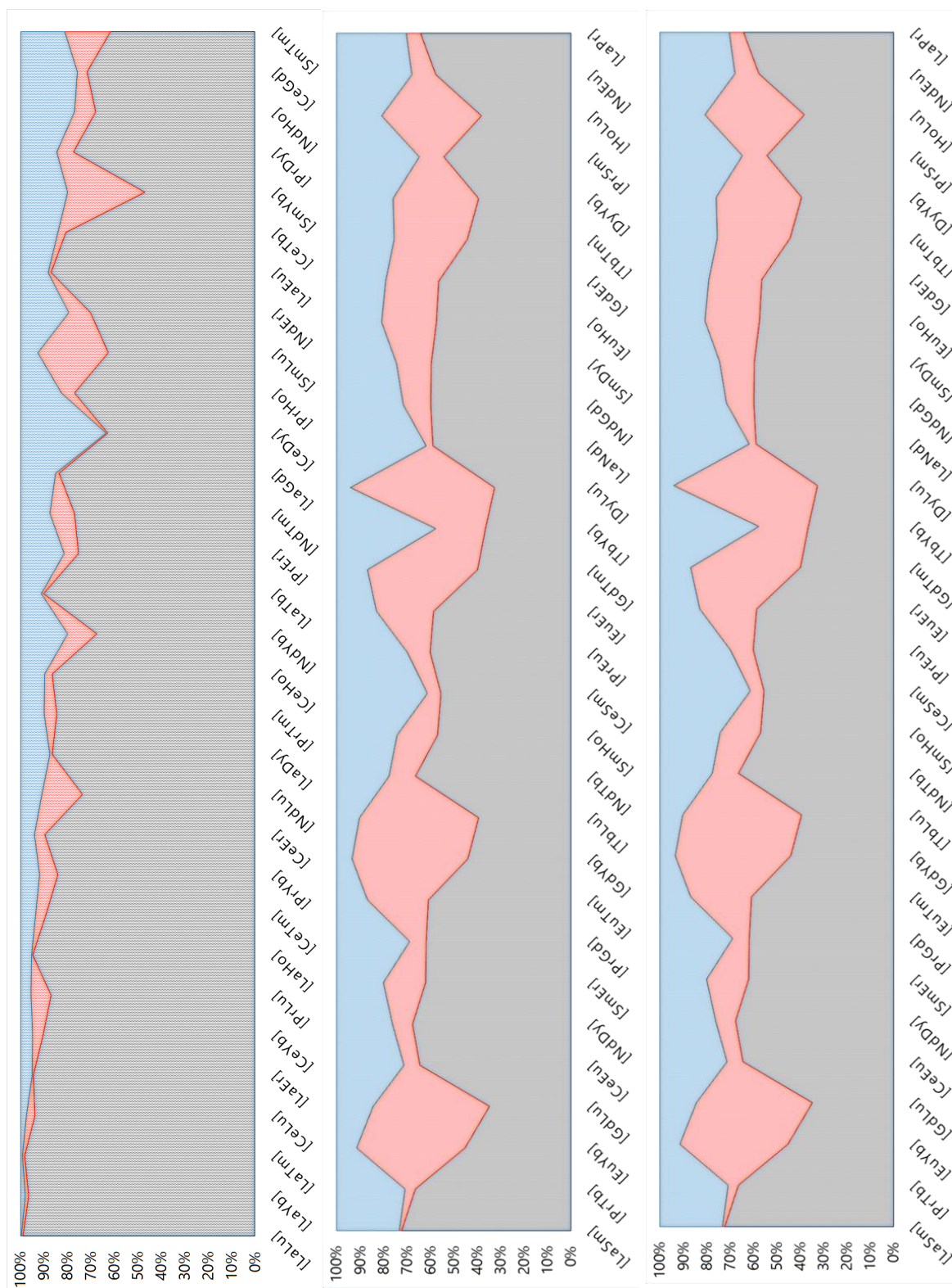


Figura III:18 En negro fragmento seleccionado del MS-ESI⁺ del compuesto **[CeEr(HL)₂(H₂L)]⁺ en el rango m/z entre 1120-1220. Voltaje de 300V. Azul y rojo, distribuciones isotópicas solapadas para los fragmentos homometálicos **[Ce₂(HL)₂(H₂L)]⁺ y **[Er₂(HL)₂(H₂L)]⁺ respectivamente.******

La conclusión extraída de la serie completa es que el sistema heterometálico es más estable tanto en estado sólido como en solución y que este equilibrio está favorecido por una mayor diferencia en el radio iónico y desplazado hacia los cationes más grandes de la serie; para un número importante de compuestos, esta tendencia es cuantitativa. Se observa que tiene mayor peso e importancia el radio del metal mayor que la diferencia de tamaños entre los elementos. Así, entre el compuesto **[LaPr]** y **[TbEr]** la diferencia entre el radio de ambos compuestos es $\Delta r = 0,05\text{\AA}$; prácticamente igual en los dos casos, pero no así la integración de las señales $\text{Ln}_{2(A)}:\text{Ln}_A\text{Ln}_B:\text{Ln}_{2(B)}$. Analizando estas últimas, es evidente que la presencia de los compuestos homometálicos de menor radio es mucho más abundante para la pareja de metales más pequeña, así la relación de proporciones es de 0,1:1,0:0,4 para **[LaPr]** y 0,5:1,0:1,0 para **[TbEr]**. Esta tendencia se observa de forma general a medida que se avanza en la serie, el siguiente gráfico resume visualmente este efecto (Gráfica III:7). Todas las tablas pueden consultarse en la sección IX Espectrometría de Masas.



Gráfica III:7 Gráfica resumen de los resultados para los espectros ES-ESI⁺ en función del % de área experimental para cada distribución isotópica de cada combinación [LnLn'].

Ordenados por $\Delta(r_A - r_B)$.
 Negro, % [LnLn']; Rojo, % [Ln₂]_A; Azul, % [Ln₂]_B.

De este hecho se extrae que reside más importancia en el tamaño del radio en valor absoluto que la diferencia de radios entre los metales de la pareja de lantánidos. Recíprocamente, ello explica porque se han conseguido compuestos heterometálicos puros para todas las combinaciones de la primera mitad de la serie de metales 4f y en cambio para la segunda mitad, en que poseen un radio menor su síntesis ha sido más dificultosa y menos exitosa.

3.3 Estudios magnéticos

Las propiedades espectroscópicas y magnéticas de los lantánidos derivan sus electrones en orbitales f. El acoplamiento espín-orbital domina la energía de los términos electrónicos, pero la anisotropía magnética en el nivel J fundamental está en el origen de las propiedades magnéticas fascinantes que han generado gran interés por estos elementos en el área del magnetismo molecular, especialmente por las propiedades que muchos de ellos presentan como imanes unimoleculares, ya que exhiben histéresis magnética a temperaturas relativamente elevadas y fuertes barreras de anisotropía.^{28,29}

Durante este trabajo se investigó el comportamiento magnético de varios de los compuestos sintetizados. Así se estudió la susceptibilidad magnética de los pares homometálicos a través de mediciones de magnetización variable respecto la temperatura sobre muestras en polvo. Los valores experimentales de la susceptibilidad magnética a 300K, así como las calculadas teniendo en cuenta los dos iones Ln(III) aislados en su estado fundamental $(2S+1)L_J$ encajan con lo esperado a esta temperatura para dos metales no acoplados con todos sus niveles Stark poblados. Sin embargo para el $[Sm_2]$ y $[Eu_2]$ su comportamiento se desvía significativamente de lo esperado, lo que confirma la influencia de multipletes excitados a baja energía.¹⁶

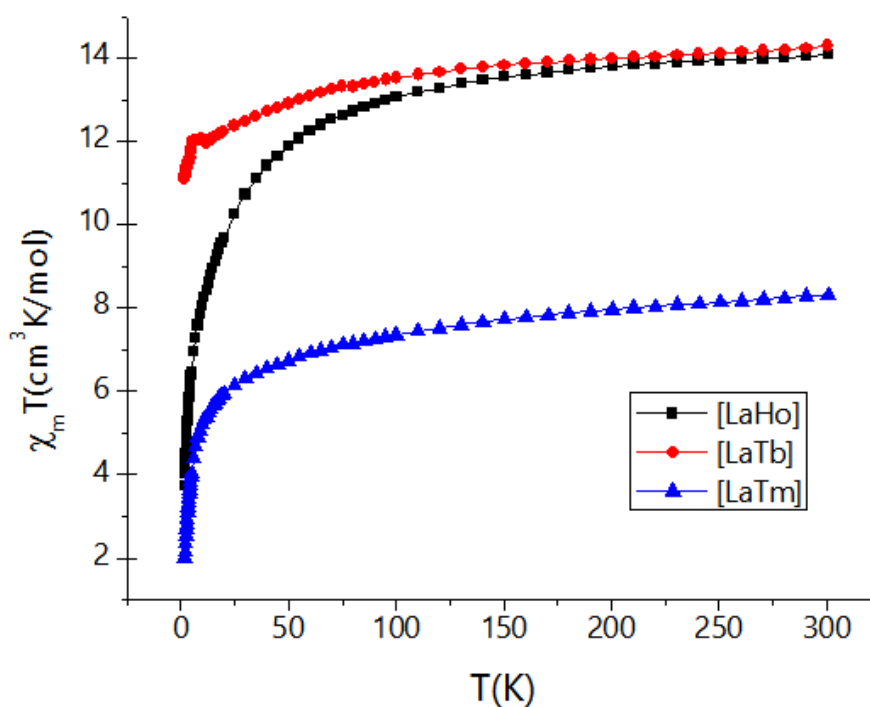
El estudio de los compuestos homometálicos ofrece información de sobre la importancia de la interacción entre los cationes Ln(III) dentro de las moléculas y permite tener una base de comportamiento magnético en la que trabajar y comparar respecto a los complejos heterometálicos. Es el caso concreto del $[Gd_2]$, que representa una situación especialmente simple al no poseer momento orbital ($L=0$). Así, las contribuciones que observamos provienen del estado del espín $^8S_{7/2}$ y una muy débil interacción isotrópica entre los metales, por lo que susceptibilidad es prácticamente invariable hasta temperaturas inferiores a 40K, dónde empieza a disminuir gradualmente. Este descenso se demuestra que proviene de un débil acoplamiento antiferromagnético.¹¹ Como se esperaba para el resto de compuestos la respuesta magnética sigue un comportamiento cualitativamente diferente ya que $\chi_m T$ comienza a descender desde el inicio de las mediciones a 300K. Como regla general, esta disminución puede atribuirse a la despoblación de subniveles Stark excitados que pertenecen al multiplete fundamental de cada ion lantánido. Las débiles interacciones intermoleculares de intercambio anti ferromagnéticas pueden conducir a una caída adicional haciendo que el descenso a bajas temperaturas sea más pronunciado.

El estudio de las propiedades magnéticas para el caso de los compuestos heterometálicos es especialmente interesante. El gran número de compuestos distintos que se pueden formar y estudiar augura un futuro muy prometedor a este proyecto de investigación. El mayor interés se centra en explorar las combinaciones que pueden proporcionar las mejores condiciones para realizar puertas lógicas; mejor dinámica de relajación en función de la interacción hiperfina del espín electrónico con el espín nuclear, mejores probabilidades de las transiciones electrónicas involucradas, modular los rangos de energía en los cuales se producen las transiciones de interés, etc. Estos estudios se están llevando a cabo en colaboración con el grupo del Prof. Luis (CSIC – Zaragoza).

3.3.1 Sistemas uni-magnéticos

Otra oportunidad que se nos brinda aquí es la de estudiar series de compuestos. Por ejemplo, existen métodos en la literatura para estudiar los parámetros de anisotropía de los lantánidos si se ajustan simultáneamente los datos de varios lantánidos de una serie estructural.³⁰ Ello debe realizarse por separado con la series de elementos o más ligeros (que el Gd) o más pesados. Los complejos obtenidos en este trabajo permiten dicho análisis si se combinan varios metales siempre con el mismo metal diamagnético. Con esta intención se han preparado por un lado una serie de complejos combinando varios metales lantánidos junto con Itrio (serie de Ln(III) ligeros, o de mayor tamaño) y por otro, complejos con Lantano y diversos cationes más pesados. El ion Lantano es el más ligero y por tanto el de mayor tamaño; esto implica que siempre lo encontraremos en el mismo entorno, ocupando la posición A. Eso nos permite variar el metal de la posición B y estudiarlo independientemente, como si de un monómero se tratase. En cambio el Itrio, de menor radio iónico, se emplea para estudiar aquellos Ln(III) ligeros y de mayor tamaño que se colocarán en la posición A, creando así una serie inversa a la del La(III). Mientras se realiza el análisis mencionado (que no está terminado en el momento de redactar este informe), se muestran aquí los resultados de magnetización a temperatura variable en forma de gráficas de $\chi_m T$ vs T para ambas series de compuestos. Para los compuestos donde se incluye un metal diamagnético no debería observarse acoplamiento alguno, y por tanto las gráficas de susceptibilidad molar han de seguir la Ley de Curie dependiendo del estado fundamental de cada catión metálico. La respuesta magnética que proporcionan depende del número cuántico que representa el momento angular total (J) que resulta de la combinación del momento angular orbital (L) y del momento de espín (S). Por ello la susceptibilidad se calcula análogamente a los metales de transición, pero sustituyendo S por J y g por g_J . Si se cumpliera la ley de Curie, la susceptibilidad

molar a cierta temperatura debería seguir la siguiente ecuación: $\chi_m T = 0,125g_J^2 J(J+1)$. En la mayoría de compuestos se observa un descenso significativo de la susceptibilidad molar a bajas temperaturas (Gráfica III:8 y III:9), efecto causado por el despoblamiento de los subniveles m_j o niveles de Stark.²⁵ Este desdoblamiento es debido a la anisotropía magnética de los metales, que resulta de la geometría del campo cristalino alrededor del metal.

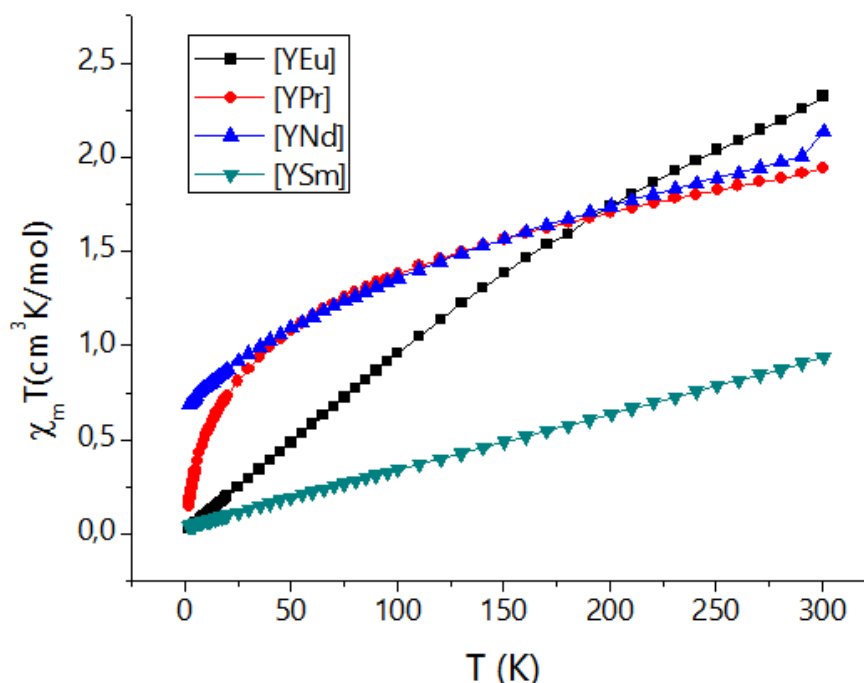


	[LaTb]	[LaHo]	[LaTm]
$\chi_m T$ (cm ³ Kmol ⁻¹) calculado	11,82	14,06	7,15
$\chi_m T$ (cm ³ Kmol ⁻¹) experimental	14,28	14,08	8,32

Gráfica III:8 Gráfica de $\chi_m T$ vs T para diversos compuestos de [LaLn']. Junto con la tabla de valores de $\chi_m T$ a 300K.

A temperatura ambiente (300K) los datos obtenidos son bastante similares a los esperados. Sin embargo, al bajar la temperatura estas divergencias se hacen mucho mayores, consecuencia de la anisotropía magnética de los lantánidos, y al efecto del campo cristalino.

En lo que se refiere a los complejos con el catión Itrio, el comportamiento magnético es análogo a los anteriores.



	[PrY]	[NdY]	[SmY]	[EuY]
$\chi_m T$ ($\text{cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$) calculado	1,60	1,64	0,09	0,00
$\chi_m T$ ($\text{cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$) experimental	1,94	2,13	0,94	2,32

Gráfica III:9 Gráfica de $\chi_m T$ vs T para diversos compuestos de [LnY]. Junto con la tabla de valores de $\chi_m T$ a 300K.

Como se puede comprobar los valores para los compuestos con Pr^{3+} y Nd^{3+} son parecidos a los valores calculados. En el caso de los iones de Eu^{3+} y Sm^{3+} , la diferencia de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado es suficientemente pequeña como para que este último esté poblado a temperatura ambiente de manera significativa. Así, el valor de susceptibilidad es mucho mayor del esperado.

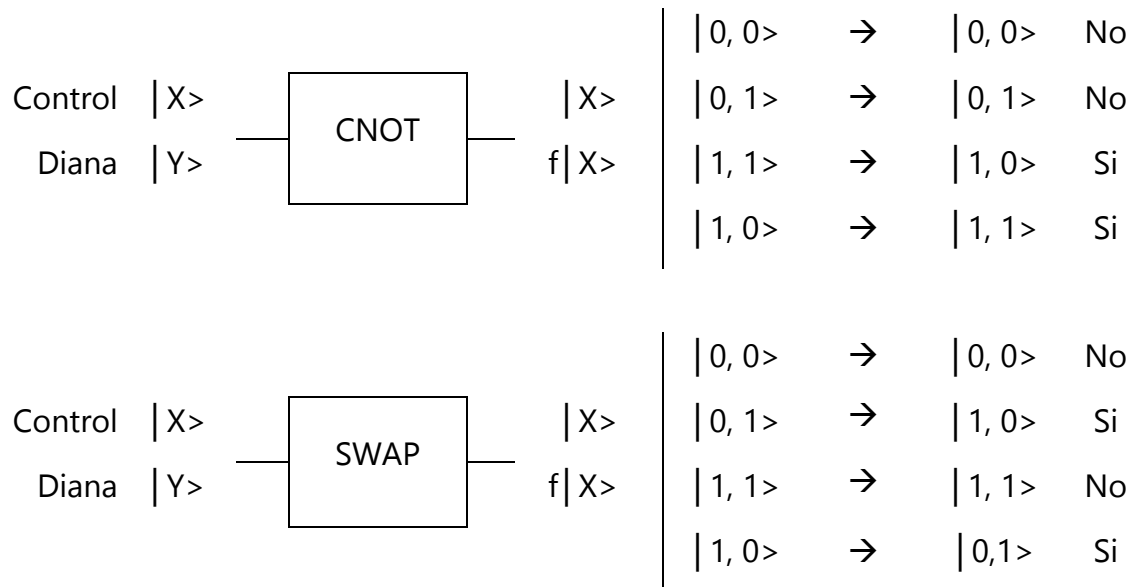
3.3.2 Estudio de la Relajación Lenta del Disproso

Los sistemas que incorporan disproso están siendo muy valorados y evaluados por su lenta relajación y su comportamiento de imán molecular. Así en la literatura se pueden encontrar ejemplos de sistemas dinucleares de disproso que actúan como imanes moleculares.³¹

Para la computación cuántica pueden emplearse moléculas que dispongan de dos qubits (espines electrónicos) manipulables y conectados de la manera adecuada. Una de las propiedades importantes que deben existir entre los dos qubits de una operación cuántica es una interacción débil que permita el entrelazamiento de sus dos funciones de onda (*entanglement*) para que se pueda actuar sobre dianas (*inputs*) que se encuentren en estados superpuestos de dos posibles niveles. Los portadores ideales de esos qubits y los responsables de su puesta en marcha para su manipulación y realización de algoritmos pueden ser sistemas que utilizan metales paramagnéticos como portadores de los espines electrónicos que actuarán como qubits.

Las dos operaciones lógicas esenciales en computación cuántica son el SWAP y el CNOT, esta última unida a las rotaciones de un solo qubit, forma un conjunto de puertas universal, lo que implica que cualquier otra operación pueden derivar de su combinación. La puerta CNOT controla el volteo del segundo espín según el valor del primero, mientras que la puerta SWAP simplemente intercambia los valores de los qubits. Estas operaciones utilizan dos qubits para realizar los algoritmos que les son propios, representados en el esquema siguiente.

III



Un qubit debe ser distinguible del otro debido a que cumplen funciones distintas. Para el caso del CNOT el primero se denomina "control" y siempre permanece inalterado, mientras que el segundo espín es el objetivo o "diana", el cual debe cambiar o no, según el estado del qubit control. Esta designación de roles es arbitraria pero constante, de ahí la importancia en conocer exactamente el estado de ambos espines y cual está siendo usado como control y cuál como diana.

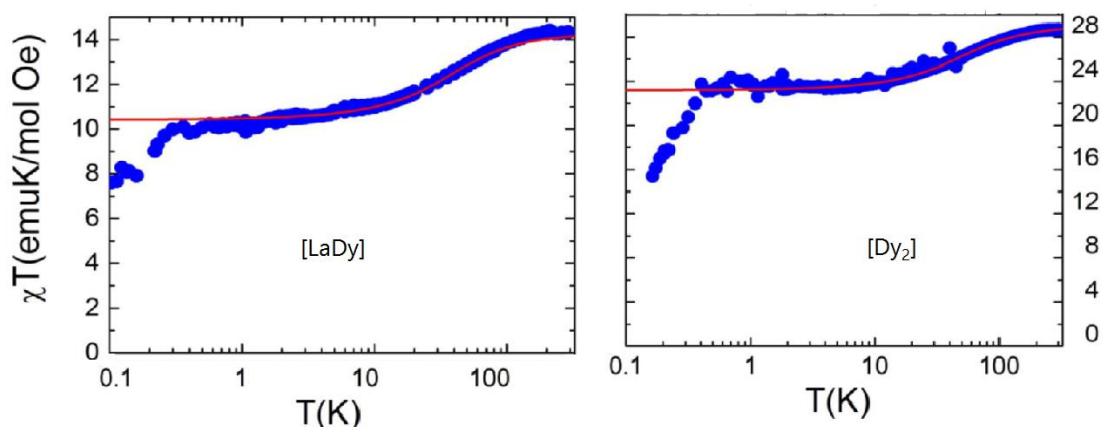
Pasar de la teoría computacional cuántica a la realización experimental implica manejar sistemas de manera controlada sin modificar su integridad. Se presenta a continuación un imán molecular que puede actuar como CNOT y también, en consecuencia, como SWAP. Los estudios magnéticos en el microSQUID de baja temperatura fueron llevados a cabo en el grupo de Chips Moleculares del Departamento de Física de la Materia Condensada en la Universidad de Zaragoza.

Se toma para el estudio un dinuclear homometálico de Disproseo, la única diferencia respecto al resto de la serie consiste en el contraanion, donde el nitrato está reemplazado ahora por un cloruro. Mantiene sin embargo la misma

estructura molecular. Una caracterización detallada mostrará si esta molécula es apta para el proceso de computación, y si el acoplamiento entre ambos iones es suficientemente fuerte y distinguible para poder ser manipulado y si estas propiedades se mantienen a ser el producto cristalino depositado.

El Dy^{3+} posee un $J=15/2$, lo que significa que es un ion de Kramer, por lo que tendrá un estado fundamental doblemente degenerado; tan sólo la mitad de los isótopos del catión tienen momento nuclear y tiene un acoplamiento hiperfino muy pequeño. Como ambos iones son idénticos, la diferente irreccionalidad de los qubits viene dada por los ejes anisotrópicos principales.

Los datos de susceptibilidad magnética se muestran en la gráfica III:10, y se observa como decae $\chi_m T$ vs T. A temperatura ambiente la susceptibilidad concuerda con el momento efectivo de dos iones libres no acoplados.



Gráfica III:10 Gráficas de susceptibilidad magnética a bajas temperaturas para los compuestos [LaDy] (Izq.) y [Dy₂] (Der.)

$$\mu_{ef} = \sqrt{\frac{3K_B \chi T}{N_A}} = 15,1 \mu_B \quad \text{vs} \quad \mu_{ef(teor)} = gJ\mu_B \sqrt{2J(J+1)} = 14,1 \mu_B$$

El descenso de susceptibilidad que se origina por debajo de la temperatura ambiente corresponde a la despoblación de los niveles más altos de energía. Por

III

debajo de los 20K tan sólo permanece un doblete poblado, resultando en un buen candidato como qubit. En general para iones de Kramer el factor de Landé es anisotrópico. El plateau que se observa entre 0,4K y 10K ofrece información sobre la naturaleza del estado doblete fundamental; en este rango el valor de la susceptibilidad es de $23,5\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, dando un valor de $m_j \approx 15/2$ (correspondiente a $S_{\text{eff}} = 1/2$ con $g_j = 4/3$), lo que se traduce en que el estado doblete es el de mayor multiplicidad, siendo $g_z > g_x, g_y$. Se manifiesta además un acoplamiento anti ferromagnético por la bajada de susceptibilidad por debajo de los 0,4K. Estudios anteriores con el compuesto de $[\text{Tb}_2]^{13}$ apuntan claramente a que ambos espines no están alineados paralelamente, si no que su eje Z se encuentra desviado en cierto grado, para el $[\text{Dy}_2]$ la mejor correlación se ajusta a $\delta = 52^\circ$ (Figura III:19).

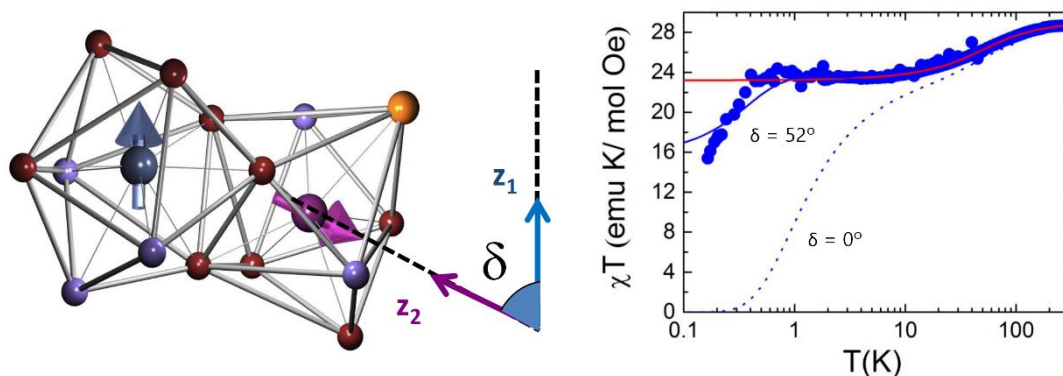
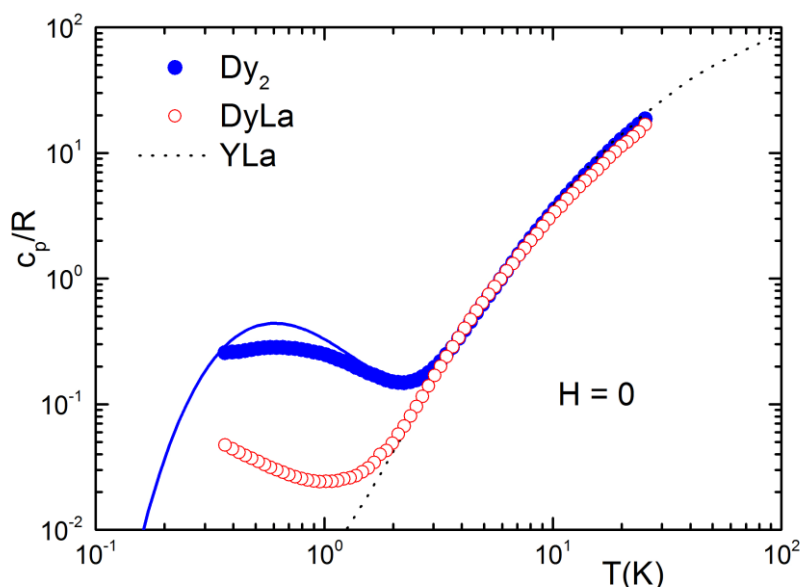


Figura III:19 (Izq.) Centros metálicos del compuesto $[\text{Dy}_2]$ considerando la desalineación de los espines respecto al eje Z. (Der.) Susceptibilidad del $[\text{Dy}_2]$, en rojo

La síntesis de compuestos dinucleares en que uno de los iones sea diamagnético permite el estudio y el conocimiento individualizado de cada Disproseo en su posición pertinente y permite asignar a la interacción entre ambos ciertas propiedades, así es posible estudiar las diferencias en el comportamiento (no) magnético, sintetizando compuestos "semi" magnéticos $[\text{LaDy}]$ o totalmente diamagnéticos como el $[\text{LaY}]$. Entre los diferentes estudios realizados, la técnica que muestra claramente el acoplamiento entre los dos iones Dy(III) a bajas temperaturas es el calor específico, mostrado en la gráfica III:11. Para ello se

compara el calor específico del dímero [**Dy₂**] frente al monómero magnético [**LaDy**]. Los datos reflejan que para el complejo [**Dy₂**] a bajas temperaturas aparece una señal que corresponde a una anomalía de Schottky, mientras que en la señal del [**LaDy**] este fenómeno es casi diez veces menor. Estos valores indican que existe un acoplamiento entre ambos iones. El pico se centra en $T_{\max} \approx 0,61\text{K}$, lo que indica la separación energética entre los dos estados, que es de $\Delta E/k_B = T/0,42 = 1,45\text{K}$. Los datos de calor específico medida a campo cero en muestras de polvo para todos los compuestos permiten establecer que la estructura molecular sigue siendo la misma para todas las combinaciones, ya que el calor específico de la red se mantiene.



Gráfica III:11 Medidas de calor específica para los compuestos [**Dy₂**] y [**LaDy**]. [**Dy₂**] muestra una pequeña anomalía, representativa de la presencia de espines acoplados.

La siguiente figura III:20 muestra la estructuración de los niveles energéticos sin campo aplicado para el sistema [**Dy₂**]. El estado doblete fundamental es el de multiplicidad máxima sobre el eje Z de $m_j = \pm 15/2$. Cada doblete está perfectamente separado de sus correspondientes niveles excitados por una diferencia de energética de alrededor de 100K. Ambos dobletes se encuentran acoplados anti ferromagnéticamente, por lo que el estado con

III

espines anti paralelos es el de menor energía mientras que los pares ferromagnéticos son los de mayor energía, así el doblete fundamental se encuentra desdoblado por una energía de $\Delta E/k_B = 1,45K$. Los ejes anisotrópicos están rotados en $\delta = 52^\circ$, por lo que incluso a temperatura cero el sistema mantiene un momento magnético no nulo. Este hecho, causado por la asimetría estructural, permite distinguir un espín del otro.

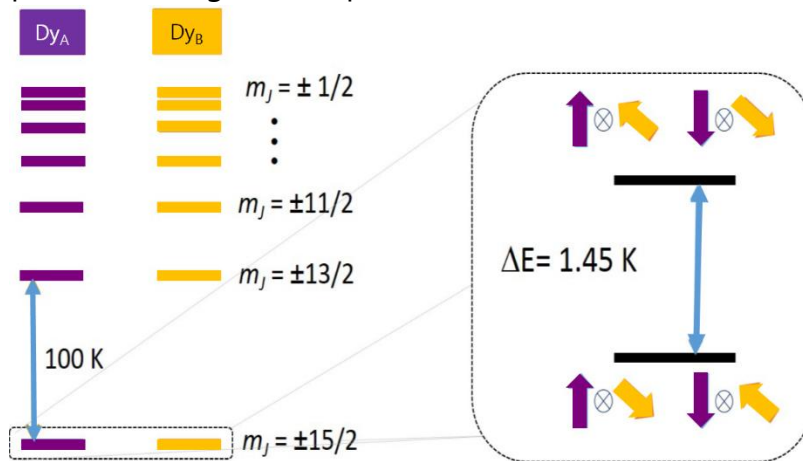


Figura III:20 (Izq.) Niveles energéticos del compuesto $[Dy_2]$. (Der.) Doblete fundamental desdoblado.

Finalmente la siguiente figura muestra como emplear la dependencia de los niveles energéticos frente al campo magnético para la realización de puertas lógicas. Los ejes no alineados permiten que haya un desdoblamiento de los niveles magnéticos, dando lugar a un sistema dividido en cuatro niveles. Por ejemplo, en 69mT, una excitación de frecuencia 7,5GHz podrán realizar la operación de SWAP, y la operación CNOT se llevaría a cabo a 200mT, excitando con una frecuencia de 4,17GHz.³²

Sus propiedades como SMM han sido probadas en el μ -SQUID de corriente alterna. Las primeras y segundas derivadas señalan la existencia de una susceptibilidad dependiente del campo a temperaturas inferiores a 1K. Medidas que no varían significativamente cuando se depositan las moléculas en una superficie en forma de capas delgadas per el método de "Deep pen nanolithography". Las capas, o galletas creadas tienen un grosor comprendido

entre 5 y 30 capas, por lo que las dinámicas del espín son robustas ante las interacciones con el sustrato. Así el sistema de $[Dy_2]$ se manifiesta como un buen candidato, con una arquitectura escalable, para la computación cuántica y como prototipo para CNOT (Fig. III:21 y III:22).

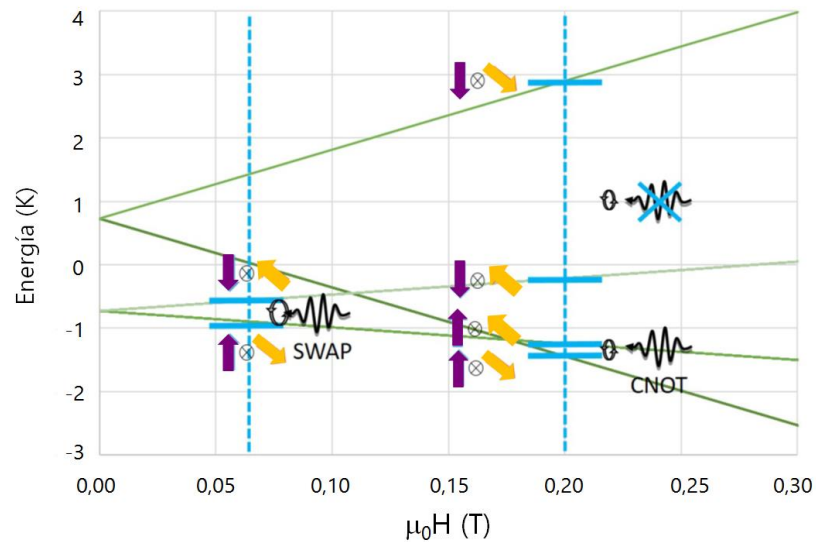


Figura III:21 Niveles de energía del $[Dy_2]$ dependientes del campo magnético.

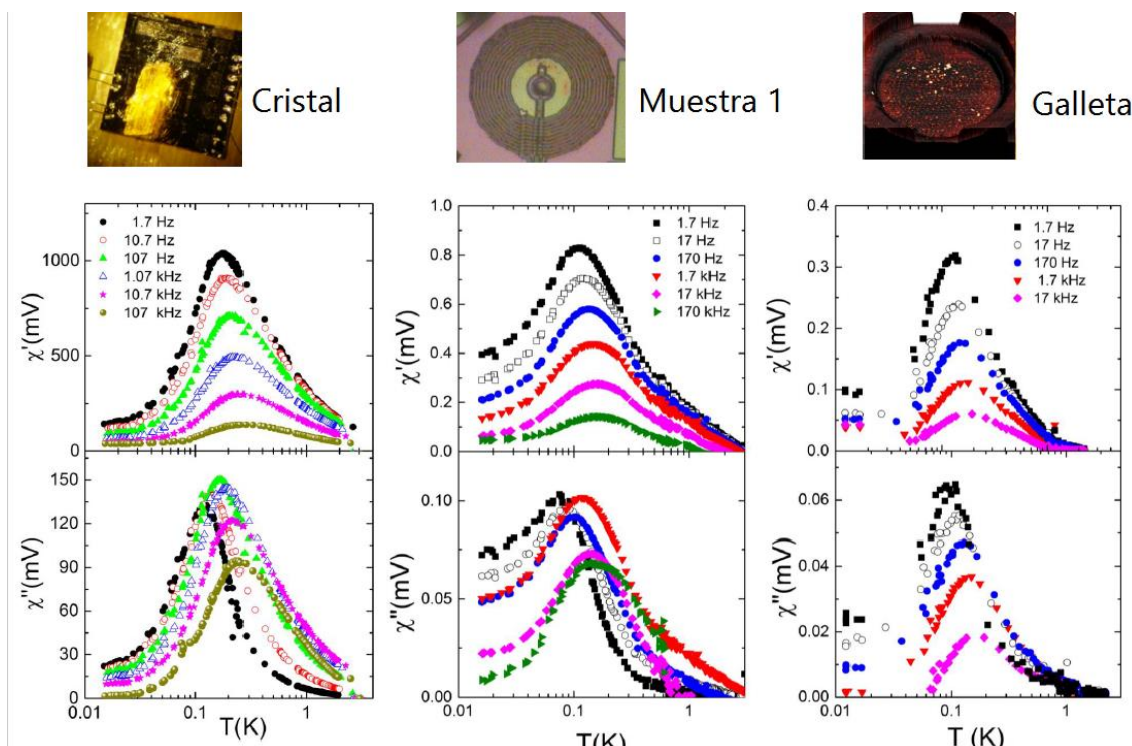


Figura III:22 Susceptibilidad magnética fuera de fase para tres muestras de $[Dy_2]$, en cristal, depositado y en pastilla, en todas ellas el complejo mantiene su comportamiento de SMM.

3.4 Estabilidad termodinámica

Para racionalizar la preferencia termodinámica por los sistemas heterometálicos y su selectividad, respecto a los homometálicos respectivos, se realizaron cálculos DFT (Density Functional Theory).³³ De hecho, la predisposición de un sistema dinuclear 4f-4f' no ha sido estudiada en profundidad. Los pocos artículos que se encuentran sobre complejos heterometálicos de lantánidos tratan sobre sus proporciones o propiedades, de esta forma Piguet y colaboradores son pioneros en el estudio de una serie de complejos helicoidales y heterometálicos.³⁴

En este caso se han estudiado dos posibles estructuras moleculares de complejos hetero- dinucleares de lantánidos [LnLn'] como se presenta esquemáticamente en la figura III:23.

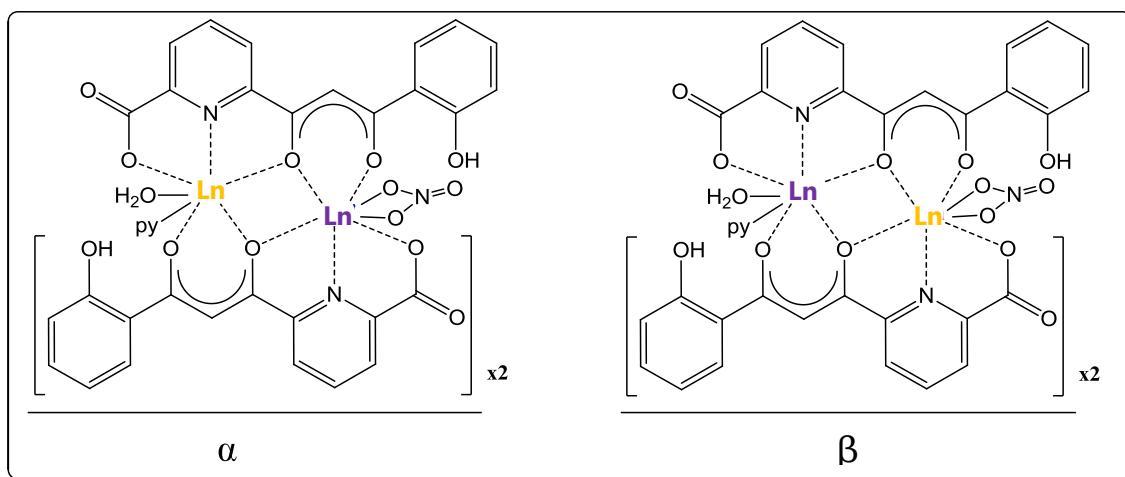


Figura III:23 (Izq.) Geometría experimental obtenida.
Posibles geometrías intercambiando las posiciones de los metales.

La estructura "α" está asociada a la caracterización de los complejos por rayos-X, en la que el Ln_A(III) ocupa la posición A con coordinación 10 y el Ln_B ocupa la posición B, más pequeña con número de coordinación 9. Mediante el intercambio del metal se genera una nueva estructura "β" (Fig. III:23). Los tres sistemas utilizados para el estudio y que han sido totalmente caracterizados

experimentalmente son [**LaYb**], [**CeEr**] y [**PrSm**]. De acuerdo con su estructura electrónica, el estado más estable para el compuesto de [**LaYb**] es un doblete, para el sistema [**CeEr**] es un quinteto y para el [**PrSm**] debemos observar un octeto con siete electrones desapareados. Además para mayor profundidad, el presente estudio también considera los compuestos hipotéticos de [**LaCe**], [**LaLu**] y [**CeGd**], los dos últimos también completamente caracterizados por técnicas experimentales, con posterioridad al estudio teórico.

Aunque los compuestos reales tienen un ligando con un protón más que los otros dos que compensa la electro neutralidad con el nitrato, aquí se ha decidido modelar los tres ligandos con el mismo estado de protonación, así aunque los complejos son neutrales en este estudio tienen una carga formal "-1" y manteniendo la distancia de los enlaces C-O del grupo carboxilato como muestran los datos estructurales. En todos los casos, el nitrato permanece coordinado al metal en su forma bidentada.

Por otro lado para [**LaYb**] y [**CeEr**] también se considera un sistema modelo para investigar otros factores que posiblemente estén afectando a la estabilidad de los clústeres. Para ello, el agua, el nitrato y la piridina fueron retirados de la esfera de coordinación. Este modelo permite estudiar la estabilidad de la estructura dependiendo únicamente de la posición del metal respecto al ligando multidentado.

Las geometrías se optimizan sin restricciones y son completamente optimizadas utilizando un método basado en los cálculos por DFT, utilizando el programa ADF^{35,36} (BP86 para el funcional y TZP para la disposición básica de los átomos metálicos, el oxígeno y el nitrógeno, y DZP para los átomos de carbono e hidrógenos).

La energía relativa de los complejos de "α" respecto a los complejos de "β" se muestra en la tabla siguiente (Tabla III:2), tanto para el sistema real entre "α"

III

versus "β", como el posteriormente modelado sin más coordinación que los ligandos. En todos los casos se encuentra que los complejos "α" son más estables que los forzados en "β" por ello hay un incremento de energía provocada por la desestabilización del sistema de $\Delta E_{(\beta-\alpha)} = 8,6, 7,5$ y $2,6$ Kcal/mol para **[LaYb]**, **[CeEr]** y **[PrSm]** respectivamente. Mencionar que las tres estructuras se modelaron por igual, aunque en el caso del **[LaYb]** la estructura de rayos-X muestra que el complejo carece de la piridina típicamente coordinada al Ln(III) y por tanto se consideraron ambos casos, el resultado para este último caso se presenta entre paréntesis.

Es por tanto interesante ampliar estos resultados con otras combinaciones metálicas y cotejar si esta hipótesis se mantiene para otros complejos. Así, los escogidos para completar la serie son una pareja cercana en tamaño, **[LaCe]** que a priori ha de mostrar la preferencia energética de menor valor debido a la similitud en el radio iónico de los metales. La siguiente pareja con radios intermedios **[CeGd]** pero que la posición (A) siga siendo ocupada por un átomo con número de coordinación 10 y un segundo catión con un valor intermedio y podría encontrarse indistintamente en ambas posiciones. Finalmente la última pareja escogida ha de mostrar la diferencia de radios y por tanto el incremento energético más extremo, **[LaLu]**.

<i>Kcal/mol</i>	ΔE (Sistema Real)	ΔE (Sistema Modelo)	Δr (Å) ³⁷
La – Lu	11,6	-	0,171
La – Yb	8,6 (11,7)	1,2	0,164
Ce – Er	7,5	3,6	0,120
Ce – Gd	6,3	-	0,072
Pr – Sm	2,6	-	0,032
La – Ce	1,0	-	0,022

Tabla III:2 Energía relativa (ΔE) del complejo β respecto α comparado con el radio iónico.

La estabilidad relativa para los complejos "α" respecto "β" es bastante significativa en todos los casos, y mayor que 2 Kcal/mol (excepto La–Ce) lo que

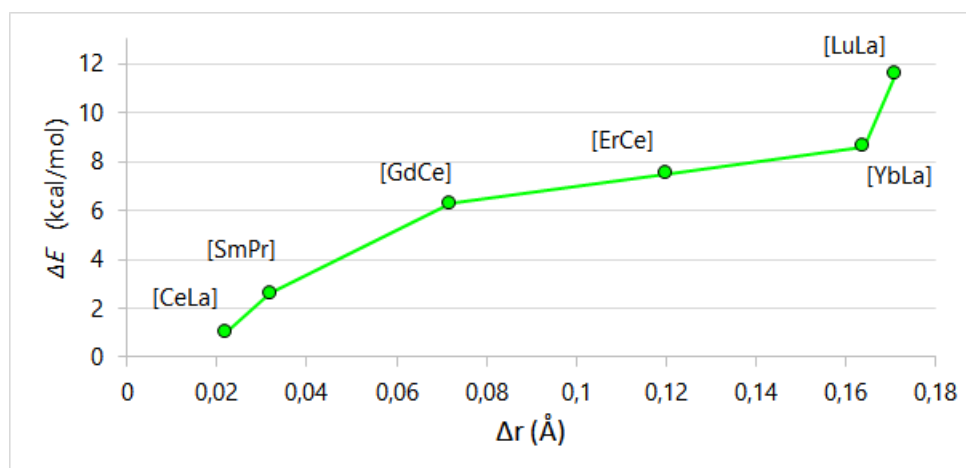
sugiere que los complejos "α" se obtendrán de forma cualitativa, ya que son las preferencias termodinámicamente intrínsecas del sistema. Como se puede ver en la tabla III:2 el sistema modelado, a falta de más valores, presenta la misma tendencia de estabilidad que el sistema con la coordinación real, aunque con diferencias de energía menores. Además, que los ligandos saturan la esfera de coordinación en el complejo original, estabiliza aún más este sistema con la estructura "α" encontrada experimentalmente.

Con la intención de buscar una correlación a esta diferencia energética, se ha visto que el tamaño del lantánido es crucial. Por ejemplo, para el dímero **[LaYb]** que contiene dos metales de un tamaño muy diferenciado, ya que el La(III) es el más grande con un radio iónico de $r_{\text{(La(III))}} = 1,03\text{\AA}$ y el Yb es de los más pequeños, sólo por delante del Lu, de acuerdo con un radio iónico de $r_{\text{(Yb(III))}} = 0,87\text{\AA}$, muestra el mayor valor absoluto de diferencia energética entre el compuesto "α" y "β". Por consiguiente las diferencias observadas para los otros compuestos mantienen la tendencia aunque con valores absolutos menores, así el **[CeEr]** y **[PrSm]** se alinean perfectamente dentro de esta preferencia situacional en el que el Ce^{3+} es bastante mayor que el Er^{3+} , mientras que para la pareja formada por el $\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ la diferencia es menos significativa, teniendo prácticamente el mismo tamaño, la diferencia de energía de estabilización entre el modelo real y el teórica así lo muestra y también disminuye en consecuencia. La esfera de coordinación para cada posición del metal también apunta a este efecto del tamaño, como hemos visto anteriormente, el Ln_A de tamaño mayor se posiciona en el entorno más amplio (A) y lo mismo con Ln_B para el entorno (B). Así el único resultado con un incremento de energía modesto es el único complejo de la serie, **[LaCe]**, del cual aún se desconoce su estructura de forma experimental.

Los resultados obtenidos mostrados en la tabla III:2 y representados a continuación (Gráfica III:12) demuestran que estos sistemas encajan con la

III

tendencia esperada de manera precisa. En la gráfica se destaca la predisposición termodinámica que tiene el sistema según la diferencia de radio que hay entre los cationes empleados. Así se ve la progresión de aumento en la ganancia de energía relativa de los complejos heteronucleares según si la posición que ocupan es la idónea o la inversa.



Gráfica III:12 Energía relativa (ΔE) del complejo β respecto α ordenado según radio iónico.

Se evalúa además, la energía de reacción para formar dos compuestos heterometálicos a partir de dos dímeros homometálicos para los tres casos mencionados inicialmente.

Los valores obtenidos son todos negativos, indicativos de que la estabilidad de los complejos heterometálicos es mucho mayor que sus correspondientes predecesores homometálicos. Estos resultados termodinámicos se encuentran en la misma línea que los resultados experimentales y los observados para el [CeEr] por espectrometría de masas.

Ln_2	+	Ln'_2	\rightarrow	$2 Ln-Ln'$	ΔE (Kcal·mol ⁻¹)
La ₂	+	Yb ₂	\rightarrow	2 La-Yb	-14,14
Ce ₂	+	Er ₂	\rightarrow	2 Ce-Er	-11,63
Pr ₂	+	Sm ₂	\rightarrow	2 Pr-Sm	-11,95

Tabla III:3 Energía de reacción para la formación de los hetero-dinucleares desde la formación de sus correspondientes homometálicos.

3.5 Propiedades foto luminiscentes

Debido a la débil adsorción de las transiciones f-f prohibidas, las emisiones de las tierras raras están normalmente sensibilizadas por cromóforos orgánicos que actúan de antena al absorber fuertemente la luz UV-Vis y cuyo estado triplete coincide con el nivel de aceptación del ion lantánido de manera que se produce una transferencia de energía eficiente.^{38,39}

Así, ya se conocen precedentes de espectros de compuestos similares a los aquí presentados en los que se muestra comportamiento luminiscente de los lantánidos.⁴⁰ Estas transiciones han de ser debidas al efecto antena, que se encuentra bien descrito para otros sistemas β -dicetonas en los cuales la transferencia de energía efectiva intramolecular de la coordinación del ligando al lantánido central conduce a un proceso de emisión radiativo. En el caso de compuestos dinucleares de lantánido complejados por β -dicetonas se han estudiado con anterioridad, y los resultados espectroscópicos muestran los comportamientos y transiciones propias del metal con cierto efecto antena del ligando y como canal para la transferencia electrónica.⁴¹

De acuerdo con estas estrategias, ya se han diseñado complejos altamente estables en solución que conducen a posibles aplicaciones láseres o diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs).⁴²

Se estudiaron los espectros de absorción de los compuestos homometálicos a una concentración de 10^{-5} M y también del ligando H₃L1 libre en DMSO. La idoneidad del solvente se examinó registrando los espectros del complejo [LaTb] bajo luz de ultra violeta - visible durante 24h a intervalos de 1h. La absorción experimenta una leve disminución, por lo que dota de suficiente estabilidad a los compuestos en solución durante los experimentos.

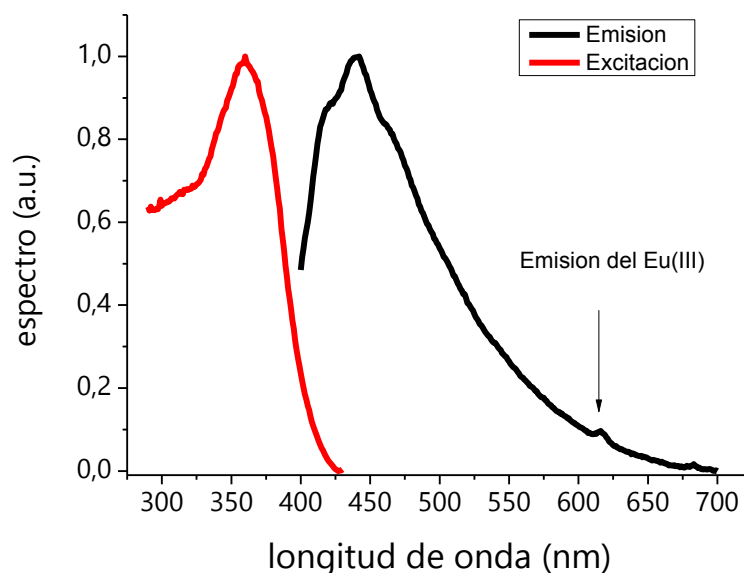
Para todos los espectros homometálicos anteriormente investigados se observa un ligero desplazamiento de la absorción en el rojo respecto al ligando libre, lo que es indicativo de la coordinación entre los ligandos y los centros metálicos. La luminiscencia fue caracterizada en las mismas condiciones; todos los complejos muestran una sola banda ancha de emisión en la región de los 390nm, en la misma longitud que la presentada el ligando, indicativo que la luminiscencia en esta región se debe exclusivamente al ligando coordinado. A su vez, todos los complejos muestran una sola banda de emisión en esta región, mientras que no se encuentran emisiones de bandas más agudas que se relacionen con la emisión de los lantánidos. Lo que indica que en esta región la luminiscencia proviene exclusivamente del ligando coordinado.

De forma preliminar se focalizan los estudios en las correspondientes parejas [**LaYb**], [**LaEu**], [**EuYb**]. Los resultados en DMSO muestran un comportamiento igual para el reportado en DMF en los compuestos homometálicos; excepto por un ligero desplazamiento de la banda ancha debido al solvente.

Se observan valores de absorción muy similares para todos los sistemas, y variar el metal tiene efectos minoritarios en la intensidad o desplazamiento de las bandas de absorción. Alrededor de 400nm el espectro exhibe una banda de absorción amplia con una λ_{\max} entre 383 y 387 nm, la cual viene acompañada por un hombro de menor intensidad entre 405 y 408nm. Ambas bandas se relacionan directamente con el ligando y se atribuyen a las transiciones $\pi-\pi^*$ observadas en sistemas similares.⁴³

Estos resultados llevan al estudio del compuesto [**LaEu**] del comportamiento fotoluminiscente en el complejo de coordinación por espectroscopia de absorción en estado sólido. Tras la excitación del ligando

centrada en su banda de absorción, se observa una banda de emisión ancha con resolución parcial (421, 440, 460 nm). En la longitud roja se observa una pequeña contribución de la emisión del Eu(III). Este resultado indica que el efecto antena a temperatura ambiente es, de hecho, poco eficiente (Gráfica III:13).



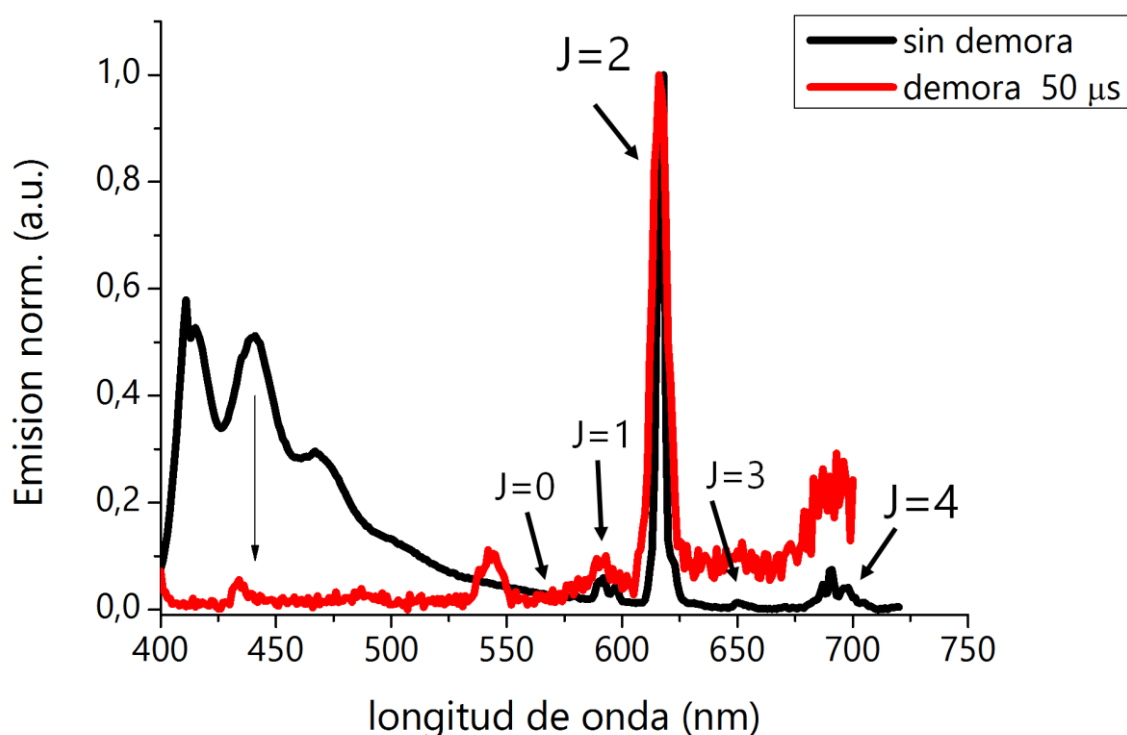
Gráfica III:13 (Izq.) Gráfica de excitación 380nm con slit 5/5, int 0,1s.
(Der.) Emisión, determinación a 460nm con slit 5/5, int 0,5s.

Al enfriar la muestra bajo nitrógeno líquido (77K) resulta en la aparición de un buen punto brillante rojo-anaranjado tras la irradiación a 350-400nm. El perfil de emisión característico del Eu(III) se observa claramente y se asigna a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0-4$). La presencia de la transición centrada en el ligando es residual e indica que la transferencia de energía no es completa. La intensidad relativa del patrón de emisión f-f reveló una transición hipersensitiva en $J=2$, firma de un alta simetría en la esfera de coordinación. El espectro de excitación indicó la presencia de dos transiciones a 360 y 430nm.

La luminiscencia decae siguiendo casi perfectamente mono exponencialmente con un tiempo de vida de 398 μ s. Medidas similares bajo una excitación de 430nm y considerando las incertezas en la medida de tiempos de

III

vida medios se le puede asignar a la luminiscencia del compuesto un valor de $390\mu\text{s}$ de vida media. Este valor es algo bajo para los complejos de Eu(III) y puede ser explicado por la presencia de una molécula de agua coordinada, que actúa como represor de la luminiscencia a través de un proceso de des excitación vibracional. Finalmente la emisión a tiempo fijo registrada a 77K tiene un retraso de $50\mu\text{s}$ (Gráfica III:14); este singlete muestra el resultado de una excitación completa de la luminiscencia centrada en el ligando.



Gráfica III:14 Comparación de espectros de emisión (exc = 308nm), sin demora (negro) y con un retraso de $50\mu\text{s}$ (rojo).

Bibliografía

- (1) DiVincenzo, D. P. *Fortschritte der Phys.* **2000**, *48* (9–11), 771–783.
- (2) Jensen, T. B.; Scopelliti, R.; Bünzli, J.-C. G. *Dalton Trans.* **2008**, *1* (8), 1027–1036.
- (3) Faulkner, S.; Pope, S. J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (35), 10526–10527.
- (4) Tremblay, M. S.; Sames, D. *Chem. Commun. (Camb)*. **2006**, 4116–4118.
- (5) Belian, M. F.; Freire, R. O.; Galembeck, A.; De Sá, G. F.; De Farias, R. F.; Alves, S. *J. Lumin.* **2010**, *130* (10), 1946–1951.
- (6) Irfanullah, M.; Iftikhar, K. *Inorganica Chim. Acta* **2013**, *394*, 373–384.
- (7) Sato, R.; Suzuki, K.; Sugawa, M.; Mizuno, N. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (39), 12982–12990.
- (8) Ishikawa, N.; Iino, T.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (38), 11440–11447.
- (9) Thompson, M. K.; Vuchkov, M.; Kahwa, I. A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (17), 4332–4341.
- (10) Grishko, A. Y.; Utochnikova, V. V.; Averin, A. A.; Mironov, A. V.; Kuzmina, N. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015* (10), 1660–1664.
- (11) Aguilà, D.; Barrios, L. A.; Luis, F.; Repollés, A.; Roubeau, O.; Teat, S. J.; Aromí, G. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (15), 6784–6786.
- (12) Aromí, G.; Aguilà, D.; Gamez, P.; Luis, F.; Roubeau, O. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (2), 537.
- (13) Luis, F.; Repollés, A.; Martínez-Pérez, M. J.; Aguilà, D.; Roubeau, O.; Zueco, D.; Alonso, P. J.; Evangelisti, M.; Camón, A.; Sesé, J.; Barrios, L. A.; Aromí, G. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107* (11), 1–5.
- (14) Hutchings, A. J.; Habib, F.; Holmberg, R. J.; Korobkov, I.; Murugesu, M. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (4), 2102–2112.
- (15) Wang, S.-N.; Sun, R.; Wang, X.-S.; Li, Y.-Z.; Pan, Y.; Bai, J.; Scheer, M.; You, X.-Z. *CrystEngComm* **2007**, *9* (11), 1051–1061.
- (16) Aguilà, D.; Barrios, L. A.; Velasco, V.; Arnedo, L.; Aliaga-Alcalde, N.;

- Menelaou, M.; Teat, S. J.; Roubeau, O.; Luis, F.; Aromí, G. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*(19), 5881–5891.
- (17) Wedge, C. J.; Timco, G. A.; Spielberg, E. T.; George, R. E.; Tuna, F.; Rigby, S.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P.; Blundell, S. J.; Ardavan, A. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*(10), 1–5.
- (18) Aguila, 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*, 14215–14222.
- (19) Díaz-Torres, R.; Alvarez, S. *Dalt. Trans.* **2011**, *40*(40), 10742.
- (20) Alvarez, S. *Dalt. Trans.* **2005**, No. 13, 2209.
- (21) Johnson, N. W. *J. Can. mathématiques* **1966**, *18*(0), 169–200.
- (22) Chen, X. Y.; Bretonnière, Y.; Pécaut, J.; Imbert, D.; Bünzli, J. C.; Mazzanti, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*(3), 625–637.
- (23) Chromacademy. *LCGC North Am.* **2012**, *30*(2)(1), 182.
- (24) Fenn, J. B. *J. Biomol. Tech.* **2002**, *13*(3), 101–118.
- (25) Costes, J.; Nicodème, F. *Chem. - A Eur. J.* **2002**, *8*(15), 3442–3447.
- (26) André, N.; Scopelliti, R.; Hopfgartner, G.; Piguet, C.; Bünzli, J.-C. G. *Chem. Commun.* **2002**, No. 3, 214–215.
- (27) Fukuda, T.; Kuroda, W.; Ishikawa, N. *Chem. Commun. (Camb).* **2011**, *47*(42), 11686–11688.
- (28) Lin, P. H.; Burchell, T. J.; Clérac, R.; Murugesu, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*(46), 8848–8851.
- (29) Jiang, S. Da; Liu, S. S.; Zhou, L. N.; Wang, B. W.; Wang, Z. M.; Gao, S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*(5), 3079–3087.
- (30) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Okubo, T.; Tanaka, N.; Iino, T.; Kaizu, Y. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*(7), 2440–2446.
- (31) Zhang, H.; Lin, S.; Xue, S.; Wang, C.; Tang, J. *Dalton Trans.* **2014**, *43*(16), 6262–6268.
- (32) Repollés-Rabinad, A. M. Quantum Computing with molecular magnets, Universidad de Zaragoza, 2016.
- (33) Parr, R. G.; Yang, G. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1994.
- (34) Floquet, S.; Borkovec, M.; Bernardinelli, G.; Pinto, A.; Leuthold, L.-A.;

- Hopfgartner, G.; Imbert, D.; Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1091–1105.
- (35) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. a.; Snijders, J. G.; Ziegler, T.; Velde, G. T. E.; Guerra, C. F.; Gisbergen, S. J. a V. a N. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22* (9), 931–967.
- (36) Fonseca Guerra, C.; Snijders, G. J.; te Velde, G.; Baerends, J. E. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99* (6), 391–403.
- (37) Porcher, P.; Couto Dos Santos, M.; Malta, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1* (3), 397–405.
- (38) Parker, D. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33* (3), 156.
- (39) Chen, B.; Luo, Y.; Liang, H.; Xu, J.; Guo, F.; Zhang, Y.; Lin, A.; Liu, X. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2008**, *70* (5), 1203–1207.
- (40) Shavaleev, N. M.; Scopelliti, R.; Gumy, F.; Bünzli, J. C. G. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (7), 2908–2918.
- (41) Baker, M. H.; Dorweiler, J. D.; Ley, A. N.; Pike, R. D.; Berry, S. M. *Polyhedron* **2009**, *28* (1), 188–194.
- (42) Bünzli, J. C. G.; Comby, S.; Chauvin, A. S.; Vandevyver, C. D. B. *J. Rare Earths* **2007**, *25* (3), 257–274.
- (43) Luo, Y.; Chen, B.; Wu, W.; Yu, X.; Yan, Q.; Zhang, Q. *J. Lumin.* **2009**, *129* (11), 1309–1313.

IV

Otros agregados de Lantánidos

1. Introducción

La importancia y potencial de los complejos de lantánidos con ligandos β -dicetona ya ha sido enfatizada en capítulos anteriores. En este capítulo se explora la posibilidad de explotar los conceptos que han conducido a la síntesis de complejos dinucleares heterometálicos para obtener sistemas similares con un mayor número de metales, por ejemplo trinucleares. Este último objetivo sería en realidad muy relevante. A parte del interés sintético, es evidente la necesidad de acceder a sistemas para la computación cuántica de complejidad creciente, por ejemplo, en este caso para realizar puertas lógicas cuánticas de tres qubits, y en general con un número creciente de ellos. En este contexto, los requisitos ya mencionados anteriormente, siguen siendo los mismos, por ejemplo el de mantener una distancia que permita una leve interacción entre los núcleos magnéticos.

Un punto clave en la química de coordinación es que tanto las propiedades como la reactividad del ligando y del metal difieren sustancialmente de ellos por separado como iones libres. Esta modificación en el carácter de los componentes moleculares es el centro de la importancia de este campo. Esta comunión entre metal/es y ligando/s crean así un amplísimo abanico de posibilidades para la química de coordinación; actualmente el reto se encuentra en diseñar sistemas moleculares funcionales. La mayoría de clústeres de lantánidos de la literatura se han preparado por métodos de auto-ensamblaje "accidental", es decir, cuyo resultado no se puede predecir. Así, este método tampoco permite hacer una predicción de las propiedades de los compuestos obtenidos, que es lo más

IV

interesante de estudiar y explotar. Aun así, dichos métodos han proporcionado sistemas muy útiles, novedosos y con propiedades muy interesantes, como los imanes unimoleculares, ya sea de metales 4f o con combinaciones 3d/4f.¹ De hecho, la combinación en un mismo agregado de metales de transición y lantánidos es bastante común. Existe una variada familia de organizaciones estructurales, por ejemplo la que sitúa un ion Ln(III) entre pares de iones de metales de transición como con, Co (Fig. IV:2–Izq.),² Cr³⁺ o Zn⁴⁺, para estudiar su comportamiento magnético combinado. También se conoce la disposición invertida, en la que se utilizan metales 3d como puente entre átomos de Dy³⁺, para estudiar los efectos de magnetización en caso de imanes unimoleculares.⁵ Por lo que se refiere a compuestos formados totalmente por tierras raras y estructuras relativamente similares a las que presentamos en este capítulo, encontramos compuestos de La, Gd y Dy.⁶ Igualmente, también podemos encontrar por ejemplo triángulos homometálicos de Eu(III) sintetizados para su uso en fluorescencia con entornos de coordinación diferentes entre ellos, lo que permite sustituir algunos de los iones erbio iniciales con Y(III) variando los porcentajes molares para dopar el compuesto y mejorar sus propiedades luminiscentes, aunque no se explota el posicionamiento estructural de los metales (Fig. IV:1–Der.).⁷

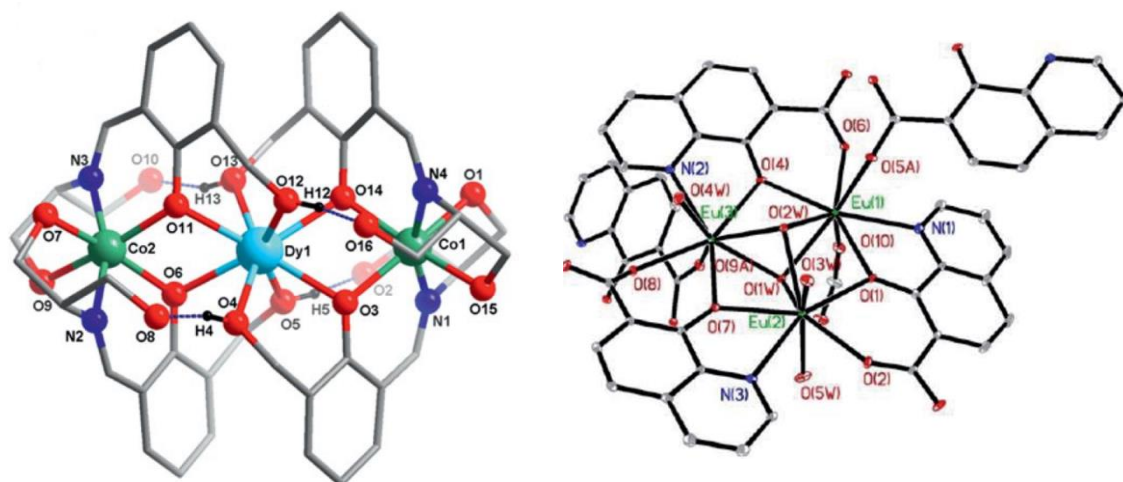


Figura IV:1 (Izq.) Representación de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{LH}_3)_4]^{3-}$.² (Der.) Representación de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Eu}_3(8\text{-HQCA})_3(\text{COOH})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$.⁷

Más específicamente, en compuestos formados con ligandos β -dicetonas similares a los que nos ocupan, también existen algunas combinaciones de iones metálicos 3d/4f.^{8,9} Hay pocos ejemplos de síntesis puramente heterolanánidas, y habitualmente se obtienen por reacciones graduales. Este es el caso del compuesto presentado por Faulkner y colaboradores en el 2013, con tres lantánidos distintos obtenidos en una misma molécula, a través de la reacción de Ugi.¹⁰

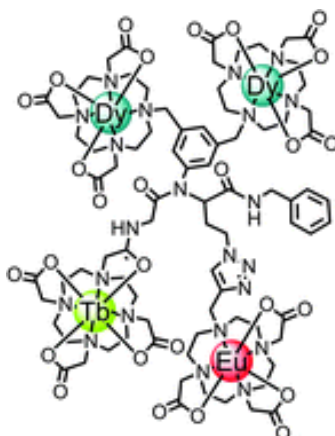


Figura IV:2 Representación gráfica del compuesto $[\text{Dy}_2\text{TbEu}]$.¹⁰

En cualquier caso, parte de lo que se propone durante el transcurso de este trabajo es hacer auto-ensamblajes dirigidos. Básicamente se han de tener en cuenta las funcionalidades de los sistemas hetero-lantánidos para su diseño, como en el caso de buscar una cooperación entre cationes para mejorar algunas propiedades físicas, ya sea luminiscentes o magnéticas. Se ha detallado en el capítulo anterior como la discriminación química de cationes de lantánidos trivalentes es una tarea ardua. Desde la comunidad científica se han propuesto varias vías de acercamiento, básicamente centradas o en una metalación secuencial o en el auto ensamblaje. Por lo tanto, en los casos de auto ensamblaje, en la mayoría, la distribución de metales es una distribución estadística sobre los posibles sitios de coordinación que gobiernan sin distinción la síntesis de estos

IV

compuestos. Por lo que es raro encontrar ejemplos de moléculas puramente heterometálicas 4f, dejando gran margen de mejora para el ulterior desarrollo de métodos. Recientemente se ha reportado un caso de un compuesto molecular trimetalico $[\text{Nd}_y\text{Er}_x\text{Yb}_{3-(x+y)}\text{Q}_9]$ (Fig. IV:3) que muestra emisiones en el infrarrojo cercano compuesto por una discriminación entre lantánidos del 90% aproximadamente dónde la fuerza del control sintético reside principalmente en el tamaño del catión.¹¹

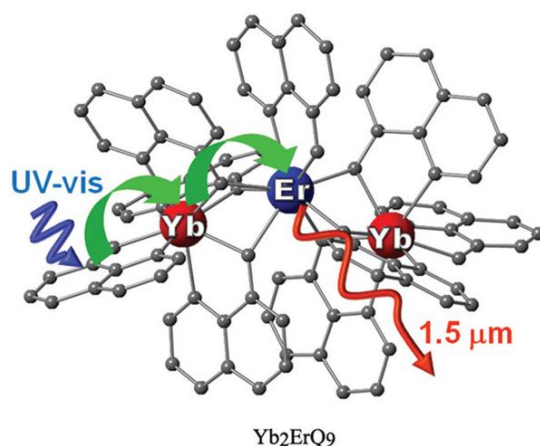


Figura IV:3 Representación esquemática del compuesto trinuclear Yb_2ErQ_9 .¹²

2. Síntesis

A la hora de concebir estos nuevos compuestos, se analizan de forma crítica las observaciones hechas con los resultados de capítulos anteriores. Así, se ha visto que en los compuestos dinucleares se generan dos cavidades en las que se combinan, en números diferentes, unidades quelatantes β -dicetona y dicarbonilpiridina. Ello propicia dos tamaños diferentes de cavidad y como consecuencia la síntesis de compuestos heterometálicos de lantánidos. Es de suponer que se pueden generar otros tipos de compuestos polinucleares de lantánidos, también con cavidades diferentes por los mismos principios si se

utilizan otros ligandos que posean cantidades variables de las dos unidades quelatantes. En este capítulo se explora la utilización del ligando 3,3'-(piridin-2,6-diil)bis(1-naftalen-2il)propano-1,3-diona (**H₂L3**), que contiene dos unidades β-dicetona fusionadas con una unidad central dicarbonilpiridina. A su vez, se emplean condiciones de reacción similares a las de las reacciones anteriores. Respecto a la piridina, la cual se puede considerar un solvente peligroso, innecesario y sustituible, se ha mantenido por varias razones; en primer lugar la solubilidad de los ligandos no es buena en muchos disolventes. Sin embargo, en la piridina, la solubilidad es excelente. Por otro lado, es muy útil su gran capacidad de coordinación en los sitios de coordinación libres de los iones, además de su calidad como solvente de cristalización. Su utilidad principal es que al ser ligeramente básica, facilita la desprotonación de los grupos ceto-enólicos y por tanto se evita añadir más reactivos, tales como bases orgánicas. Finalmente, mantener las condiciones de reacción se antoja importante, ya que si se eleva la temperatura o se prolongan los tiempos de reacción se corre el riesgo de que los ligandos se degraden, como ya se ha visto en el caso anterior dónde obteníamos flavonas. Aun así, se observa la hidrólisis parcial del ligando utilizado inicialmente, lo que acaba dando lugar a resultados muy interesantes (ver más abajo).

3. Compuestos [CeEr₂], [CeHo₂] y [CeYb₂]

Puesto que el objetivo es la obtención de nuevos compuestos de lantánido heterometálicos aprovechando las diferencias en radio iónico, se decidió probar combinaciones de dos metales suficientemente alejados entre sí en el periodo. Dados los buenos resultados obtenidos con la combinación cerio/erbio, se decidió ensayar primero esta combinación con las nuevas reacciones.

La primera reacción consistió en mezclar de forma estequiométrica (3: 2: 1) H_2L3 , y las sales de nitrato de Er(III) y Ce(III) en piridina y obtener el producto a través de su cristalización por el método de difusión lenta de algún antisolvente. Originalmente se pensó que esta combinación podía dar lugar a un ensamblaje de tipo helicato con tres ligandos, dos metales de menor tamaño en los extremos y el metal de mayor tamaño en el centro (Fig. IV:4).

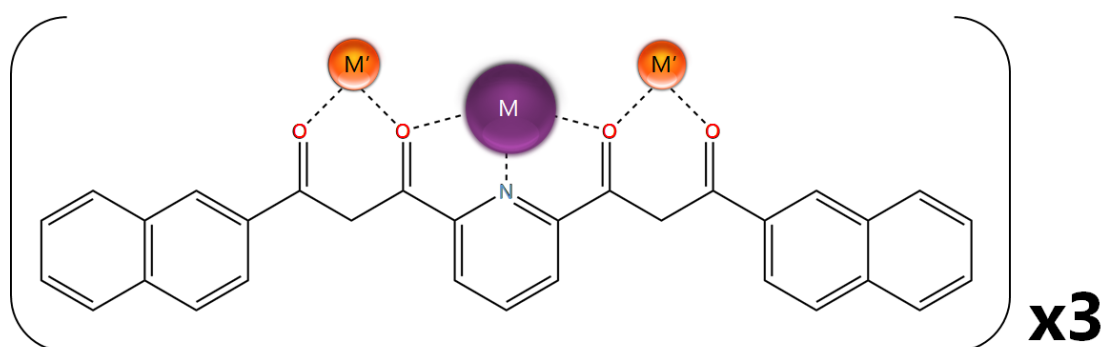


Figura IV:4 Representación esquemática del producto de reacción esperado.

De hecho, en el artículo dónde se describe por primera vez la síntesis del ligando H_2L3 ,¹³ se muestra una estructura formada por tres ligandos y dos cationes metálicos como son el potasio y el hierro. Se organizan de manera que el K(I) con un radio de 1,52Å se sitúa en el centro del entramado, mientras que el Fe(III), mucho menor y con un radio de 0,69Å, queda encapsulado por los grupos cetona. En este caso, debe tenerse en cuenta sin embargo que la diferencia de los radios iónicos de lantánidos como el Ce(III) y el Er(III) es mucho menor; 0,12Å.

Esta última reacción con las sales de lantánidos produjo una solución amarilla que mezclada con hexano, y después de varias semanas, dio lugar a cristales con las características adecuadas para realizar experimentos de rayos-X de monocristal (ver más abajo). Dicho experimento reveló la identidad del compuesto obtenido, completamente distinto del esperado, y que tiene por

fórmula $[\text{CeEr}_2(\text{L3})_2(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{py}]\text{NO}_3$ [**CeEr₂**]. La estructura revela que el ligando **H₂L₃** se hidroliza parcialmente para producir el fragmento **H₂L₄** (ácido 6-(3-(naftalen-2-il)-3-oxopropanoil)picolinico), en un proceso muy posiblemente catalizado por los metales. Se trata de una fragmentación no muy frecuente pero que ya se había observado con anterioridad en sistemas y condiciones similares.¹⁴ Este hecho facilita la formación de un ensamblaje que incluye los dos ligandos, además de dos metales distintos, es decir, alcanzamos un compuesto heteroléptico y heterometálico por serendipia (Fig. IV:5). Este ensamblaje proporciona un nuevo ejemplo de sistema de coordinación polinuclear con dos lugares de coordinación capaces de distinguir dos metales lantánido por su tamaño.

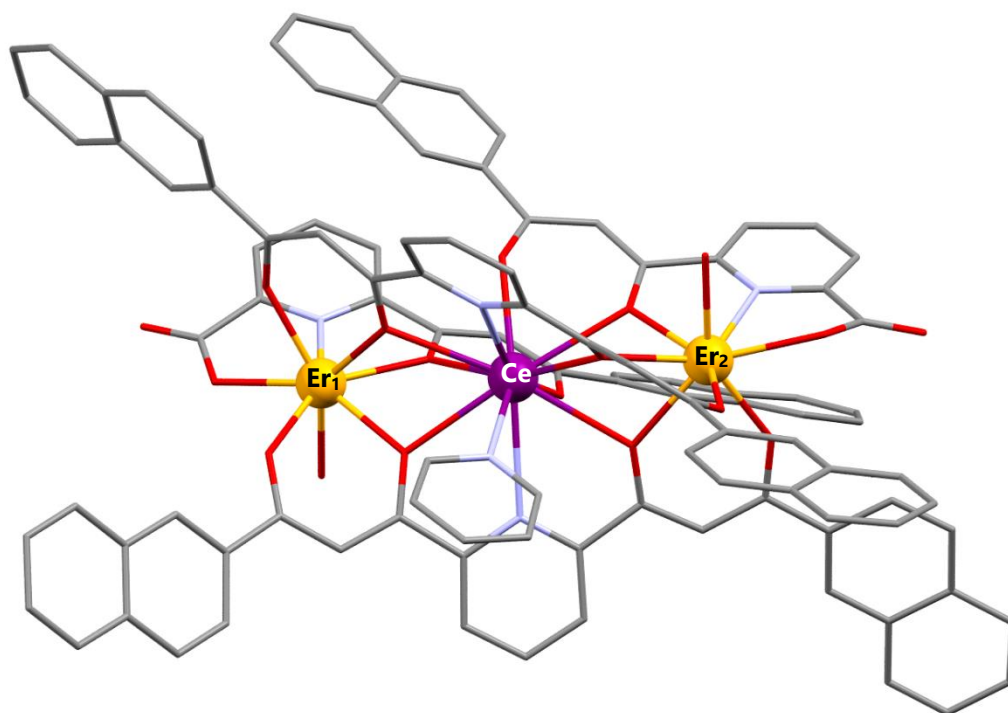


Figura IV:5 Representación de la estructura cristalina del compuesto $[\text{CeEr}_2(\text{L3})_2(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{py}]\text{NO}_3$. Metales etiquetados. Rojo, O; azul, N; gris C; sin H para mayor claridad. Lila Ce (Pos. A); Naranja, Er (Pos. B).

El mismo proceso permitió la preparación de varios compuestos análogos utilizando diversas combinaciones de dos metales. De todos ellos, solo se pudo determinar la estructura molecular por difracción de rayos-X de monocristal para el caso de $[\text{CeHo}_2(\text{L3})_2(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{py}]\text{NO}_3$ y $[\text{CeYb}_2(\text{L3})_2(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{py}]\text{NO}_3$, **[CeHo₂]** y **[CeYb₂]** respectivamente. Sus estructuras son totalmente equivalentes, por lo que la descripción de una de ellas es aplicable a las otras (ver más abajo). La fórmula de los complejos y la distribución de los metales en la molécula fueron confirmadas por ESI⁺ (Fig. IV:6) que muestra claramente la distribución isotópica esperada de la fórmula asignada. En los fragmentos detectados no aparecen los contra aniones o solventes de coordinación, como ya se observó para los compuestos dinucleares (ver más abajo). Las pruebas de análisis elemental o de metales, conducen a la misma conclusión.

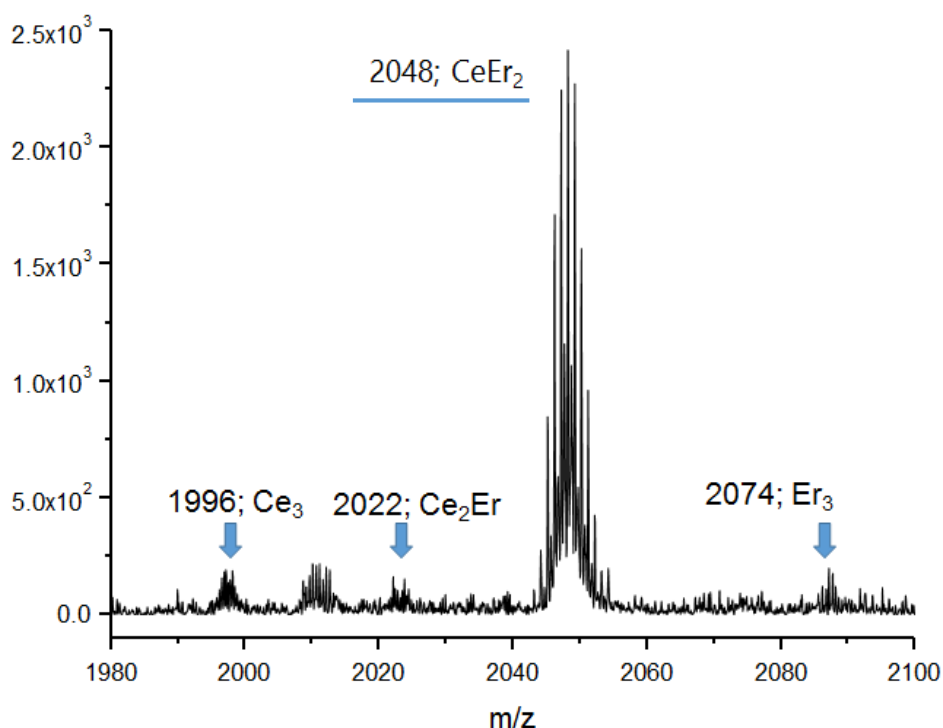


Figura IV:6 MS-ESI positivo del compuesto **[CeEr₂]** en el rango m/z entre 1980-2100. Voltaje de 215V. Se destaca la ausencia de combinaciones heterometálicas distintas a la propuesta.

Durante esta tesis no se ha podido profundizar en las propiedades físicas de los compuestos obtenidos en este capítulo. Sin embargo, esta nueva ruta sintética abre muchas posibilidades; por un lado se puede explotar el potencial de estos sistemas en computación cuántica. En particular, se han propuesto esquemas de corrección de errores que aprovechan la presencia de tres qubits en una molécula.¹⁵ Otra área de gran interés es el estudio de las propiedades magnéticas, concretamente la relajación de la magnetización de algunos metales, cuando interaccionan en la misma molécula con determinados iones lantánido.^{16,17} Por otro lado muchos de los lantánidos poseen propiedades fotoluminiscentes muy interesantes.^{18,19} En este contexto, es de gran actualidad estudiar la cooperatividad de las propiedades luminiscentes de más de un lantánido en una molécula, especialmente cuando se pueden escoger a voluntad la naturaleza de los metales que se combinan en ella.

3.1 Cristalización

El peor inconveniente del sistema que se acaba de describir es la dificultad en obtener la estructura molecular de la mayoría de los sistemas obtenidos por difracción de rayos-X. Por ello se realiza a continuación una pequeña digresión sobre cristalización.

Para la cristalización se han empleado varias técnicas. Entre ellas se encuentra la evaporación lenta del solvente, la adición de un anti-solvente y el choque térmico. La evaporación lenta, una de las técnicas más clásicas tiene el problema de la liberación del solvente al entorno de trabajo. La piridina es especialmente tóxica para dejar que se evapore sin confinamiento. Después de algunos intentos infructuosos en condiciones controladas el método se descartó.

IV

Por lo que respecta al choque térmico también se llevó a cabo por diferentes métodos; entre ellos, realizar la reacción en el punto de ebullición del solvente y dejar enfriar, llevar a cabo una rampa de calor, o realizar la reacción en un reactor microondas y dejar enfriar la mezcla final. Ninguno de estos métodos ha resultado provechoso. Además, en muchos casos se comprobó que estas variaciones daban lugar a productos distintos de los originales y sin interés, como el nitrato de piridonio.

Por todo ello se ha empleado el mismo método descrito en el capítulo anterior para los sistemas dinucleares, realizando un amplio muestreo con disolventes de diferentes propiedades. Dichas propiedades guían la clasificación los solventes para las cristalizaciones en cinco grandes familias, hidrocarburos, clorocarburos, polares apróticos y finalmente, donadores o aceptores de enlaces de hidrógeno. Por otro lado, para hacer un correcto muestreo es aconsejable escoger al menos dos de cada grupo como antisolvente, tanto de forma separada, como en algunos casos, combinando dos de ellos, además es aconsejable hacer esta selección con solventes que posean diferente punto de ebullición para poder variar levemente la temperatura de la cristalización. El último punto importante es que los solventes sean miscibles entre ellos y con el solvente de la reacción. Así, se han ensayado un gran número de solventes, entre los que se incluyen la acetona, la dimetilformamida, el metanol, el tolueno o el éter, o mezclas como éter/hexano (1:5). En la mayoría de los casos se obtiene una difusión completa, en el resto de casi todos los casos se logra concentrar todo el producto de reacción en forma de aceite anaranjado muy denso. En la mayoría de casos los intentos de "recristalización" de este aceite no dieron resultado, ya sea por la baja solubilidad del producto en muchos solventes, o porque al redisolverse solo se podían extraer por evaporación, formándose de nuevo el aceite.

Finalmente, los mejores resultados se han conseguido a través de capas de hexano a una temperatura constante de aproximadamente 18°C o menos y con un tiempo mínimo de difusión de dos meses. De esta manera se pudieron obtener cristales para la determinación estructural de $[\text{CeEr}_2]$, $[\text{CeHo}_2]$ y $[\text{CeYb}_2]$, además de material policristalino de otros compuestos con variaciones en sus metales.

3.2 Espectrometría de masas y otros compuestos LnLn'2

Igual que para los sistemas heterometálicos dinucleares, la espectrometría de masas es un método especialmente útil y revelador. Así, se llevó a cabo el análisis de todos los productos obtenidos, disueltos en la mezcla de solventes DMSO/MeOH. Todos ellos son análogos y siguen el mismo patrón estructural, con la única diferencia en la naturaleza de los metales. Además de las diferencias de masa, ello da lugar a distintas distribuciones isotópicas. Se observa en todos los casos un espectrograma con algo de ruido de fondo pero bastante simple, es decir, con pocas fragmentaciones.

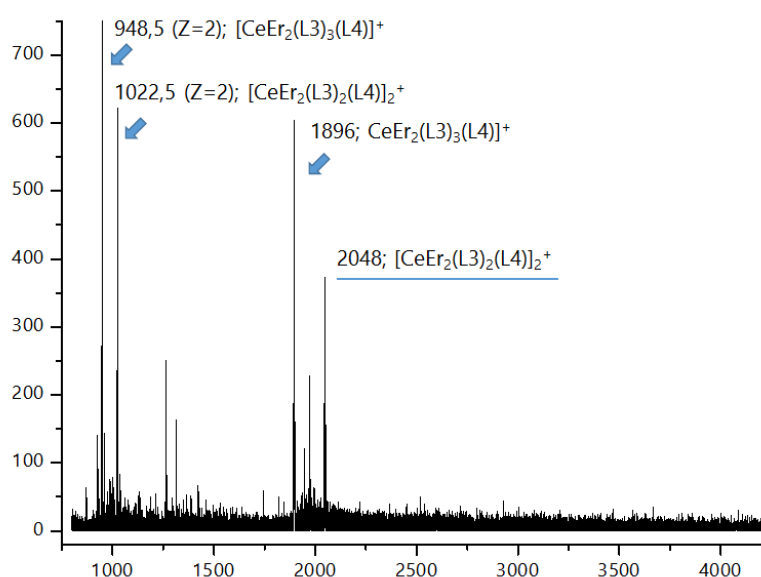


Figura IV:7 MS-ESI⁺ completo del $[\text{CeEr}_2]$ a 215V. Se destacan los fragmentos más representativos.

En él (Fig. IV:7) destacan cuantitativamente con una coincidencia exacta los fragmentos de una carga positiva $[\text{LnLn}'_2(\text{L3})_2(\text{L4})_2]^+$, y los doblemente cargados $[\text{LnLn}'_2(\text{L3})_2(\text{L4})_2]^{++} + \text{H}^+$. Hay otras señales distinguibles que corresponden al fragmento $[\text{LnLn}'_2(\text{L3})_3(\text{L4})]^+$, esta señal se atribuye a la fragmentación inherente a la técnica. En algunos casos se observa alguna de las distribuciones nombradas con un ion adicional de Na(I). Todos los compuestos presentan el mismo comportamiento. Tan importante es la presencia de ciertos picos o señales, como la ausencia de otros. Así, en ningún caso se observan señales que puedan provenir de otras combinaciones metálicas como $[\text{Ln}_3]$, $[\text{Ln}'_3]$ o $[\text{Ln}_2\text{Ln}']$, ni otro tipo de fragmentación del esqueleto orgánico. Los compuestos estudiados son aquellos en los que se obtuvo el compuesto cristalino, **[CeEr₂]**, **[CeHo₂]** y **[CeYb₂]**, y otras combinaciones que por varios motivos funcionales se antojaban interesantes de profundizar, ya sea por su estudio magnético, luminiscente o estructural, ellas son **[PrEr₂]**, **[CeDy₂]**, **[CeTb₂]** y **[LaDy₂]**. Todos sus espectros se pueden consultar en el apartado IX Espectrometría de masas.

3.3 Discusión y análisis estructural

La técnica de difracción de rayos-X de monocristal permitió determinar la estructura de los complejos $[\text{CeEr}_2(\text{L3})_2(\text{L4})_2(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ **[CeEr₂]**, $[\text{CeHo}_2(\text{L3})_2(\text{L4})_2(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ **[CeHo₂]**, y $[\text{CeYb}_2(\text{L3})_2(\text{L4})_2(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ **[CeYb₂]**. Los tres son isoestructurales, por lo que de forma representativa solo se hace la descripción de uno de ellos, $[\text{CeEr}_2(\text{L3})_2(\text{L4})_2(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ **[CeEr₂]**. Todos los datos se encuentran en las tablas cristalográficas (Tabla VIII:IV:1 y Tabla VIII:IV:2).

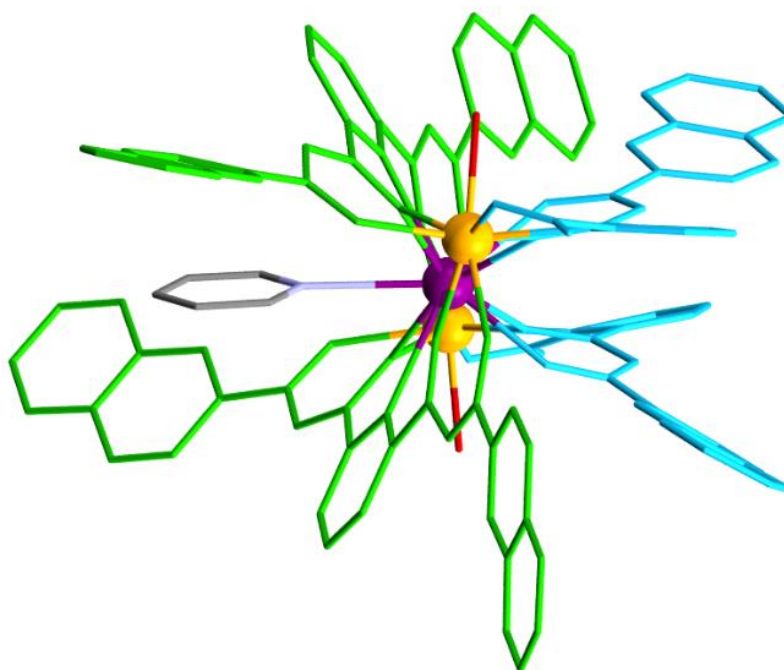


Figura IV:8 Estructura cristalina del compuesto [CeEr₂].
En verde se aprecia el ligando H₂L₃ y en azul el H₂L₄.

El compuesto [CeEr₂] cristaliza en el grupo espacial P-1, del sistema triclinico. Su estructura (Figura IV:8) muestra un catión Ce(III) y otros dos cationes Er(III) rodeados en conjunto por cuatro ligandos β-dicetona, todos completamente desprotonados, que actúan simultáneamente como quelatos de los metales y como puente entre ellos. En esta estructura, el átomo mayor de Ce (III) ($r_{\text{Ce(III)}} = 1,22\text{\AA}$)²⁰ se ubica en la posición central, con lo que se supone que ese sitio ofrece un mayor espacio. Este ion exhibe un número de coordinación de once, rodeado por dos grupos dipicolinato (O-N-O) de dos ligandos L₃²⁻ y otros dos grupos β-dicetona (O-O) de los ligandos L₄²⁻, los cuales se encuentra enfrentados entre sí. A su vez, el metal completa la coordinación mediante una molécula de piridina. Las posiciones metálicas periféricas son equivalentes y alojan los átomos de Er(III), de menor radio ($r_{\text{Er(III)}} = 1,04\text{\AA}$)²⁰ presumiblemente porque ofrecen un menor volumen. Estos iones se rodean de un único grupo

IV

dipicolinato que proviene de un ligando $L4^{2-}$ y dos grupos β -dicetona de los dos ligandos $L3^{2-}$, además de una molécula de agua coordinada, completando un número de coordinación de ocho. La razón por la que la ubicación central es de mayor tamaño que las periféricas, y por lo tanto aloja selectivamente al metal de más volumen es que muestra una relación de grupos dipicolinato (O–N–O) quelatantes versus grupos β -dicetona mayor (2:2 *vs* 1:2) (Fig. IV:9). El análisis de más abajo muestra cómo esta diferencia convierte este ensamblaje en un sistema eficiente para discriminar en la molécula iones lantánidos diferentes por su tamaño.

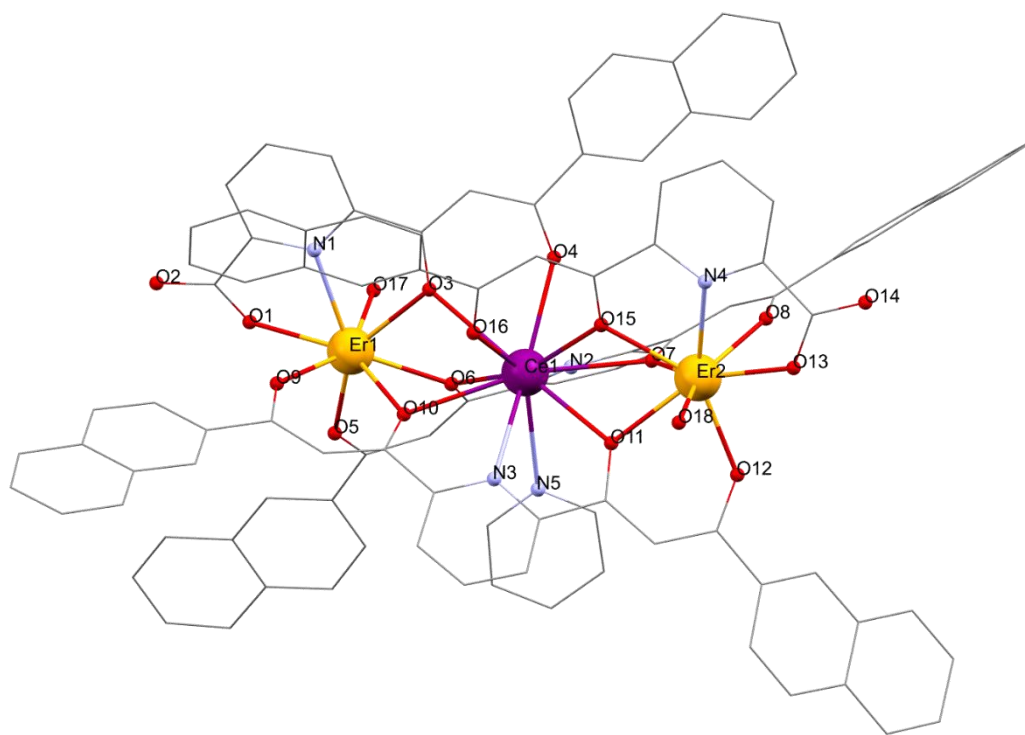


Figura IV:9 Estructura cristalina del compuesto $[CeEr_2]$. Se enfatiza el entorno de coordinación de los lantánidos. Heteroátomos etiquetados.

Los centros metálicos adyacentes están unidos entre ellos por tres átomos de oxígeno que actúan como puentes, procedentes de los carbonilos de los dos ligandos β -dicetona. Si se observa la molécula desde el eje metálico se ven los ligandos $L3^{2-}$ enlazados de forma lineal describiendo una trayectoria helicoidal,

mientras que cada uno de los dadores L4^{2-} se sitúa aproximadamente en un plano, dispuestos en paralelo y una configuración "head-to-tail" (Fig. IV:8).

La figura poliédrica ideal que mejor describe el entorno de coordinación del catión Ce(III) se describe, utilizando CShMs (Continuous Symmetry and Shape Measurements) y el programa SHAPE²¹, por la forma conocida como JCPAPR-11, con un factor de semejanza del 6,238, y consiste en un anti prisma pentagonal disminuido, de simetría C5v . Se trata de una coordinación muy poco frecuente, conociéndose muy pocos complejos bien caracterizados; estos poliedros se definieron a partir de los sólidos de Johnson. Para los iones Er(III) el poliedro más cercano a su geometría de coordinación es el BTPR-8,²² un prisma trigonal bicapado con simetría C2v , su factor de similitud es de 1,451 y 1,592 respectivamente (Fig. IV:10). En las otras estructuras, tanto las geometrías como los factores de semejanza son análogos, para el metal central y los externos respectivamente.

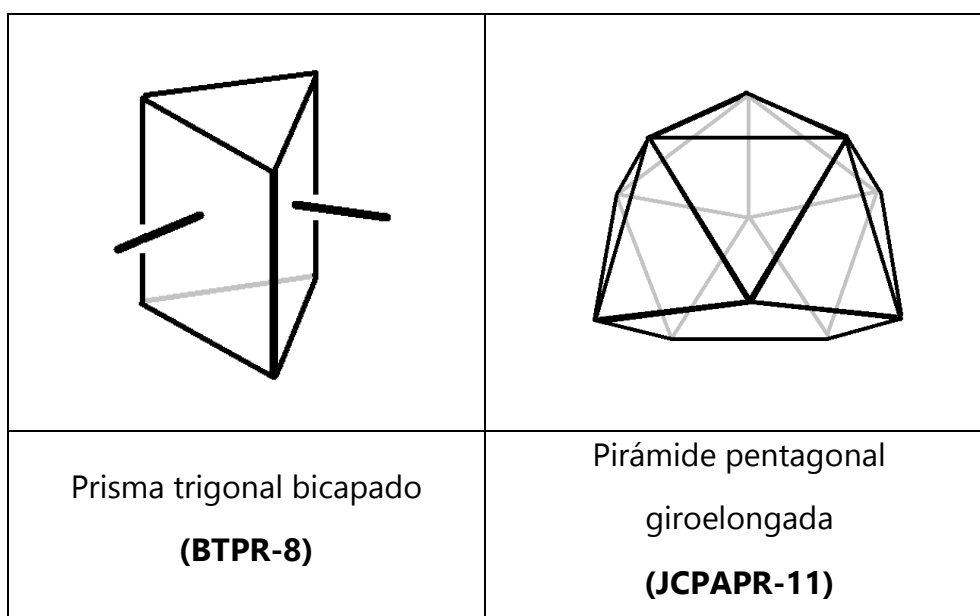


Figura IV:10 Formas poliédricas sugeridas para los compuestos $[\text{CeEr}_2]$, $[\text{CeHo}_2]$ y $[\text{CeYb}_2]$ según el programa SHAPE.²¹

El ion nitrato se encuentra como contra-anión libre, y no se observa que forme ningún tipo de unión a corta distancia. Los espacios intersticiales se complementan con moléculas de solvente, es decir, existen once moléculas de piridina de cristalización de las cuales siete son refinadas con restricción de parámetros debido al desorden (Fig. IV:11).

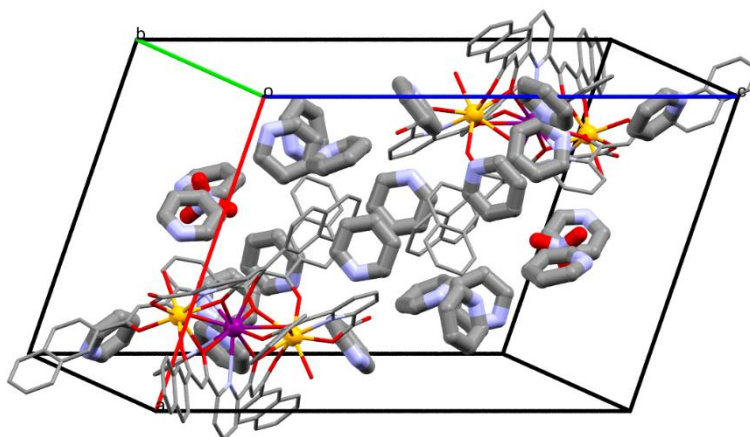
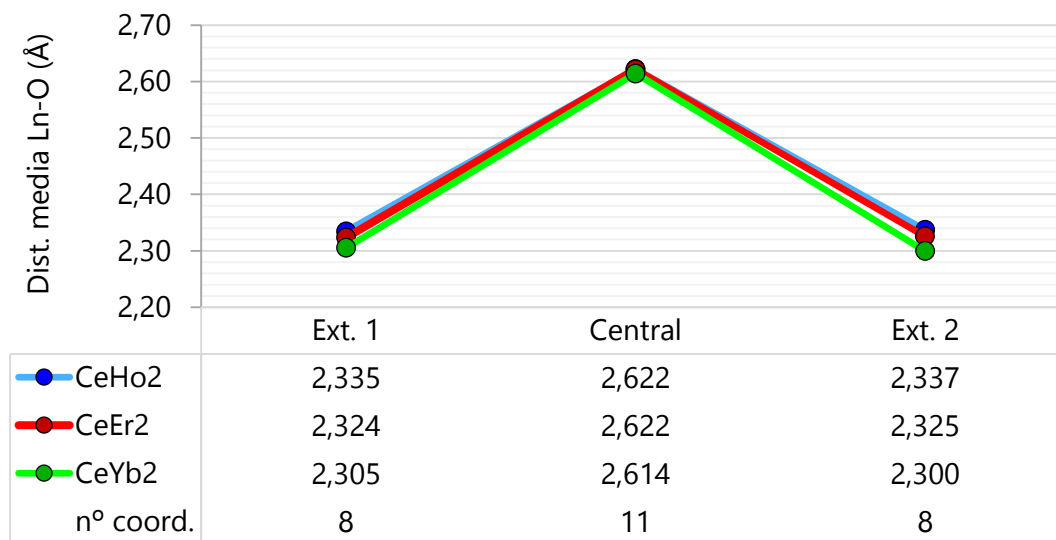


Figura IV:10 Vista del empaquetamiento en la celda unidad en el eje b^* de dos moléculas de $[\text{CeEr}_2]$ junto a las 11 moléculas de solvente y cristalización enfatizadas.

Para los tres compuestos cuya estructura ha sido obtenida se analizan y correlacionan las distancias de enlace centradas en los cationes Ln(III) como ya se hizo anteriormente con los compuestos dinucleares.

Las gráficas IV:1 y IV:2 confirman el mismo efecto establecido para los sistemas dinucleares, de manera aún más pronunciada. Así, aquellas posiciones dónde el ion metálico se rodea más grupos dipicolinato muestran un “volumen” mayor que aquellos entornos dónde encontramos un mayor número de grupos dicetona. De manera ilustrativa, se puede considerar el volumen de la esfera de coordinación usando la distancia media Ln(III)–O como el radio de esa esfera. Así, en el hueco central, dónde la distancia media es $d(\text{Ce-O}) = 2,666(4)\text{Å}$, este volumen sería de $79,4\text{Å}^3$, mientras que los espacios exteriores, con una distancia

media de $d(\text{Er-O}) = 2,335$, darían lugar a un volumen de $53,3\text{\AA}^3$, lo que evidencia una diferencia significativa.

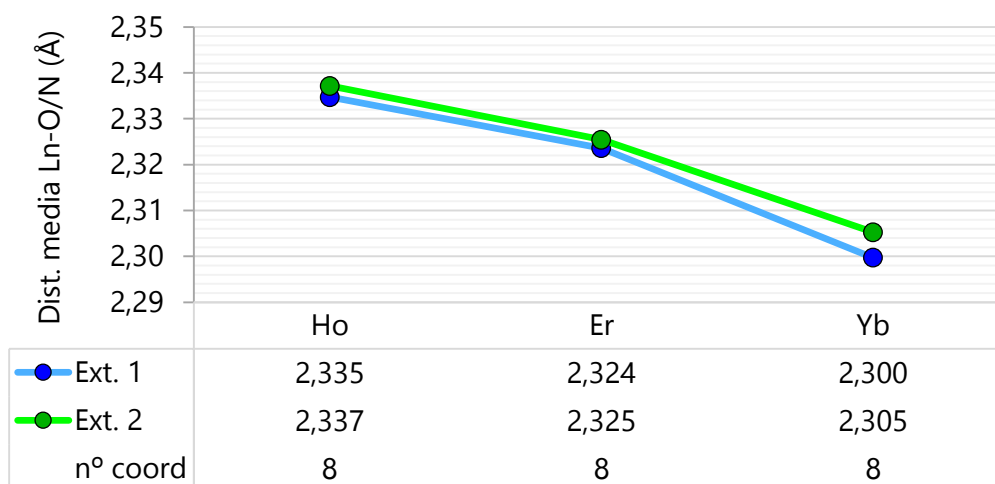


Gráfica IV:1 Distancia media de enlace entre el metal y los oxígenos, para los compuestos $[\text{CeHo}_2]$, $[\text{CeEr}_2]$ y $[\text{CeYb}_2]$. Se observa que la posición central, ocupada por el Ce^{3+} , ion de mayor tamaño, le corresponde la distancia más larga.

Cómo se observa en el gráfico IV:1 existe para todos los compuestos estudiados una marcada diferencia de casi $0,30\text{\AA}$, entre las distancias medias Ln-O para el hueco central y las de los dos extremos. Es por tanto un sistema que diferencia de manera muy significativa los dos tipos de entornos de coordinación por su volumen y por tanto facilita la inserción de dos iones de distinto tamaño, selectivamente, en dos lugares diferentes.

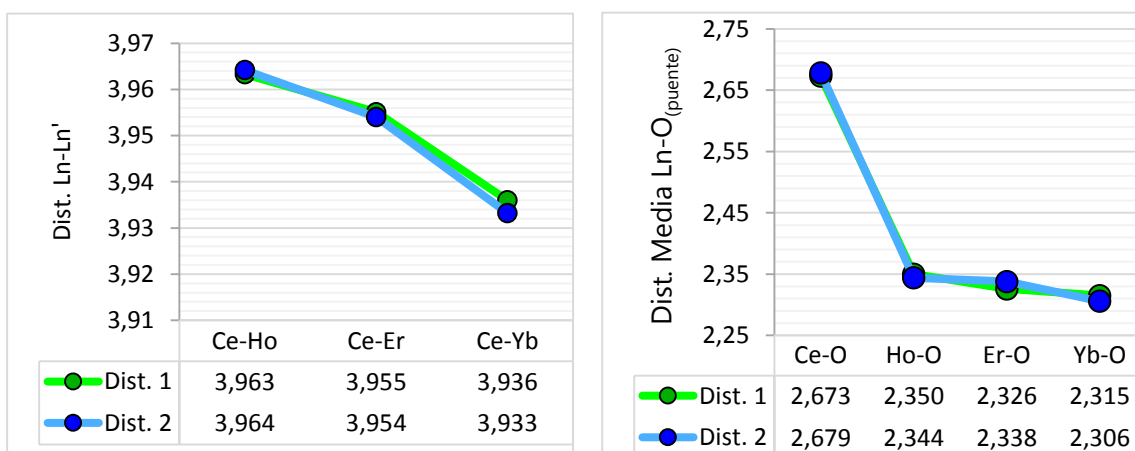
Comparando los parámetros para los tres metales observados en la misma posición en los tres compuestos (la periférica) se observa la esperada disminución de las distancias medias de enlace al aumentar el número atómico, debido al conocido fenómeno de la contracción lantánida (Gráfica IV:2).²⁰

IV



Gráfica IV:2 Distancia media de enlace entre el Ln_B y los heteroátomos que lo coordinan. Se observa el efecto de contracción lantánida.

Otra forma de evaluar el efecto de la contracción lantánida es a través del examen de los parámetros que se ven directamente afectados por el volumen del poliedro de coordinación. Así, se ve cómo las distancias de los oxígenos $\Sigma d_{(O-O)}$ que actúan como puente entre los Ln_A y Ln_B también exhiben un comportamiento de decaimiento respecto a n . Dicha observación es una manifestación de la contracción lantánida en que los parámetros son afectados por dos átomos 4f simultáneamente. Esto también puede ser ajustado por la dependencia de las distancias Ln-Ln al variar n , mostrado en las gráficas IV:3 siguientes.



Gráfica IV:2 (Izq.) Gráfica con las distancias Ln-Ln' (Der.) Distancias entre los Ln' y los $\mu-O$. Ambas para cada complejo en función de $4f(n)$.

3.4 Estudios Magnéticos

Uno de los prospectos de futuro más interesantes respecto a esta familia de compuestos será el estudio de sus propiedades magnéticas. Ello no solo tiene relevancia en el contexto de la computación cuántica. Existe un gran interés en determinar los factores que afectan a la relajación lenta de ciertos iones lantánidos. La posibilidad de estudiar sistemas heterometálicos análogos con la posibilidad de acceder a un alto número de combinaciones resulta muy atractiva.

Con la excepción del La^{3+} y Lu^{3+} , todos los iones Ln^{3+} contienen un número impar de electrones f y son paramagnéticos, sus propiedades vendrán determinadas enteramente por su estado fundamental, ya que los estados excitados están bien separados de éste, debido al acoplamiento espín-órbita, y son térmicamente casi inaccesibles. El momento magnético, en una primera aproximación, es esencialmente independiente del entorno, que no puede distinguir entre las geometrías de coordinación al no interactuar significativamente con los ligandos. Por lo que los lantánidos, en esa aproximación, se comportan magnéticamente como un ion libre y tienen un número cuántico $J = L + S$ perfectamente definido, y por lo tanto un modelo en que sólo se tiene en cuenta el valor J y no los efectos de campo cristalino. Este número cuántico da lugar a una serie de multipletes del tipo $^{2S+1}L_J$, cuyo estado fundamental cumple las siguiente condiciones derivadas de las reglas de Hund; 1) Posee el máximo valor permitido de espín (S), 2) De los posibles estados con máximo espín, posee el de mayor momento angular, L , 3) Posee un valor de momento angular total, J , que corresponde a $J = |L-S|$ si la capa $4f$ está llena hasta menos de la mitad y $J = |L+S|$ si la capa $4f$ está llena por encima de la mitad.²³

Así la respuesta magnética que proporcionan los lantánidos depende del número cuántico que representa el momento angular total (J) que resulta de la combinación del momento angular orbital (L) y del momento de espín (S). Por consiguiente, en el supuesto de poblar únicamente el nivel fundamental, la ecuación de la susceptibilidad molar correspondiente se calcula análogamente a los metales de transición, pero sustituyendo S por J y g por g_J . Si se cumpliera la ley de Curie, la susceptibilidad magnética molar (χ_m) a cierta temperatura debería seguir la siguiente ecuación:

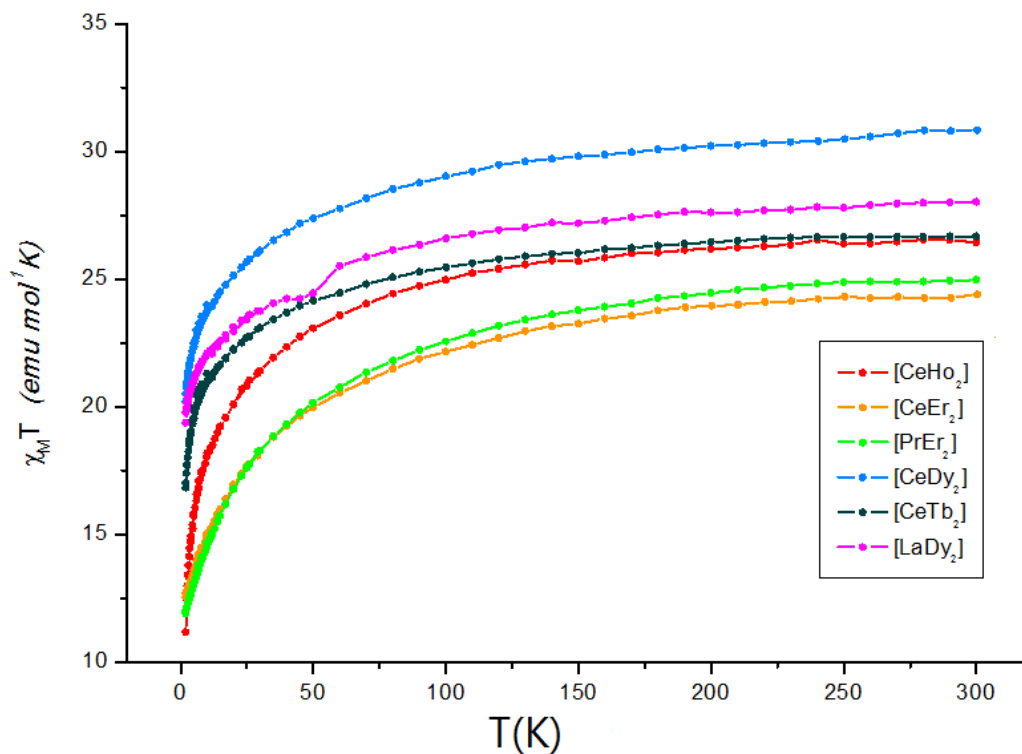
$$\chi_m T = (N g_J^2 \beta^2 / 3kT) \cdot J(J + 1) = 0,125 g_J^2 \cdot J(J + 1)$$

Dónde el valor g_J según el desarrollo espectroscópico del ion libre es:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

En general hay una buena concordancia entre los valores experimentales y los que predice la Ley de Curie, excepto para algunos casos donde hay discrepancias debido al pequeño alcance del acoplamiento espín-órbita, que en algunos iones (como el Sm^{3+} o el Eu^{3+}) da lugar a niveles excitados a relativamente baja energía, y que por lo tanto están térmicamente poblados, contribuyendo a la respuesta magnética y desviándola de la esperada para el estado fundamental. Para temperaturas inferiores a la temperatura ambiente se observa de nuevo una desviación de la Ley de Curie. Ello es debido a que el multiplete fundamental $^{2S+1}L_J$, en realidad no es degenerado si no que las energías de sus distintos niveles m_j (o niveles de Stark²⁴) están desdobladas debido a la anisotropía del campo cristalino. Como resultado de esto, en la mayoría de compuestos se observa un descenso significativo de la susceptibilidad molar a bajas temperaturas.

Se muestran aquí (Gráfica IV:5 y Tabla IV:1) los valores que se deben esperar de la ley de Curie para los compuestos presentados en esta sección. Se



Gráfica IV:3 Gráfica de $\chi_m T$ vs. T para los compuestos heterometálicos trinucleares sintetizados.

	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Tb</i>	<i>Dy</i>	<i>Ho</i>	<i>Er</i>
<i>J</i>	$5/2$	4	6	$15/2$	8	$15/2$
<i>g_J</i>	$6/7$	$4/5$	$3/2$	$4/3$	$6/5$	$5/4$

	<i>[CeDy₂]</i>	<i>[CeHo₂]</i>	<i>[LaDy₂]</i>	<i>[PrEr₂]</i>	<i>[CeTb₂]</i>	<i>[CeEr₂]</i>
$\chi_m T (\text{cm}^3 \text{Kmol}^{-1})_{(calc)}$	30,8	28,9	28,3	24,6	24,4	23,8
$\chi_m T (\text{cm}^3 \text{Kmol}^{-1})_{(exp)}$	30,8	26,4	28,7	25,0	26,7	24,4

Tabla IV:1 Resumen de los resultados obtenidos a temperatura ambiente para $\chi_m T$ y comparativa frente el valor calculado según la Ley de Curie.

A temperatura ambiente (300K) los datos obtenidos son bastante similares a los esperados. Al bajar la temperatura se producen las divergencias esperadas, consecuencia de la anisotropía magnética de los lantánidos bajo el efecto del campo cristalino. Las divergencias también podrían en parte deberse a interacciones magnéticas débiles entre los metales dentro del clúster. Para dilucidar exactamente las diferentes contribuciones a la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas, se deben realizar estudios y simulaciones detalladas que no se han podido hacer durante esta tesis.

4. Compuesto [La₂Dy₃]

Durante el esfuerzo para optimizar la síntesis de los agregados trinucleares presentados en este capítulo se descubrió un nuevo clúster que desveló una estructura radicalmente distinta a las descritas más arriba. El nuevo compuesto tiene por fórmula [La₂Dy₃(L3)₃(L4)₄(OH)(H₂O)(py)₂], [La₂Dy₃]. Este insólito agregado surge de un pequeño e insignificante cambio en la concentración de la solución madre. Se trata de un complejo heteroléptico y heterometálico, con un número de lantánidos alineados de cinco cationes, dispuestos en la secuencia alternada Dy...La...Dy...La...Dy. Para mantener esta serie de metales en línea es necesario la asistencia de casi el doble de ligandos (Fig.IV:12 y Fig. IV:13). Hay que mencionar que este compuesto se forma a partir de una reacción no estequiométrica, e intentos posteriores de reproducirlo, no han dado hasta el momento resultados satisfactorios.

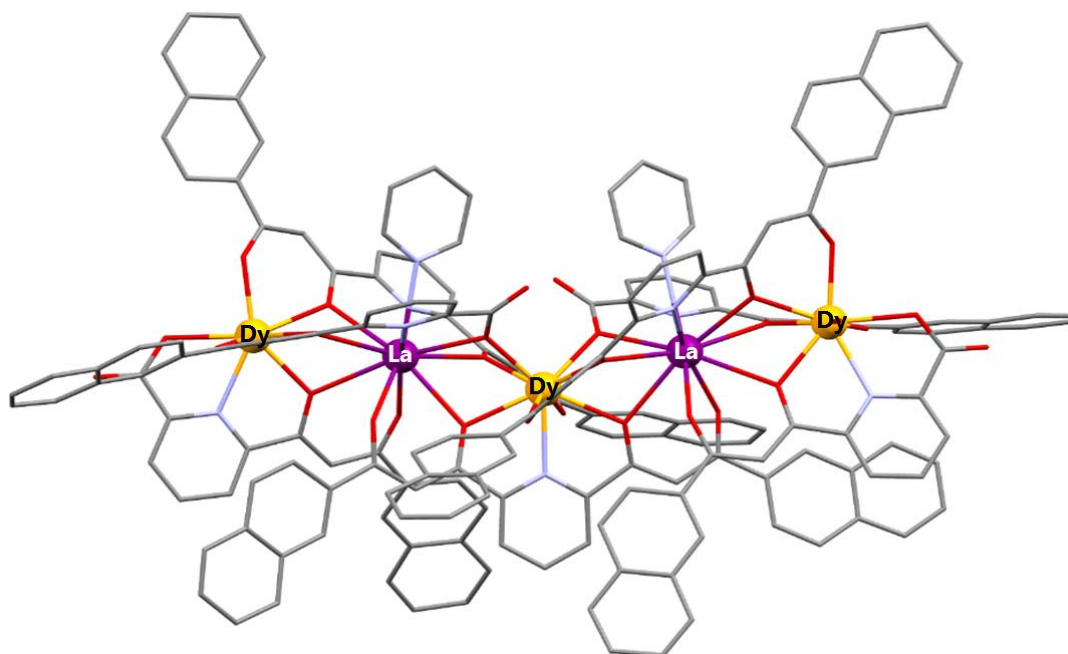


Figura IV:11 Estructura molecular del compuesto $[La_2Dy_3]$. Metales etiquetados. Rojo, O; azul, N; gris C; sin H para mayor claridad. Naranja, La (Pos. A); Naranja, Dy (Pos. B).

El compuesto $[La_2Dy_3]$ cristaliza en el grupo espacial 2P-1, del sistema triclinico. Su estructura (Fig. IV:12 y Fig. IV:13) muestra dos cationes La(III) y tres cationes Dy(III) rodeados de tres ligandos H_2L3 y cuatro ligandos H_2L4 todos ellos totalmente desprotonados. Cuando se observa más detalladamente los entornos de coordinación se ven tres tipologías diferentes. En primer lugar, las posiciones dónde se alojan el cationes más grandes (La^{3+}) tienen número de coordinación de once, con dos grupos dipicolinato y dos unidades β -dicetonas a su alrededor, completados por un ligando piridina. Por otra parte, el ion disprosio central se encuentra nonacoordinado, sin ligandos de solvente. Todos los átomos dadores provienen de los ligandos β -dicetona; pertenecen a un dipicolinato, dos quelatos β -dicetona y dos átomos de oxígeno procedentes del carboxilato de dos unidades $L4^{2-}$, que actúan de puente con dos metales adyacentes, respectivamente. Los iones de disprosio de los extremos mantienen un número

IV

de coordinación de ocho. Esta posición la constituyen dos unidades quelatantes β -dicetona, una unidad tridentada del tipo dipicolinato y una molécula de agua.

La estructura cristalina no muestra iones nitrato, por lo que una de las aguas ha de mantenerse desprotonada, formando un grupo hidróxido, el cual no se llega a diferenciar durante la resolución de la estructura, por lo que debe encontrarse homogéneamente desordenado entre ambos Dy(III) externos.

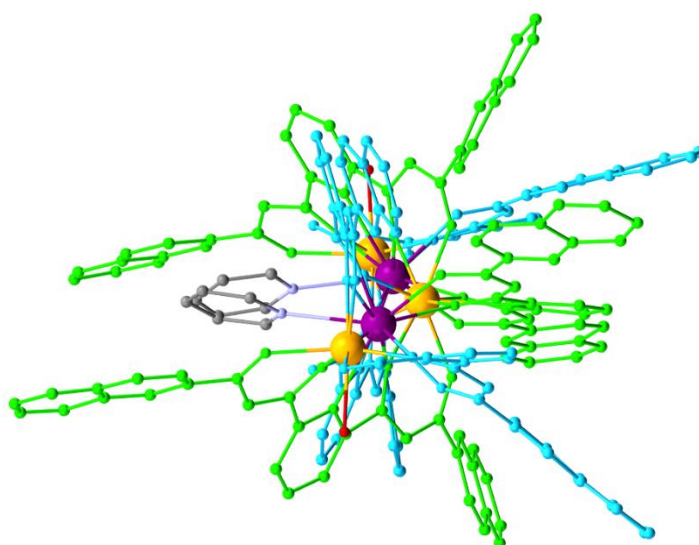
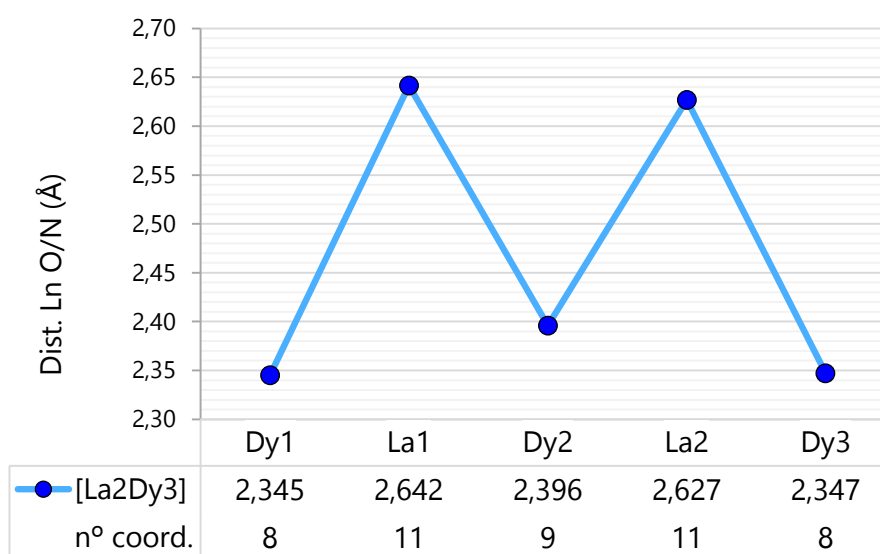


Figura IV:13 Estructura cristalina del compuesto $[\text{La}_2\text{Dy}_3]$.
En verde se aprecia el ligando H_2L_3 y en azul el H_2L_4 .

Como se puede ver en el gráfico IV:6 las distancias medias desde el ion central a sus correspondientes heteroátomos enlazados es para los disprosios externos de $d(\text{Dy}\cdots\text{O}) \approx 2,35\text{\AA}$ y para el central, con mayor número de coordinación es de $d(\text{Dy}\cdots\text{O}) \approx 2,40\text{\AA}$ mientras que entre los lantanos la distancia media es de $d(\text{La}\cdots\text{O}) \approx 2,63\text{\AA}$, así la diferencia entre cationes es de más de $0,25\text{\AA}$. Cada par de centros metálicos adyacentes comparten tres átomos de oxígeno donadores que actúan de puente entre ellos y que los mantienen a distancias de $3,99\text{\AA}$, $3,99\text{\AA}$, $3,97\text{\AA}$ y $4,02\text{\AA}$.



Gráfica IV:6 Distancia media de enlace entre el metal y los oxígenos, para el compuesto [La₂Dy₃]. Se observa la diferencia de distancias según la posición ocupada y el metal correspondiente.

El ángulo en el que están dispuestos los centros metálicos forma un ángulo de 155°, por lo que no están totalmente alineados, si no que se pliegan ligeramente y a diferencia de los compuestos anteriores, los ligandos se enlazan con una ligera torsión, aunque sin cruzarse entre ellos. Los datos cristalográficos completos se pueden consultar la Tabla VIII:IV: 1 y Tabla VIII:IV: 2. En la unidad asimétrica hay once piridinas de coordinación, la mayoría refinadas con ciertas restricciones en sus parámetros de desplazamiento y distancia debido al desorden en la estructura; finalmente queda cierta densidad electrónica remanente que se analizó a través del programa SQUEEZE, integrado en la aplicación de PLATON,²⁷ como resultado se obtuvieron 478 electrones por celda, repartidos en 1306 Å³, lo que representa seis moléculas más de piridina por molécula.

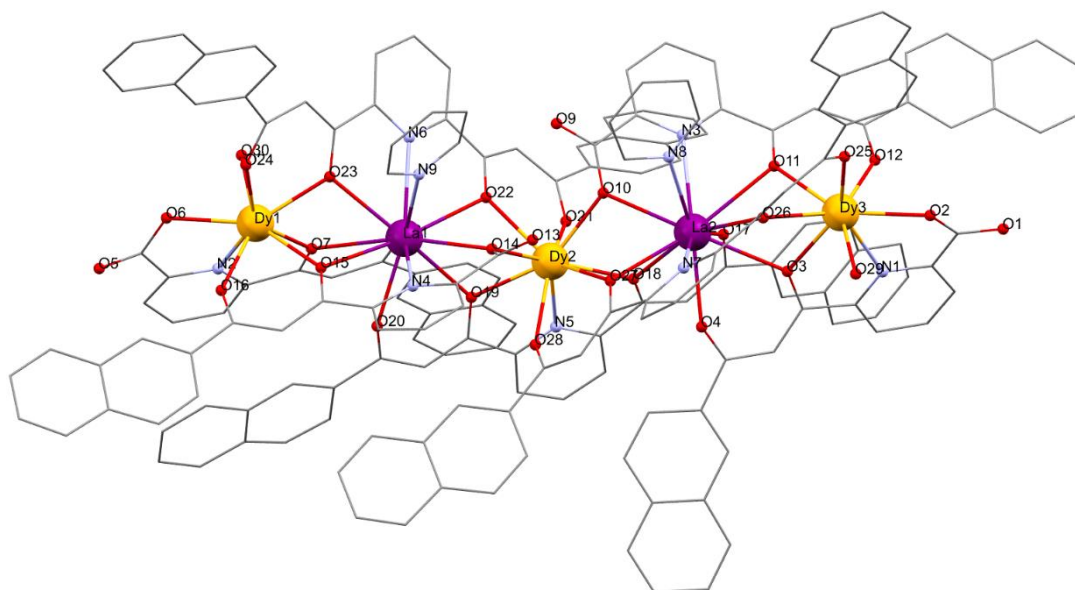


Figura IV:14 Estructura cristalina del compuesto [La₂Dy₃]. Se enfatiza el entorno de coordinación de los lantánidos. Heteroátomos etiquetados.

La figura poliédrica que describe con mayor exactitud el entorno de los cationes Ln³⁺ se describe utilizando CShMs. Para los iones de Dy(III) se calcula la forma ideal de los externos y del central por separado, y son respectivamente BTPR-8 para los primeros,²² con un factores de semejanza del 1,771 (y 1,560), similares a los observados para los compuestos trinucleares vistos recientemente y TCTPR-9²⁵ para el metal central, con un factor del 0,984. Este último poliedro toma la forma de prisma trigonal esférico y cubierto, de simetría D_{3h}. Para los iones La(III) el poliedro más cercano a su geometría de coordinación es, el JCPAPR-11,²⁶ muy distorsionado, con factores de similitud de 5,7965 y 6,430 respectivamente (formas ideales de coordinación en anexo VII: SHAPE).

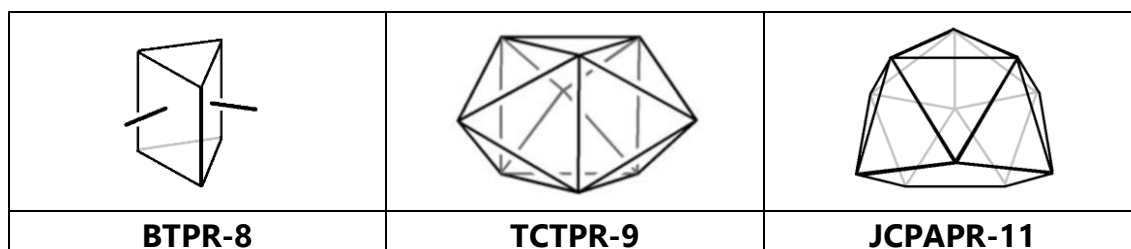


Figura IV:12 Formas poliédricas sugeridas para el compuestos según el programa SHAPE.²¹

Este nuevo compuesto abre un gran abanico de posibilidades para los estudios magnéticos. Se prevé que el sistema pueda llegar a distinguir y por tanto combinar hasta tres lantánidos distintos, debido a que el entorno central es similar, pero diferente de los dos más extremos. Esto significaría la combinación de propiedades magnéticas y luminiscentes. Lo que implica un largo camino aún por recorrer, el estudio pormenorizado aún no se ha llevado a cabo y es que antes, se tendría que optimizar la obtención de este compuesto, tanto en la elección de los Ln(III) más deseables como la propia síntesis para producirlo a mayor escala.

Bibliografía

- (1) Sessoli, R.; Powell, A. K. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (19–20), 2328–2341.
- (2) Chandrasekhar, V.; Das, S.; Dey, A.; Hossain, S.; Kundu, S.; Colacio, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, No. 2, 397–406.
- (3) Li, Z.-Y.; Wang, X.-Q.; Zhang, J.-J.; Liu, S.-Q.; Ni, J.; Sun, Y.-J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015* (34), 5702–5707.
- (4) Oyarzabal, I.; Ruiz, J.; Seco, J. M.; Evangelisti, M.; Camón, A.; Ruiz, E.; Aravena, D.; Colacio, E. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (44), 14262–14269.
- (5) Pointillart, F.; Bernot, K.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13* (5), 1602–1609.
- (6) Thompson, L. K.; Dawe, L. N. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290* (1), 13–31.
- (7) Sun, C.; Zhao, P.; Wei, M.; Chang, Z.; Li, W. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2016**, *642* (5), 372–376.
- (8) Shiga, T.; Ohba, M. *Inorg. Chem.* **2003**, *6* (14), 15–18.
- (9) Ishida, T.; Okazawa, A.; Kojima, N.; Shunsuke, Y.; Nojiri, H.; Ishida, T. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10555–10557.
- (10) Sørensen, T. J.; Tropiano, M.; Blackburn, O. a; Tilney, J. a; Kenwright, A. M.; Faulkner, S. *Chem. Commun. (Camb)*. **2013**, *49* (8), 783–785.
- (11) Artizzu, F.; Quochi, F.; Marchiò, L.; Correia, R. F.; Saba, M.; Serpe, A.; Mura, A.; Mercuri, M. L.; Bongiovanni, G.; Deplano, P. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *21* (10), 3882–3885.
- (12) Artizzu, F.; Quochi, F.; Serpe, A. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2* (i), 213–222.
- (13) Saalfrank, R. W.; Seitz, V.; Heinemann, F. W.; Gobel, C.; Herbst-Irmer, R. *J. Chem. Soc. Trans.* **2001**, *2* (5), 599–603.
- (14) Aromí, G.; Gamez, P.; Roubeau, O.; Berzal, P. C.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Driessen, W. L.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (14), 3673–3683.

- (15) Baldoví, J. J.; Cardona-Serra, S.; Clemente Juan, J. M.; Escalera-Moreno, L.; Gaita-Ariño, A.; Mínguez Espallargas, G. *EPL (Europhysics Lett.)* **2015**, *110*(3), 33001.
- (16) Tang, J.; Hewitt, I.; Madhu, N. T.; Chastanet, G.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Benelli, C.; Sessoli, R.; Powell, A. K. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45*(11), 1729–1733.
- (17) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. *Chem. Rev.* **2013**, *113*(7), 5110–5148.
- (18) Eliseeva, S. V.; Buenzli, J.-C. G. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*(1), 189–227.
- (19) Hasegawa, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*(10), 1029–1057.
- (20) Dangelo, P.; Zitolo, A.; Migliorati, V.; Chillemi, G.; Duvail, M.; Vitorge, P.; Abadie, S.; Spezia, R. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*(10), 4572–4579.
- (21) Lluell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. 2010, p 30.
- (22) Casanova, D.; Lluell, M.; Alemany, P.; Alvarez, S. *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *11*(5), 1479–1494.
- (23) Ribas Gispert, J. *Química de coordinación*; Omega, Ed.; Edicions UB: Barcelona, 2000.
- (24) Poole, C. P.; Farach, H. A. *Teoría de la resonancia magnética*, Reverté, D.; Barcelona, 1976.
- (25) Ruiz-Martínez, A.; Casanova, D.; Alvarez, S. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*(4), 1291–1303.
- (26) Alvarez, S.; Ruiz, E. "Self-Assembly of Coordination Compounds: Design Principles", in *Supramolecular Chemistry, From Molecules to Nanomaterials*; Steed, J. W., Gale, P. A., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, 2012.
- (27) Spek, A. L. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*(1), 7–13.



Agregados de Cobalto

1. Introducción

La versatilidad de la química de coordinación en cuanto a la variedad de estructuras y composición de sus compuestos es casi ilimitada. Por esta razón, la síntesis química siempre proporcionará conocimiento y propiedades novedosas.

Desde esta perspectiva, los compuestos que se describen más abajo muestran características estructurales y formas de coordinación sin precedentes. La mayoría de este trabajo de tesis se ha centrado en ligandos multidentados 1,3-dicarbonilo, ya que su facilidad para encapsular tanto metales de transición como lantánidos, y sus complejas formas de coordinación los hacen muy atractivos para la química molecular estructural.¹⁻⁴ Concretamente, se han empleado metales de la serie de los lantánidos, lo cual ha puesto de manifiesto el gran potencial de esta química. La gran habilidad quelante de las β -dicetonas, junto con la particular distribución a través de un esqueleto orgánico de estos grupos dadores en combinación o no con grupos adicionales, ha permitido poner de manifiesto novedosas características en química de la coordinación. Algunos ejemplos son; una categoría entera de metalohelicatos basados en dadores de oxígeno,⁵⁻⁷ una completa familia de plataformas moleculares para la construcciones de armazones supramoleculares de diversas nuclearidades⁸, o un nuevo tipo de rueda de pedales (paddle-wheel) molecular.⁹ Una subclase de este tipo de ligandos presenta dos grupos β -dicetonas separados por un grupo *m*-piridinediyl. Su química de coordinación se ilustra por ejemplo, con una impresionante familia de agregados heterometálicos ordenados en una cadena $[M-Ln-M]^{7+}$ dónde ($M^{2+}=Cu, Ni$; Ln^{3+} = cualquier lantánido) atrapados por dos ligandos en el modo de coordinación que se muestra en la figura V:1.^{10,11}

V

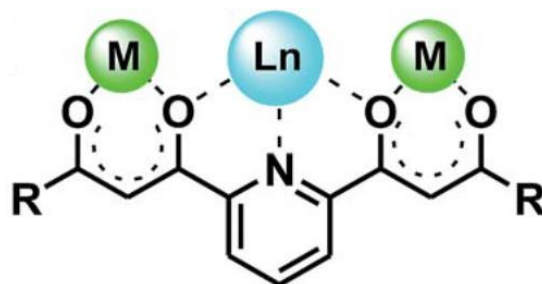


Figura V:1 Representación de la piridina como espaciadora y sus modos de coordinación.

Teniendo siempre presente nuestro objetivo de ensamblar iones metálicos de distintos radios iónicos en ligandos β -dicetona pretendemos beneficiarnos de las variadas morfologías de las cavidades y posteriormente estudiar el comportamiento magnético de los sistemas. Se investigó la reactividad del ligando H_4L2 con lantánidos y metales de transición. Los resultados con el ion cobalto, inicialmente en el estado de oxidación 2^+ , dio lugar a nuevos e inesperados compuestos que muestran aspectos estructurales sin precedentes. Recientemente, los estudios tanto estructurales como magnéticos para complejos heteronucleares 3d-4f han sido un foco de atención en la química de la coordinación,¹²⁻¹⁴ especialmente por las novedosas propiedades magnéticas que pudieran resultar.

Las características estructurales de esta combinación de metales y ligandos han dado como resultado dos compuestos inopinados que han permitido desvelar características muy notables en la química de la coordinación. Uno, es un extraño ejemplo de una piridina "hendida" como ligando puente [Co_4]. El otro compuesto, contiene dos ligandos aniónicos de carbonato, forzados a estar a una distancia extremadamente cercana el uno del otro [Co_8], hasta el punto de que la distancia intermolecular $O\cdots O$ (1,946Å) es tan sólo 0,03Å más grande que la distancia de enlace estable O-O más larga detectada (1,915Å).¹⁵ Estos hallazgos se estudian en detalle a través de métodos físicos y teóricos.

2. Síntesis

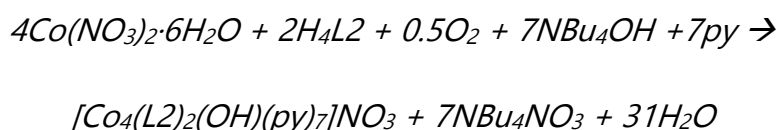
El ligando 2,6-bis-(3-oxo-3-(2-hidrofénil)-propionil)-piridina, (H_4L2) ha sido utilizado tan sólo una vez con anterioridad¹⁶, fue en nuestro grupo y de hecho también se empleó con sales de Cobalto, con un resultado poco visto en química de coordinación y aún menos para este metal en concreto; permitió el encapsulamiento de un protón entre seis átomos de oxígeno en un fragmento $(\mu_3-O)\cdots H\cdots(\mu_3-O)$. Esto podía hacer presagiar que se pudieran obtener otras estructuras de un alto nivel de interés. La diferencia entre la anterior síntesis y la que presentamos a continuación son las condiciones de reacción empleadas en cada caso.

En esta ocasión la reacción se llevó bajo condiciones aeróbicas y fuertemente básicas, permitiendo así la desprotonación total del ligando, tanto de las β -dicetonas como de los fenoles. Este hecho permite que todas las posiciones posibles estén preparadas para coordinarse a un metal. Otro efecto colateral es la oxidación de algunos de los iones $Co(II)$ a $Co(III)$, debido a la atmósfera oxidante. La combinación de los reactivos $NBu_4OH/Co(NO_3)_2$ y $NaH/Co(BF_4)_2$, respectivamente, con el ligando H_4L2 en piridina dio como resultado los dos nuevos compuestos $[Co_4(L2)_2(OH)(py)_7]NO_3$ [**Co₄**] y $Co_8Na_4(L2)_4(OH)_2(CO_3)_2(py)_{10}(BF_4)_2$ [**Co₈**]. Las estructuras resultantes de esta combinación entre metales y ligando contienen características muy notables para la química de coordinación.

El uso de una base suficientemente fuerte permite sustraer todos los protones ionizables del H_4L2 , lo cual permite la coordinación de los grupos fenolato. Este concepto ha sido comprobado anteriormente con ligandos relacionados. Efectivamente, en ausencia de una base más fuerte sólo se desprotonan las β -dicetonas, dándose lugar a complejos en que los fenoles,

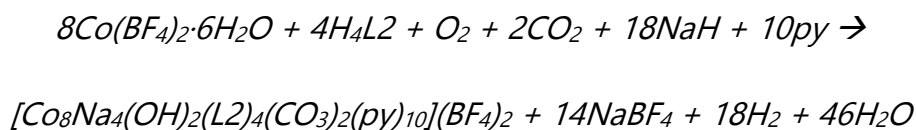
V

manteniendo sus protones, participaban de puentes de hidrogeno intramoleculares. Otro caso similar fue reportado hace años,¹⁷ con un ligando donde el m-piridinil está substituido por un m-fenileno (H₄L2'). En presencia de iones AcO⁻ tan solo son ionizados los protones de las β-dicetonas, dando complejos planos con un núcleo M₂(H₂L2'). En condiciones básicas más fuertes, sí que se desprotonan los grupos fenol.¹⁸ En el presente caso la reactividad se vuelve más rica, una total desprotonación del H₄L2 con el Co(NO₃)₂ en piridina, y en presencia de NBu₄OH permite la formación del nuevo agregado [Co₄(L2)₂(OH)(py)₇]⁻NO₃ [**Co₄**]. Se ha de mencionar que en el procedimiento original se intentaba incorporar un ion lantánido entre dos iones cobalto, razón por la cual la reacción se lleva a cabo en presencia de Gd(NO₃)₃. No obstante, no se ha observado Gadolinio en el producto aislado. Sin embargo, en ausencia de la sal de gadolinio ha sido imposible llevar a cabo la cristalización de [**Co₄**], por lo que no queda claro el rol preciso de este componente en el equilibrio. Mientras que la formación de [**Co₄**] involucra previsiblemente otras reacciones adyacentes, el proceso global puede ser descrito con una ecuación neta originada desde los materiales iniciales (Ecuación V:1):



La utilización de NaH como base en una reacción muy similar conlleva similitudes e igualmente profundas diferencias en el producto obtenido. Por lo que mezclando NaH y Co(BF₄)₂ en piridina se produce la cristalización de un agregado de fórmula [Co₈Na₄(L2)₄(OH)₂(CO₃)₂(py)₁₀](BF₄)₂ [**Co₈**], con el mismo ratio de Co(II) y Co(III) que en el complejo anterior. En este caso la presencia de iones de Na(I) juega un rol muy importante en el resultado y la "dimerización" de la unidad básica [Co₄L2(OH)]⁺ observada ya en el complejo tetranuclear. La

reacción supone otra vez la oxidación parcial de Co(II) por el oxígeno atmosférico y además la captura de CO₂ del aire a través de su conversión en CO₃²⁻. Este proceso ha sido ampliamente documentado y está favorecido por la presencia de condiciones básicas bastante fuertes y la coordinación de diversos metales.^{19,20} Cabe destacar que esta reacción se ve más habitualmente con precursores que tienen como puentes un hidroxometal [M(II)₂(OH)_{1,2}].^{21,22} Este parece ser también el caso del complejo [Co₈], ya que contiene partes de Co(II)₂(μ-OH). Otros esquemas que implican tres metales, parecen proceder primero de un ataque nucleófilo del enlace –OH al CO₂ que posteriormente coordina a los otros dos metales, produciendo un ligando μ₃-CO₃²⁻.²³ El proceso químico que conduce al complejo [Co₈] a partir de los reactivos iniciales, se pueden describir con una reacción estequiométrica (Ecuación V:2).



En ambas reacciones, la cantidad de cristales aislados es relativamente baja, por consiguiente las ecuaciones sólo representan la descripción del posible proceso de formación de los complejos [Co₄] y [Co₈] respectivamente, sin la implicación de otros procesos en equilibrio que también se pudiesen producir. Aquí, el foco principal es el análisis y descripción de las novedosas y fascinantes características de coordinación, casi sin precedentes, contenidas en estos nuevos complejos.

Una vez aislados, los cristales se pueden redissolver en varios solventes (acetona, MeOH, MeCN, DMS). La naturaleza de estos sistemas en una solución de acetona fue analizada por espectrometría de masas positiva (Fig. V:2). Mientras que el catión del clúster completo no se pudo observar en ninguno de

V

los casos, en ambos productos sí fue posible identificar numerosas formas de la unidad básica $[\text{Co}_4\text{L}_2]^{2+}$ junto con ligandos como agua o piridina y exhibiendo múltiples distribuciones y estados de oxidación (2^+ y 3^+) de los centros metálicos de cobalto (e.g. $[\text{Co}_4\text{L}_2]^{2+}$, $[\text{Co}_4\text{L}_2(\text{py})_2]^{2+}$, $[\text{Co}_4\text{L}_2(\text{py})_2]^{2+}$, $[\text{Co}_4\text{L}_2(\text{py})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, etc.). También se observaron fragmentos dónde algún Co había saltado (tal cómo $[\text{Co}_3\text{L}_2]+2\text{H}^+$, $[\text{Co}_3\text{L}_2]+\text{H}^+$, $[\text{Co}_3\text{L}_2(\text{py})]+2\text{H}^+$), como también fragmentos que incorporan un ion K(I) en la posición vacante ($[\text{Co}_3\text{L}_2\text{K}(\text{py})]^++\text{H}^+$, $[\text{Co}_3\text{L}_2\text{K}(\text{py})(\text{MeCN})]^++\text{H}^+$, $[\text{Co}_3\text{L}_2\text{K}(\text{py})]+\text{H}^+$, $[\text{Co}_3\text{L}_2\text{K}(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, etc. Debe mencionarse que la presencia tanto de iones K(I) como de moléculas de MeCN es inherente a la técnica utilizada, y por tanto estos resultados son comunes.

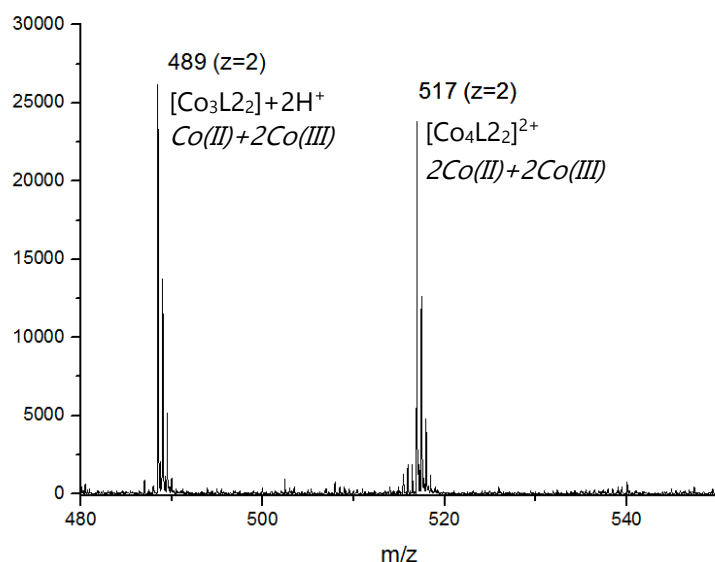


Figura V:2 MS-ESI positivo del compuesto $[\text{Co}_4]$ en el rango m/z entre 400-600. Voltaje de 215V. Se destacan los fragmentos más representativos.

Desde este punto de vista, el complejo $[\text{Co}_8]$ en solución no es en esencia diferente del compuesto $[\text{Co}_4]$. Estos resultados indican que la unidad en solución que prevalece solvatada es un fragmento rómbico de $[\text{Co}_4\text{L}_2]^{2+}$. Los espectros generales y otras ampliaciones se pueden consultar en el apartado: IX Espectrometría de Masas.

3. Resultados y Discusión

3.1 Estructura de los compuestos

3.1.1 $[\text{Co}_4(\text{L}2)_2(\text{OH})(\text{py})_7]\text{NO}_3$

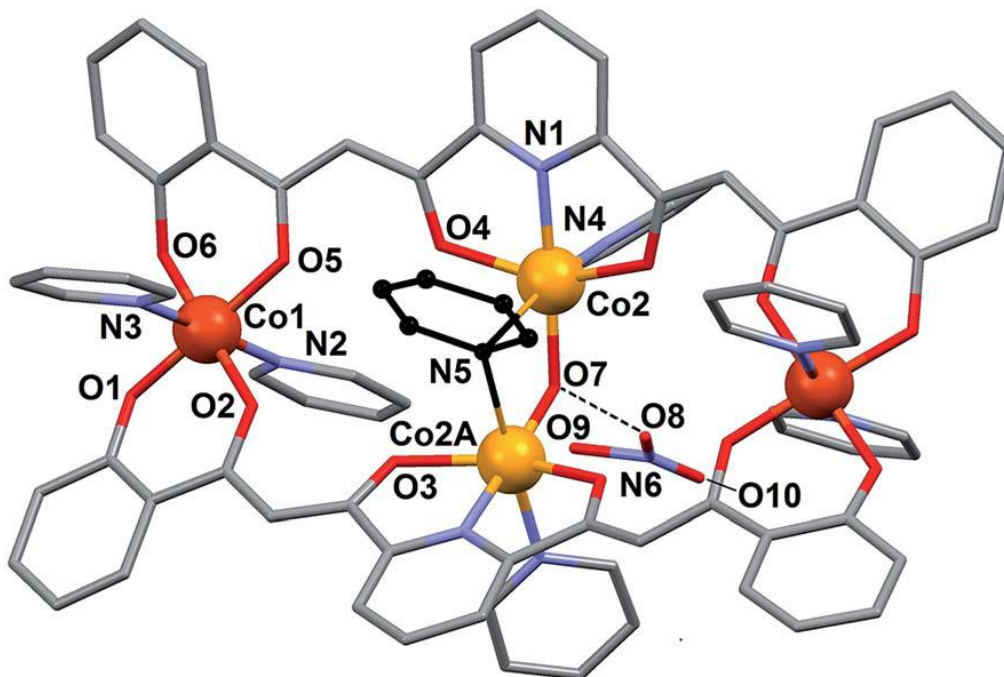


Figura V:3 Estructura molecular del $[\text{Co}_4]$ con los heteroátomos etiquetados. Piridina central enfatizada en negro. Rojo, O; azul, N; gris, C; sin H para mayor claridad.

El compuesto (Fig. V:3) cristaliza en el grupo espacial $C2/c$ (Tabla VIII:V:1, del apartado: Tablas Cristalográficas). Su estructura consiste en un agregado catiónico de una carga positiva junto con un grupo nitrato. Los parámetros métricos para este complejo están listados en la Tabla VIII:V:2 del mismo apartado. La unidad asimétrica está formada por la mitad de la fórmula y contiene tres moléculas de piridina, mientras que la celda unidad incluye ocho unidades. El complejo catiónico $[\text{Co}_4(\text{L}2)_2(\text{OH})(\text{py})_7]^+$ está formado por dos iones $\text{Co}(\text{II})$ y otros dos $\text{Co}(\text{III})$, describiendo un rombo bastante anisotrópico, la topología de estos metales se puede describir como un prisma octaédrico irregular. La diagonal considerada larga enlaza los metales trivalentes y está cruzada por dos

V

ligandos $\mu_3\text{-L2}^{4-}$ que permanecen opuestos entre ellos y unen ambos metales a través de dos unidades ceto-fenolato externas. Cada uno de estos ligandos coordina a su vez, a través del dipicolinato central (hondonada O-N-O) a uno de los dos Co(II), definiendo la diagonal más corta, la cual está enganchada a un grupo $\mu\text{-OH}$ y a una más que destacable piridina puente ($\mu\text{-py}$) (Fig. V:4 – Der.). La geometría octaédrica de cada centro de Co(III) está complementada con dos piridinas axiales que permanecen *trans* en cada uno de los metales (*Co1*), mientras que está muy distorsionada respecto a la coordinación octaédrica en el caso de los iones de Co(II) (*Co2*) que provienen de la concurrencia de un grupo piridina terminal por cada metal, permaneciendo en *trans* respecto a los enlaces con el grupo $\mu\text{-py}$. Uno de los dos oxígenos de este nitrato está desordenado sobre dos posiciones equivalentes. Los átomos de ambos lados del ion nitrato y una piridina molecular se sitúan sobre una operación de simetría, que fue refinada con restricciones en los parámetros de desplazamiento.

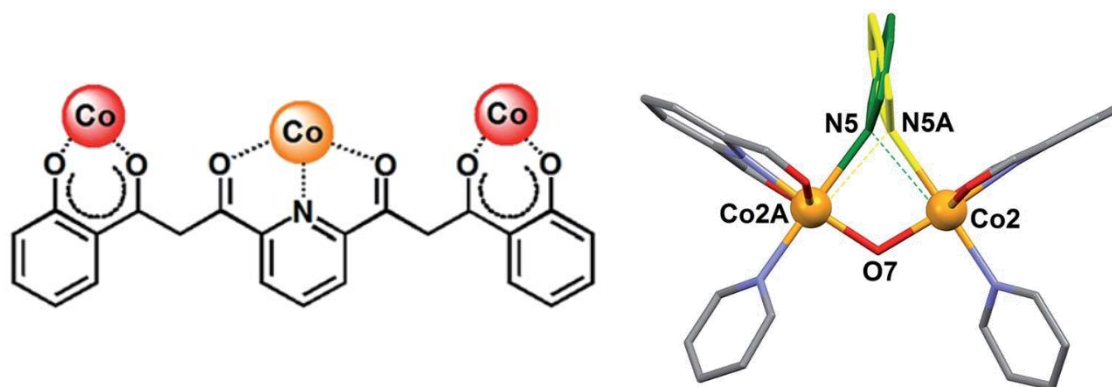


Figura V:4 (Der.) Modo de coordinación para el ligando en el compuesto $[\text{Co}_4]$. (Izq.) Representación de la parte central del compuesto $[\text{Co}_4]$ enfatizando las dos posiciones descoordinadas de la piridina puente (Verde-Amarillo).

El contra anión NO_3^{2-} se ve distorsionado y pivotando sobre el átomo de N, con dos orientaciones ligeramente diferentes y formando un enlace de hidrógeno con el ligando $\mu\text{-OH}$. Los estados de oxidación postulados para los iones de Co(II) son consistentes con la carga de todo el complejo y están

claramente confirmados por el análisis de BVS (BVS, sumatorio de los enlaces de valencia) de la tabla V:I siguiente:

Para cada catión $BVS = \sum_i e^{(r_0 - r_i/B)}$ para todos los enlaces, i , del catión. Los valores de B y de r_0 para Co(II) y Co(III) enlazados al oxígenos o nitrógenos están obtenidos de la base de datos iUCr usando la versión 2013 (bvparm2013.cif).²⁴

<i>Co1</i>	<i>r</i>	<i>r0 Co(II)</i>	<i>V Co(II)</i>	<i>r0 Co(III)</i>	<i>V Co(III)</i>
Co1-O1	1,87	1,685	0,606531	1,637	0,53273576
Co1-O6	1,8733	1,685	0,601145	1,637	0,52800546
Co1-O5	1,8916	1,685	0,572136	1,637	0,50252589
Co1-O2	1,8932	1,685	0,569667	1,637	0,5003575
Co1-N3	1,9425	1,65	0,4536	1,75	0,59435989
Co1-N2	1,943	1,65	0,452987	1,75	0,59355724
BVSs			3,256066		3,25154175

<i>Co2</i>	<i>r</i>	<i>r0 Co(II)</i>	<i>V Co(II)</i>	<i>r0 Co(III)</i>	<i>V Co(III)</i>
Co2-O7	1,93	1,685	0,515735	1,637	0,45298698
Co2-O3	2,077	1,685	0,346643	1,637	0,30446803
Co2-O4	2,097	1,685	0,328403	1,637	0,28844719
Co2-N1	2,0744	1,65	0,31758	1,75	0,41613034
Co2-N4	2,1612	1,65	0,251171	1,75	0,32911391
Co2-N5	2,367	1,65	0,144015	1,75	0,18870552
BVSs			1,903547		1,97985198

Tabla V:1 Análisis BVS para el [Co₄].

V

De todos los rasgos inusuales del compuesto [**Co₄**], tal vez el más notable sea la presencia de la piridina puente como ligando entre dos centros de Co(II). Este puente interactúa con ambos iones Co(II) de manera ligeramente asimétrica, lo que provoca una distancia Co-N más corta por un lado (2,367Å) que por el otro (2,700Å). De hecho, la ocupación de este grupo piridina en la red del cristal es compartido en proporciones iguales con las dos orientaciones simétricas que corresponden a tener el N dador más cerca de un Co(II) o del otro por igual. Estas dos orientaciones forman un ángulo mútuo calculado de 20,18°. Además, los ángulos de cada ión con los planos ecuatoriales idealizados alrededor de los iones de Co(II) son 45,8° y 65,65°, respectivamente. La molécula muestra un eje cristalográfico C_2 que pasa a través de los átomos dadores del ligando puente μ -OH y que cruza dos orientaciones del grupo μ -py distorsionada.

<i>Distancias</i>		<i>Ángulos</i>	
Co2-N5	2,367(4)	Co2-N5A-Co2A	80,32(10)
Co2-N5A	2,700(5)	Co2-O7-Co2A	116,22(11)
Co2-O7	1,9300(12)	Co-N calc.	2,214/2,861
Co2/Co2A	3,2774(7)	<i>Energía de enlace (Kcal/mol)</i>	-38,8/-33,6

Operación de simetría A: 1-x, y, 0,5-z

Tabla V:2 Distancias interatómicas (Å) y ángulos (°) que definen la coordinación con la piridina puente.

Este peculiar enlace del puente piridina con los dos metales se ha hecho llamar interacción de "hendidura" y es extremadamente rara en la literatura; se origina cuando queda un hueco expuesto en el esqueleto molecular y en ausencia de otro ligando puente más natural. Este hecho se observó por primera vez en un complejo dinuclear de Mo(V),^{25,26} y desde entonces muy pocos otros ejemplos han sido reportados, algunos incluyen Ag(I),²⁷ Ti(IV),²⁸ Cs(I),²⁹ o Cu(I).³⁰ Aquí además lo estudiamos por métodos teóricos por primera vez.

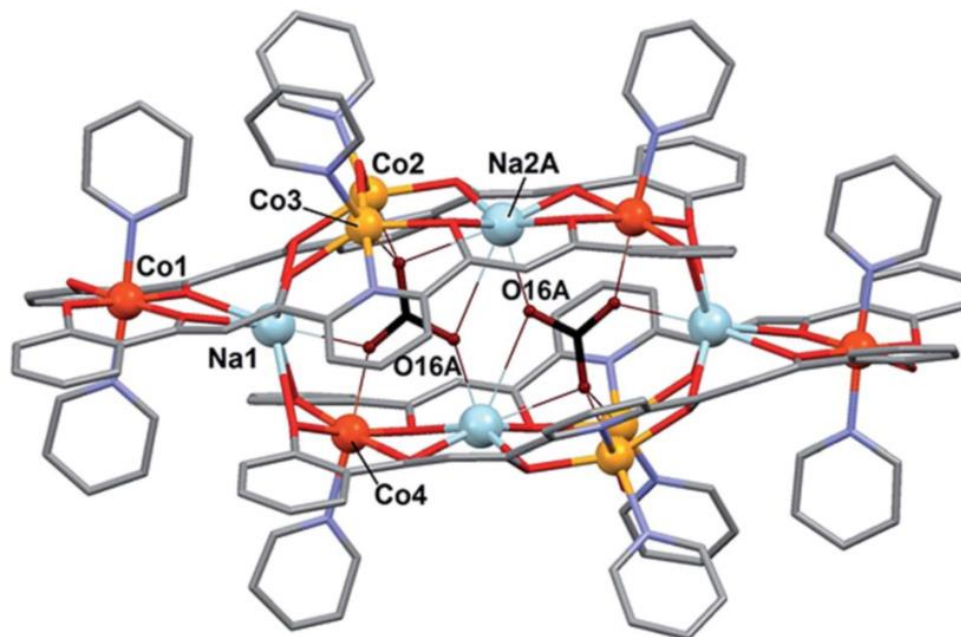
3.1.2 $[\text{Co}_8\text{Na}_4(\text{OH})_2(\text{L}2)_4(\text{CO}_3)_2(\text{py})_{10}](\text{BF}_4)_2$ 

Figura V: 5 Estructura molecular del catión $[\text{Co}_8]$. CO_3^{2-} enfatizado en negro y granate. Etiquetados los cationes metálicos y los oxígenos más cercanos de los CO_3^{2-} . Rojo, O; azul, N; gris, C; sin H para mayor claridad.

Este complejo cristaliza en el grupo especial $P2_1/c$ (Tabla VIII:V:1). La unidad asimétrica contiene la mitad de la fórmula unidad (e incluye también diez moléculas de piridina de cristalización), mientras que la celda unidad incluye dos moléculas completas y el correspondiente número de moléculas de piridinas solvatadas. La molécula principal está formada por el complejo catiónico centrosimétrico $[\text{Co}_8\text{Na}_4(\text{L}2)_4(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2(\text{py})_{10}]^{2+}$ y dos grupos BF_4^- . El clúster (Fig. V:5, tabla VIII:V:2) consta de dos unidades de tetranucleares $[\text{Co}(\text{II})_2\text{Co}(\text{III})_2]$ rómbicos muy similares a la estructura de $[\text{Co}_4]$, cada uno de ellos enlazado a tres iones $\text{Na}(\text{I})$ adicionales; dos de ellos vía los grupos β -dicetona de los ligandos $\text{L}2^4$ y el tercero a través del oxígeno del fenolato final de estos ligandos. Dos de esos iones Na^+ están, de hecho, compartidos por ambos romboideos de $[\text{Co}_4]$ y actúan de unión entre ellos.

Agregados de Cobalto

V

<i>Co1</i>	<i>r</i>	<i>r0 Co(II)</i>	<i>V Co(II)</i>	<i>r0 Co(III)</i>	<i>V Co(III)</i>
Co1-O1	1,856	1,685	0,62992	1,637	0,55327955
Co1-O7	1,871	1,685	0,604894	1,637	0,53129788
Co1-O8	1,889	1,685	0,576171	1,637	0,50606959
Co1-O2	1,893	1,685	0,569975	1,637	0,50062804
Co1-N3	1,957	1,65	0,436167	1,75	0,57151791
Co1-N4	1,965	1,65	0,426838	1,75	0,5592934
BVSs			3,243965		3,22208637

<i>Co2</i>	<i>r</i>	<i>r0 Co(II)</i>	<i>V Co(II)</i>	<i>r0 Co(III)</i>	<i>V Co(III)</i>
Co2-O13	1,954	1,685	0,483344	1,637	0,42453673
Co2-N1	2,039	1,65	0,349465	1,75	0,45791071
Co2-O4	2,117	1,685	0,311123	1,637	0,27326936
Co2-O3	2,116	1,685	0,311965	1,637	0,27400893
Co2-O15A	2,185	1,685	0,25889	1,637	0,22739173
Co2-N5	2,178	1,65	0,240021	1,75	0,31450454
BVSs			1,954808		1,97162199

<i>Co3</i>	<i>r</i>	<i>r0 Co(II)</i>	<i>V Co(II)</i>	<i>r0 Co(III)</i>	<i>V Co(III)</i>
Co3-O13	1,949	1,685	0,48992	1,637	0,43031265
Co3-N2	2,044	1,65	0,344774	1,75	0,45176435
Co3-O10	2,138	1,685	0,293956	1,637	0,25819141
Co3-O9	2,137	1,685	0,294752	1,637	0,25889017
Co3-O15A	2,158	1,685	0,278489	1,637	0,24460561
Co3-N6	2,163	1,65	0,249952	1,75	0,32751671
BVSs			1,951843		1,9712809

<i>Co4</i>	<i>r</i>	<i>r0 Co(II)</i>	<i>V Co(II)</i>	<i>r0 Co(III)</i>	<i>V Co(III)</i>
Co4-O6	1,974	1,685	0,457911	1,637	0,40219799
Co4-O12	1,982	1,685	0,448116	1,637	0,39359515
Co4-O11	2,046	1,685	0,376938	1,637	0,33107663
Co4-O5	2,049	1,685	0,373894	1,637	0,32840308
Co4-N7	2,104	1,65	0,293163	1,75	0,38413672
Co4-O14A	2,088	1,685	0,336489	1,637	0,29554951
BVSs			2,28651		2,13495908

Tabla V:3 Análisis BVS para el [Co₈],

El análisis de BVS (Tabla V:3) indica claramente que el estado de oxidación en el (Co1) está en el estado de oxidación 3⁺, mientras que en (Co2) y (Co3) es 2⁺. No obstante, la suma para el (Co4) parece más ambigua entre 2⁺ y 3⁺. Las posibles razones para que el Co(III) tenga unos enlaces algo más largos de los esperados está en las restricciones relacionadas con la dimerización sobre los iones Na⁺ y los enlaces más largos del carbonato, o más significativamente, el perjudicial efecto de utilizar posiciones atómicas en una estructura con desorden. En cualquier caso, el balance de cargas y las propiedades magnéticas son consistentes en su totalidad con el postulado de una distribución de estados de oxidación [Co(II)₂Co(III)₂]. De hecho, las cajas de [Co₈] están distribuidas de igual manera sobre dos posiciones igualmente pobladas y desordenadas. Las cajas ofrecen las condiciones para encapsular dos aniones de CO₃²⁻, las cuales les lleva a estar muy cerca uno del otro, considerando la suma de los radios de Van der Waals para el oxígeno ($r_{V(O)} = 1,4\text{Å}$) en ambas posiciones desordenadas (O16A...O16BA# = 1,946Å y O16B...O16B# = 1,971Å, respectivamente). Ambos grupos CO₃²⁻ están estabilizados dentro la cavidad por interacciones con los metales (ver detalles en Tabla V:4). En una de las posiciones desordenadas, el

V

número de interacciones del CO_3^{2-} es de seis; tres Na(I), dos cationes Co(II) y un Co(III). En la otra, el átomo de sodio (*Na2*) está a una distancia un poco más retirada de la cavidad (distancia de 0,912Å desde la primera posición, (Fig. V:7), y por tanto pierde el contacto con el anión interno CO_3^{2-} . En comparación con el agregado [**Co**₄], la geometría de coordinación para los iones de Co(II) (*Co2* y *Co3*) es también la de un octaedro distorsionado, reemplazando el grupo μ -py por un puente a través de un átomo de oxígeno de uno de los ligandos carbonato. La mitad de los centros de Co(III) tienen el mismo entorno que en el compuesto [**Co**₄] (*Co1*), mientras que la otra mitad (*Co4*) reemplaza un ligando piridina axial por un átomo de oxígeno del CO_3^{2-} .

<i>Distancias</i>		<i>Ángulos</i>	
O14A–Na1#	2,230(18)	Co4–O14A–Na1#	93,7(6)
O14A–Co4	2,088(15)	Co3#–O15A–Co2#	99,0(5)
O15A–Co3#	1,958(14)	Co3#–O15A–Na2A#	95,8(7)
O15A–Co2#	2,185(16)	Co2#–O15A–Na2A#	92,2(5)
O15A–Na2A#	2,785(19)	Na2A–O16A–Na2A	138,8(6)
O16A–Na2A	2,241(14)	Co4–O14B–Na1	90,6(6)
O16A–Na2A#	2,970(18)	Co2–O15B–Co3	91,6(4)
O14B–Na1#	2,320(18)	Co2–O15B–Na2B	85,9(4)
O14B–Co4	2,110(14)	Co3–O15B–Na2B	84,0(4)
O15B–Co2#	2,151(14)		
O15B–Co3#	2,248(10)	O16A/O16A#	1,946
O15B–Na2B#	2,803(14)	O16B/O16B#	1,971
O16B–Na2B	2,991(16)		

Operación de simetría #: 1-x, 1- y, 1- z,

Tabla V:4 Distancias interatómicas (Å) y ángulos (°) que definen la interacción de los iones CO_3^{2-} , con el núcleo metálico en la estructura [**Co**₈], sufijos *A* y *B* corresponden a la posición,

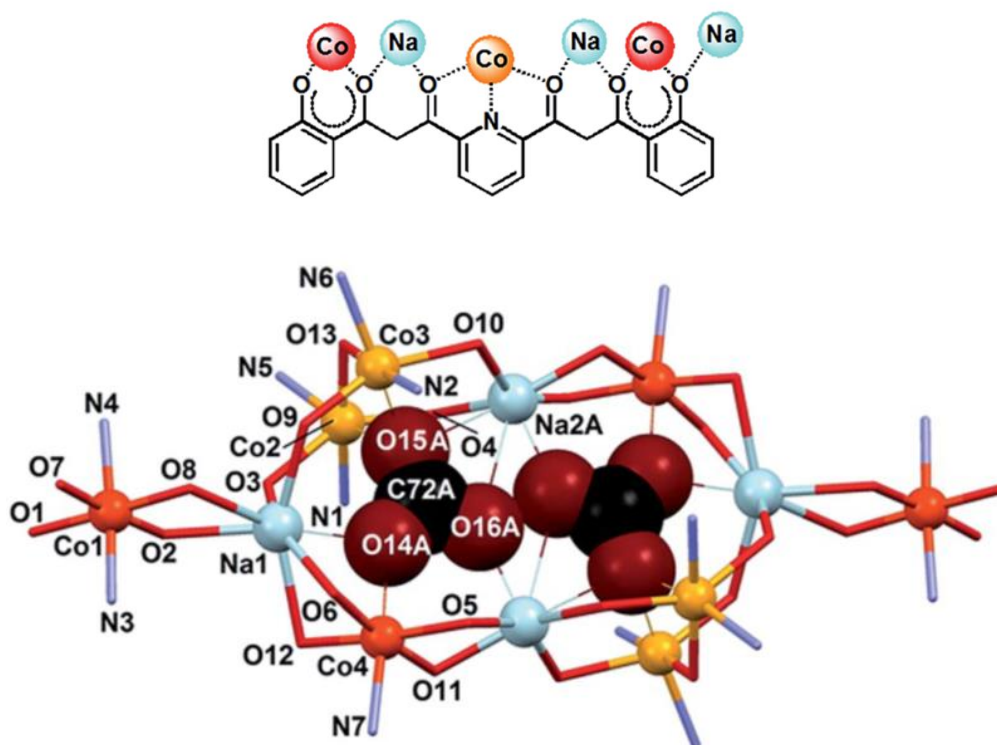


Figura V:6 (Arriba) Modo de coordinación para el ligando en el compuesto $[Co_8]$. (Abajo) Núcleo del catión $[Co_8]$ con los CO_3^{2-} encapsulados y enfatizados. Etiquetado átomos únicos. Rojo, O; azul, N; gris, C; sin H para mayor claridad.

La encapsulación del CO_3^{2-} a través del dióxido de carbono atmosférico bajo condiciones de alta basicidad por la incorporación de complejos con metales de transición es hoy en día bien conocida y documentada^{31–33}. La fijación de más de una unidad de carbonato en una sola molécula es mucho más extraña. En estos casos normalmente las especies actúan esencialmente como espaciadores entre los metales o se sustentan por iones metálicos según la superficie externa de una jaula.^{34–42} En menos ocasiones, la incorporación de los compuestos CO_3^{2-} puede ser considerada como una encapsulación en el interior del clúster de coordinación.^{43–47} En cualquier caso, los dos aniones de carbonato nunca se han visto a ser forzados a permanecer tan cerca el uno del otro como en el complejo $[Co_8]$ (Fig. V:6). Hasta donde sabemos, la distancia intramolecular de contacto

✓

observada más cercana entre especies de CO_3^{2-} es $2,487\text{\AA}$ y se encontró en el compuesto $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CO}_3)_2$, proveniente de la resolución de la estructura con métodos de difracción en polvo.⁴⁸ El hallazgo aquí es aún más destacable ya que el contacto $\text{O}\cdots\text{O}$ observado es a través de difracción de monocristal y está mucho más cerca a lo que se considera la distancia de enlace covalente $\text{O}-\text{O}$ (con $0,03\text{\AA}$ de diferencia) detectada por métodos espectroscópicos en la molécula de HOON , y estable cerca de los 2K. La distancia de $1,915\text{\AA}$ ¹⁵ se calculó a partir de datos experimentales. Por lo tanto, esta observación límite y la que ahora presentamos, constituyen el punto de encuentro de la distancia Oxígeno-Oxígeno desde dos extremos, el proveniente de las interacciones covalentes y del contacto intermolecular (forzado).

Debido a la importancia de los parámetros estructurales se describe a continuación los detalles de refinamiento de los dos compuestos. Respecto a la refinación de la estructura en **[Co₈]** uno de los átomos de sodio está desordenado sobre dos posiciones de ocupación similar, dónde una de las piridinas coordinantes está también desordenada sobre dos posiciones, compartiendo el mismo nitrógeno (*N7*). Esto, junto con los oxígenos coordinados sobre el sodio desordenado, y el número de átomos de carbono provenientes de los grupos fenilo del ligando y las piridinas coordinadas fueron todos refinados con restricciones en los parámetros de desplazamiento, debido a dicho desorden. Tres de las cuatro piridinas del entramado también requirieron usar restricciones de estructura (cuerpo rígido) para que convergiera, además de las restricciones en los parámetros de desplazamiento. El ion tetrafluoroborato fue refinado con ambas distancias y parámetros de desplazamiento restringidos. Al final del refinamiento, aún quedaba de remanente un número de picos electrónicos débiles que parecían provenir de dos moléculas de piridina parciales y altamente

desordenadas en el entramado. Su refinamiento fue inestable aunque se hicieron fuertes restricciones, por lo que el correspondiente espacio fue analizado y tenido en cuenta con el SQUEEZE que viene implementado en el paquete de PLATON.⁴⁹ Fueron recogidos un total de 310 electrones por celda con el SQUEEZE, en su mayoría dentro de dos espacios con 580\AA^2 . Estas medidas son razonablemente debidas al menos a seis moléculas de piridinas adicionales difusas en la celda, estas han sido incluidas en la fórmula.

3.2 Cálculos de DFT

Las interacciones de coordinación extremadamente raras que hemos observado aquí, justifican una descripción apropiada a través de un tratamiento teórico. Para esto, hemos empleado cálculos de teoría del funcional de densidad (DFT).⁵⁰ De hecho, la energía de la piridina "hendida" no ha sido todavía estudiada teóricamente. Los primeros artículos reportan una construcción de Mo-(μ -py)-Mo^{25,26} dónde se especula sobre la existencia o no de una interacción Mo...py, en vista de las larga distancias Mo-N ($2,967\text{\AA}$ y $2,931\text{\AA}$). Cuando se encontró un puente entre dos iones Ag(I),²⁷ el grupo piridina fue descrito como "débilmente coordinado", con una distancia Ag-N de $2,71\text{\AA}$. El complejo que involucra un Ti(IV),²⁸ es el único ejemplo declarado donde el ligando puente de piridina ha sido cristalográficamente resuelto con un desorden sobre dos posiciones equivalentes, mostrando dos distancias Ti-N claramente diferenciadas ($2,532\text{\AA}$ y $2,093\text{\AA}$), tal y como se ha encontrado también en este caso. De hecho, la solución inicial de la estructura de [Co₄] exhibía un ligando μ -piridina simétrico. Este mismo desorden (doble posición) se desvela cuando se procede a la simulación teórica del sistema, y en vista de ello se refinan nuevamente los datos cristalográficos. Por consiguiente, la configuración nuclear del

V

$[\text{Co}_4(\text{L}2)_2(\text{OH})(\text{py})_7]^+$ se optimizó a través de cálculos DFT llevados a cabo por Gaussian 09⁵¹ y usando el funcional B3LYP⁵² con el formalismo de un spin no restringido, junto con el set básico Ahlrichs SVP⁵³ en todos los átomos y una corrección de dispersión empírica D2 de Grimme.⁵⁴

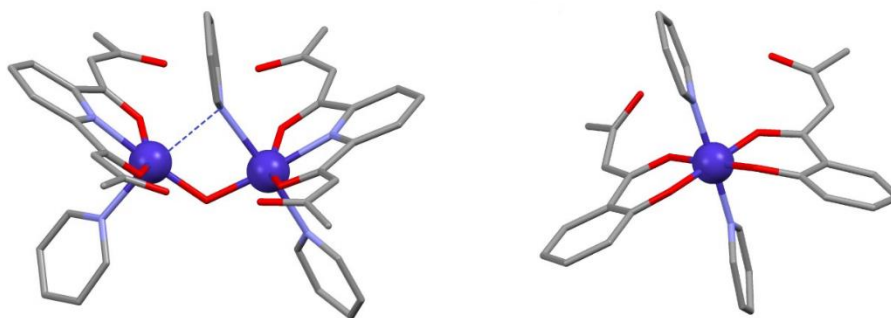


Figura V:7 Modelos estructurales truncados del catión $[\text{Co}_4]$, centrados en la μ -py después de la optimización de las posiciones nucleares. (Izq.) Fragmento de Co(II) central. (Der.) Fragmento relevante para calcular la interacción entre la piridina axial y el Co(III) distal. Ambos fragmentos tienen carga total 1^+ .

El resultado de esta optimización muestra un grupo μ -py en una configuración muy asimétrica, con distancias Co-N bastante diferenciadas (2,214Å y 2,861Å) en dos orientaciones distintas del anillo respecto al plano ecuatorial del Co(II) (85,70° y 18,67°). Esta observación apuntó hacia la necesidad de un nuevo refinamiento de los datos cristalográficos experimentales, el cual reveló que este grupo no está de hecho enlazado simétricamente (Fig. V:7), aunque tampoco tanto como sugeriría la simulación. Estas diferencias pueden ser explicadas en gran parte por los efectos de empaquetamiento. Las energías de unión por DFT son posteriormente recalculadas con el nivel B3LYP-D2/TZVP. En estos nuevos cálculos el set básico de error por superposición se corrige usando el método de contrapeso.⁵⁵ Una energía de enlace de -38,6kcal/mol fue primero determinada para el grupo μ -py usando como modelo una versión truncada de la estructura optimizada (Fig. V:7 – Izq.), escogida para evitar la inclusión de los

metales distales, irrelevantes para este cálculo ya que están muy distanciados como para tener influencia en el enlace de interés. Posteriormente, los cálculos se llevan a cabo utilizando el mismo modelo, pero usando ahora las coordenadas experimentales de la estructura en estado sólido para todas las posiciones excepto las correspondientes para el μ -py. Se alcanza un valor bastante similar, de -33,6 kcal/mol. Por comparación, la energía de enlace de una piridina terminal con un Co(III) distal fue medida por cálculos DFT en un fragmento de [**Co**₄] que contiene el metal relevante (Fig. V:7 – Der.) y usando las coordenadas experimentales del átomo involucrado (con Co-N de 1,943Å), El valor calculado es de -41kcal/mol. Esto significa que la energía de enlace del grupo μ -py en [**Co**₄] es comparable a un verdadero ligando piridina terminal. La contribución de interacciones individuales metal-ligando al enlace del ligando μ -py con los metales Co ha sido analizada calculando los puntos de enlace críticos alrededor de los iones de cobalto involucrados en esta interacción (*Co2* y *Co2A*) utilizando el método AIM⁵⁶ y las coordenadas experimentales de uno de los dos componentes desordenados del ligando, (Fig. V:8). Una lista de todos los puntos críticos encontrados alrededor de los metales y la densidad electrónica de estos se puede consultar en la Tabla V:5.

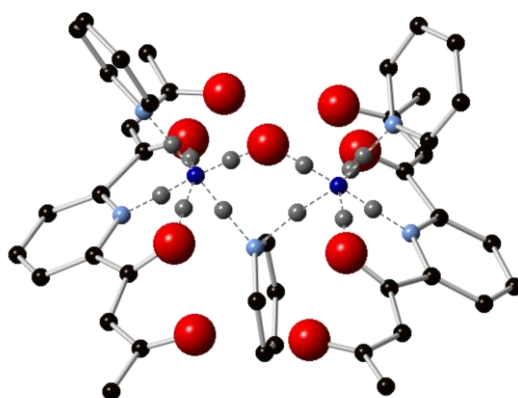


Figura V:8 Representación de los puntos de enlace críticos (bolas grises) alrededor de los átomos *Co2* y *Co2A* del complejo [**Co**₄].

V

	<i>Co2</i>	<i>Co2A</i>
Co-N puente	$3,75 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$
Co-N1	$7,34 \cdot 10^{-2}$	$7,36 \cdot 10^{-2}$
Co-N2 top	$5,85 \cdot 10^{-2}$	$5,85 \cdot 10^{-2}$
Co-O puente	$9,00 \cdot 10^{-2}$	$9,06 \cdot 10^{-2}$
Co-O1	$6,23 \cdot 10^{-2}$	$6,24 \cdot 10^{-2}$
Co-O2	$6,51 \cdot 10^{-2}$	$6,54 \cdot 10^{-2}$

Tabla V:5 Densidad electrónica (en unidades atómicas) en los puntos críticos del enlace.

Se ha encontrado que en realidad hay un punto crítico para cada vector Co-N formado por el ligando μ -piridina, el cual muestra que las interacciones del ligando se dan con cada uno de los metales. La densidad electrónica en estos puntos críticos es de $3,75 \cdot 10^{-2}$ y $1,75 \cdot 10^{-2}$ u.a. para la interacción larga y corta respectivamente. Puesto que la densidad electrónica de un punto de enlace crítico se correlaciona con la fuerza de dicho enlace,⁵⁶ un 68% de la energía de interacción (-22,8kcal/mol) puede atribuirse a un contacto corto mientras que el 32% (-10,8kcal/mol) se atribuiría al largo.

El agregado catiónico de [**Co₈**] exhibe la distancia O...O no covalente más corta nunca observada entre dos especies CO₃²⁻. La razón de que estas dos especies estén tan cercanas la una de la otra es la estabilización que conlleva el gran número de interacciones que se establecen con los metales de [**Co₈**] tras la coordinación (Fig. V:9). Los cálculos de DFT constituyen una herramienta inestimable para verificar y cuantificar estas hipótesis. Por ello se ha determinado la energía absoluta de varios modelos hechos con las coordenadas experimentales de los átomos pertinentes de [**Co₈**].

Para ello se emplean las posiciones atómicas de los dos aniones de CO_3^{2-} tal como se observan en el clúster (distancia $\text{O}\cdots\text{O}$, 1,946Å), Primero de todo, la energía de enlace de dos aniones carbonato a la distancia observada en $[\text{Co}_8]$ en la misma orientación relativa observada ($E_{\text{dímero/fuera}} = E_2 - 2E_1$; (Fig. V:10) sin considerar ninguna otra interacción, es extremadamente alta; +349,6kcal/mol. Lo que hace aún más destacable la observación de estos dos aniones en semejantes posiciones relativas dentro la cavidad. La estabilización alcanzada gracias a la coordinación de cada CO_3^{2-} individual dentro la cavidad fue estimada por cálculos de energía de encapsulación de cada anión desde la fase gas al clúster ($E_{\text{coord1}} = E_4 - E_3 - E_1$; Fig. V:10), y es de -773,4kcal/mol. Esto ya sugiere que el sistema desprende energía cuando incluye los dos iones carbonato dentro de la cavidad, a pesar del coste de tenerlos tan cercanos entre ellos. Asimismo, enlazando dos moléculas de carbonato infinitamente distantes dentro de la cavidad ($E_{\text{coord2}} = E_5 - E_3 - 2E_1$; Fig. V:10) también representa una importante ganancia de estabilidad, la energía del proceso calculado es de -1329,4kcal/mol, consistente con la observación experimental.

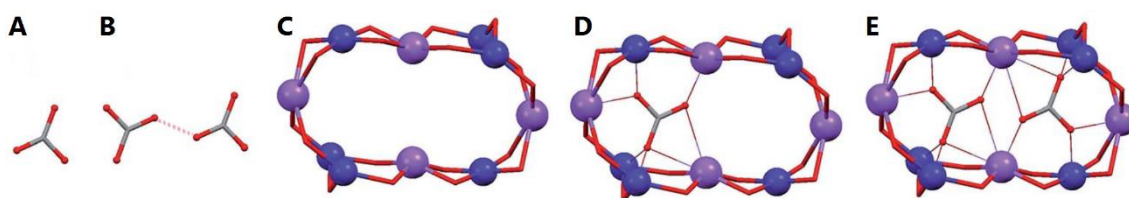


Figura V:9 Esquema simplificado de los modelos usados para los cálculos de DFT. A) Anión CO_3^{2-} libre (E_1). B) Dímero de dos aniones CO_3^{2-} (E_2). C) Cavidad del clúster metálico $[\text{Co}_8]$ sin CO_3^{2-} enlazados (E_3). D) El clúster aniónico $[\text{Co}_8]$ con un solo CO_3^{2-} encapsulado (E_4). E) El clúster $[\text{Co}_8]$ con ambos grupos CO_3^{2-} encapsulados (E_5). Todas las especies calculadas en fase gas con B3LYP-D2/SVP.

El proceso calculado no es total y perfectamente comparable con la situación real, ya que las especies involucradas no están en fase gas sino que la piridina y demás sustancias se encuentran en solución. Sin embargo, un medio formado por moléculas de piridinas, las cuales son unas buenas bases de Lewis, debería favorecer aún más la encapsulación. Los modelos estudiados también

V

permiten cuantificar la repulsión de los dos grupos CO_3^{2-} una vez se encuentran dentro la cavidad ($E_{\text{dímero/dentro}} = E_{\text{coord2}} - 2E_{\text{coord1}} = E_5 + E_3 - 2E_4$; Fig. V:10). Así la interacción involucra una energía de +217kcal/mol, Mientras esa interacción desfavorable se mantiene relativamente alta, se reduce hasta un 38% comparada con el coste de mantener dos iones carbonato a semejante distancia en la fase gas. Esto es porque las interacciones con los metales quitan una parte significativa de la carga negativa de los aniones, disminuyendo la magnitud de su mutua repulsión cuando se encuentran encapsulados. Este último valor calculado no depende del medio exterior a la cavidad, puesto que los modelos empleados nunca involucran CO_3^{2-} libre. La conclusión alcanzada con estos cálculos no se espera que varíe en absoluto si se utilizaran las coordenadas atómicas de otros componentes desordenados presentes en el entramado del cristal. Para ilustrar esto, la energía $E_{\text{dímero/fuera}}$ se calculó usando las posiciones del CO_3^{2-} en el otro componente y se extrajo un valor de +365,6kcal/mol, sólo un 16% mayor que para el componente escogido para ilustrar las energías de interacción en [**Co**₈].

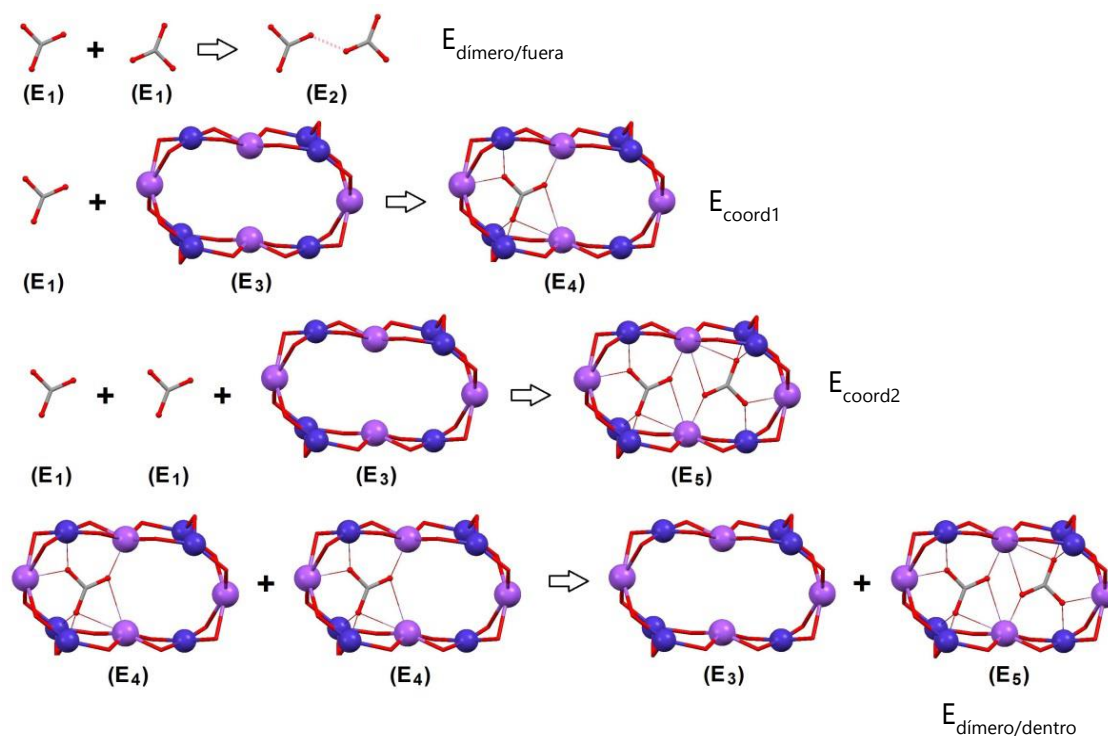


Figura V:10 Esquema del proceso de estudio teórico.

3.3 Propiedades Magnéticas

Los complejos de [**Co**₄] y [**Co**₈] exhiben en su molécula una y dos fracciones de [Co₄L₂]₂ respectivamente. Los metales en estas unidades están distribuidas en forma de rombos con dos iones Co(III) ([**Co**₄]: *Co1* y *Co1A*, equivalentes por simetría) abarcando la diagonal larga y dos centros de Co(II) ([**Co**₄]: *Co2* y *Co2A*) en los extremos de la diagonal corta. Los cobaltos trivalentes se espera que sean diamagnéticos (S=0) mientras que los iones Co(II), unidos por un ligando μ-OH y otro μ-py (o un átomo O del CO₃²⁻), deben ser paramagnéticos. Fueron llevadas a cabo medidas de magnetización a temperatura variable con muestras de polvo microcristalino bajo un campo magnético constante de 0,5T. El resultado se muestra en la Figura V:11 con un diagrama de χ_mT vs T. A 300K los valores de χ_mT son 7,21 y 12,45 cm³/Kmol, respectivamente, mucho más altos que los esperados para dos y cuatro centros de Co(II) de espín alto desacoplados (valores esperados para g=2; 3,75 y 7,5cm³/Kmol). Esto significa que las propiedades magnéticas están fuertemente afectadas por el momento angular orbital de estos iones, no neutralizado a pesar de la desviación significativa mostrada respecto a la geometría octaédrica ideal. χ_mT disminuye junto con la temperatura, incrementándose rápidamente esta disminución a temperaturas menores, hasta alcanzar 2,30 y 2,37 cm³/Kmol respectivamente a 2K. Esto puede deberse a los efectos del acoplamiento espín orbita, pero también por la interacción entre los dos iones Co(II) de cada rombo ([**Co**₄]: *Co2* y *Co2A*, [**Co**₈]: *Co2* y *Co3*). Los datos magnéticos son ajustados por medio de la diagonalización de la matriz del Hamiltoniano de la siguiente ecuación, usando el programa PHI.⁵⁷

$$\hat{H} = 2\lambda\sigma\hat{L}_{Co}\hat{S}_{Co} - 2J(\hat{S}_{Co1}\hat{S}_{Co2}) + 2\mu_B(\sigma\hat{L}_{Co} + g_{Co}\hat{S}_{Co})\vec{B}$$

V

En este hamiltoniano, \hat{L}_{Co} y \hat{S}_{Co} son, respectivamente el momento angular del orbital y del espín del Co(II), mientras que g_{Co} es el radio giromagnético isotrópico de este ion. Los parámetros J , λ y σ corresponden a la constante de intercambio-acoplamiento entre ambos metales, la constante de acoplamiento espín-órbita del Co(II) y un parámetro de reducción del orbital combinado,⁵⁸ mientras que μ_B y \vec{B} tienen el significado habitual.

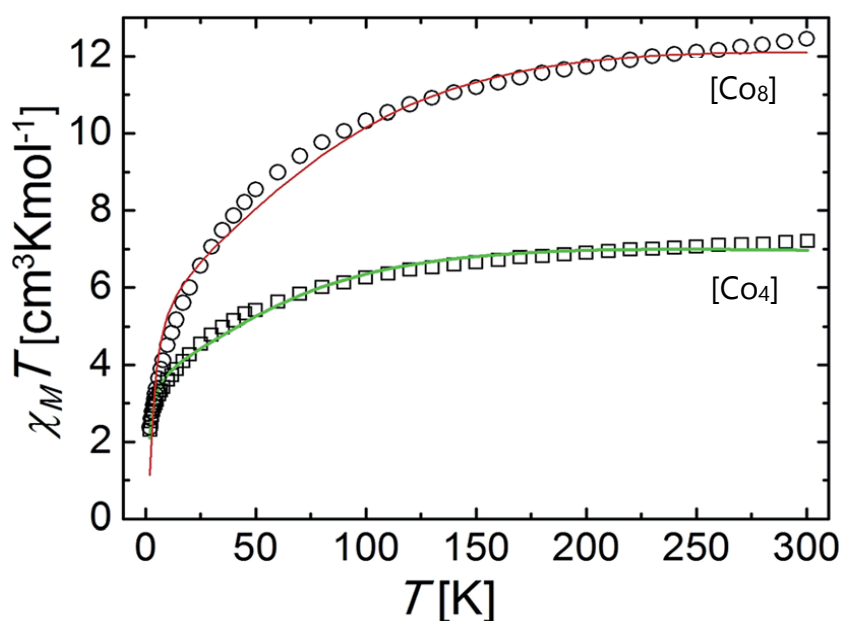


Figura V:11 Gráfica de $\chi_m T$ vs. T para los complejos [Co₄] y [Co₈]. La línea sólida representa el mejor ajuste para los datos experimentales.

Se obtiene un ajuste razonable (Fig. V:11, líneas solidas) para los siguientes parámetros (formato: [Co₄]/ [Co₈]); $J = -0,40/-0,89\text{cm}^{-1}$, $g = 2,31/2,09$ con los parámetros fijados de $\lambda = -140/-180\text{cm}^{-1}$ y $\sigma = -1,0/-1,0$.

Las discrepancias con los datos experimentales se hacen más notables en el rango de temperaturas entre 35 y 100K. Esto se puede deber a las aproximaciones inherentes del modelo utilizado. De hecho, tratar el intercambio entre iones con orbitales no degenerados es muy difícil. La aproximación usada

aquí considera sólo el acoplamiento entre estados verdaderos de espín, no estados que incorporan el momento angular del orbital.⁵⁹ Esta es probablemente la razón por la que no hay correlaciones magnetoestructurales de acoplamiento de intercambio de iones de Co(II) en la literatura. Sin embargo, generalmente se observan acoplamientos débiles entre iones con características semejantes, enlazados por puentes monoatómicos de oxígeno.⁶⁰

Bibliografía

- (1) Bray, D. J.; Clegg, J. K.; Lindoy, L. F.; Schilter, D.; Fabbriizzi, L.; Foti, F.; Licchelli, M.; Poggi, A.; Taglietti, A.; Vázquez, M.; Moyer, B. A.; Delmau, L. H.; Fowler, C. J.; Ruas, A.; Bostick, D. A.; Sessler, J. L.; Katayev, E.; Dan, G.; Llinares, J. M.; Hossain, A. *Advances in Inorganic Chemistry*, Eldik, R. Van, Bowman, K., Eds.; 2006; Vol. 59.
- (2) Saalfrank, R. W.; Maid, H.; Scheurer, A. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (46), 8795–8824.
- (3) Aromí, G.; Gamez, P.; Reedijk, J. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252* (8–9), 964–989.
- (4) Clegg, J. K.; Li, F.; Lindoy, L. F. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (17–18), 2536–2550.
- (5) Grillo, V. A.; Seddon, E. J.; Grant, C. M.; Aromí, G.; Bollinger, J. C.; Folting, K.; Christou, G. *Chem. Commun.* **1997**, No. 3, 1561–1562.
- (6) Helicates, F. H. T.; Raja, M.; Iyer, R. G.; Gwengo, C.; Reger, D. L.; Pellechia, P. J.; Smith, M. D.; Pascui, A. E. *Organometallics* **2013**, No. 32, 95–103.
- (7) Hou, Y.; Shi, J.; Chu, W.; Sun, Z. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *7* (17), 3063–3069.
- (8) Aguilà, D.; Barrios, L. a; Roubeau, O.; Teat, S. J.; Aromí, G. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (2), 707–709.
- (9) Barrios, L. a; Borilovic, I.; Salinas Uber, J.; Aguila, D.; Roubeau, O.; Aromi, G. *Dalt. Trans.* **2013**, *42* (C), 12185–12192.
- (10) Shiga, T.; Ohba, M.; O, H. *Inorg. Chem.* **2003**, *46* (9), 3492–3501.

- (11) Shiga, T.; Ohba, M. *Inorg. Chem.* **2003**, *6* (14), 15–18.
- (12) Liu, K.; Shi, W.; Cheng, P. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290* (1), 74–122.
- (13) Andruh, M.; Costes, J.; Diaz, C.; Gao, S. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (8), 3342–3359.
- (14) E. P. Winpenny, R. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27* (6), 447.
- (15) Crabtree, K. N.; Talipov, M. R.; Jr., O. M.; O'Connor, G. D.; Khursan, S. L.; McCarthy, M. C. *Science (80-.)*. **2013**, *342* (December), 1354–1357.
- (16) Salinas-Uber, J.; Barrios, L. a.; Roubeau, O.; Aromí, G. *Polyhedron* **2013**, *54* (3), 8–12.
- (17) Aromi, G.; Boldron, C.; Gamez, P.; Roubeau, O.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Stoeckli-Evans, H.; Ribas, J.; Reedijk, J. *Dalt. Trans.* **2004**, No. 21, 3586–3592.
- (18) Barrios, L. A.; Aguila, D.; Roubeau, O.; Gamez, P.; Ribas-Ariño, J.; Teat, S. J.; Aromí, G. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15* (42), 11235–11243.
- (19) Wikstrom, J. P.; Filatov, A. S.; Mikhalyova, E. a; Shatruck, M.; Foxman, B. M.; Rybak-Akimova, E. V. *Dalt. Trans.* **2010**, *39* (10), 2504–2514.
- (20) Craig, G. A.; Roubeau, O.; Ribas-Ariño, J.; Teat, S. J.; Aromi, G. *Polyhedron* **2013**, *52*, 1369–1374.
- (21) Kitajima, N.; Hikichi, S.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (13), 5496–5508.
- (22) Company, A.; Güell, M.; Popa, D.; Benet-Buchholz, J.; Parella, T.; Fontrodona, X.; Llobet, A.; Solà, M.; Ribas, X.; Luis, J. M.; Costas, M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (24), 9643–9645.
- (23) Mateus, P.; Delgado, R.; Lloret, F.; Cano, J.; Brandao, P.; Felix, V. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17* (40), 11193–11203.

V

- (24) Brown, I. D. Bond valence parameters
<http://www.iucr.org/resources/data/datasets/bond-valence-parameters>.
- (25) Drew, M. G. B.; Mitchell, P. C. H.; Read, A. R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, No. 4, 238–239.
- (26) Drew, M. G. B.; Baricelli, P. J.; Mitchell, P. C. H.; Read, A. R. *Dalt. Trans.* **1983**, No. 4, 649–655.
- (27) Bowmaker, G. A.; Effendy; Harvey, P. J.; Healy, P. C.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Dalt. Trans.* **1996**, No. 12, 2459–2465.
- (28) Boyle, T. J.; Ottley, L. A. M.; Hoppe, S. M.; Campana, C. F. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (23), 10798–10808.
- (29) Rabe, G. W.; Heise, H.; Yap, G. P.; Liable-Sands, L. M.; Guzei, I. A.; Rheingold, A. L. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (17), 4235–4245.
- (30) Xu, C.; Zhang, Z.; Ren, Z.; Zhou, L.; Li, H.; Wang, H.; Sun, Z.; Lang, J. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *3* (13), 2530–2539.
- (31) Craig, G. A.; Roubeau, O.; Ribas-Ariño, J.; Teat, S. J.; Aromí, G. *Polyhedron* **2013**, *52*, 1369–1374.
- (32) Georgopoulou, A. N.; Raptopoulou, C. P.; Psycharis, V.; Ballesteros, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (7), 3167–3176.
- (33) García-Deibe, A. M.; Portela-García, C.; Fondo, M.; Mota, A. J.; Sanmartín-Matalobos, J. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (79), 9915.
- (34) Liu, J. Y.; Liu, Z. Y.; Zhang, L. J.; Wang, Y. Y.; Yang, P.; Wang, Y.; Ding, B.; Zhao, X. J. *CrystEngComm* **2013**, *15* (32), 6413.
- (35) Sarkar, M.; Aromí, G.; Cano, J.; Bertolasi, V.; Ray, D. *Chemistry* **2010**, *16*, 13825–13833.

- (36) Wang, L.; Li, Y.; Peng, Y.; Liang, Z.; Yu, J.; Xu, R. *Dalt. Trans.* **2012**, 41 (20), 6242–6246.
- (37) Xiong, K. C.; Jiang, F. L.; Gai, Y. L.; Yuan, D. Q.; Han, D.; Ma, J.; Zhang, S. Q.; Hong, M. C. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, 18 (18), 5536–5540.
- (38) Jiang, Y.; Wang, X.; Ying, X.; Zhong, F.; Cai, J.; He, K. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9 (11), 1063–1066.
- (39) Armentano, D.; Marino, N.; Mastropietro, T. F.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Munno, G. De; Chimica, D.; Uni, V. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 47 (22), 10229–10231.
- (40) Hoshiko, J. A.; Wang, G.; Ziller, J. W.; Yee, G. T.; Heyduk, A. F. *Dalt. Trans.* **2008**, No. 42, 5712.
- (41) Xu, J.-Y.; Song, H.-B.; Xu, G.-F.; Qiao, X.; Yan, S.-P.; Liao, D.-Z.; Journaux, Y.; Cano, J. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (7), 1015–1017.
- (42) Lai, W.; Berry, S. M.; Kaplan, W. P.; Hain, M. S.; Poutsma, J. C.; Butcher, R. J.; Pike, R. D.; Bebout, D. C. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (5), 2286–2288.
- (43) Andrews, P. C.; Beck, T.; Forsyth, C. M.; Fraser, B. H.; Junk, P. C.; Massi, M.; Roesky, P. W. *Dalt. Trans.* **2007**, 9226 (48), 5651–5654.
- (44) du Peloux, C.; Dolbecq, A.; Mialane, P.; Marrot, J.; Secheresse, F. *Dalt. Trans.* **2004**, No. 8, 1259–1263.
- (45) Chesman, A. S. R.; Turner, D. R.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Deacon, G. B.; Batten, S. R. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, 15 (21), 5203–5207.
- (46) Xiong, K.; Jiang, F.; Gai, Y.; He, Z.; Yuan, D.; Chen, L.; Su, K.; Hong, M. *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12 (6), 3335–3341.
- (47) Dolbecq, A.; Lisnard, L.; Mialane, P.; Marrot, J.; Bénard, M.; Rohmer, M. M.;

V

- Sécheresse, F. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (15), 5898–5910.
- (48) Bataille, T.; Louër, D. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2000**, *56* (6), 998–1002.
- (49) Spek, A. L. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36* (1), 7–13.
- (50) Parr, R. G.; Yang, G. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1994.
- (51) 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. *Gaussian09*. Gaussian, Inc.: Wallingford, CT. 2009.
- (52) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648.
- (53) Schaefer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- (54) Steffen, C.; Thomas, K.; Huniar, U.; Hellweg, A.; Rubner, O.; Schroer, A. *J. Comput. Chem.* **2010**, *31* (16), 2967–2970.
- (55) Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19* (4), 553–566.

- (56) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford, Ed.; Clarendon Press, Oxford, 1990.
- (57) Chilton, N. F.; Anderson, R. P.; Turner, L. D.; Soncini, A.; Murray, K. S. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34* (13), 1164–1175.
- (58) Lloret, F.; Julve, M.; Cano, J.; Ruiz-García, R.; Pardo, E. *Inorganica Chim. Acta* **2008**, *361* (12–13), 3432–3445.
- (59) Lines, M. E. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55* (6).
- (60) Aromí, G.; Stoeckli-Evans, H.; Teat, S. J.; Cano, J.; Ribas, J. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (26), 2635.

Conclusiones

Uno de los objetivos principales de esta tesis es la síntesis de nuevos ligandos quelantes con unidades β -dicetona para la obtención de compuestos de coordinación con estructuras originales y propiedades nuevas. La síntesis exitosa de nuevos ligandos y la mejora en la preparación de algunos de los ya existentes han permitido este trabajo de tesis del que se extrae la primera conclusión, que es, que éste es un camino adecuado para innovar en química de coordinación.

El uso extensivo del ligando H_3L1 ha conducido a un gran número de estructuras nuevas del tipo $[LnLn'(HL1)_2(H_2L1)(py)(NO_3)(H_2O)]$ cuyo análisis arroja información muy interesante;

i) En el caso de series heterometálicas donde un metal permanece constante, se observa la contracción lantánida para los parámetros concernientes al metal variable, y las diferencias en distancias de enlace crecen con la diferencia en el radio atómico de ambos metales.

ii) La capacidad para aislar sistemas heterometálicos puros se mantiene para un gran número de combinaciones pero disminuye cuando la diferencia de radio atómico entre ambos metales se vuelve muy pequeña, y es menos eficiente si nos desplazamos hacia metales más pesados.

iii) El método de espectrometría de masas es el más adecuado para determinar experimentalmente la selectividad del ensamblaje $[LnLn'(HL1)_2(H_2L1)(py)(NO_3)(H_2O)]$.

V

iv) Los resultados experimentales son consistentes con los cálculos DFT sobre la estabilidad termodinámica de los compuestos dinucleares en sus distintas distribuciones metálicas para una misma combinación binaria (*i.e.* $2x[\text{LnLn}']$, $2x[\text{Ln}'\text{Ln}]$ o $[\text{Ln}_2] + [\text{Ln}'_2]$).

v) El potencial de los compuestos dinucleares homo- o heterometálicos para la realización de puertas lógicas cuánticas se ha demostrado ahora para el caso del compuesto $[\text{Dy}_2]$.

vi) La relevancia de estas puertas para su implementación se ha visto reforzada por la comprobación de que las propiedades magnéticas del $[\text{Dy}_2]$ en el bulk se mantienen después de su deposición en capas finas, y también por el hecho de que los compuestos dinucleares en general son estables en solución.

vii) Para el agregado $[\text{LaEu}]$, la fotoluminiscencia se muestra solo a bajas temperaturas y con un tiempo de vida media relativamente corto a causa del efecto antena del ligando es poco eficiente y también de la molécula de agua coordinada.

La herramienta de síntesis que consiste en combinar diferentes números de unidades quelatantes (O,O) y (O,N,O) para crear dos lugares de coordinación selectivos es todavía más eficaz para el caso de los compuestos trinucleares $[\text{LnLn}'_2(\text{L3})_2(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{py}]\text{NO}_3$;

i) En los compuestos trinucleares el espaciado entre las distancias de enlace para los dos lugares de coordinación es comparativamente más amplio que para los sistemas dinucleares.

ii) La espectrometría de masas sugiere la estabilidad del ensamblaje trinuclear en solución y un alto grado de selectividad.

iii) La posibilidad de hacer clústeres heterometálicos de tres metales (tres qubits) abre la posibilidad de realizar puertas lógicas más complicadas y a su vez acceder a sistemas de gran interés desde el punto de vista de las propiedades ópticas.

La reacción del ligando H₄**L2** en condiciones altamente básicas con sales de Co(II) proporciona dos clústeres de valencia mixta Co(II)/Co(III) (**[Co₄]** y **[Co₈]**) con características estructurales únicas. De su análisis se desprenden interesantes conclusiones;

i) El enlace puente, o interacción de "hendidura" de la piridina con dos iones Co(II) tiene una energía total comparable a la de un enlace con un solo metal.

ii) El sistema de reacción capta CO₂ de la atmósfera y lo atrapa en el interior de un agregado [Co₈] en forma de CO₃²⁻.

iii) La estabilización causada por los enlaces de coordinación permite que dos CO₃²⁻ se acerquen a la menor distancia detectada entre dos átomos de oxígeno que no forman un enlace covalente.

iv) Estos dos grupos CO₃²⁻ dispuestos con tal proximidad en el interior del clúster parecen estar dispuestos para su fácil oxidación y la subsecuente transformación a peroxidicarbonato. Esto sugiere una posibilidad de capturar CO₂ de la atmósfera para formar una especie reactiva, C₂O₆²⁻, útil para la síntesis química.

VII

Anexo

Todos los reactivos empleados en este trabajo fueron usados como se recibieron desde la compañía comercial, sin mayor purificación.

1. Medidas Físicas

1.1 Análisis Elemental (C, H, N)

Los análisis elementales de algunos de compuestos se hicieron en el Servicio de Microanálisis del centro de investigaciones científicas (CSIC) de Barcelona, el instrumento utilizado fue un Analizador Elemental (A5) Thermo Finnigan con analizador CHN, modelo Flash 1112 y catalizador de V_2O_5 y WO_3 .

Otras muestras se analizaron en el servicio de Técnicas Separativas perteneciente a los centros científicos y tecnológicos de la Universidad de Barcelona (CCiT-UB). Se utilizó un analizador elemental orgánico Thermo EA Flash 2000 (Thermo Scientific, Milán, Italia) y se trabajó bajo las condiciones estándares recomendadas por el fabricante (flujo de helio a 140mL/min, combustión en el horno a 950°C y en la columna cromatográfica a 65°C). El blanco se hizo con estaño y óxido de vanadio, mientras que el patrón empleado fue Sulfamida.

1.2 Análisis de Metales

Todos los datos se obtuvieron de los servicios propios de la facultad (CCiT-UB) en la sección de análisis de metales. Se utilizó la técnica de plasma de inducción acoplado a un espectrómetro de masas (ICP-MS) con un ICP-OES,

modelo Optima 3200RL, marca Perkin-Elmer. Con un nebulizador Cross Flow (flujo del gas nebulizador fue de 0.8L/min y del Argón auxiliar, de 0.5L/min), en una cámara Scott, mientras que la muestra se inyectó a 1mL/min. Respecto al plasma, se usó un inyector de alumina a una frecuencia de 40MHz, el RF power fue de 1150W y el flujo de 15L/min. La solución patrón fue un múltiple de tierras raras (Ce, Er, Ho, La, Dy, Pr, Tb) de concentración desde 1ppb hasta 10ppm en una dilución al 1% en ácido nítrico. La muestra se presenta entre 2 y 5 ppb de metal digerida en nítrico.

1.3 Difracción de Rayos-X de Monocristal

Las estructuras cristalinas de los compuestos descritos se han realizado en las siguientes localizaciones, instrumentaciones y programas:

Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory (Berkeley, USA). En la línea de luz 11.3.1 y monocromador de silicón 111 ($\lambda = 0,7749\text{\AA}$). Con un difractómetro Bruker APEX II CCD. Las estructuras se resuelven con el programa SIR97¹ y SHELX-TL² y se refinan con SHELX-TL.

- European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) (Grenoble, France).
- Oxford Diffraction Excalibur con una fuente de radiación Mo-K α , en el SAI del servicio de Rayos-X de la Universidad de Zaragoza.
- Bruker modelo Apex II Quazar (2011) con Krioflex II que permite flujo continuo a 100K y tiene fuente de Mo-K α ($\lambda = 0,71073\text{\AA}$), perteneciente al GMMF-UB y con programa APEX-II integrado. En estos casos las estructuras se resolvieron con el programa OLEX2.

En todos los casos, para la integración y reducción de los datos y las correcciones de absorción, se utilizaron los programas SAINT y SADABS³ respectivamente, incluidos dentro del programa APEX II.

1.4 Espectrometría de masas

Los espectros de masas se han realizado en la unidad de espectrometría de masas de Caracterización molecular del CCit-UB con un espectrómetro LC/MSD-TOF (2006) de Agilent Technologies, con fuente de doble nebulizador. La técnica empleada fue Electrospray (ESI-MS) y as condiciones del espectrómetro durante los experimentos fue de un voltaje capilar de 4kV en positivo y 3,5kV para la detección de iones negativos, el fragmentador se usó mayoritariamente en 215V y otros a 300V, la temperatura del gas estuvo a 312°C, el gas nebulizador de N₂ estaba 15psi y el flujo de gas N₂ seco a 7L/min. La muestra (en microlitros) se introducía con un sistema de bombeo HPLC (Agilent 1100) mediante un flujo de 200µL/min de H₂O:CH₃CN (1:1). Las referencias internas utilizadas fueron para (+) m/z = 121,050873 (Purina) y 922,009798 (HP-0921) y (-) m/z = 112.9856 (anión TFA), 119,0363 (Purina) y 1033,9881 (HP-0921).

1.5 Espectroscopia de Infrarrojos

Los espectros de infrarrojo se han registrado con pastilla de KBr en el espectrofotómetro con transformada de Fourier Nicolet 5700 o un Nicolet AVATAR 330 FT-IR y en ambos casos, recogidos y tratados con el programa OMNIC.

1.6 Espectroscopia de Ultravioleta-Visible

Los espectros hechos para las longitudes de ultravioleta y visible si hicieron con una instrumentación Varian, modelo Cary 100scan y programa Scanning Kinetics.

1.7 Fotoluminiscencia

El instrumental empleado fue un equipo Horiba, modelo Jobim Yvon, con un detector iHR320 y una fuente modelo NANOLOG, usando para la adquisición de datos, el Spectracq.

1.8 Medidas Magnéticas

Para las medidas magnéticas realizadas en la facultad se empleó un SQUID Quantum Design MPMS XL5 que trabaja en el rango de temperaturas entre 2K y 300K bajo un campo magnético externo dependiente de las medidas. Los experimentos de magnetización se llevaron a cabo en un rango de $\pm 5T$. Las correcciones diamagnéticas se estimaron a través de las tablas de Pascal.

Para temperaturas inferiores las medidas se hicieron en el departamento de física de la materia condensada de la universidad de Zaragoza con un SQUID Quantum Design MPMS®-XL EverCool®. Éste permite temperaturas hasta 0,013K ya que cuenta con un refrigerador de dilución de ^3He - ^4He , además de contar con detección de alta sensibilidad (10^{-8}emu), campos magnéticos hasta 7T y medidas de susceptibilidad magnética alterna.

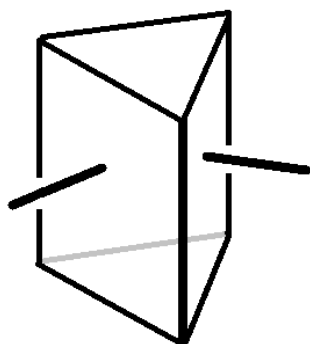
1.9 Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN realizados manualmente fueron llevados a cabo en un equipo Varian Inova de 300 MHz equipado con una sonda auto-sintonizable ASW de 4 núcleos y equipado con un sistema de gradientes en el eje Z.

Los espectros de RMN se han realizado con el espectrómetro Varian Mercury 400 MHz (2003), en la Unitat d'RMN de la Universitat de Barcelona, con Imán AS de 400 MHz (9.39 Teslas) y equipado con un sistema de gradientes en el eje Z.

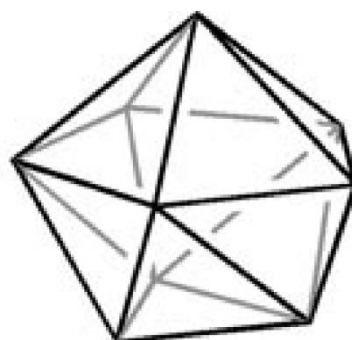
2. Formas Poliédricas (SHAPE)

A continuación se detallan los poliedros sugeridos para nuestros compuestos según el programa SHAPE.⁴⁻⁶ Las imágenes representan los poliedros que más se aproximan para cada ocasión.



Prisma trigonal bicapado

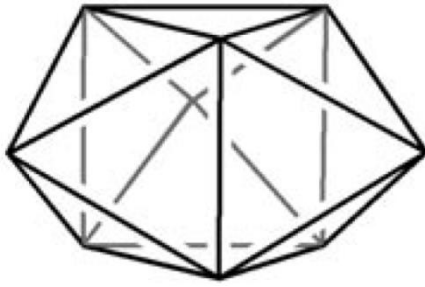
(BTPR-8)



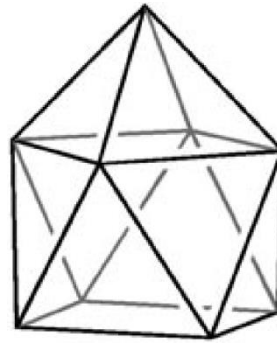
Muffin

(MFF-9)

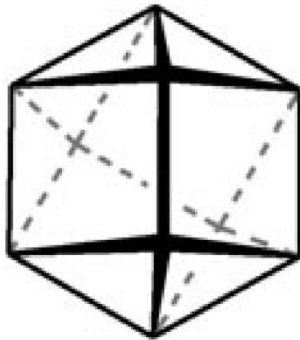
VII



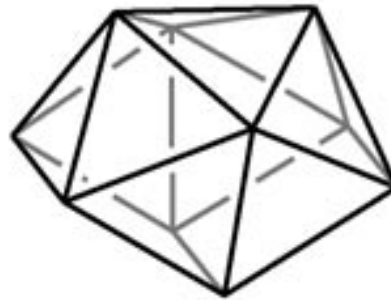
Prisma trigonal capado
(TCTPR-9)



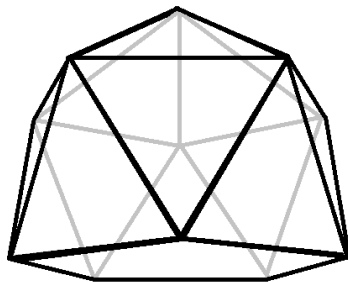
Anti prisma cuadrado capado
(CSAPR-9)



Dodecaedro escalonado
(SDD-10)



Esfera Corona
(JSPC-10)



Pirámide pentagonal
giroelongada
(JCPAPR-11)

Poliedros de los compuestos [LnLn'] generados por la posición A, de mayor tamaño.

10	EPY	OBPY	PPR	PAPR	JBCCU	JBCSAPR	JMBIC	JATDI	JSPC	SDD	TD	HD
[LaSm]	24,614	15,981	8,782	8,943	11,352	6,737	8,030	16,955	3,831	3,669	4,536	7,595
[LaEu]	24,322	16,138	8,672	9,038	11,472	6,996	8,173	16,783	3,847	3,929	4,830	7,745
[LaGd]	24,343	16,105	8,684	8,955	11,391	6,997	8,145	16,788	3,886	3,854	4,772	7,688
[LaTm]	24,748	15,773	9,066	8,600	11,244	6,605	7,905	16,523	4,088	3,318	4,125	7,497
[LaYb]	25,858	14,632	7,737	6,187	8,587	7,906	6,513	17,301	5,644	2,449	3,432	5,525
[LaLu]	24,554	15,902	9,023	8,526	11,177	6,787	8,002	16,566	4,134	3,380	4,263	7,459
[CeNd]	24,515	15,910	9,006	9,533	11,809	6,423	8,083	16,865	3,428	3,962	4,696	8,097
[CeSm]	24,454	15,873	9,029	9,399	11,803	6,594	8,141	16,833	3,522	3,949	4,725	8,027
[CeEu]	24,521	15,814	9,050	9,230	11,644	6,508	8,037	16,837	3,611	3,765	4,575	7,903
[CeGd]	24,439	15,815	9,062	9,101	11,550	6,542	8,082	16,876	3,671	3,731	4,565	7,811
[CeTb]	24,670	15,668	9,204	9,097	11,580	6,365	7,900	16,822	3,691	3,608	4,412	7,825
[CeYb]	24,454	15,709	9,169	8,777	11,390	6,748	7,980	16,595	3,902	3,566	4,458	7,679
[PrGd]	24,442	15,577	9,446	9,326	11,782	6,257	7,965	16,852	3,528	3,718	4,484	8,040
[NdGd]	24,162	15,423	9,758	9,497	12,045	6,471	8,147	16,846	3,519	3,940	4,672	8,257
[NdDy]	24,257	15,411	9,724	9,270	11,844	6,354	7,999	16,808	3,597	3,730	4,451	8,082
[NdHo]	24,306	15,414	9,713	9,135	11,752	6,425	8,003	16,795	3,681	3,680	4,428	7,983
[NdEr]	24,550	15,289	9,930	8,910	11,539	6,588	8,032	16,818	3,899	3,593	4,392	7,825

VII

10	EPY	OBPY	PPR	PAPR	JBCCU	JBCSAPR	JMBIC	JATDI	JSPC	SDD	TD	HD
[SmDy]	23,783	15,590	11,941	10,145	13,311	7,819	9,229	15,716	4,642	4,826	5,303	9,16
[SmHo]	24,449	15,885	8,971	9,079	11,532	6,728	8,130	16,831	3,744	3,797	4,658	7,79
[SmY]	24,656	15,648	9,253	8,800	11,384	6,554	7,961	16,723	3,880	3,476	4,323	7,64
11	HP	DPY	EBPY	JCPPR	JCPAPR	JAPPR	JASPC					
[LaNd]	33,852	21,680	16,639	7,100	1,291	11,246	5,453					
[LaTb]	33,662	21,554	16,701	7,182	1,345	11,237	5,501					
9	OPY	HBPY	JTC	JCCU	CCU	JCSAPR	CSAPR	JTCTPR	TCTPR	JTDIC	MFF	
[NdSm]	23,448	15,981	13,871	7,504	5,964	5,812	4,812	6,015	5,838	9,099	3,649	
[NdEu]	23,411	15,924	14,117	7,563	6,026	5,902	4,884	6,156	5,928	9,042	3,689	
[SmEu]	24,098	16,170	14,090	8,466	6,651	5,226	4,380	6,423	5,322	9,612	3,089	
[EuGd]	23,127	15,795	14,262	7,644	5,933	5,588	4,575	6,246	5,400	9,127	3,479	
[TbYb]	23,540	16,193	14,055	8,615	6,983	4,612	3,882	6,126	4,651	10,055	2,717	
[EuGd]	23,127	15,795	14,262	7,644	5,933	5,588	4,575	6,246	5,400	9,127	3,479	
[GdLu]	22,990	16,113	14,162	7,493	6,026	5,220	4,132	5,370	4,782	9,003	3,010	
[TbDy]	23,141	16,115	13,931	7,497	6,054	5,068	3,969	5,210	4,643	9,116	2,906	
[TbYb]	23,540	16,193	14,055	8,615	6,983	4,612	3,882	6,126	4,651	10,055	2,717	

Poliedros de los compuestos [LnLn'] generados por la posición B, de menor tamaño.

9	OPY	HBPY	JTC	JCCU	CCU	JCSAPR	CSAPR	JTCTPR	TCTPR	JTDIC	MFF
[LaNd]	21,523	19,538	16,144	10,372	9,099	1,908	0,859	2,675	0,724	12,472	1,176
[LaSm]	21,195	18,947	16,232	10,184	8,903	1,808	0,715	2,877	0,750	12,661	1,089
[LaEu]	20,985	18,997	16,262	10,283	8,980	1,855	0,748	2,871	0,703	12,559	1,132
[LaGd]	21,138	19,209	16,363	10,348	9,045	1,810	0,701	2,825	0,657	12,504	1,128
[LaTb]	21,475	19,683	16,308	10,485	9,218	1,914	0,870	2,604	0,646	12,363	1,223
[LaTm]	21,547	19,654	16,696	10,742	9,383	1,808	0,647	2,783	0,534	12,419	1,260
[LaLu]	21,556	19,684	16,728	10,752	9,402	1,789	0,642	2,759	0,511	12,414	1,275
[CeNd]	21,041	18,778	16,130	10,190	8,904	1,918	0,817	2,974	0,874	12,697	1,059
[CeSm]	21,067	18,900	16,176	10,152	8,858	1,866	0,763	2,891	0,785	12,659	1,094
[CeEu]	21,072	19,038	16,303	10,314	9,018	1,824	0,718	2,870	0,722	12,593	1,105
[CeGd]	21,124	19,057	16,311	10,263	8,976	1,799	0,708	2,819	0,687	12,534	1,127
[CeTb]	21,223	19,166	16,478	10,368	9,038	1,810	0,675	2,854	0,658	12,594	1,131
[CeYb]	21,455	19,537	16,795	10,610	9,240	1,806	0,645	2,795	0,541	12,492	1,266
[PrGd]	21,098	19,004	16,332	10,270	9,007	1,756	0,684	2,840	0,712	12,620	1,077
[NdSm]	21,256	18,982	16,277	10,392	9,059	1,859	0,715	2,961	0,811	12,573	1,036

VII

9	OPY	HPY	JTC	JCCU	CCU	JCSAPR	CSAPR	JTCTPR	TCTPR	JTDIC	MFF
[NdEu]	21,107	19,010	16,212	10,356	9,050	1,836	0,720	2,912	0,761	12,497	1,095
[NdGd]	21,176	19,065	16,340	10,416	9,081	1,829	0,690	2,919	0,729	12,519	1,095
[NdDy]	21,156	19,171	16,486	10,498	9,149	1,812	0,667	2,889	0,642	12,521	1,151
[NdHo]	21,385	19,330	16,622	10,532	9,182	1,773	0,629	2,819	0,629	12,510	1,148
[NdEr]	21,311	19,257	16,504	10,435	9,112	1,725	0,600	2,854	0,634	12,518	1,133
[SmEu]	21,405	18,965	16,236	10,809	9,462	1,901	0,729	2,899	0,830	12,418	1,128
[SmDy]	21,415	19,231	16,554	10,561	9,203	1,795	0,631	2,879	0,700	12,645	1,069
[SmHo]	21,235	19,203	16,374	10,302	8,996	1,798	0,687	2,836	0,684	12,553	1,119
[SmY]	21,384	19,398	16,669	10,516	9,179	1,773	0,639	2,829	0,594	12,506	1,191
[EuGd]	21,164	19,155	16,178	10,538	9,159	1,969	0,795	3,005	0,809	12,590	1,034
[GdLu]	21,489	19,636	16,955	10,878	9,453	1,867	0,667	2,902	0,622	12,653	1,095
[TbDy]	21,108	19,508	16,544	10,760	9,388	1,862	0,694	2,931	0,697	12,572	1,051
[TbYb]	21,556	19,684	16,728	10,752	9,402	1,789	0,642	2,759	0,511	12,414	1,275
8	HPY	HPY	CU	SAPR	TDD	JGBF	JETBPY	JBTPR	BTPR	JSD	TT
[LaYb]	21,214	14,953	12,720	3,923	2,280	12,373	27,369	2,845	1,870	4,525	13,533

Poliedros de los compuestos $[\text{LnLn}_2']$ generados por la posición A, de mayor tamaño.
 Poliedros de los compuestos $[\text{LnLn}_2']$ generados por la posición B, de menor tamaño.

11	HP	DPY	EBPY	JCPPR	JCPAPR	JAPPR	JASPC					
	[CeHo ₂]	35.665	25.697	19.446	7.444	6.257	11.815	8.142				
	[CeEr ₂]	35.256	25.744	19.225	7.398	6.325	11.887	8.158				
	[CeYb ₂]	35.500	25.456	19.207	7.374	6.238	11.892	8.147				
	[La ₂ Dy ₃]	34.851	25.281	19.426	8.163	5.796	11.511	7.641				
	[La ₂ Dy ₃]	35.622	25.599	19.307	7.707	6.430	11.686	8.076				
8	HPY	HBPY	CU	SAPR	TDD	JGBF	JETBPY	JBTPR	BTPR	JSD	TT	
	[CeHo ₂]	23.106	15.347	12.837	3.549	2.431	12.591	26.254	2.312	1.521	3.976	13.538
	[CeHo ₂]	22.512	16.326	13.316	3.646	2.413	13.710	25.328	2.450	1.646	4.196	14.087
	[CeEr ₂]	23.237	15.265	12.652	3.388	2.367	12.576	26.497	2.227	1.451	3.911	13.360
	[CeEr ₂]	22.573	16.311	13.219	3.567	3.567	13.678	25.400	2.379	1.592	4.111	14.015
	[CeYb ₂]	23.501	15.125	12.343	3.164	2.297	12.585	26.960	2.160	1.356	3.886	13.029
	[CeYb ₂]	22.691	16.218	13.066	3.440	2.217	13.587	25.643	2.289	1.505	3.960	13.887
	[La ₂ Dy ₃]	23.371	15.735	13.434	3.662	2.522	12.600	26.091	2.455	1.560	4.234	14.171
	[La ₂ Dy ₃]	22.192	16.112	13.471	4.027	2.645	13.266	25.169	2.561	1.771	4.176	14.136
9	OPY	HBPY	JTC	JCCU	CCU	JCSAPR	CSAPR	JTCTPR	TCTPR	JTDIC	MFF	
	[La ₂ Dy ₃]	21.125	18.156	17.138	10.40	9.103	2.477	1.447	3.109	0.984	10.069	1.584

Bibliografía

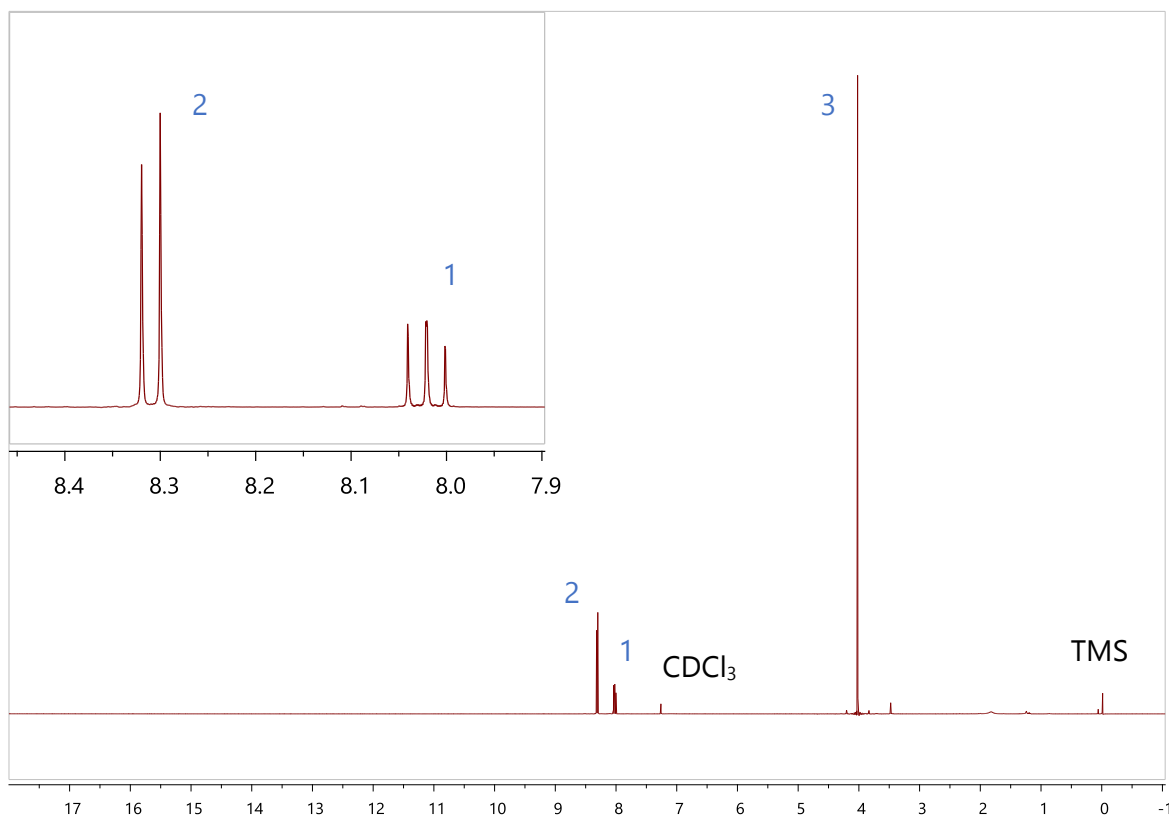
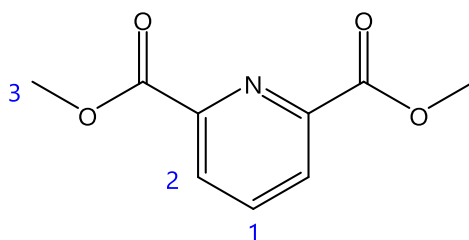
- 1 A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. Moliterni, G. Polidori and R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 115–119.
- 2 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, 2007, **64**, 112–122.
- 3 SAINT, SADABS and SHELXTL, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA.
- 4 D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany and S. Alvarez, *Chem. - A Eur. J.*, 2005, **11**, 1479–1494.
- 5 A. Ruiz-Martínez and S. Alvarez, *Chem. - A Eur. J.*, 2009, **15**, 7470–7480.
- 6 A. Ruiz-Martínez, D. Casanova and S. Alvarez, *Chem. - A Eur. J.*, 2008, **14**, 1291–1303.

Procedimiento Experimental

3.1 (III) – Ligandos β -dicetona

Piridin-2,6-dimetilacetato

El ácido piridin-2,6-dicarboxílico (10,0g, 60mmol) se disuelve en metanol (100mL). Con precaución se añade goteando el cloruro de tionilo (8,8mL, 120mmol), la mezcla se deja bajo reflujo durante 2 horas. La solución se filtra y se seca al vacío, obteniéndose un sólido blanco. El rendimiento alcanza el 99%.

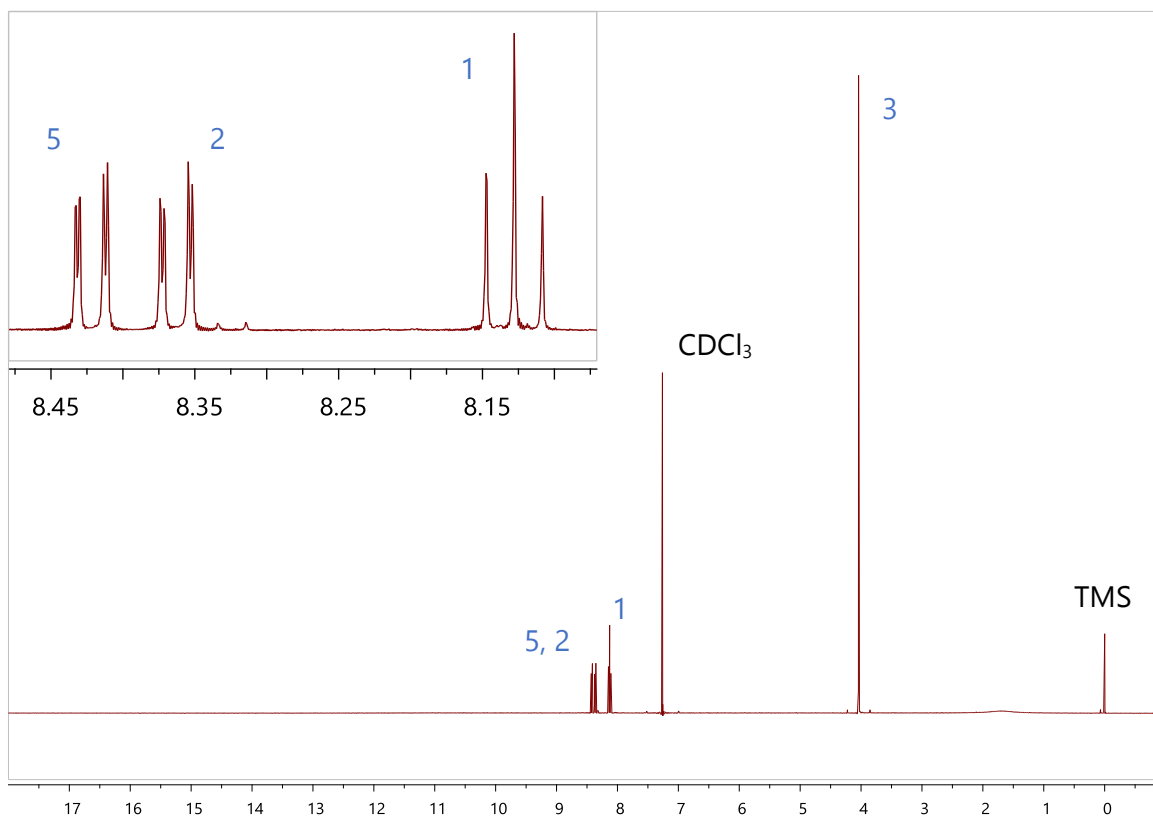
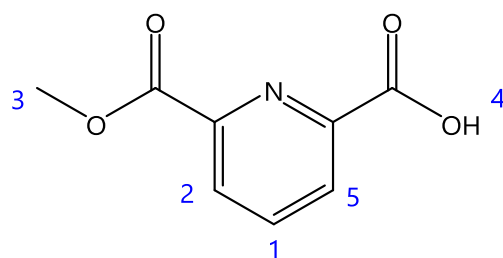


RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz, ppm): 8,32(d,2H), 8,03(t,1H), 4,03(s,6H).

IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3451mb, 1744s, 1693w, 1572m, 1450m, 1290s, 1248s, 1196m, 1164m, 1146w, 1080w, 997m, 953m, 813w, 758m, 723w, 670w, 646w.

Ácido 6-(metoxicarbonil)picolinico

En un reactor a temperatura constante de 0°C se suspende el ácido piridin-2,6-dicarboxílico (5,0g, 25mmol) en metanol (100mL) y se añade lentamente la cantidad estequiométrica de hidróxido de potasio 85% (1,7g, 25mmol). La mezcla se deja en agitación durante 2 horas. La solución obtenida se filtra y se rotaevapora hasta sequedad, obteniéndose un sólido blanco que se redissuelve en agua para acidificarlo con ácido clorhídrico hasta obtener un pH ligeramente ácido $\text{pH} \approx 4$. La solución se separa por extracción con cloroformo por tres veces. La fase orgánica se seca con Na_2SO_4 , se filtra y se evapora en vacío hasta obtener un sólido de color rosa palo que se limpia con pequeñas cantidades de propanol frío. El rendimiento total ronda el 50%.

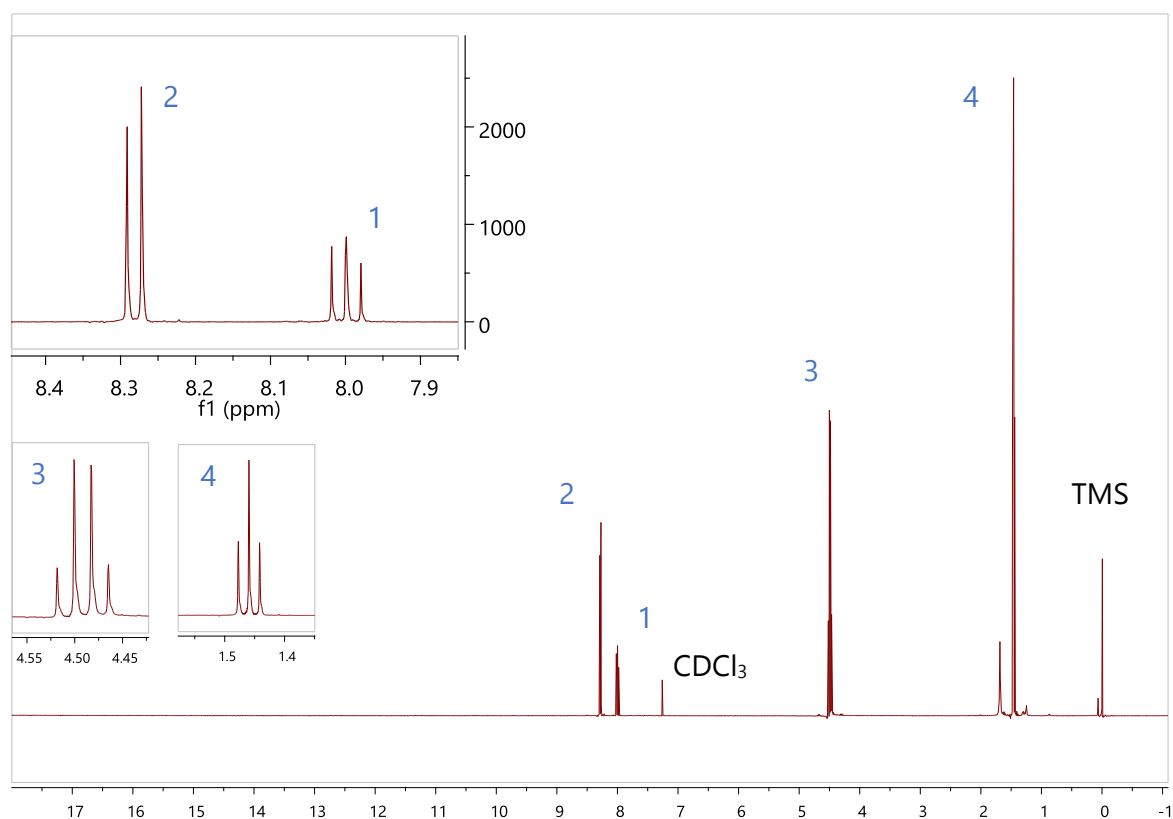
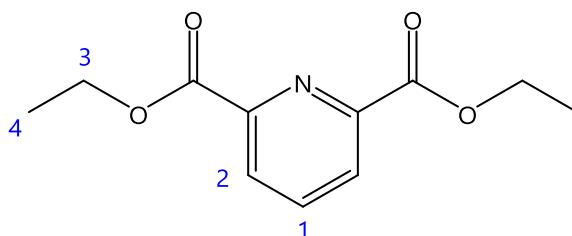


RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz, ppm): 8,42(d, 1H), 8,36(d, 1H), 8,13(t, 1H), 4,04(s, 3H).

IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3073mb, 3020mb, 2965mb, 1725s, 1700s, 1581m, 1471m, 1449m, 1431s, 1325s, 1305s, 1264s, 1196m, 1153m, 1141m, 1080m, 996m, 964m, 926w, 887w, 847w, 750s, 715m, 697w, 648m, 573w.

Dietil piridin-2,6-dicarboxilato

El ácido piridin-2,6-dicarboxílico (10,0g, 60mmol) se disuelve en etanol (100mL). Con precaución se añade gota a gota el cloruro de tionilo (8,8mL, 120mmol), la mezcla se deja en reflujo durante 2 horas. La solución se filtra y se evapora al vacío, obteniéndose aceite bastante incoloro, que solidifica una vez se enfría y elimina toda la humedad. El rendimiento alcanza el 92%.

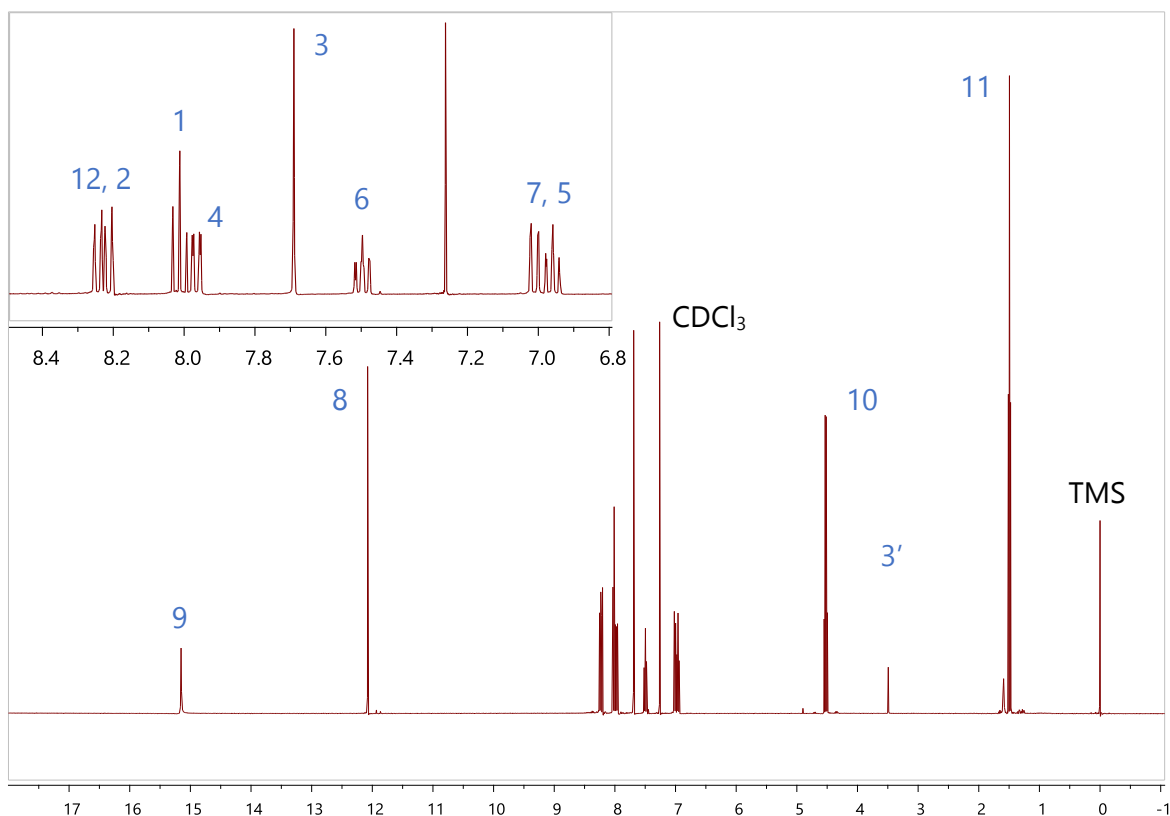
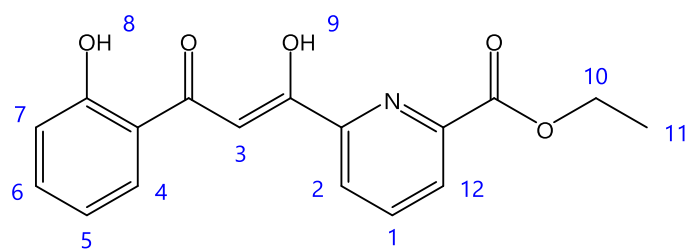


RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz, ppm): 8,02(d,2H), 7,27(t,1H), 4,51(q,4H), 1,45(t,6H).

Etil 6-(3-(2-hidroxifenil)-3-oxopropanoil)picolinato

La reacción siguiente se prepara bajo condiciones de atmósfera inerte. En un schlenk se añaden pequeñas piezas de sodio metálico (5,9g, 135mmol), suspendido en éter dietílico (50mL), poco a poco se gotea etanol (5mL) para preparar metóxido de sodio.

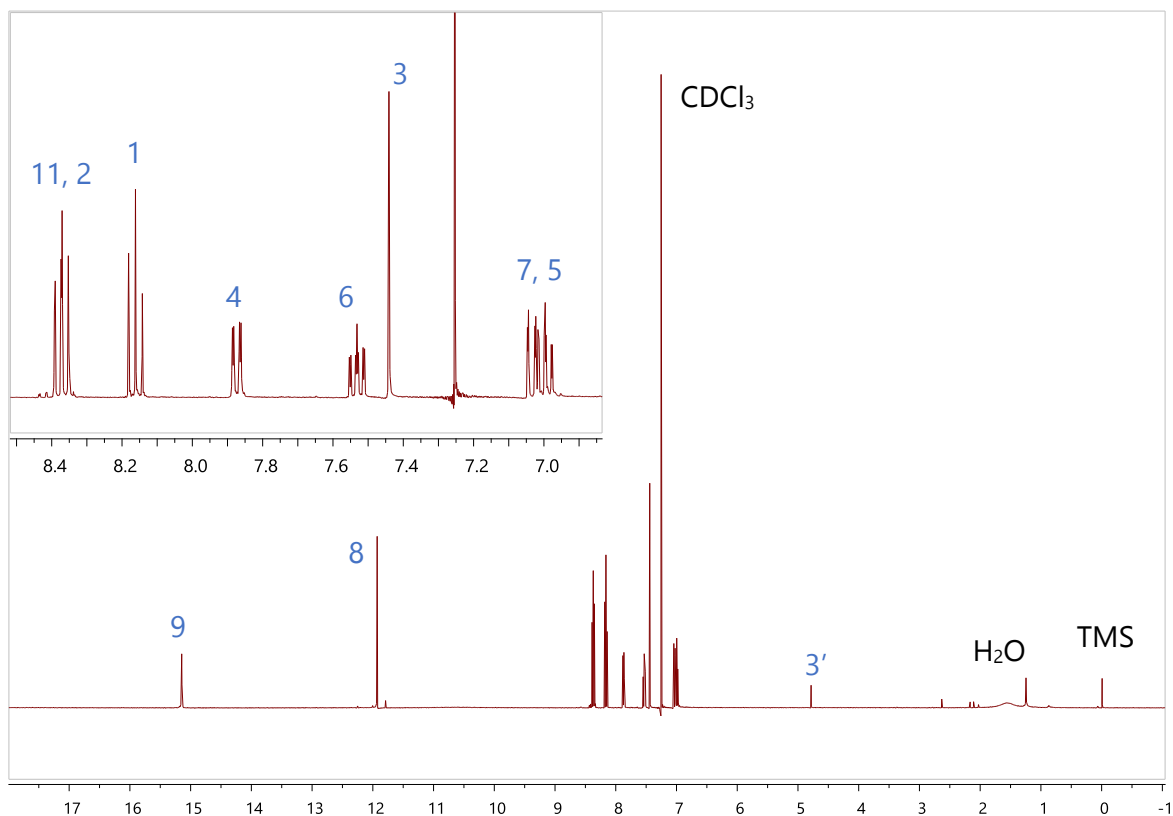
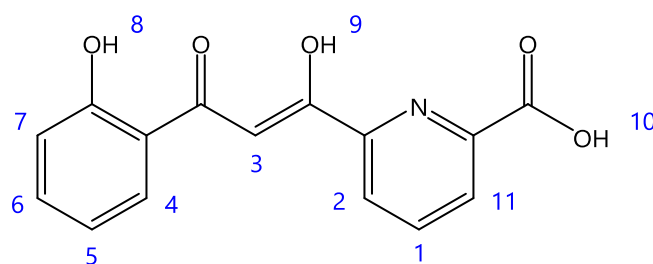
Con el metóxido recién preparado, y en el mismo shclenk se añade una solución de piridin-2,6-dietilacetato (10,0g, 45mmol) en 250mL más de éter, seguidamente se gotea la 2'-hidroxiacetofenona (5,4mL, 45mmol). La mezcla se deja en agitación a 35°C durante 4 horas. Se obtiene una suspensión amarilla muy brillante que se filtra y posteriormente se acidifica con ácido acético al 15% (750mL). Después de una hora agitando la suspensión amarilla se filtra, y se lava primero con agua y después con pequeñas cantidades de éter. El sólido amarillo obtenido se cristaliza en metanol. El rendimiento conseguido es del 63%.



RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz, ppm): Existe equilibrio ceto-enol. Se muestra la forma enólica, que es la mayoritaria. 15,10(s,1H), 12,08(s,1H), 8,24(d,1H), 8,20(d,1H), 8,02(t,1H), 7,97(d,1H), 7,69(s,1H), 7,49(d,1H), 7,00(d,1H), 6,96(t,1H), 4,53(q, 2H), 1,49(t,3H).

Ácido 6-(3-(2-hidroxifenil)-3-oxopropanoil)picolínico – (H₃L1)

Se hidroliza el etil 6-(3-(2-hidroxifenil)-3-oxopropanoil)picolinato (5,0g, 16mmol) disolviéndolo en acetona (300mL) y añadiéndole un exceso de una solución 3M de NaOH (7mL). La reacción se deja tapada y bajo agitación; a la mañana siguiente se filtra un sólido amarillo, el cual se espolvorea sobre una solución de ácido acético al 15% (250mL). Trancurridas un par de horas se filtra la suspensión, y el sólido se lava con agua y pequeñas cantidades de éter dietílico.



VII

El producto se cristaliza en cloroformo caliente y dejando evaporar lentamente en la nevera. Se obtiene un rendimiento final alrededor del 75 %.

RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz, ppm): 15,15(s,1H), 11,93(s,1H), 8,37(dd,2H), 8,16(t,1H), 7,87(d,1H), 7,53(t,1H), 7,44(s,1H), 7,03(d,1H), 7,00(t,1H). Equilibrio ceto: 4,75(s).

Análisis elemental $\text{H}_3\text{L}1\cdot 1,4\text{H}_2\text{O}$: C, 58,03 (57,33); H, 4,48 (3,62); N, 4,51 (4,18).

MS-ESI $^-$ [L-COOH] = 240,06, [L-H] =284,05.

IR (KBr pellet) cm^{-1} : 3361w, 3311w, 1744s, 1622s, 1576s, 1494m, 1455s, 1398w, 1344m, 1301s, 1247m, 1205m, 1101w, 1036w, 997w, 874w, 821m, 758w, 736m, 696w, 680w, 650w, 628m.

2,6-bis-(3-oxo-3-(2-hidrofenil)-propionil)-piridina – (H₄L₂)

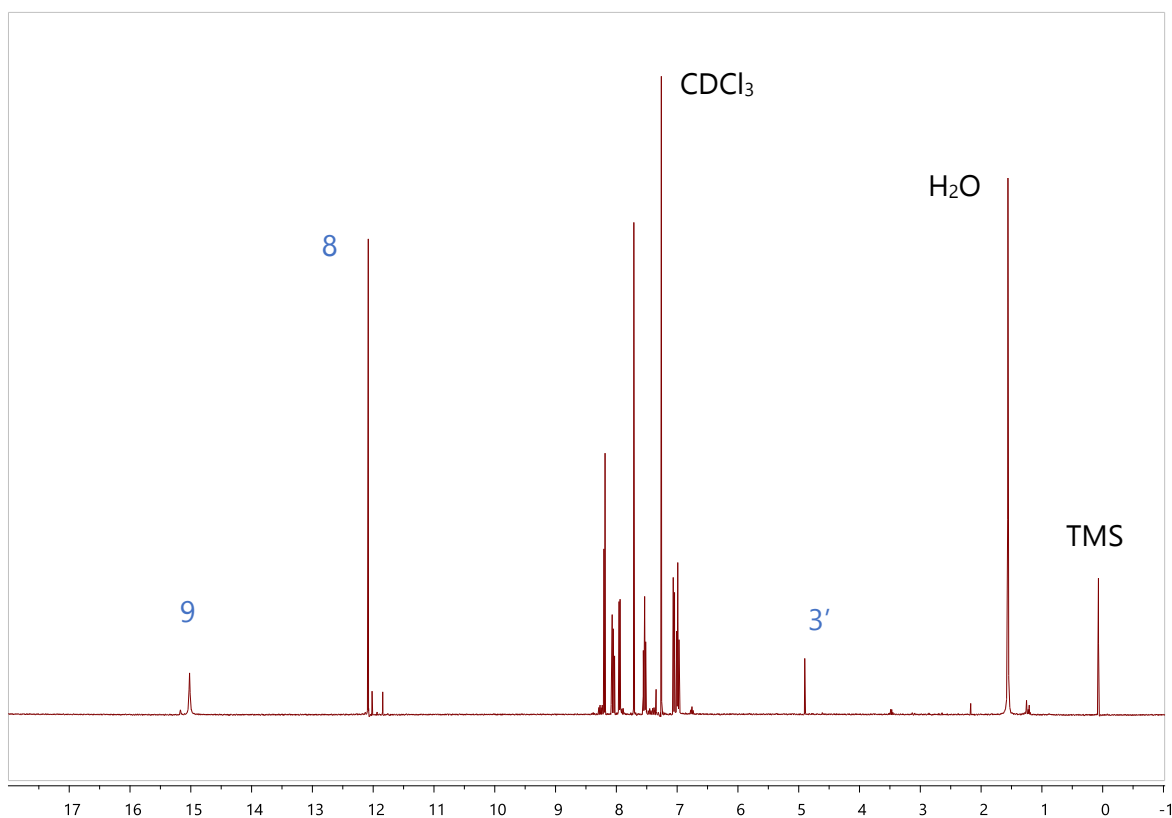
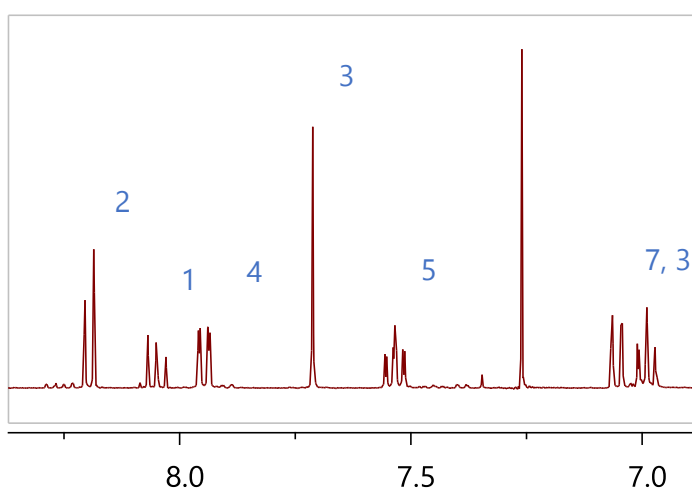
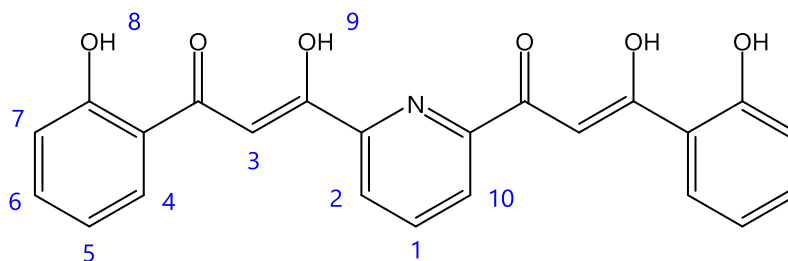
Los compuestos 2-hidroxiacetofenona (13,6mL, 112mmol, 10%exceso) y el piridin-2,6-dimetilacetato (10,0g, 51mmol) se disuelven en DME (300mL) bajo atmósfera de nitrógeno. Por otro lado, una suspensión al 60% en aceite de NaH (10,6g, 265mmol, 25% exceso) es lavada por unos minutos con hexano (30mL) y bajo nitrógeno. El solvente se extrae con la ayuda de una cánula y el hidruro de sodio limpio es suspendido inmediatamente en DME (50mL). Esta suspensión se gotea lentamente a la anterior solución y la mezcla se deja en agitación y reflujo durante 12h, viendo cómo va variando el color en tonos amarillos cada vez más brillantes. Una vez transcurrida la reacción, ésta se deja enfriar y se destruye todo el posible exceso de NaH con la mínima cantidad posible de etanol. La suspensión resultante se filtra y se suspende en éter (200mL) y ácido acético al 15% hasta obtener un $\text{pH}\approx 4$. La mezcla bifásica se agita durante 1 hora, se filtra y se lava el sólido amarillo con agua y éter. El rendimiento es del 39% y los cristales se pueden obtener solubilizando el producto en CHCl_3 , calentando hasta ebullición y dejando enfriar.

RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz, ppm): 15,05(s,2H), 12,08(s,2H), 8,20(d,2H), 8,05(t,1H), 7,95(d,2H), 7,72(s,2H), 7,54(t,2H), 7,06(d,2H), 6,99(t,2H). Equilibrio ceto: 4,75(s)

Análisis elemental $\text{H}_4\text{L}_2\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$: C, 66,16 (66,99); H, 4,19 (4,40); N, 3,68 (3,40).

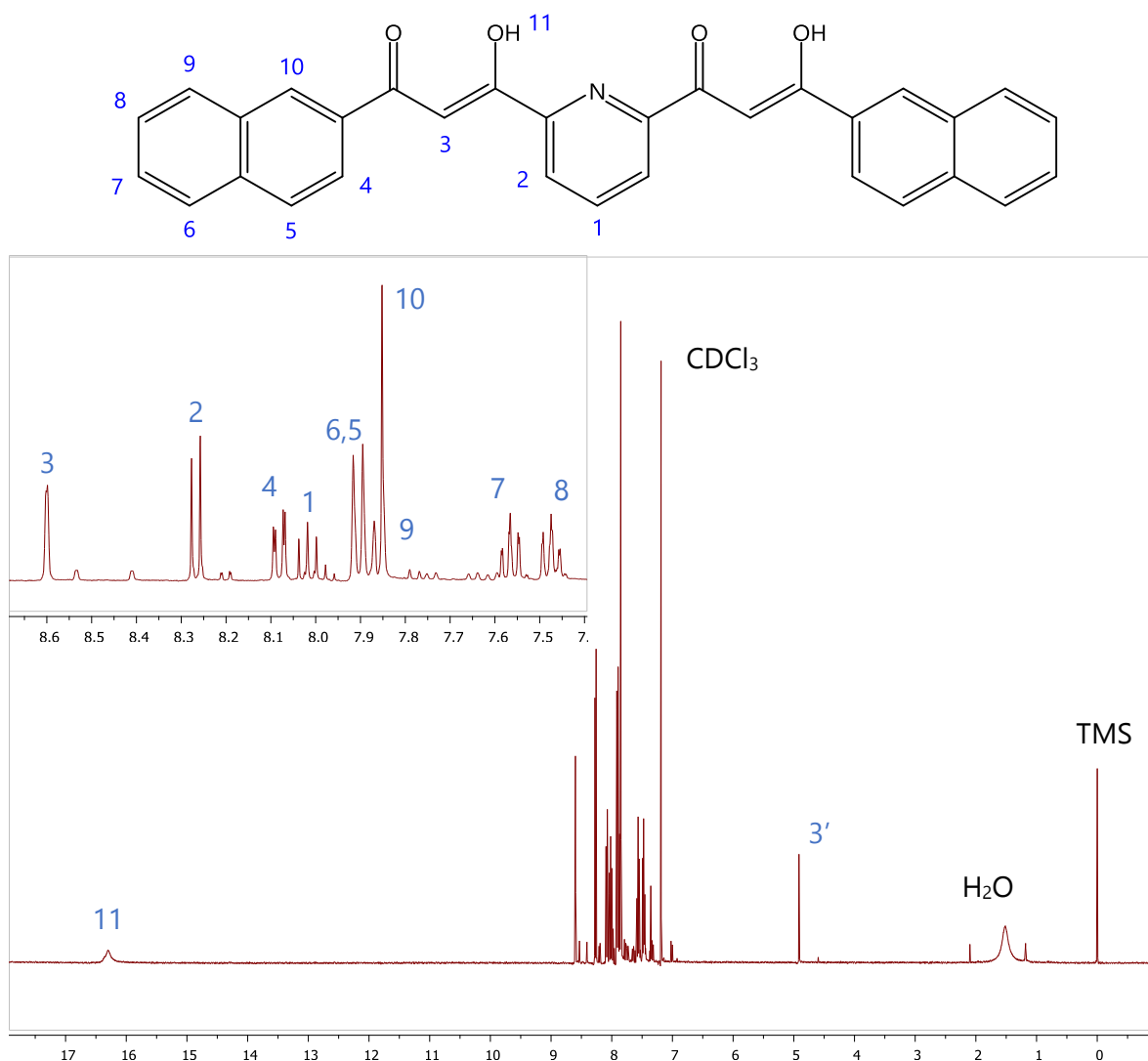
MS-ESI $^+$ [L+H]=404,11, [M+Na]=426.

IR (KBr pellet) ν/cm^{-1} : 3410w, 3075w, 1635s, 1623s, 1568s, 1486s, 1412m, 1443m, 1306m, 1273s, 1196s, 1158m, 1106m, 1093m, 1032m, 995w, 862w, 806s, 743s, 681w, 662w, 626s, 563w, 527w, 486w.



3,3'-(piridin-2,6-diil)bis(1-naftalen-2il)propano-1,3-diona – (H₂L3)

Una mezcla de piridin-2,6-dimetilacetato (5,0g, 26mmol) y 2-acetofenona (8,9g, 53mmol) se disuelve con de DME (150mL) en un schlenk bajo atmósfera de nitrógeno. Gota a gota se añade con lentitud una suspensión en DME de NaH previamente limpiado. El proceso de limpieza se hace con un 15% de exceso del NaH necesario, y se suspende en hexano bajo atmósfera inerte por 15min, transcurrido este tiempo, se extrae el solvente por cánula y se le añade DME para el trasvase. La reacción se mantiene en reflujo (85°C) durante una hora y media. La suspensión, de un color rojo oscuro se filtra una vez se ha enfriado y la sal obtenida se disuelve en una solución de ácido acético al 15% (250mL), inmediatamente aparece un nuevo sólido de color amarillo y tras una hora a pH constante, el producto se filtra y se lava con abundante agua y éter. El rendimiento ronda el 88%.



RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz, ppm): 16,39(s,2H), 8,67(s,2H), 8,35(d,2H), 8,16(d,2H), 8,09(t,1H), 7,98(d,2H), 7,98(d,2H), 7,94(d,2H), 7,93(s,2H), 7,64(t,2H), 7,55(t,2H). Otras pequeñas señales corresponden a la menos significativa forma ceto del equilibrio: 4,91(s).

Análisis elemental: $\text{H}_2\text{L}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$: C, 70,72 (70,85); H, 4,17 (5,18); N, 2,67 (2,87).

MS-ESI $^+$ [L+H]=472,16.

IR (KBr pellet) n/cm^{-1} : 3435w, 3055w, 1607s, 1567s, 1431m, 1388w, 1310m, 1271m, 1232m, 1194s, 1153w, 1129m, 1096m, 1061s, 996m, 952w, 908w, 888w, 860w, 789s, 748m, 675m, 642m, 624w, 564w, 466s.

Ácido 6-(3-(naftalen-2-il)-3-oxopropanoil)picolinico – (H_2L_4)

Las reacciones se llevan a cabo bajo atmosfera de nitrógeno. Antes de proceder con la reacción se ha de preparar metóxido de sodio fresco; para ello se suspenden 2g de sodio metálico en 100mL de éter y se añaden 10mL de metanol.

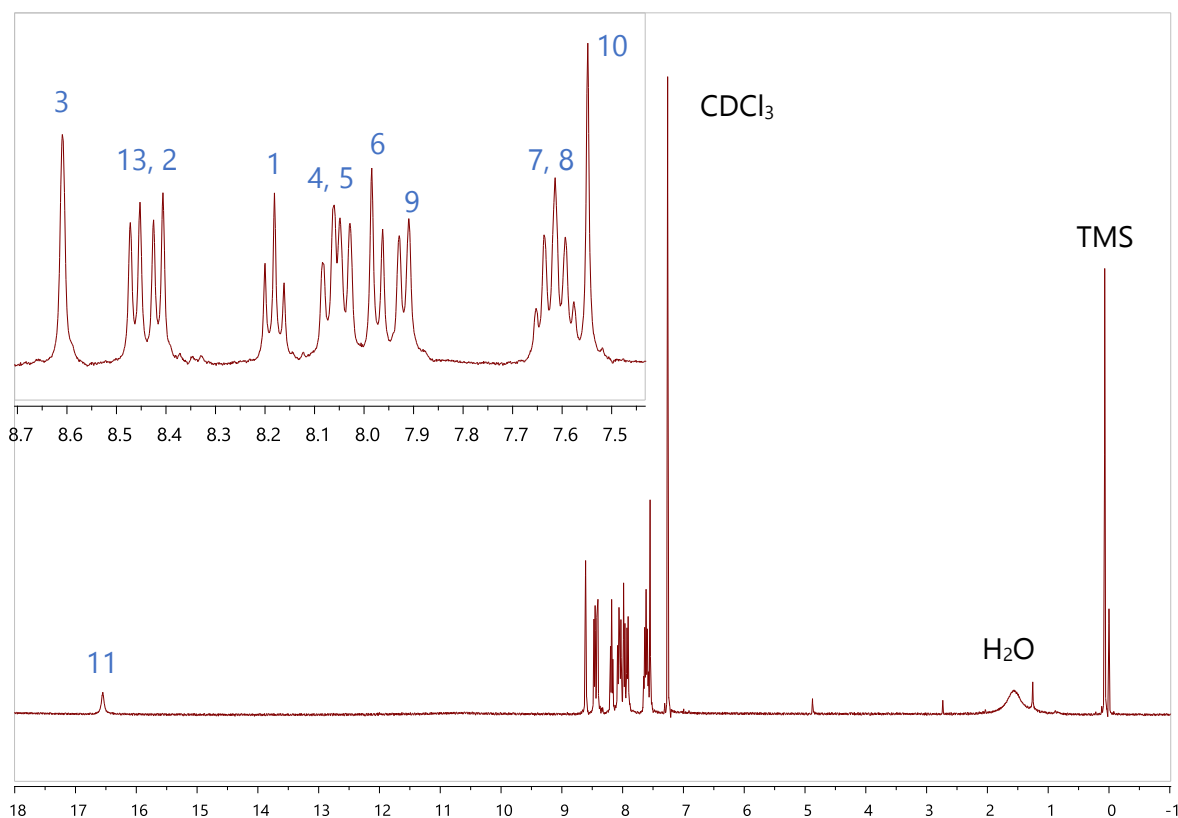
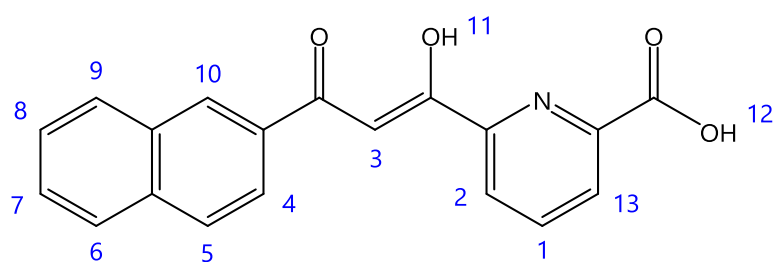
Una vez la reacción se ha llevado a cabo, podemos añadir 150mL más de éter dietílico, y la 2-acetonaftona (4,6g, 27mmol) que se desprotonará casi inmediatamente, entonces se le añade gota a gota una suspensión de ácido 6-(metoxicarbonil)picolinico (5,0g 27mmol). La reacción se mantiene durante tres horas en agitación y a 35°C. Una vez la mezcla se ha enfriado, se filtra el sólido amarillo, el cual y se suspende en ácido acético al 15% (250mL) durante 1 hora. El producto se filtra y lava con agua y éter, obteniéndose un rendimiento del 52%.

RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz, ppm): 16,53(s,1H), 8,61(s,1H), 8,46(d,1H), 8,42(d,1H), 8,18(t,1H), 8,08(d,1H), 8,04(d,1H), 7,97(d,1H), 7,92(s,1H), 7,64(t,1H), 7,59(t,1H), 7,55s(1H).

Análisis elemental $\text{H}_2\text{L}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$: C, 69,62 (69,51); H, 4,09 (4,30); N, 4,08 (4,27).

MS-ESI $^-$ [L-COOH]=274,09, [L-H]=318,08.

IR (KBr pellet) n/cm^{-1} : 3410w, 3075w, 1635s, 1623s, 1568s, 1486s, 1412m, 1443m, 1306m, 1273s, 1196s, 1158m, 1106m, 1093m, 1032m, 995w, 862w, 806s, 743s, 681w, 662w, 626s, 563w, 527w, 486w.



Ácido 6-(3-oxo-3-(piridin-2-il)propanoil)picolinico – (H₂L5)

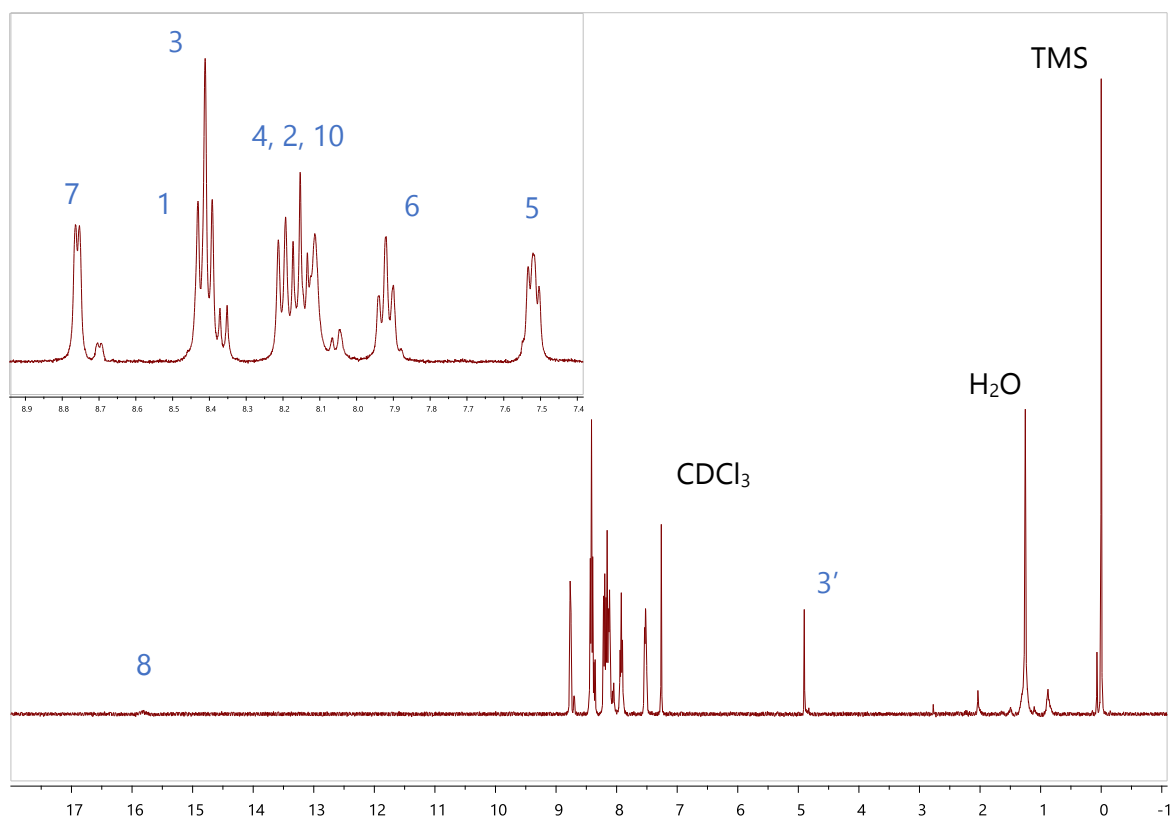
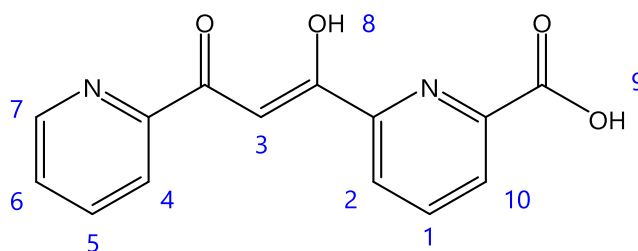
Bajo atmósfera inerte, una suspensión al 60% en aceite de NaH (4,2g, 84mmol, 25% exceso) se lava unos minutos en hexano, el solvente se extrae con una cánula y al polvo blanco resultante se le añade tetrahidrofurano seco (200mL). A esta suspensión se le gotea lentamente 2-acetilpiridina (3,1mL, 28mmol), mientras tanto se puede observar el cambio de coloración desde el blanco, verde, amarillo, hasta finalmente alcanzar un color rojo vino. A continuación una solución en THF (100mL) de ácido 6-(metoxicarbonil)picolinico (5,0g, 28mmol) se añade durante unos 30min con un embudo de decantación. La solución va cambiando de color poco a poco, por lo que se deja en reflujo durante toda la noche. Una vez enfriada, se añaden la mínima cantidad posible de metanol para neutralizar la base restante y la sal obtenida, de color rojizo, se filtra y se

disuelve en agua (300mL). Entonces, se le añade ácido acético hasta conseguir pH ácido y se deja media hora con fuerte agitación. Más tarde se añade éter y la solución bifásica se decanta tres veces, o hasta que no se observe coloración. La fase orgánica se seca con Na_2SO_4 , se filtra y se evapora hasta sequedad. Finalmente se obtiene un aceite al cual se le añade agua helada, con esto se consigue un sólido de color beige grisáceo que se filtra y se lava con más agua. El rendimiento es del 25%.

Análisis elemental $\text{H}_2\text{L}5 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$: C, 60,81 (60,61); H, 4,28 (3,92); N, 10,22 (10,10),

RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz, ppm): 15,83(s, 1H), 8,77(d, 1H), 8,43(d, 1H), 8,40(d, 1H), 8,18(d, 1H), 8,18(t, 1H), 8,12(s, 1H), 7,92(t, 1H), 7,52(t, 1H), 4,90(s, 1H),

MS-ESI: [L-COOH]=225,07, [L-H]=269,06.



3.2 (II) Agregados Dinucleares

[La₂]-Ln1): [La₂(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de La(NO₃)₃·6H₂O (30,4mg, 0,070mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla a la que se añade ácido nítrico (200μL) por 5 minutos y se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina y se lava con agua para disolver las sales producidas, con un rendimiento del 01%. ESI-MS: [La₂(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1127,96184. A. Elemental: [La₂]-2,6py-4,8H₂O: C, 47,90 (47,31); H 3,67 (3,07), N 6,74 (7,32). IR (Pastillas KBr, ν/cm⁻¹): 3426mb, 1618s, 1583s, 1558m, 1527s, 1462m, 1400s, 1384s, 1322m, 1298m, 1240w, 1205w, 1148w, 1120w, 1058w, 947w, 889w, 754w, 705w, 663w, 633w, 568w.

[Ce₂]-Ln2): [Ce₂(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Ce(NO₃)₃·6H₂O (30,4mg, 0,070mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 82%. ESI-MS: [Ce₂(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1129,96178. A. Elemental: [Ce₂]-1,5py: C 49,02 (48,74), H 3,04 (3,28), N 6,46 (6,75). IR (Pastillas KBr, ν/cm⁻¹): 3417mb, 1619s, 1583s, 1556m, 1525s, 1462m, 1399s, 1384s, 1323m, 1297m, 1240w, 1207w, 1147w, 1120w, 1057w, 947w, 889w, 756w, 705w, 663w, 633w, 567w.

[Pr₂]-Ln3): [Pr₂(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución verdosa de las sales de Pr(NO₃)₃·6H₂O (30,5mg, 0,070mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 53%. ESI-MS: [Pr₂(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1131,96620. A. Elemental: [Pr₂]-3,8py·1,2H₂O: C 51,40 (51,43), H 3,53 (3,53), N 7,65 (7,64). IR (Pastillas KBr, ν/cm⁻¹): 3407mb, 1618s, 1583s, 1557m, 1525s, 1462m, 1399s, 1384s, 1323m, 1297m, 1240w, 1207w, 1146w, 1120w, 1057w, 947w, 890w, 754w, 705w, 663w, 634w, 567w.

[Nd₂]-Ln4): [Nd₂(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución rosada de las sales de Nd(NO₃)₃·6H₂O

(30,8mg, 0,070mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 27%. ESI-MS: $[\text{Nd}_2(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1137,99218$. A. Elemental: $[\text{Nd}_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$: C 45,45 (45,76), H 2,90 (3,00), N 5,30 (5,44). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3406mb, 1619s, 1584s, 1558m, 1526s, 146 m, 1384s, 1324m, 1297m, 1239w, 1208w, 1147w, 1121w, 1058w, 948w, 891w, 761w, 706w, 664w, 634w, 568w.

[Sm₂]-Ln5): $[\text{Sm}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución rosada de las sales de Sm(NO₃)₃·6H₂O (31,2mg, 0,070mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 71%. ESI-MS: $[\text{Sm}_2(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1150,99133$. A. Elemental: $[\text{Sm}_2] \cdot 0,5\text{py} \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$: C 45,67 (45,67), H 2,99 (3,01), N 5,58 (5,60). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3399mb, 1619s, 1584s, 1559m, 1526s, 1462m, 1399s, 1384s, 1324m, 1297m, 1240w, 1207w, 1146w, 1121w, 1057w, 948w, 890w, 754w, 706w, 664w, 635w, 568w.

[Eu₂]-Ln6): $[\text{Eu}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución algo rosada de las sales de Eu(NO₃)₃·5H₂O (30,0mg, 0,070mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarillenta con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 50%. ESI-MS: $[\text{Eu}_2(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1153,99466$. A. Elemental: $[\text{Eu}_2] \cdot 3,5\text{py} \cdot \text{H}_2\text{O}$: C 50,40 (50,07), H 3,41 (3,27), N 7,40 (7,75). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3406mb, 1619s, 1585s, 1559m, 1526s, 1464m, 1396s, 1384s, 1324m, 1298m, 1239w, 1209w, 1147w, 1121w, 1058w, 949w, 891w, 756w, 707w, 665w, 636 w, 568w.

[Gd₂]-Ln7): $[\text{Gd}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Gd(NO₃)₃·6H₂O (31,6mg, 0,070mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarillenta con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 67%. ESI-MS: $[\text{Gd}_2(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1166,00196$. A. Elemental: $[\text{Gd}_2] \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$: C 44,20 (44,24), H 2,88 (2,99), N 5,15 (5,27). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3398mb, 1619s, 1585s, 1559m, 1526s, 1464m, 1401s, 1384s, 1325m, 1298m, 1240w, 1208w, 1146w, 1121w, 1058w, 949w, 891w, 756w, 707w, 665w, 636w, 568w.

[Tb₂]-Ln8): [Tb₂(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Tb(NO₃)₃·6H₂O (30,4mg, 0,070mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarillenta con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 70%. ESI-MS: [Tb₂(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1167,99987. A. Elemental: [Tb₂]-1,4py: C 47,60 (47,38), H 2,94 (3,11), N 6,23 (6,54). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3392mb, 1619, 1585s, 1556m, 1526s, 1463m, 1404s, 1385s, 1325m, 1299m, 1240w, 1208w, 1147w, 1121w, 1058w, 951w, 891w, 756w, 707w, 665w, 636w, 569w.

[Dy₂]-Ln9): [Dy₂(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Gd(NO₃)₃·6H₂O (32,0mg, 0,070mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución anaranjada con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 52%. ESI-MS: [Dy₂(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1176,00749. A. Elemental: [Dy₂]-1,5py·1,4H₂O: C 46,70 (46,72), H 3,09 (3,14), N 6,16 (6,19). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3398mb, 1619s, 1585s, 1560m, 1526 s, 1464m, 1401s, 1384s, 1325m, 1298m, 1240w, 1208w, 1147w, 1121w, 1058w, 951w, 891w, 755w, 707w, 665w, 636w, 569w.

[Ho₂]-Ln10): [Ho₂(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución rosada de las sales de Ho(NO₃)₃·5H₂O (30,9mg, 0,070mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución anaranjada con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 55%. ESI-MS: [Ho₂(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1180,01494. A. Elemental: [Ho₂]-0,6py·1,3H₂O: C 45,13 (44,99), H 2,90 (3,08), N 5,56 (5,74). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3417mb, 1619s, 1586s, 1560m, 1527s, 1464m, 1402s, 1384s, 1325m, 1299m, 1240w, 1208w, 1147w, 1121w, 1059w, 951w, 892w, 753w, 707w, 665w, 637w, 569w.

[Er₂]-Ln11): [Er₂(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución rosada de las sales de Er(NO₃)₃·5H₂O (31,0mg, 0,070mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución anaranjada con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 42%. ESI-MS: [Er₂(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1184,01720. A. Elemental:

[Er₂]-1,8py: C 47,66 (47,36), H 2,98 (3,21), N 6,41 (6,80). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3416mb, 1619s, 1586s, 1561m, 1528s, 1465m, 1402s, 1384s, 1325m, 1299m, 1239w, 1208w, 1147w, 1122w, 1059w, 951w, 892w, 757w, 708w, 665w, 638w, 569w.

[Tm₂]-Ln12): [Tm₂(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Tm(NO₃)₃·5H₂O (31,2mg, 0,070mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución rojiza con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 37%. ESI-MS: [Tm₂(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1188,02017. A. Elemental: [Tm₂]-0,9py·7,2H₂O: C, 42,27 (41,78); H 3,51 (3,03); N 5,34 (5,85). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3401mb, 1619s, 1586s, 1561m, 1528s, 1465m, 1402s, 1384s, 1325m, 1299m, 1240w, 1208w, 1147w, 1122w, 1058w, 952w, 892w, 754w, 707w, 665w, 637w, 569w.

[Yb₂]-Ln13): [Yb₂(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Yb(NO₃)₃·5H₂O (31,5mg, 0,070mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución rojiza con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 21%. ESI-MS: [Yb₂(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1196,02531. A. Elemental: [Yb₂]-1,8py: C 47,30 (47,07); H 2,96 (3,00); N 6,36 (6,60). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3427mb, 1619s, 1587s, 1561m, 1528s, 146 m, 1401s, 1384s, 1327m, 1301m, 1239w, 1204w, 1147w, 1119w, 1058w, 948w, 893w, 754w, 708w, 670w, 639w, 570w.

[Lu₂]-Ln14): [Lu₂(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Lu(NO₃)₃·6H₂O (32,8mg, 0,070mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución rojiza con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma polvo con un rendimiento del 15%. ESI-MS: [Lu₂(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1200,03232. A. Elemental: [Lu₂]-0,7py: C 45,41 (45,09), H 2,74 (2,94), N 5,64 (5,99). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3419mb, 1619s, 1587s, 1561m, 1528s, 1466m, 1402s, 1384s, 1326m, 1300m, 1240w, 1206w, 1147w, 1120w, 1058w, 950w, 893w, 754w, 708w, 668w, 638w, 569w.

[Y₂]-Ln15): [Y₂(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Y(NO₃)₃·6H₂O

VII

(26,8mg, 0,070mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma polvo con un rendimiento del 81%. ESI-MS: $[Y_2(HL1)_2(H_2L1)]^+$ $m/z = 1027,9636$. A. Elemental: $[Y_2] \cdot 2,3py \cdot 4,5H_2O$: C 50,92 (50,55); H 3,86 (3,47); N 7,05 (7,44). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3401mb, 1619s, 1586s, 1561m, 1528s, 1465m, 1402s, 1384s, 1325m, 1299m, 1240w, 1208w, 1147w, 1122w, 1058w, 952w, 892w, 754w, 707w, 665w, 637w, 569w.

[LaCe]-(Ln16): $[LaCe(HL)_2(H_2L)(NO_3)(py)(H_2O)]$

Una solución amarilla del ligando H_3L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (15,2mg, 0,035mmol) y $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (15,2mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en tolueno en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 32%. ESI-MS: $[LaCe(HL1)_2(H_2L1)]^+$ $m/z = 1128,96178$. A. Elemental (0,77): $[LaCe] \cdot 2,5py \cdot 7,5H_2O$: C 42,30 (44,0075 H 3,67 (3,90); N 5,97 (6,72). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3400mb, 1618s, 1583s, 1559m, 1525s, 1460m, 1396s, 1385s, 1299m, 1246w, 1203w, 1148m, 1120m, 1056m, 1010w, 947m, 890w, 757w, 705m, 663w, 633w, 568w.

[LaPr]-(Ln17): $[LaPr(HL)_2(H_2L)(NO_3)(py)(H_2O)]$

Una solución amarilla del ligando H_3L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución verde muy claro de las sales de $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (15,2mg, 0,035mmol) y $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (15,3mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla brillante con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 45%. ESI-MS: $[LaPr(HL1)_2(H_2L1)]^+$ $m/z = 1129,96402$. A. Elemental (0,36): $[LaPr] \cdot 0,5py \cdot 5H_2O$: C 43,18 (42,97); H 3,09 (2,73); N 4,77 (5,04). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3420mb, 1618s, 1583s, 1559m, 1526s, 1464m, 1424w, 1399s, 1384s, 1297m, 1240w, 1208w, 1120w, 1058m, 948m, 760w, 706m, 663w, 634w, 567w.

[LaNd]-(Ln18): $[LaNd(HL)_2(H_2L)(NO_3)(py)(H_2O)]$

Una solución amarilla del ligando H_3L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución alilada de las sales de $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (15,2mg, 0,035mmol) y $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (15,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla brillante con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 47%. ESI-MS: $[LaNd(HL)_2(H_2L)]^+$ $m/z = 1132,97005$. A. Elemental (0,43): $[LaNd] \cdot 5H_2O$: C 42,03 (42,24); H

2,98 (2,84); N 4,36 (4,79). A. Metales: La XX,X% y Nd XX,X%. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3416mb, 1618s, 1583s, 1558m, 1526s, 1462m, 1396s, 1384s, 1298m, 1241w, 1205w, 1120w, 1058m, 1035w, 948m, 890w, 757w, 704m, 663w, 634w, 568w.

[LaSm]-(Ln19): [LaSm(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución amarillenta de las sales de La(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Sm(NO₃)₃·6H₂O (15,6mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla brillante con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 56%. ESI-MS: [LaSm(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1140,97883. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3420 mb, 1617 s, 1583 s, 1558 m, 1527s, 1463 m, 1396 s, 1384s, 1298m, 1239w, 1206w, 1120w, 1059m, 949m, 891w, 763w, 706m, 664w, 634w, 568w.

[LaEu]-(Ln20): [LaEu(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución rosa pálido de las sales de La(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Eu(NO₃)₃·5H₂O (15,0mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla brillante con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 65%. ESI-MS: [LaEu(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1141,97951. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3415mb, 1618s, 1584s, 1559m, 1526s, 14634m, 1400s, 1384s, 1298m, 1239w, 1204w, 11472w, 112 w, 1059m, 949m, 891w, 760w, 706m, 663w, 634w, 56 w.

[LaGd]-(Ln21): [LaGd(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de La(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Gd(NO₃)₃·6H₂O (15,8mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla brillante con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 63%. ESI-MS: [LaGd(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1146,98311. A. Elemental (0,43): [LaGd]·0,5py·2,5H₂O: C 44,11 (43,71); H 2,77 (2,46); N 4,87 (5,31). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3410mb, 1618s, 1583s, 1560m, 1528s, 1463m, 1400s, 1384s, 1298m, 1239w, 1204w, 1148w, 1120w, 1059m, 949m, 891w, 760m, 706m, 663m, 635w, 568w.

[LaTb]-(Ln22): [LaTb(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

VII

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de La(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Tb(NO₃)₃·5H₂O (15,2mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla brillante con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 77%. ESI-MS: [LaTb(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1147,98388. A. Elemental (0,61): [LaTb]·1,5py·5,5H₂O: C 44,15 (43,59); H 3,28 (2,72); N 5,39 (6,00). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3396mb, 1618s, 1583s, 1557m, 1530s, 1464m, 1403s, 1384s, 1299m, 1239w, 1207w, 1121w, 1060m, 949m, 891w, 763w, 707m, 664w, 636w, 569w.

[LaDy]-(Ln23): [LaDy(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de La(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Dy(NO₃)₃·6H₂O (16,0mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla turbia que se filtra y con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 67%. ESI-MS: [LaDy(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1152,98572. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3414mb, 1638m, 1618s, 1585w, 1529m, 1464m, 1400s, 1385s, 1298m, 1240w, 1121w, 1058m, 949m, 891w, 758w, 705 m, 665w, 618w, 568w.

[LaHo]-(Ln24): [LaHo(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución rosada de las sales de La(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Ho(NO₃)₃·5H₂O (15,5mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla brillante con la que se hacen capas en tolueno en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 22%. ESI-MS: [LaHo(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1153,98569. A. Elemental (0,17): [LaHo]·3,5H₂O: C 42,24 (42,19); H 2,76 (2,61); N 4,38 (4,55). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3406mb, 1618s, 1583s, 1559m, 1530s, 1464m, 1402s, 1384s, 1326m, 1299m, 1241w, 1203w, 1121w, 1060m, 950m, 891w, 754w, 707m, 664w, 636w, 569w.

[LaEr]-(Ln25): [LaEr(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución rosa palo de las sales de La(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Er(NO₃)₃·5H₂O (15,5mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla brillante con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de una semana se

obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 61%. ESI-MS: $[\text{LaEr}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1156,98990$. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3398mb, 1618 s, 1583s, 1530s, 1464m, 1402s, 1384s, 1327m, 1300m, 1240w, 1200w, 11478m, 1121w, 1060m, 1036w, 951m, 891w, 764w, 707m, 664w, 635w, 569w.

[LaTm]-(Ln26): $[\text{LaTm}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,2mg, 0,035mmol) y $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,8mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarillenta con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 74%. ESI-MS: $[\text{LaTm}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1157,99131$. A. Elemental (0,23): $[\text{LaTm}] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$: C 42,71 (42,55); H 2,63 (2,55); N 4,43 (4,66). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3412mb, 1618s, 1584s, 1557m, 1530s, 1464m, 1403s, 1384s, 1300m, 1240w, 1204w, 1148w, 1121w, 1060m, 950m, 892w, 761w, 708m, 664w, 636w, 569w.

[LaYb]-(Ln27): $[\text{LaYb}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,2mg, 0,035mmol) y $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,2mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución anaranjada con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 38%. ESI-MS: $[\text{LaYb}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1162,99535$. A. Elemental (0,15): $[\text{LaYb}] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$: C 41,97 (41,93); H 2,74 (2,69); N 4,35 (4,50). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3429mb, 1618s, 1584s, 1559m, 1529s, 1464m, 1403, 1384s, 1300m, 1239w, 1202w, 1121w, 1060m, 1036w, 952m, 891w, 754w, 707m, 664w, 636w, 569w.

[LaLu]-(Ln28): $[\text{LaLu}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,2mg, 0,035mmol) y $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución rojiza con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 08%. ESI-MS: $[\text{LaLu}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1164,00045$. A. Elemental (0,6): $[\text{LaLu}] \cdot 1,5\text{py} \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$: C 42,60 (42,00); H 3,44 (2,84); N 5,20 (5,67). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3435mb, 1618s, 1584s, 1531s, 1465m, 1404s, 1384s, 1300m, 1239w, 1209w, 1120w, 1058m, 952m, 891w, 763w, 708m, 665w, 637w, 519w.

VII

[CePr]-(Ln29): [CePr(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución verdosa de las sales de Ce(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Pr(NO₃)₃·6H₂O (15,6mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 36%. ESI-MS: [CePr(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1130,9639. A. Elemental (0,31): [CePr]·0,5py·4H₂O: C 43,73 (43,43); H 2,97 (2,67); N 4,83 (4,89). IR (Pastillas KBr, ν/cm⁻¹): 3410mb, 1618s, 1583s, 1558m, 1525s, 1461m, 1398s, 1384s, 1297m, 1240w, 1206w, 1147w, 1120w, 1058m, 947m, 889w, 755w, 705m, 663w, 633w, 567w.

[CeNd]-(Ln30): [CeNd(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución alilada de las sales de Ce(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Nd(NO₃)₃·6H₂O (15,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 23%. ESI-MS: [CeNd(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1133,96784. A. Elemental (0,60): [CeNd]·0,5py·3,5H₂O: C 43,90 (43,54); H 2,91 (2,31); N 4,85 (5,28). IR (Pastillas KBr, ν/cm⁻¹): 3423mb, 1618s, 1584s, 1560m, 1525s, 1461m, 1400s, 1384s, 1297m, 1239w, 1207w, 1120w, 1058m, 948m, 761w, 706m, 663w, 634w, 567w.

[CeSm]-(Ln31): [CeSm(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución amarillenta de las sales de Ce(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Sm(NO₃)₃·6H₂O (15,6mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 81%. ESI-MS: [CeSm(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1141,97563. A. Elemental (0,29): [CeSm]·4,5H₂O: C 42,08 (42,15); H 2,90 (2,78); N 4,36 (4,07). IR (Pastillas KBr, ν/cm⁻¹): 3422mb, 1618s, 1584s, 1560m, 1527s, 1463m, 1400s, 1385s, 1298m, 1239w, 1208w, 1148w, 1121w, 1059m, 949m, 891w, 762w, 706m, 664w, 635w, 568w.

[CeEu]-(Ln32): [CeEu(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución casi incolora de las sales de Ce(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Eu(NO₃)₃·5H₂O (15,0mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La

mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 83%. ESI-MS: $[\text{CeEu}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1142,97724$. A. Elemental (0,11): $[\text{CeEu}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: C 42,33 (42,28); H 2,84 (2,73); N 4,39 (4,32). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3422mb, 1619s, 1584s, 1560m, 1528s, 1463m, 1401s, 1384s, 1298m, 1239w, 1208w, 1148w, 1121w, 1059m, 949m, 892w, 762w, 707m, 664w, 635w, 568w.

[CeGd]-Ln33): $[\text{CeGd}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,2mg, 0,035mmol) y $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,8mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en tolueno en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 53%. ESI-MS: $[\text{CeGd}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1147,98456$. A. Elemental (0,53): $[\text{CeGd}] \cdot 1,5\text{py} \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$: C 43,08 (42,74); H 3,48 (2,95); N 5,26 (5,69). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3407mb, 1618s, 1584s, 1557m, 1528s, 1463m, 1396s, 1384s, 1299m, 1242w, 1202w, 1121w, 1058m, 949m, 891w, 758w, 706m, 665w, 635w, 569w.

[CeTb]-Ln34): $[\text{CeTb}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,2mg, 0,035mmol) y $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,2mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 45%. ESI-MS: $[\text{CeTb}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1148,98384$. A. Elemental (0,38): $[\text{CeTb}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C 42,70 (42,34); H 2,71 (2,55); N 4,43 (4,81). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3422mb, 1618s, 1584s, 1560m, 1528s, 1463m, 1400s, 1384s, 1298m, 1239w, 1205w, 1120w, 1059m, 950m, 891w, 761w, 707m, 664w, 635w, 569w.

[CeDy]-Ln35): $[\text{CeDy}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,2mg, 0,035mmol) y $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16,0mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 52%. ESI-MS: $[\text{CeDy}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1153,98719$. A. Elemental (0,35): $[\text{CeDy}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: C 41,98 (41,78);

VII

H 2,82 (2,54); N 4,35 (4,71). (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3405mb, 1619s, 1584s, 1560m, 1529s, 1464m, 1401s, 1384s, 1325m, 1299m, 1239w, 1206w, 1121w, 1059m, 950m, 892w, 762w, 708m, 665w, 636w, 569w.

[CeHo]-(Ln36): [CeHo(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución rosada de las sales de Ce(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Ho(NO₃)₃·5H₂O (15,5mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en tolueno en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 45%. ESI-MS: [CeHo(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1154,98564. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3398mb, 1618s, 1584s, 1560m, 1527s, 1463m, 1401s, 1385s, 1325w, 1298m, 1238w, 1204w, 1120w, 1059m, 950m, 891w, 760w, 707m, 664w, 635w, 568w.

[CeEr]-(Ln37): [CeEr(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución rosa pálido de las sales de Ce(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Er(NO₃)₃·5H₂O (15,5mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 37%. ESI-MS: [CeEr(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1157,99328. A. Elemental (0,22): [CeEr]·2,5H₂O: C 42,72 (42,73); H 2,63 (2,62); N 4,43 (4,65). A. Metales: Ce 51,4% y Er 48,6%. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3424mb, 1618s, 1584s, 1559m, 1528s, 1463m, 1401s, 1384s, 1325w, 1298m, 1239w, 1205w, 1120w, 1059m, 950m, 892w, 761w, 707m, 664w, 635w, 568w.

[CeTm]-(Ln38): [CeTm(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución casi incolora de las sales de Ce(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Tm(NO₃)₃·5H₂O (15,6mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 29%. ESI-MS: [CeTm(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1158,99126. A. Elemental: [CeTm]·3,0H₂O: C 42,36 (42,28); H 2,69 (2,64); N 4,39 (4,60). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3427mb, 1618s, 1584s, 1558m, 1529s, 1463m, 1401s, 1385s, 1325w, 1299m, 1240w, 1200w, 1147w, 1120w, 1060m, 951m, 891w, 762w, 706m, 664w, 635w, 569w.

[CeYb]-(Ln39): [CeYb(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Ce(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Yb(NO₃)₃·5H₂O (15,2mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 30%. ESI-MS: [CeYb(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1163,99855. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3406mb, 1618s, 1584s, 1557m, 1529s, 1464m, 1401s, 1384s, 1324w, 1299m, 1239w, 1201w, 1148w, 1120w, 1060m, 951m, 891w, 763w, 706m, 664w, 635w, 569w.

[CeLu]-Ln40): [CeLu(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Ce(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Lu(NO₃)₃·6H₂O (16,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 10%. ESI-MS: [CeLu(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1165,00040. A. Elemental (0,51): [CeLu]·1py·1H₂O: C 41,91 (41,62); H 3,31 (2,80); N 4,89 (5,19). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3417mb, 1619s, 1584s, , 1529s, 1464m, 1401s, 1384s, 1300m, 1239w, 1201w, 1147w, 1120w, 1059m, 952m, 891w, 755w, 707m, 664w, 635w, 569w.

[PrNd]-Ln41): [PrNd(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución de las sales de Pr(NO₃)₃·6H₂O (15,3mg, 0,035mmol) y Nd(NO₃)₃·6H₂O (15,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 02%. ESI-MS: [PrNd(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1134,97002. A. Elemental (0,48): [PrNd]·4H₂O: C 42,56 (42,43); H 2,86 (2,42); N 4,41 (4,89). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3420mb, 1618s, 1584s, 1558m, 1525s, 1462m, 1399s, 1385s, 1297m, 1240w, 1206w, 1120w, 1057m, 1035w, 948m, 890w, 755w, 705m, 663w, 634w, 568w.

[PrSm]-Ln42): [PrSm(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución lima claro de las sales de Pr(NO₃)₃·6H₂O (15,3mg, 0,035mmol) y Sm(NO₃)₃·6H₂O (15,6mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 90%. ESI-MS:

VII

$[\text{PrSm}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1142,97777$. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3412mb, 1617s, 1584s, 1557m, 1526s, 1462m, 1385s, 1323w, 1299m, 1241w, 1202w, 1121w, 1057m, 1035w, 949m, 890w, 867w, 817w, 757m, 706m, 664w, 634w, 568w.

[PrEu]-(Ln43): $[\text{PrEu}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución casi incolora de las sales de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,3mg, 0,035mmol) y $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,0mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 70%. ESI-MS: $[\text{PrEu}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1143,97945$. A. Elemental (0,22): $[\text{PrEu}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: C 42,33 (42,11); H 2,84 (2,71); N 4,39 (4,71). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3399mb, 1619s, 1584s, 1560m, 1526s, 1463m, 1400s, 1385s, 1324w, 1298m, 1239w, 1207w, 1120w, 1058m, 948m, 891w, 761w, 706m, 664w, 635w, 568w.

[PrGd]-(Ln44): $[\text{PrGd}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución verdosa de las sales de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,3mg, 0,035mmol) y $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,8mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla con la que se hacen capas en tolueno en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 27%. ESI-MS: $[\text{PrGd}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1148,98645$. A. Elemental (0,40): $[\text{PrGd}] \cdot 0,5\text{py} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: C 43,17 (42,77); H 2,94 (2,62); N 4,77 (5,14). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3420mb, 1619s, 1584s, 1560m, 1527s, 1463m, 1400s, 1384s, 1298m, 1239w, 1208w, 1121w, 1059m, 949m, 891w, 762w, 707m, 665w, 636w, 568w.

[PrTb]-(Ln45): $[\text{PrTb}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución de tono verdoso de las sales de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,3mg, 0,035mmol) y $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,2mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla oscura con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 43%. ESI-MS: $[\text{PrTb}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1149,98605$. A. Elemental (0,25): $[\text{PrTb}] \cdot 0,5\text{py} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$: C 42,82 (42,57); H 2,99 (2,75); N 4,73 (4,83). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3421mb, 1619s, 1584s, 1560m, 1526s, 1464m, 1399s, 1385s, 1323w, 1298m, 1239w, 1204w, 1121w, 1057m, 949m, 891w, 764w, 706m, 664w, 635w, 568w.

[PrDy]-(Ln46): [PrDy(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución verdosa de las sales de Pr(NO₃)₃·6H₂O (15,3mg, 0,035mmol) y Dy(NO₃)₃·6H₂O (16,0mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución color maíz con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 72%. ESI-MS: [PrDy(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1154,98900. A. Elemental (0,09): [PrDy]·1py·3,5H₂O: C 44,24 (44,24); H 2,97 (3,01); N 5,16 (5,25). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3384mb, 1619s, 1584s, 1558m, 1526s, 1464m, 1384s, 1324w, 1299m, 1242w, 1202w, 1121w, 1058m, 950m, 890w, 764w, 706m, 664w, 635w, 569w.

[PrHo]-(Ln47): [PrHo(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución poco coloreada de las sales de Pr(NO₃)₃·6H₂O (15,3mg, 0,035mmol) y Ho(NO₃)₃·5H₂O (15,5mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución tono maíz con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 37%. ESI-MS: [PrHo(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1155,98785. A. Elemental (0,76): [PrHo]·1py·6,5H₂O: C 42,47 (41,80); H 3,28 (2,52); N 4,95 (5,59). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3421mb, 1618s, 1584s, 1558m, 1526s, 1463m, 1399s, 1384s, 1324w, 1298m, 1240w, 1202w, 1147m, 1120w, 1058m, 950m, 890w, 754w, 705m, 663w, 634w, 568w.

[PrEr]-(Ln48): [PrEr(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución casi incolora de las sales de Pr(NO₃)₃·6H₂O (15,3mg, 0,035mmol) y Er(NO₃)₃·5H₂O (15,6mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarillenta con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 60%. ESI-MS: [PrEr(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1158,99314. A. Elemental (1,94): [PrEr]·1py·9H₂O: C 41,10 (39,32); H 3,52 (2,71); N 4,79 (6,74). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3421mb, 1618s, 1584s, 1560m, 1529s, 1465m, 1384s, 1299m, 1239w, 1205w, 1121w, 1060m, 950m, 753w, 708m, 666w, 636w, 569w.

[PrTm]-(Ln49): [PrTm(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución verdosa de las sales de Pr(NO₃)₃·6H₂O (15,3mg, 0,035mmol) y Tm(NO₃)₃·5H₂O (15,6mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución anaranjada con la que se

VII

hacen capas en tolueno en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 90%. ESI-MS: [PrTm(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1159,99347. A. Elemental (0,24): [PrTm]·0,5py·3,5H₂O: C 43,08 (42,87); H 2,85 (2,62); N 4,76 (5,00). A. Metales: Pr XX,X% y Tm XX,X%. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3418mb, 1618s, 1584s, 1558m, 1528s, 1463m, 1401s, 1385s, 1299m, 1240w, 1203w, 1121w, 1060m, 951m, 891w, 756w, 706m, 663w, 635w, 568w.

[PrYb]-(Ln50): [PrYb(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Pr(NO₃)₃·6H₂O (15,3mg, 0,035mmol) y Yb(NO₃)₃·5H₂O (15,8mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en tolueno en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 26%. ESI-MS: [PrYb(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1164,99850. A. Elemental (0,36): [PrYb]·1,5py·4H₂O: C 44,51 (44,43); H 3,10 (2,74); N 5,44 (5,68). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3422mb, 1618s, 1584s, 1558m, 1530s, 1465m, 1401s, 1384s, 1322w, 1300m, 1242w, 1201w, 1120w, 1059m, 952m, 891w, 767w, 706m, 665w, 636w, 569w.

[PrLu]-(Ln51): [PrLu(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Pr(NO₃)₃·6H₂O (15,3mg, 0,035mmol) y Lu(NO₃)₃·6H₂O (16,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución anaranjada con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 61%. ESI-MS: [PrLu(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1166,00261. A. Elemental (0,11): [PrLu]·0,5py·4H₂O: C 42,00 (42,04); H 2,86 (2,77); N 4,64 (4,53). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3418mb, 1619s, 1584s, 1559m, 1529s, 1464m, 1402s, 1384s, 1326m, 1300m, 1239w, 1201w, 1147m, 1120w, 1059m, 952m, 891w, 755w, 707m, 664w, 635w, 569w.

[NdSm]-(Ln52): [NdSm(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución rosada de las sales de Nd(NO₃)₃·6H₂O (15,3mg, 0,035mmol) y Sm(NO₃)₃·6H₂O (15,6mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 87%. ESI-MS: [NdSm(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1145,98506. A. Elemental (0,57): [NdSm]·0,5py·6H₂O: C 42,11 (42,82); H 3,16 (2,67); N 4,65 (5,22). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3397mb, 1618s, 1584s,

1558m, 1526s, 1462m, 1399s, 1384s, 1323m, 1297m, 1239w, 1207w, 1147w, 1121w, 1058m, 948m, 890w, 754w, 706m, 664w, 635w, 568w.

[NdEu]-(Ln53): [NdEu(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución algo rosada de las sales de Nd(NO₃)₃·6H₂O (15,3mg, 0,035mmol) y Eu(NO₃)₃·5H₂O (15,0mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 69%. ESI-MS: [NdEu(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1144,97966. A. Elemental (0,33): [NdEu]·4,5H₂O: C 41,90 (41,84); H 2,83 (2,72); N 4,34 (4,70). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3422mb, 1619s, 1584s, 1560m, 1526s, 1464m, 1400s, 1384s, 1324w, 1298m, 1239w, 1208w, 1121w, 1058m, 945m, 891w, 762w, 707m, 665w, 636w, 568w.

[NdGd]-(Ln54): [NdGd(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución de las sales de Nd(NO₃)₃·6H₂O (15,3mg, 0,035mmol) y Gd(NO₃)₃·6H₂O (15,8mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarillenta con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 25%. ESI-MS: [NdGd(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1151,98777. A. Elemental (0,88): [NdGd]·1py·9H₂O: C 41,26 (40,59); H 3,53 (2,70); N 4,81 (5,78). A. Metales: IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3397mb, 1618s, 1584s, 1559m, 1527s, 1463m, 1396s, 1400s, 1384s, 1298m, 1240w, 1207w, 1147w, 1121w, 1058m, 949m, 891w, 754w, 706m, 664w, 635w, 568w.

[NdTb]-(Ln55): [NdTb(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución lilosa de las sales de Nd(NO₃)₃·6H₂O (15,3mg, 0,035mmol) y Tb(NO₃)₃·5H₂O (15,2mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarillenta con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 51%. ESI-MS: [NdTb(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1152,98654. A. Elemental (0,27): [NdTb]·0,5py·4,5H₂O: C 42,69 (42,96); H 2,98 (2,79); N 4,72 (4,87). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3398mb, 1618s, 1584s, 1559m, 1527s, 1463m, 1400s, 1384s, 1298m, 1239w, 1207w, 1147w, 1121w, 1058m, 949m, 891w, 754w, 707m, 664w, 635w, 568w.

[NdDy]-(Ln56): [NdDy(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

VII

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Nd(NO₃)₃·6H₂O (15,3mg, 0,035mmol) y Dy(NO₃)₃·6H₂O (16,0mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución anaranjada con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina y en polvo con un rendimiento del 65%. ESI-MS: [NdDy(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1155,99131. A. Elemental (0,24): [NdDy]·0,5py·4,5H₂O: C 42,57 (42,52); H 2,97 (2,74); N 4,70 (4,92). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3396mb, 1619s, 1584s, 1560m, 1526s, 1463m, 1399s, 1384s, 1297m, 1238w, 1205w, 1120w, 1058m, 949m, 890w, 754w, 707m, 664w, 636w, 568w.

[NdHo]-(Ln57): [NdHo(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución rosada de las sales de Nd(NO₃)₃·6H₂O (15,3mg, 0,035mmol) y Ho(NO₃)₃·5H₂O (15,5mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución color maíz con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 54%. ESI-MS: [NdHo(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1158,99279. A. Elemental (0,46): [NdHo]·1py·6H₂O: C 42,62 (42,40); H 3,22 (3,76); N 4,97 (5,37). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3419mb, 1619s, 1584s, 1559m, 1528s, 1464m, 14001s, 1384s, 1325w, 1298m, 1239w, 1207w, 1121w, 1059m, 950m, 892w, 757w, 707m, 665w, 636w, 569w.

[NdEr]-(Ln58): [NdEr(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución rosa palo de las sales de Nd(NO₃)₃·6H₂O (15,3mg, 0,035mmol) y Er(NO₃)₃·5H₂O (15,5mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución color maíz con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 35%. ESI-MS: [NdEr(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1161,99370. A. Elemental (0,21): [NdEr]·4H₂O: C 41,70 (41,62); H 2,80 (2,71); N 4,32 (4,36). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3400mb, 1619s, 1584s, 1560m, 1527s, 1464m, 1401s, 1384s, 1299m, 1239w, 1206w, 1121w, 1059m, 950m, 892w, 816w, 761w, 708m, 665w, 636w, 569w.

[NdTm]-(Ln59): [NdTm(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución casi incolora de las sales de Nd(NO₃)₃·6H₂O (15,3mg, 0,035mmol) y Tm(NO₃)₃·5H₂O (15,6mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se

hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 18%. ESI-MS: $[\text{NdTm}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1162,99942$. A. Elemental (0,43): $[\text{NdTm}] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$: C 41,93 (41,67); H 2,74 (2,49); N 4,35 (4,78). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3432mb, 1619s, 1584s, 1559m, 1528s, 1464m, 14001s, 1384s, 1325w, 1299m, 1239w, 1205w, 1121w, 1059m, 950m, 892w, 759w, 707m, 665w, 636w, 569w.

[NdYb]-(Ln60): $[\text{NdYb}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución algo rosada de las sales de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,3mg, 0,035mmol) y $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,8mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 75%. ESI-MS: $[\text{NdYb}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1168,00304$. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3422mb, 1619s, 1584s, 1560m, 1528s, 1464m, 1401s, 1385s, 1326w, 1299m, 1239w, 1205w, 1148w, 1121w, 1058m, 951m, 892w, 762w, 707m, 664w, 636w, 569w.

[NdLu]-(Ln61): $[\text{NdLu}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,2mg, 0,035mmol) y $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución anaranjada con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 56%. ESI-MS: $[\text{NdLu}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1169,00118$. A. Elemental (0,47): $[\text{NdLu}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: C 41,45 (41,86); H 2,78 (2,65); N 4,30 (3,83). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3418mb, 1619s, 1584s, 1559m, 1530s, 1464m, 1402s, 1384s, 1300m, 1239w, 1201w, 1147m, 1120w, 1059m, 952m, 891w, 755w, 707m, 663w, 635w, 569w.

[SmEu]-(Ln62): $[\text{SmEu}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución algo coloreada de las sales de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,6mg, 0,035mmol) y $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,0mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 40%. ESI-MS: $[\text{SmEu}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1154,99300$. A. Elemental (0,28): $[\text{SmEu}] \cdot 0,5\text{py} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$: C 42,71 (42,44); H 2,98 (2,71); N 4,72 (4,95). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3399mb, 1619s, 1585s,

VII

1559m, 1526s, 1463m, 1400s, 1384s, 1297m, 1240w, 1208w, 1121w, 1057m, 949m, 890w, 755w, 706m, 664w, 635w, 568w.

[SmGd]-(Ln63): [SmGd(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Sm(NO₃)₃·6H₂O (15,6mg, 0,035mmol) y Gd(NO₃)₃·6H₂O (15,9mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución color maíz con la que se hacen capas en tolueno en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 67%. ESI-MS: [SmGd(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1159,99473. A. Elemental (0,19): [SmGd]·3H₂O: C 42,41 (42,31); H 2,69 (2,64); N 4,40 (4,59). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3415mb, 1619s, 1585s, 1560m, 1526s, 1464m, 1401s, 1384s, 1325w, 1298m, 1239w, 1209w, 1148w, 1121w, 1058m, 949m, 892w, 763w, 707m, 665w, 636w, 568w.

[SmTb]-(Ln64): [SmTb(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Sm(NO₃)₃·6H₂O (15,6mg, 0,035mmol) y Tb(NO₃)₃·5H₂O (15,2mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarillenta con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 75%. ESI-MS: [SmTb(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1160.99488. A. Elemental (0,16): [SmTb]·0,5py·2H₂O: C 43,97 (44,13); H 2,68 (2,79); N 4,86 (4,89). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3422mb, 1619s, 1585s, 1560m, 1526s, 1464m, 1400s, 1384s, 1324m, 1298m, 1239w, 1208w, 1147w, 1121w, 1058m, 949m, 891w, 760w, 707m, 665w, 636w, 568w.

[SmDy]-(Ln65): [SmDy(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución poco coloreada de las sales de Sm(NO₃)₃·6H₂O (15,3mg, 0,035mmol) y Dy(NO₃)₃·6H₂O (15,5mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución color maíz con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 61%. ESI-MS: [SmEr(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1166.001654. A. Elemental (0,05): [SmHo]·4H₂O: C 41,64 (41,68); H 2,80 (2,85); N 4,32 (4,36). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3411mb, 1619s, 1585s, 1560m, 1526s, 1464m, 1401s, 1384s, 1325w, 1298m, 1239w, 1207w, 1147m, 1121w, 1058m, 950m, 892m, 761w, 707m, 665w, 636w, 569w.

[SmHo]-(Ln66): [SmHo(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución algo rosada de las sales de Sm(NO₃)₃·6H₂O (15,6mg, 0,035mmol) y Ho(NO₃)₃·5H₂O (15,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarillenta con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 48%. ESI-MS: [SmHo(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1167,00265. A. Elemental (0,09): [SmHo]·3H₂O: C 42,16 (42,08); H 2,67 (2,77); N 4,37 (4,37). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3422mb, 1619s, 1585s, 1560m, 1528s, 1465m, 14001s, 1384s, 1325w, 1298m, 1239w, 1209w, 1148w, 1121w, 1059m, 950m, 892m, 761w, 707m, 666w, 636w, 569w.

[SmEr]-(Ln67): [SmEr(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución poco coloreada de las sales de Sm(NO₃)₃·6H₂O (15,3mg, 0,035mmol) y Er(NO₃)₃·5H₂O (15,5mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución color maíz con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 31%. ESI-MS: [SmEr(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1170,00749. A. Elemental (0,04): [SmEr]·4H₂O: C 41,50 (41,54); H 2,79 (2,83); N 4,30 (4,35). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3411mb, 1619s, 1585s, 1560m, 1526s, 1464m, 1401s, 1384s, 1325w, 1298m, 1239w, 1207w, 1147m, 1121w, 1058m, 950m, 892m, 761w, 707m, 665w, 636w, 569w.

[SmTm]-(Ln68): [SmTm(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Sm(NO₃)₃·6H₂O (15,6mg, 0,035mmol) y Tm(NO₃)₃·5H₂O (15,6mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de menos de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 56%. ESI-MS: [SmTm(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1171,00621. A. Elemental (0,11): [SmTm]·0,5py·4,5H₂O: C 42,23 (42,21); H 2,95 (2,84); N 4,67 (4,61). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3422mb, 1619s, 1586s, 1561m, 1520s, 1465m, 1397s, 1385s, 1325w, 1304m, 1237w, 1207w, 1162w, 1119w, 1055m, 948m, 891m, 752w, 707m, 667w, 637w, 568w.

[SmYb]-(Ln69): [SmYb(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Sm(NO₃)₃·6H₂O (15,6mg, 0,035mmol) y Yb(NO₃)₃·5H₂O (15,6mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se

VII

hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de pocos días se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 50%. ESI-MS: $[\text{SmYb}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1176,01292$. A. Elemental (0,21): $[\text{SmYb}] \cdot 0,5\text{py} \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$: C 41,50 (41,49); H 3,04 (2,83); N 4,58 (4,63). A. Metales: IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3422mb, 1619s, 1585s, 1561m, 1528s, 1466m, 1402s, 1384s, 1325w, 1300m, 1238w, 1207w, 1120w, 1058m, 948m, 765w, 708m, 668w, 637w, 569w.

[SmLu]-(Ln70): $[\text{SmLu}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,6mg, 0,035mmol) y $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución color maíz con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 87%. ESI-MS: $[\text{SmLu}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1177,01486$. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3436mb, 1617s, 1585s, 1559m, 1522s, 1464m, 1400s, 1384s, 1298m, 1239w, 1205w, 1147w, 1120w, 1058m, 950m, 891w, 755w, 707m, 667w, 635w, 568w.

[EuGd]-(Ln71): $[\text{EuGd}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,0mg, 0,035mmol) y $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,8mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarillenta con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto tanto en forma cristalina como polvo, con un rendimiento del 16%. ESI-MS: $[\text{EuGd}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1158,99895$. A. Elemental (0,87): $[\text{EuGd}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: C 38,55 (37,68); H 3,45 (2,61); N 4,00 (4,50). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3408mb, 1619s, 1585s, 1560m, 1526s, 1465m, 1402s, 1384s, 1324w, 1299m, 1238w, 1204w, 1148w, 1119w, 1058m, 947m, 754w, 707m, 668w, 638w, 569w.

[EuTb]-(Ln72): $[\text{EuTb}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución casi incolora de las sales de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,0mg, 0,035mmol) y $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,2mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarillenta con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de pocos días se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 41%. ESI-MS: $[\text{EuTb}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1162,00147$. A. Elemental (0,33): $[\text{EuTb}] \cdot 0,5\text{py} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: C 41,61 (41,30); H 3,12 (2,79); N 4,60 (4,93). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3393mb, 1619s, 1585s,

1560m, 1527s, 1464m, 1400s, 1384s, 1325w, 1298m, 1239w, 1208w, 1147w, 1121w, 1058m, 950m, 891m, 755w, 707m, 665w, 636w, 568w.

[EuDy]-(Ln73): [EuDy(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Eu(NO₃)₃·5H₂O (15,0mg, 0,035mmol) y Dy(NO₃)₃·6H₂O (16,0mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarillenta con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unos días se obtiene el compuesto en forma cristalina y algo de polvo con un rendimiento del 45%. ESI-MS: [EuDy(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1165,00119. A. Elemental (0,31): [EuDy]·0,5py·4,5H₂O: C 42,33 (42,23); H 2,95 (2,78); N 4,68 (4,99). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3410mb, 1619s, 1585s, 1560m, 1526s, 1464m, 1401s, 1385s, 1324w, 1298m, 1239w, 1239w, 1208w, 1148w, 1120w, 1058m, 949m, 891m, 759w, 707m, 665w, 636w, 568w.

[EuHo]-(Ln74): [EuHo(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución rosada de las sales de Eu(NO₃)₃·5H₂O (15,0mg, 0,035mmol) y Ho(NO₃)₃·5H₂O (15,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarillenta con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de pocos días se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 38%. ESI-MS: [EuHo(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1168,00180. A. Elemental (0,24): [EuHo]·6H₂O: C 40,40 (40,29); H 3,01 (2,77); N 4,19 (4,34). A. Metales: IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3418mb, 1621s, 1585s, 1560m, 1525s, 1464m, 1402s, 1384s, 1325w, 1301m, 1236w, 1206w, 1117w, 1057m, 946m, 891m, 762w, 707m, 668w, 638w, 569w.

[EuEr]-(Ln75): [EuEr(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución algo rosada de las sales de Eu(NO₃)₃·5H₂O (15,0mg, 0,035mmol) y Er(NO₃)₃·5H₂O (15,5mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución color maíz con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 40%. ESI-MS: [EuEr(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1169,00690. A. Elemental (0,67): [EuEr]·1py·7,5H₂O: C 41,53 (41,05); H 3,35 (2,68); N 4,84 (5,34). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3335mb, 1619s, 1585s, 1562m, 1526s, 1465m, 1403s, 1384s, 1325w, 1299m, 1235w, 1206w, 1148w, 1116w, 1056m, 945m, 894m, 818w, 765w, 706m, 670w, 638w, 568w.

[EuTm]-(Ln76): [EuTm(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

VII

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Eu(NO₃)₃·5H₂O (15,0mg, 0,035mmol) y Tm(NO₃)₃·5H₂O (15,6mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 22%. ESI-MS: [EuTm(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1172,00836. A. Elemental (0,1): [EuTm]·4,5H₂O: C 41,11 (41,21); H 2,84 (2,79); N 4,26 (4,16). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3420mb, 1617s, 1585s, 1559m, 1526s, 1465m, 1405s, 1384s, 1325w, 1300m, 1235w, 1207w, 1116w, 1056m, 945m, 891m, 765w, 706m, 668w, 639w, 569w.

[EuYb]-(Ln77): [EuYb(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Eu(NO₃)₃·5H₂O (15,0mg, 0,035mmol) y Yb(NO₃)₃·5H₂O (15,8mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 33%. ESI-MS: [EuYb(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1175,01178. A. Elemental (0,38): [EuYb]·0,5py·7,5H₂O: C 40,39 (40,06); H 3,25 (2,87); N 4,46 (4,58). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3417mb, 1619s, 1585s, 1560m, 1527s, 1464m, 1400s, 1385s, 1326w, 1298m, 1239w, 1207w, 1147m, 1121w, 1059m, 950m, 756w, 707m, 665w, 635w.

[EuLu]-(Ln78): [EuLu(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Eu(NO₃)₃·5H₂O (15,0mg, 0,035mmol) y Lu(NO₃)₃·6H₂O (16,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución color maíz con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 58%. ESI-MS: [EuLu(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1178,01591. A. Elemental (0,27): [EuLu]·1H₂O·1HNO₃: C 40,93 (40,97); H 2,37 (2,64); N 5,30 (5,40). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3420mb, 1619s, 1586s, 1561m, 1529s, 1465m, 1400s, 1384s, 1300m, 1239w, 1209w, 1121w, 1061m, 947m, 893w, 756w, 708m, 669w, 637w, 569w.

[GdTb]-(Ln79): [GdTb(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Gd(NO₃)₃·6H₂O (15,8mg, 0,035mmol) y Tb(NO₃)₃·5H₂O (15,2mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución color maíz con la que se

hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en polvo con un rendimiento del 10%. ESI-MS: $[\text{GdTb}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1167,00418$. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3397mb, 1619s, 1585s, 1560m, 1526s, 1464m, 1396s, 1385s, 1325w, 1298m, 1239w, 1207w, 1120w, 1058m, 949m, 891m, 761w, 707m, 665w, 636w, 568w.

[GdDy]-(Ln80): $[\text{GdDy}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,8mg, 0,035mmol) y $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16,0mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución anaranjada con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 47%. ESI-MS: $[\text{GdDy}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1170,00215$. A. Elemental (0,32): $[\text{GdDy}] \cdot 0,5\text{py} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: C 42,45 (42,13); H 2,89 (2,82); N 4,69 (4,98). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3417mb, 1620s, 1585s, 1558m, 1526s, 1464m, 1402s, 1325w, 1298m, 1239w, 1210w, 1121w, 1059m, 950m, 891m, 757w, 708m, 666w, 636w, 568w.

[GdHo]-(Ln81): $[\text{GdHo}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,8mg, 0,035mmol) y $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,5mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución color maíz con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 12%. ESI-MS: $[\text{GdHo}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1173,00869$. A. Elemental (0,38): $[\text{GdHo}] \cdot 0,5\text{py} \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$: C 41,00 (40,86); H 3,15 (2,78); N 4,53 (4,85). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3397mb, 1617s, 1585s, 1559m, 1526s, 1464m, 1399s, 1384s, 1324w, 1297m, 1239w, 1207w, 1147m, 1121w, 1058m, 949m, 891m, 756w, 707m, 668w, 636w, 568w.

[GdEr]-(Ln82): $[\text{GdEr}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,0mg, 0,035mmol) y $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,5mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución color maíz con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma polvo con un rendimiento del 25%. ESI-MS: $[\text{GdEr}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1174,00605$. A. Elemental (0,31): $[\text{GdEr}] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$: C 41,00 (40,87); H 2,83 (2,70); N 4,25 (4,56). A. Metales: IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3412mb, 1618s, 1585s, 1560m, 1527s, 1464m,

VII

1401s, 1384s, 1325w, 1298m, 1239w, 1207w, 1147m, 1121w, 1058m, 950m, 891m, 755w, 707m, 665w, 636w, 569w.

[GdTm]-(Ln83): [GdTm(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución casi incolora de las sales de Gd(NO₃)₃·6H₂O (15,8mg, 0,035mmol) y Tm(NO₃)₃·5H₂O (15,6mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución anaranjada con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma polvo con un rendimiento del 09%. ESI-MS: [GdTm(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1177,01017. A. Elemental (1,37): [GdTm]·10H₂O: C 38,09 (36,81); H 3,41 (2,04); N 3,95 (4,39). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3397mb, 1619s, 1585s, 1560m, 1527s, 1464m, 1401s, 1384s, 1325w, 1299m, 1239w, 1206w, 1147m, 1121w, 1058m, 950m, 892m, 756w, 708m, 666w, 636w, 569w.

[GdYb]-(Ln84): [GdYb(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Gd(NO₃)₃·6H₂O (15,8mg, 0,035mmol) y Yb(NO₃)₃·5H₂O (15,8mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 20%. ESI-MS: [GdYb(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1182,01738. A. Elemental (0,86): [GdYb]·0,5py·9H₂O: C 39,49 (38,70); H 3,38 (2,52); N 4,36 (5,21). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3417mb, 1619s, 1585s, 1560m, 1529s, 1465m, 1401s, 1384s, 1325w, 1298m, 1239w, 1208w, 1121w, 1059m, 950m, 892m, 758w, 708m, 666w, 636w, 570w.

[GdLu]-(Ln85): [GdLu(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Gd(NO₃)₃·6H₂O (15,8mg, 0,035mmol) y Lu(NO₃)₃·6H₂O (16,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución color maíz a la que se le añade gota a gota 200 μ L de nítrico concentrado y después de 10 min agitando se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 53%. ESI-MS: [GdLu(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1183,01586. A. Elemental (0,35): [GdLu]·2H₂O·1HNO₃: C 40,22 (40,57); H 2,47 (2,80); N 5,21 (5,36). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3422mb, 1619s, 1585s, 1560m, 1528s, 1465m, 1401s, 1384s, 1325m, 1299m, 1239w, 1208w, 1147w, 1121w, 1058m, 950m, 892w, 756w, 708m, 666w, 637w, 569w.

[TbDy]-(Ln86): [TbDy(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Tb(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Dy(NO₃)₃·6H₂O (16,0mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución anaranjada con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 28%. ESI-MS: [TbDy(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1173,00622. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3435mb, 1619s, 1585s, 1561m, 1529s, 1465m, 1402s, 1384s, 1326w, 1298m, 1240w, 1210w, 1121w, 1059m, 950m, 894m, 767w, 708m, 665w, 637w, 570w.

[TbHo]-(Ln87): [TbHo(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución de las sales de Tb(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Ho(NO₃)₃·5H₂O (15,5mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarillenta con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 67%. ESI-MS: [TbHo(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1174,00741. A. Elemental (0,16): [TbHo]·4H₂O: C 41,30 (41,14); H 2,77 (2,68); N 4,28 (4,43). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3416mb, 1619s, 1586s, 1561m, 1528s, 1464m, 1401s, 1384s, 1325w, 1298m, 1239w, 1208w, 1121w, 1058m, 950m, 892m, 761w, 708m, 666w, 637w, 568w.

[TbEr]-(Ln88): [TbEr(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución casi incolora de las sales de Tb(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Er(NO₃)₃·5H₂O (15,5mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución anaranjada con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en parte en forma cristalina con un rendimiento del 56%. ESI-MS: [TbEr(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1177,00964. A. Elemental (0,88): [TbEr]·10H₂O: C 38,09 (37,41); H 3,41 (2,53); N 3,95 (3,56). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3422mb, 1619s, 1586s, 1561m, 1529s, 1466m, 1402s, 1384s, 1326w, 1299m, 1239w, 1209m, 1148w, 1121w, 1059m, 951m, 893m, 764w, 709m, 667w, 637w, 569w.

[TbTm]-(Ln89): [TbTm(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Tb(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Tm(NO₃)₃·5H₂O (15,6mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución narnaja con la que se

VII

hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma polvo con un rendimiento del 11%. ESI-MS: $[\text{TbTm}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1178,01300$. A. Elemental (0,48): $[\text{TbTm}] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$: C 40,35 (40,29); H 2,93 (2,48); N 4,18 (3,71). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3419mb, 1627s, 1586s, 1550m, 1542s, 1487m, 1461s, 1385s, 1280m, 1254w, 1193w, 1134w, 1069m, 1021m, 964m, 918m, 826w, 769w, 732m, 694m, 664w, 596w.

[TbYb]-(Ln90): $[\text{TbYb}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,2mg, 0,035mmol) y $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,6mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma polvo con un rendimiento del 18%. ESI-MS: $[\text{TbYb}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1183,02022$. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3421mb, 1619s, 1586s, 1561m, 1527s, 1466m, 1402s, 1384s, 1300m, 1236w, 1206w, 1117w, 1057m, 947m, 894w, 765w, 708m, 670w, 638w, 569w.

[TbLu]-(Ln91): $[\text{TbLu}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,2mg, 0,035mmol) y $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución anaranjada con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 43%. ESI-MS: $[\text{TbLu}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1184,01618$. A. Elemental (1,2): $[\text{TbLu}] \cdot 6\text{py} \cdot 10\text{HNO}_3$: C 38,31 (37,58); H 2,91 (3,01); N 11,91 (13,11). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3415mb, 1619s, 1586s, 1562m, 1529s, 1466m, 1396s, 1384s, 1299m, 1239w, 1207w, 1121w, 1059m, 951m, 892w, 765w, 707m, 665w, 637w, 569w.

[DyHo]-(Ln91): $[\text{DyHo}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución un poco rosada de las sales de $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16,0mg, 0,035mmol) y $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,5mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución color maíz a la que se añade ácido nítrico (200 μL) por 5 minutos y se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina y se lava con agua para disolver la sal de piridinio, con un rendimiento del 25%. ESI-MS: $[\text{DyHo}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1179,01057$. A. Elemental (1,40): $[\text{DyHo}] \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HNO}_3$: C 34,95 (33,46); H 3,26 (2,45); N 5,43 (4,10). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3444mb,

1622s, 1585s, 1557m, 1487s, 1439m, 1384s, 1280m, 1193w, 1071w, 1021m, 918m, 827w, 769w, 731m, 694w, 665w, 596w.

[DyEr]-(Ln92): [DyEr(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución casi incolora de las sales de Dy(NO₃)₃·6H₂O (16,0mg, 0,035mmol) y Er(NO₃)₃·5H₂O (15,5mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución color maíz con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma polvo con un rendimiento del 17%. ESI-MS: [LaCe(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1180,01135. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3436mb, 1619s, 1586s, 1560m, 1528s, 1466m, 1404m, 1384s, 1300m, 1235w, 1206w, 1118w, 1058m, 948m, 765w, 708m, 670w, 639w, 569w.

[DyTm]-(Ln93): [DyTm(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Dy(NO₃)₃·6H₂O (16,0mg, 0,035mmol) y Tm(NO₃)₃·5H₂O (15,6mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja a la que se añade ácido nítrico (200 μ L) por 5 minutos y con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina que se lava con agua para disolver las sales, con un rendimiento del 20%. ESI-MS: [DyTm(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1183,01785. A. Elemental (0,82): [DyTm]·10H₂O·2,5HNO₃: C 34,17 (33,52); H 3,22 (2,40); N 5,76 (5,09). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3416mb, 1626s, 1585s, 1547m, 1536s, 1447w, 1462m, 1439s, 1384s, 1280m, 1239w, 1193w, 1121w, 1071m, 1022m, 918m, 827w, 770w, 731m, 695m, 664w, 597w.

[DyYb]-(Ln94): [DyYb(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Dy(NO₃)₃·6H₂O (16,0mg, 0,035mmol) y Yb(NO₃)₃·5H₂O (15,8mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja a la que se añade ácido nítrico (200 μ L) por 5 minutos y con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma polvo que se lava con agua y con un rendimiento del 03%. ESI-MS: [DyYb(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1186,02058. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3420mb, 1617s, 1586s, 1559m, 1522s, 1465m, 1384s, 1286m, 1195w, 1121w, 1059m, 1021w, 949m, 891w, 758w, 668w, 636w, 568w.

[DyLu]-(Ln95): [DyLu(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

VII

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Dy(NO₃)₃·6H₂O (16,0mg, 0,035mmol) y Lu(NO₃)₃·6H₂O (16,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución rojiza a la que se añade ácido nítrico (200μL) por 5 minutos con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina que se lava con agua y con un rendimiento del 31%. ESI-MS: [DyLu(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1189,02340. A. Elemental (0,13): [DyLu]·4,5H₂O·1HNO₃: C 38,77 (38,64); H 2,75 (2,65); N 5,02 (5,05). IR (Pastillas KBr, ν/cm⁻¹): 3414mb, 1618s, 1586s, 1560m, 1526s, 1464m, 1400s, 1384s, 1325w, 1299m, 1240w, 1207w, 1121w, 1058m, 950m, 891w, 753w, 706m, 665w, 636w, 569w.

[HoEr]-(Ln96): [HoEr(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución rosada de las sales de Ho(NO₃)₃·5H₂O (15,5mg, 0,035mmol) y Er(NO₃)₃·5H₂O (15,5mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución color rojizo a la que se añade ácido nítrico (200μL) por 5 minutos con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina que se lava con agua y con un rendimiento del 21%. ESI-MS: [HoEr(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1183,01374. IR (Pastillas KBr, ν/cm⁻¹): 3416mb, 1619s, 1586s, 1560m, 1527s, 1464m, 1401s, 1384s, 1298m, 1239w, 1207w, 1147w, 1121w, 1058m, 950m, 892w, 760w, 708m, 666w, 636w, 569w.

[HoTm]-(Ln97): [HoTm(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución casi incolora de las sales de Ho(NO₃)₃·5H₂O (15,5mg, 0,035mmol) y Tm(NO₃)₃·5H₂O (15,6mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución rojiza a la que se añade ácido nítrico (200μL) por 5 minutos con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina que se lava con agua y con un rendimiento del 03%. ESI-MS: [HoTm(HL1)₂(H₂L1)]⁺ m/z = 1184,01460. IR (Pastillas KBr, ν/cm⁻¹): 3420mb, 1618s, 1586s, 1560m, 1528s, 1487m, 1405s, 1384s, 1301m, 1236w, 1207w, 1116w, 1057m, 945m, 897w, 765w, 707m, 668w, 640w, 569w.

[HoYb]-(Ln98): [HoYb(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Ho(NO₃)₃·5H₂O (15,5mg, 0,035mmol) y Yb(NO₃)₃·5H₂O (15,8mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La

mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución rojiza con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma polvo con un rendimiento del 08%. ESI-MS: $[\text{HoYb}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1189,02411$. A. Elemental (0,86): $[\text{HoYb}] \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HNO}_3$: C 35,12 (34,41); H 3,14 (2,19); N 5,46 (5,83). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3397mb, 1619s, 1586s, 1561m, 1529s, 1465m, 1402s, 1384s, 1325w, 1298m, 1239w, 1208w, 1121w, 1058m, 951m, 892w, 755w, 708m, 666w, 637w, 569w.

[HoLu]-(Ln99): $[\text{HoLu}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución casi incolora de las sales de $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,5mg, 0,035mmol) y $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución rojiza a la que se le añaden 0,2mL de HNO_3 concentrado, tras agitar 10 min para homogeneizar, se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma polvo con un rendimiento del 20%. ESI-MS: $[\text{HoLu}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1190,02368$. A. Elemental (0,1): $[\text{HoLu}] \cdot 0,5\text{py} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot 3,5\text{HNO}_3$: C 36,52 (36,66); H 2,52 (2,54); N 7,19 (7,30). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3409mb, 1619s, 1588s, 1560m, 1529s, 1465m, 1402s, 1384s, 1325w, 1299m, 1239w, 1209w, 1147w, 1122w, 1059m, 952m, 892w, 759w, 708m, 666w, 636w, 569w.

[ErTm]-(Ln100): $[\text{ErTm}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,5mg, 0,035mmol) y $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,6mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución anaranjada a la que se añade ácido nítrico (200 μL) por 5 minutos con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina que se lava con agua y con un rendimiento del 20%. ESI-MS: $[\text{ErTm}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1187,02088$. A. Elemental (0,13): $[\text{ErTm}] \cdot 3,5\text{py} \cdot 4\text{HNO}_3$: C 35,06 (35,03); H 2,58 (2,45); N 6,81 (6,83). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3392 mb, 1619s, 1585s, 1561m, 1526s, 1466m, 1405s, 1384s, 1302m, 1236w, 1206w, 1117m, 1057m, 944m, 897w, 765w, 708m, 671w, 639w, 568w.

[ErYb]-(Ln101): $[\text{ErYb}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,5mg, 0,035mmol) y $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,8mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja a la que posteriormente se le gotean 200 μL de HNO_3 concentrado con la solución acidificada se

VII

hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma polvo con un rendimiento del 41%. ESI-MS: $[\text{ErYb}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1190,02258$. A. Elemental (1,87): $[\text{ErYb}] \cdot 1,5\text{py} \cdot 8,5\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HNO}_3$: C 38,20 (36,39); H 3,33 (2,59); N 6,36 (8,29). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3422mb, 1619s, 1584s, 1560m, 1528s, 1464m, 1401s, 1384s, 1325m, 1299m, 1239w, 1205w, 1148w, 1121w, 1059m, 951m, 892w, 762w, 707m, 664w, 636w, 569w.

[ErLu]-Ln102): $[\text{ErLu}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución casi incolora de las sales de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (16,4mg, 0,035mmol) y $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución rojiza con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma polvo mayoritariamente, con un rendimiento del 07%. ESI-MS: $[\text{ErLu}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1193,02619$. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3408mb, 1619s, 1586s, 1559m, 1528s, 1466m, 1384s, 1298m, 1239w, 1209w, 1148w, 1121w, 1059m, 951m, 892w, 756w, 709m, 666w, 637w, 568w.

[TmYb]-Ln103): $[\text{TmYb}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,6mg, 0,035mmol) y $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,8mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución rojiza que finalmente se acidifica con 0,2mL de HNO_3 concentrado. Se deja agitar 10min y se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma polvo con un rendimiento del 05%. ESI-MS: $[\text{TmYb}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1193,02515$. A. Elemental (1,99): $[\text{TmYb}] \cdot 2\text{py} \cdot 8,5\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{HNO}_3$: C 39,78 (37,92); H 3,43 (2,52); N 6,33 (8,32). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3420mb, 1617s, 1587s, 1560m, 1528s, 1466m, 1396s, 1384s, 1304m, 1236w, 1211w, 1161w, 114w, 1058m, 944m, 894w, 754w, 707m, 672w, 640w, 570w.

[TmLu]-Ln104): $[\text{TmLu}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,6mg, 0,035mmol) y $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución roja con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma polvo con un rendimiento del 13%. ESI-MS: $[\text{TmLu}(\text{HL}1)_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$ $m/z = 1194,02926$. A. Elemental (2,58): $[\text{TmLu}] \cdot 8,5\text{py} \cdot 10\text{HNO}_3$: C 41,07 (39,01); H 3,17 (3,315); N 12,31 (14,90). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3423mb, 1637m, 1618s, 1587s, 1559m,

1529s, 1487m, 1384s, 1298m, 1239w, 1204w, 1161w, 1115w, 1057m, 941m, 825w, 754w, 681w, 636w, 607w.

[YbLu]-(Ln105): [YbLu(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Yb(NO₃)₃·5H₂O (15,8mg, 0,035mmol) y Lu(NO₃)₃·6H₂O (16,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución roja con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma polvo con un rendimiento del 07%. ESI-MS: [YbLu(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1199,03022. A. Elemental (0,54): [YbLu]·6,5py·10HNO₃: C 38,70 (38,17); H 2,95 (2,95); N 11,94 (12,46). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3423mb, 1618s, 1586s, 1527s, 1488s, 1462m, 1384s, 1305m, 1237w, 1205w, 1116w, 1057m, 941m, 888w, 824w, 756w, 708m, 683w, 639w, 606w, 569w.

[LaY]-(Ln106): [LaY(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de La(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Y(NO₃)₃·6H₂O (13,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 90%. ESI-MS: [LaY (HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1077,9649. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3423mb, 1618s, 1584s, 1530s, 1464m, 1403s, 1384s, 1299m, 1240w, 1204w, 1148w, 1121w, 1061m, 951m, 891w, 763w, 707m, 668w, 636w, 570w.

[CeY]-(Ln107): [CeY(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Ce(NO₃)₃·6H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Y(NO₃)₃·6H₂O (13,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 92%. ESI-MS: [CeY(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1078,9649. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3407mb, 1618s, 1584s, 1558m, 1529s, 1464m, 1402s, 1384s, 1325m, 1299m, 1240w, 1205w, 1121w, 1060m, 951m, 891w, 817w, 760w, 707m, 664w, 636w, 569w.

[PrY]-(Ln108): [PrY(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Pr(NO₃)₃·6H₂O

VII

(15,3mg, 0,035mmol) y $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (13,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarilla con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de una semana se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 85%. ESI-MS: $[PrY(HL)_2(H_2L)_1]^+$ $m/z = 1079,9654$. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3406mb, 1618s, 1584s, 1558m, 1528s, 1463m, 1401s, 1384s, 1325m, 1299m, 1240w, 1204w, 1147m, 1121w, 1059m, 950m, 891w, 815w, 754w, 706m, 664w, 634w, 569w.

[NdY]-(Ln109): $[NdY(HL)_2(H_2L)(NO_3)(py)(H_2O)]$

Una solución amarilla del ligando H_3L_1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (15,2mg, 0,035mmol) y $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (13,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarillenta con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 89%. ESI-MS: $[NdY(HL)_2(H_2L)_1]^+$ $m/z = 1082,9655$. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3417mb, 1619s, 1584s, 1560m, 1528s, 1464m, 1401s, 1384s, 1325w, 1298m, 1240w, 1208w, 1148w, 1121w, 1059m, 950m, 892w, 756w, 707m, 665w, 636w, 569w.

[SmY]-(Ln110): $[SmY(HL)_2(H_2L)(NO_3)(py)(H_2O)]$

Una solución amarilla del ligando H_3L_1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (16,6mg, 0,035mmol) y $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (13,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarillenta con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 73%. ESI-MS: $[SmY(HL)_2(H_2L)_1]^+$ $m/z = 1090,9698$. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3423mb, 1619s, 1585s, 1560m, 1528s, 1465m, 1396s, 1384s, 1298m, 1240w, 1209w, 1148w, 1122w, 1059m, 950m, 892w, 756w, 707m, 666w, 636w, 569w.

[EuY]-(Ln111): $[EuY(HL)_2(H_2L)(NO_3)(py)(H_2O)]$

Una solución amarilla del ligando H_3L_1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (15,1mg, 0,035mmol) y $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (13,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución amarillenta con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 84%. ESI-MS: $[EuY(HL)_2(H_2L)_1]^+$ $m/z = 1091,9776$. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3406mb, 1619s, 1585s, 1560m, 1527s, 1465m, 1396s, 1384s, 1325w, 1298m, 1239w, 1209w, 1121w, 1058m, 949m, 892w, 754w, 707m, 666w, 637w, 569w.

[GdY]-(Ln112): [GdY(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Gd(NO₃)₃·6H₂O (15,8mg, 0,035mmol) y Y(NO₃)₃·6H₂O (13,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución color maíz con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 75%. ESI-MS: [GdY(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1096,9775. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3413mb, 1617s, 1585s, 1559m, 1526s, 1465m, 1399s, 1384s, 1325w, 1298m, 1240w, 1209w, 1147w, 1122w, 1059m, 951m, 892w, 757w, 708m, 668w, 637w, 569w.

[TbY]-(Ln113): [TbY(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Tb(NO₃)₃·5H₂O (15,2mg, 0,035mmol) y Y(NO₃)₃·6H₂O (13,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución color maíz con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 75%. ESI-MS: [TbY(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1097,9831. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3406mb, 1619s, 1585s, 1559m, 1526s, 1464m, 1396s, 1384s, 1298m, 1239w, 1209w, 1121w, 1058m, 949m, 891w, 756w, 707m, 665w, 636w, 568w.

[DyY]-(Ln114): [DyY(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Dy(NO₃)₃·6H₂O (16,0mg, 0,035mmol) y Y(NO₃)₃·6H₂O (13,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución anaranjada con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 69%. ESI-MS: [DyY(HL)₂(H₂L)]⁺ m/z = 1102,9820. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3414mb, 1619s, 1586s, 1562m, 1530s, 1463m, 1396s, 1384s, 1325w, 1298m, 1239w, 1207w, 1147w, 1121w, 1058m, 950m, 892w, 753w, 707m, 665w, 636w.

[HoY]-(Ln115): [HoY(HL)₂(H₂L)(NO₃)(py)(H₂O)]

Una solución amarilla del ligando H₃L1 (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Ho(NO₃)₃·6H₂O (15,5mg, 0,035mmol) y Y(NO₃)₃·6H₂O (13,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución color maíz con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el

VII

compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 74%. ESI-MS: $[\text{HoY}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$
 $m/z = 1103,9881$.

[ErY]-(Ln116): $[\text{ErY}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución algo rosada de las sales de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,5mg, 0,035mmol) y $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (13,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución anaranjada con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 66%. ESI-MS: $[\text{ErY}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$
 $m/z = 1106,9868$. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3385mb, 1619s, 1586s, 1561m, 1528s, 1465m, 1396s, 1384s, 1298m, 1238w, 1208w, 1121w, 1059m, 951m, 892w, 757w, 708m, 666w, 637w, 569w.

[TmY]-(Ln117): $[\text{TmY}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,6mg, 0,035mmol) y $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (13,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unaq semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 51%. ESI-MS: $[\text{TmY}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$
 $m/z = 1107,9920$. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3420mb, 1617s, 1586s, 1559m, 1526s, 1465m, 1396m, 1384s, 1299m, 1239w, 1209w, 1121w, 1058m, 952m, 764w, 710m, 668w, 637w.

[YbY]-(Ln118): $[\text{YbY}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15,8mg, 0,035mmol) y $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (13,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 56%. ESI-MS: $[\text{YbY}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L}1)]^+$
 $m/z = 1112,9917$.

[LuY]-(Ln119): $[\text{LuY}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$

Una solución amarilla del ligando $\text{H}_3\text{L}1$ (30,0mg, 0,105mmol) disuelta en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (16,4mg, 0,035mmol) y $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (13,4mg, 0,035mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución rojiza con la que se hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de unas semanas se obtiene el

compuesto en forma cristalina y polvo con un rendimiento del 62%. ESI-MS: $[\text{LuY}(\text{H}_1\text{L})_2(\text{H}_2\text{L}_1)]^+$ $m/z = 113,9985$.

3.3 (IV) Otros agregados de Lantánidos

[CeEr₂]-Ln120): $[\text{CeEr}_2(\text{L}_3)_2(\text{L}_4)_2(\text{py})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$

Una solución ocre proveniente de la mezcla de ligandos H₂L₃ y H₂L₄ (10,2mg, 0,032mmol y 14,8mg, 0,032mmol) disueltos en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Ce(NO₃)₃·6H₂O (6,9mg, 0,016mmol) y Er(NO₃)₃·5H₂O (13,4mg, 0,032mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por dos horas; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de dos meses se obtiene el compuesto en forma de un pequeño cristal con un rendimiento del 05%. ESI-MS: $[\text{CeEr}_2(\text{L}_3)_2(\text{L}_4)_2]^+$ $m/z = 2043,9636$. A. Metales: Ce 35,7% y Er 64,3%. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3442mb, 1604s, 1586s, 1561s, 1521s, 1449s, 1411m 1384s, 1290m, 1198w, 1127m, 1066w, 959m, 785m, 764w, 694w, 662w, 521w.

[CeHo₂]-Ln121): $[\text{CeHo}_2(\text{L}_3)_2(\text{L}_4)_2(\text{py})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$

Una solución ocre proveniente de la mezcla de ligandos H₂L₃ y H₂L₄ (10,2mg, 0,032mmol y 14,8mg, 0,032mmol) disueltos en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Ce(NO₃)₃·6H₂O (6,9mg, 0,016mmol) y Ho(NO₃)₃·5H₂O (14,1mg, 0,032mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por dos horas; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de dos meses se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 10%. ESI-MS: $[\text{CeHo}_2(\text{L}_3)_2(\text{L}_4)_2]^+$ $m/z = 2043,1681$. A. Elemental: $[\text{CeHo}_2] \cdot 1,6\text{py} \cdot 4,6\text{H}_2\text{O}$: C 54,78 (55,18); H 3,09 (3,48); N 4,29 (3,93). A. Metales: Ce 34,8% y Tb 65,2%. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3423mb, 1603s, 1585s, 1563s, 1520s, 1448s, 141sm 1385s, 1288m, 1198w, 1127m, 1065w, 959m, 788m, 762w, 693w, 662w, 518w.

[CeYb₂]-Ln122): $[\text{CeEr}_2(\text{L}_3)_2(\text{L}_4)_2(\text{py})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$

Una solución ocre proveniente de la mezcla de ligandos H₂L₃ y H₂L₄ (10,2mg, 0,032mmol y 14,8mg, 0,032mmol) disueltos en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Ce(NO₃)₃·6H₂O (6,9mg, 0,016mmol) y Yb(NO₃)₃·5H₂O (14,3mg, 0,032mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por dos horas; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de dos meses se obtiene el compuesto en forma de un pequeño cristal con un rendimiento del 05%. ESI-MS: $[\text{CeYb}_2(\text{L}_3)_2(\text{L}_4)_2]^+$ $m/z = 2043,9636$. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3442mb, 1604s, 1586s, 1561s, 1521s, 1449s, 1411m 1384s, 1290m, 1198w, 1127m, 1066w, 959m, 785m, 764w, 694w, 662w, 521w.

[PrEr₂]-Ln123): $[\text{PrEr}_2(\text{L}_3)_2(\text{L}_4)_2(\text{py})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$

VII

Una solución ocre proveniente de la mezcla de ligandos H₂L3 y H₂L4 (10,2mg, 0,032mmol y 14,8mg, 0,032mmol) disueltos en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Pr(NO₃)₃·6H₂O (6,9mg, 0,016mmol) y Er(NO₃)₃·5H₂O (14,1mg, 0,032mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por dos horas; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de dos meses se obtiene el compuesto en forma de un cristal con un rendimiento mínimo. ESI-MS: [PrEr₂(L3)₂(L4)₂]⁺ m/z = 2048,1655.. Metales: Pr 36,4% y Er 63,6%. IR (Pastillas KBr, ν/cm⁻¹): 3411mb, 1589s, 1560s, 1522s, 1449s, 1411m 1384s, 1294m, 1198w, 1126m, 1062w, 960m, 785m, 761w, 694m, 667w, 522w.

[CeDy₂]-Ln124): [CeDy₂(L3)₂(L4)₂(py)(H₂O)₂](NO₃)

Una solución ocre proveniente de la mezcla de ligandos H₂L3 y H₂L4 (10,2mg, 0,032mmol y 14,8mg, 0,032mmol) disueltos en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Ce(NO₃)₃·6H₂O (6,9mg, 0,016mmol) y Dy(NO₃)₃·6H₂O (15,4mg, 0,032mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por dos horas; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de dos meses se obtiene el compuesto en forma aceitosa, la cual se precipita con éter dietílico con un rendimiento del 22%. ESI-MS: [CeDy₂(L3)₂(L4)₂]⁺ m/z = 2038,1560. A. Metales: Ce 36,3% y Dy 63,7%. IR (Pastillas KBr, ν/cm⁻¹): 3401mb, 1605s, 1565s, 1522s, 1449s, 1411m 1384s, 1291m, 1199w, 1127m, 1062w, 961m, 784m, 762w, 693w, 681w, 521w.

[CeTb₂]-Ln125): [CeTb₂(L3)₂(L4)₂(py)(H₂O)₂](NO₃)

Una solución ocre proveniente de la mezcla de ligandos H₂L3 y H₂L4 (10,2mg, 0,032mmol y 14,8mg, 0,032mmol) disueltos en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de Ce(NO₃)₃·6H₂O (6,9mg, 0,016mmol) y Tb(NO₃)₃·6H₂O (16,0mg, 0,032mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por dos horas; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de dos meses se obtiene el compuesto en forma aceitosa, la cual se precipita con éter dietílico con un rendimiento del 17%. ESI-MS: [CeTb₂(L3)₂(L4)₂]⁺ m/z = 2031,1581. A. Metales: Ce 33,6% y Tb 66,4%. IR (Pastillas KBr, ν/cm⁻¹): 3407mb, 1605s, 1560s, 1561s, 1521s, 1448s, 1406m 1384s, 1290m, 1199w, 1127m, 1065w, 960m, 785m, 761w, 667w, 521w.

[LaDy₂]-Ln126): [LaDy₂(L3)₂(L4)₂(py)(H₂O)₂](NO₃)

Una solución ocre proveniente de la mezcla de ligandos H₂L3 y H₂L4 (10,2mg, 0,032mmol y 14,8mg, 0,032mmol) disueltos en piridina (10mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de La(NO₃)₃·6H₂O (7,0mg, 0,016mmol) y Dy(NO₃)₃·6H₂O (15,4mg, 0,032mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por dos horas; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en hexano en una proporción

(1:1,5). Después de dos meses se obtiene el compuesto en forma aceitosa, la cual se precipita con éter dietílico con un rendimiento del 18%. ESI-MS: $[\text{LaDy}_2(\text{L3})_2(\text{L4})_2]^+$ $m/z = 2037,1560$. A. Metales: La 35,7% y Dy 64,3%. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3398mb, 1604s, 1589s, 1565s, 1522s, 1448s, 1410m 1384s, 1291m, 1199w, 1127m, 1062w, 961m, 784m, 762w, 681w, 520w.

[La₂Dy₃]- (Ln127): $[\text{La}_2\text{Dy}_3(\text{L3})_4(\text{L4})_3(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$

Una solución ocre proveniente de la mezcla de ligandos $\text{H}_2\text{L3}$ y $\text{H}_2\text{L4}$ (10,2mg, 0,032mmol y 14,8mg, 0,032mmol) disueltos en piridina (5mL) se añade gota a gota en una solución incolora de las sales de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7,0mg, 0,016mmol) y $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (14,1mg, 0,032mmol) en piridina (10mL). La mezcla se deja agitando por una hora; se obtiene una solución naranja con la que se hacen capas en hexano en una proporción (1:1,5). Después de dos meses se obtiene el compuesto en forma cristalina con un rendimiento del 01%. ESI-MS: $[\text{La}_2\text{Dy}_3(\text{L3})_2(\text{L4})_2]^+$ $m/z = 3427,2614$. IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3427mb, 1653m, 1616s, 1560s, 1521s, 1459s, 1405m 1384s, 1287m, 1217w, 1198w, 1147w, 1127m, 1065w, 960m, 782m, 762w, 668w, 518w.

3.4 (V) Agregados de Cobalto

[Co₄]: $[\text{Co}_4(\text{L2})_2(\text{OH})(\text{py})_7](\text{NO}_3)$

Una solución color paja del ligando $\text{H}_4\text{L2}$ (50mg, 0,12mmol) disuelto en piridina (15mL) se desprotona con NBu_4OH (0,6mL de una solución metanólica 1M, 0,6mmol) y se añade gota a gota con agitación continua a una solución de las sales de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (72,2mg, 0,25mmol) y $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (36,4mg, 0,08mmol) en piridina (15mL). La mezcla se lleva a reflujo por dos horas y media y posteriormente enfriada a temperatura ambiente; se obtiene un polvo marrón que es separado por filtración de una solución rojiza a la que se le hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma de cristales rojos oscuro y que se lavan con agua y éter, obteniéndose un rendimiento entre el 8-21%. ESI-MS: $[\text{Co}_4(\text{L2})_2]^{2+}$ $m/z = 516,94$. A. Elemental: $[\text{Co}1] \cdot (-1)\text{py} \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$: C 54,1 (53,7); H 4,0 (3,6); N 7,5 (7,3). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3419mb, 3072mb, 1652w, 1598s, 1566s, 1530s, 1505s, 1452s, 1384s, 1317s, 1256m, 1230m, 1207s, 1150s, 1121m, 1067m, 1033m, 958w, 864w, 754s, 699m, 650w, 584m, 545w, 490m.

[Co₈]: $[\text{Co}_8\text{Na}(\text{L2})_4(\text{OH})(\text{CO}_3)_2(\text{py})_{10}](\text{BF}_4)_2$

Una solución color naranja del ligando $\text{H}_4\text{L2}$ (50mg, 0,12mmol) disuelto en piridina (15mL) y desprotonado con NaH (24,8mg de una solución mineral al 60%, 0,6mmol) se añade gota a gota con agitación continua a una solución de la sal de $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (84,3mg, 0,25mmol) en piridina (15mL). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante dos horas y media; La solución resultante de color rojo oscuro se filtra

VII

para separar el precipitado y adquiere una tonalidad anaranjada con la que hacen capas en éter dietílico en una proporción (1:1,5). Después de dos semanas se obtiene el compuesto en forma de cristales rojos los cuales se lavan con agua y éter para eliminar trazas remanentes de ligando y otras sales, el rendimiento ronda el 11-18%. ESI-MS: $[\text{Co}_4(\text{L}2)_2]^{2+}$ $m/z = 516,94$. A. Elemental: $[\text{Co}_2] \cdot 2,0\text{py} \cdot 3,0\text{H}_2\text{O}$: C 54,1 (53,9); H 3,6 (3,7); N 6,6 (7,0). IR (Pastillas KBr, ν/cm^{-1}): 3431mb, 3069mb, 1652w, 1635w, 1599s, 1566s, 1531s, 1506s, 1455s, 1386s, 1317s, 1245w, 1207m, 1150s, 1122w, 1066m, 1032m, 957w, 864w, 754m, 697m, 668m, 650m, 584m, 547w, 489m.

VIII

Tablas
Cristalográficas

Tabla VIII:II:1 Tabla de datos cristalográficos y refinamiento de las estructuras de los ligandos H₃L1 H₄L2 H₂L4.

	H ₃ L1	H ₄ L2	H ₂ L4
Fórmula	C ₁₅ H ₁₁ NO ₅	C ₂₃ H ₁₇ NO ₆	C ₁₉ H ₁₃ NO ₄
<i>M_r</i>	285,25	403,38	319,08
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo espacial	Pna2 ₁	Pbca	P2 _{1/c}
<i>a</i> (Å)	19,254(3)	21,073(6)	12,3721(11)
<i>b</i> (Å)	5,0796(7)	7,448(2)	7,8277(8)
<i>c</i> (Å)	25,444(4)	23,393(6)	33,725(3)
<i>α</i> (°)	90	90	90
<i>β</i> (°)	90	90	92,609 (6)
<i>γ</i> (°)	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	2488,5(6)	3671,6(17)	3262,7(5)
<i>Z</i>	8	8	4
<i>ρ</i> calc (g/cm ³)	1,523	1,459	1,393
<i>μ</i> (cm ⁻¹)	0	0,128	0,097
color/forma	amarillo/aguja	amarillo/aguja	amarillo/aguja
Tamaño (mm ³)	0,20x0,05x0,02	0,11x0,02x0,01	0,26x0,14x0,12
<i>λ</i> (Å)	0,77490	0,77490	0,71073
<i>T</i> (K)	100	100	100
Reflejos	2598	2239	20224
Reflejos únicos	2165	1551	5542
Parámetros	385	283	474
Restricciones	1	0	0
R ₁ (todos datos) ^a	0,0648	0,0782	0,1259
R ₁ [I > 2σ(I)] ^a	0,0518	0,0454	0,0834
wR ₂ (todos datos) ^b	0,1441	0,1156	0,2465
wR ₂ [I > 2σ(I)] ^b	0,1316	0,1009	0,2112
S (todos datos)	1,063	0,992	1,025
S [I > 2σ(I)]	1,063	0,992	1,025
puntos residuales extremos (e/Å ³)	0,591/-0,291	0,171/-0,252	0,81/-0,40

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^b $wR_2 = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2])^{1/2}$

Tabla VIII: II:2 Distancias de enlace [Å] para los ligandos H₃L1 H₄L2 H₂L4.

	H ₃ L1	H ₄ L2	H ₂ L4
O1-C1	1,339(5)	O1-C6 1,347(4)	O1-C1 1.196(6)
O2-C1	1,209(5)	O2-C8 1,269(4)	O2-C1 1.320(6)
O3-C7	1,332(6)	O3-C10 1,356(4)	O3-C7 1.268(4)
O4-C9	1,271(5)	O4-C15 1,339(4)	O4-C9 1.331(5)

O5-C15	1,351(5)	O5-C17	1,274(4)	N1-C2	1.345(6)
N1-C2	1,335(5)	O6-C19	1,362(4)	N1-C6	1.350(5)
N1-C6	1,343(6)	N1-C1	1,342(4)	C1-C2	1.513(6)
C1-C2	1,506(6)	N1-C5	1,348(4)	C2-C3	1.369(6)
C2-C3	1,384(6)	C1-C2	1,385(4)	C3-C4	1.373(6)
C3-C4	1,390(7)	C1-C6	1,481(4)	C4-C5	1.382(6)
C4-C5	1,386(6)	C2-C3	1,386(4)	C5-C6	1.381(5)
C5-C6	1,403(6)	C3-C4	1,389(4)	C6-C7	1.481(6)
C6-C7	1,487(6)	C4-C5	1,375(4)	C7-C8	1.413(5)
C7-C8	1,355(6)	C5-C15	1,488(4)	C8-C9	1.333(6)
C8-C9	1,440(6)	C6-C7	1,339(4)	C9-C10	1.493(6)
C9-C10	1,475(6)	C7-C8	1,438(4)	C10-C11	1.345(6)
C10-C11	1,397(7)	C8-C9	1,460(4)	C10-C19	1.429(6)
C10-C15	1,418(6)	C9-C10	1,410(4)	C11-C12	1.449(6)
C11-C12	1,379(6)	C9-C14	1,422(4)	C12-C13	1.363(6)
C12-C13	1,396(6)	C10-C11	1,381(5)	C12-C17	1.429(6)
C13-C14	1,382(7)	C11-C12	1,383(5)	C13-C14	1.348(6)
C14-C15	1,397(6)	C12-C13	1,385(5)	C14-C15	1.423(6)
		C13-C14	1,367(5)	C15-C16	1.345(6)
		C15-C16	1,341(5)	C16-C17	1.448(6)
		C16-C17	1,433(4)	C17-C18	1.386(6)
		C17-C18	1,462(4)	C18-C19	1.367(6)
		C18-C19	1,413(4)		
		C18-C23	1,409(4)		
		C19-C20	1,387(5)		
		C20-C21	1,375(5)		
		C21-C22	1,395(5)		
		C22-C23	1,366(5)		

Tabla VIII:II:3 Distancias interatómicas (Å) y ángulos ($^{\circ}$) que definen los enlaces de hidrógeno en el ligando H₃L1 H₄L2 H₂L4.

<i>H₃L1</i>		<i>H₄L2</i>		<i>H₂L4</i>	
O3...O4	2,556(4)	O1...O2	2,587(3)	O4...O3	2,508(4)
O8...O9	2,519(4)	O1#...O5	2,871(3)	O7...O8	2,474(4)
		O2...O3	2,580(3)		
		O2#...O4	2,825(3)		
		O4...O5	2,581(3)		
		O5...O6	2,598(3)		
O3-H3...O4	141(3)	O1-H2...O2	157(3)	O4-H4...O3	147(2)
O8-H8...O9	143(2)	O1#-H2...O5	108(2)	O7-H7...O8	147(3)
		O3-H3...O2	149(3)		
		O4-H4...O2#	111(3)		
		O4-H4...O5	151(3)		
		O6-H6...O5	147(3)		

Tabla VIII:III:1 Tabla de datos cristalográficos y refinamiento de las estructuras de los ligandos H₃L1 H₄L2 H₂L4.

$[DyYb]^\#$	$[DyLu]$	$[DyY]^{**}$	$[HoTm]$	$[Lu_2]^\#$	$[Yb_2]^\#$	Fórmula M_r Sistema Grupo espacial a (Å) b (Å) c (Å) α (°) β (°) γ (°) V (Å ³) Z ρ calc (g/cm ³) μ (cm ⁻¹) color/forma λ (Å) T (K) Reflejos únicos Parámetros Restricciones R_1 wR_2 S
$C_{25}H_2DyN_{5,5}O_{12,25}$ 756,97 monoclinic C2/c	$C_{70}H_{52}DyLuN_9O_{19}$ 1821,90 monoclinic P2 ₁ /c	$C_{52}H_{45}Dy_2N_{10}O_{22}$ 1486,98 triclinic P-1	$C_{75}H_{57}HoN_{10}O_{19}Tm$ 1739,19 monoclinic P2 ₁ /c	$C_{40}H_{28}Lu_2N_8O_{20,5}$ 1298,64 monoclinic P2 ₁ /c	$C_{80}H_{56}Ni_{10}O_{24}Y_2$ 1719,17 triclinic P-1	
28,5525(13) 15,6675(7) 12,5774(6) 9090 97,393(2) 90 5579,7(4) 8 1,802 2,754	14,0266(7) 15,5088(8) 35,285(2) 90 109,151(3) 90 7251,0(7) 4 1,669 2,460	13,9857(9) 14,3397(9) 15,7909(10) 72,620(3) 69,185(3) 74,006(3) 2773,6(3) 2 1,780 2,764	14,211(3) 15,441(3) 34,343(6) 90 110,650(7) 90 7052(2) 4 1,638 3,048	20,8999(14) 13,3887(9) 15,7320(11) 90 92,952(3) 90 4396,3(5) 4 1,962 4,558	10,083(2) 12,708(3) 15,393(3) 73,86(3) 71,77(3) 86,92(3) 1798,3(7) 1 1,587 0,386	
Amarillo/placa 0,71073 100 5806 402 84 0,0564 0,1564 1,088	Amarillo/ aguja 0,71073 100 14679 920 404 0,0986 0,2302 1,028	Amarillo/placa 0,71073 100 14059 554 43 0,0592 0,1796 1,051	Amarillo/ aguja 0,77490 100 12009 964 227 0,0871 0,1837 1,203	Amarillo/bloque 0,71073 100 8982 0 636 0,0443 0,1169 1,110	Amarillo/aguja 0,73780 104 6776 6 524 0,0539 0,1477 1,041	

Tablas cristalográficas

VIII

$TbDyI$	$TbHoI$	$TbYbI^*$	$IDyHo^{\#}$	$IDyTm^{\#}$
$C_{53,33}H_{43,33}Dy_{0,67}N_{7,33}O_{12,67}Tb_{0,67}$ 1203,90 monoclinic $P2_1/n$ 14,2742(10) 15,6495(13) 33,154(2) 90 92,174(5) 90 7400,8(10) 6 1,621 2,032 Amarillo/ aguja 0,71073 100 12616 1002 195 0,0858 0,1986 1,089	$C_{75}H_{57}HoN_{10}O_{19}Tb$ 1729,18 monoclinic $P2_1/c$ 14,221(5) 15,407(5) 33,780(10) 90 110,325(12) 90 6940(4) 4 1,655 2,775 Amarillo/ aguja 0,77490 100 7357 359 964 0,0842 0,1831 1,127	$C_{32,5}H_{24}N_{4}O_{9,5}Tb_{0,5}Yb_{0,5}$ 788,54 monoclinic $P2_1/n$ 14,0300(8) 15,5112(8) 33,4211(19) 90 94,209(3) 90 7253,6(7) 8 1,444 2,319 Amarillo/ aguja 0,71073 100 8114 343 0 0,0865 0,1954 1,088	$C_{26}H_{22}Dy_{0,5}Ho_{0,5}N_5O_{11}$ 744,20 triclinic P-1 13,9411(6) 14,3594(7) 15,8064(7) 72,603(2) 69,328(2) 74,098(2) 2774,3(2) 4 1,782 2,843 Amarillo/placa 0,71073 100 11431 731 74 0,0327 0,0756 1,036	$C_{27,25}H_{25,25}Dy_{0,5}N_{4,25}O_{11}Tm_{0,5}$ 753,98 triclinic P-1 14,1364(12) 14,3072(11) 15,7893(13) 72,692(4) 69,304(4) 73,604(4) 2795,4(4) 4 1,792 2,993 Amarillo/placa 0,71073 100 17283 839 15 0,0390 0,0885 1,037

[EuYb]	[EuLu]	[EuY]	[GdEr]	[GdYb]	[GdLu]
C ₇₅ H ₅₇ EuN ₁₀ O ₁₉ Yb 1730,33 monoclinic P2 ₁ /c 14,287(3) 15,502(3) 34,032(9) 90 110,45(3) 90 7062(3) 4 1,627 2,498 Amarillo/bloque 0,73800 104 9858 941 251 0,0605 0,1724 1,033	C ₇₅ H ₅₉ EuLuN ₁₀ O ₁₉ 1732,26 monoclinic P2 ₁ /c 14,181(3) 15,387(3) 34,748(9) 90 110,54(3) 90 7100(3) 4 1,621 2,563 Amarillo/ aguja 0,73800 104 13810 1004 345 0,0480 0,1430 1,051	C ₇₅ H ₅₇ EuN ₁₀ O ₁₉ Y 1646,20 monoclinic P2 ₁ /c 14,241(3) 15,415(3) 34,478(9) 90 110,33(3) 90 7097(3) 4 1,541 1,194 Amarillo/bloque 0,73800 104 10158 1004 373 0,1140 0,3242 1,095	C ₈₀ H ₆₂ Cl _{0,6} ErGdN _{10,4} O _{17,2} 1793,00 monoclinic P2 ₁ /c 14,409(3) 15,542(3) 35,599(10) 90 111,32(3) 90 7427(3) 4 1,604 2,316 Amarillo/ aguja 0,73800 150 16365 983 219 0,0539 0,1535 1,065	C ₇₅ H ₅₇ GdN ₁₀ O ₁₉ Yb 1735,62 monoclinic P2 ₁ /c 14,176(3) 15,413(3) 34,866(9) 90 110,47(3) 90 7137(3) 4 1,615 2,534 Amarillo/ aguja 0,73800 154 14598 1016 247 0,0603 0,1679 1,092	C _{34,38} H _{27,5} Gd _{0,5} Lu _{0,5} N _{4,38} O _{9,5} 819,97 triclinic P-1 14,2684(17) 15,6968(18) 33,048(4) 90 87,733(5) 90 7395,9(15) 8 1,473 2,288 Amarillo/bloque 0,71073 100 20321 1665 331 0,0868 0,1833 0,966

Tablas cristalográficas

VIII

$[NdEr]$	$[SmEu]^*$	$[SmDy]$	$[SmY]$	$[EuGd]^*$
$C_{53,33}H_{40,67}Er_{0,67}N_{7,33}Nd_{0,67}O_{12,67}$	$C_{40}H_{32}Eu_{0,5}N_{4,5}O_{9,5}Sm_{0,5}$	$C_{35}H_{27,5}Dy_{0,5}N_{4,5}O_{9,5}Sm_{0,5}$	$C_{38,75}H_{32,25}N_{5,25}O_{9,5}Sm_{0,5}Y_{0,5}$	$C_{40}H_{33}Eu_{0,5}Gd_{0,5}N_{5,25}O_9$
1194,60	892,86	819,54	843,08	885,82
monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
14,4257(15)	14,2420(19)	14,2664(10)	14,4738(5)	14,3719(7)
15,9270(15)	15,4627(17)	15,7667(11)	15,8867(6)	15,5936(8)
32,912(3)	33,379(4)	33,308(2)	32,6918(10)	33,2280(17)
90	90	90	90	90
92,302(7)	93,622(8)	92,442(4)	91,6847(19)	91,809(3)
90	90	90	90	90
7555,7(13)	7336,0(16)	7485,2(9)	7513,9(4)	7443,0(6)
6	8	8	8	
1,575	1,617	1,454	1,491	1,581
1,863	1,723	1,840	1,621	1,798
Amarillo/bloque	Amarillo/aguja	Amarillo/bloque	Amarillo/bloque	Amarillo/aguja
0,71073	0,71073	0,71073	0,73800	0,73800
100	101	100	100	101
12923	9524	10746	12897	15198
990	452	870	978	439
201	0	159	243	0
0,0648	0,1252	0,0613	0,0650	0,0664
0,1597	0,2698	0,1337	0,1645	0,1547
1,054	1,178	1,120	1,032	1,036

[NdSm]	[NdEu]	[NdGd]	[NdDy]	[NdHo]
$C_{40}H_{32,75}Nd_{0,5}Sm_{0,5}$ 889,76 monoclinic $P2_1/n$ 14,4511(6) 15,7499(7) 32,7620(13) 90 90,075(3) 90 7456,7(5) 8 1,585 1,550 Amarillo/ aguja 0,71073 100 17025 1009 342 0,0846 0,1809 1,013	$C_{40}H_{33}Eu_{0,5}Nd_{0,5}O_{9,5}$ 890,82 monoclinic $P2_1/n$ 14,4029(5) 15,7841(6) 32,8880(12) 90 90,418(2) 90 7476,5(5) 8 1,583 1,599 Amarillo/bloque 0,71073 100 17164 990 469 0,0479 0,1087 1,029	$C_{37,5}H_{30,75}Gd_{0,5}Nd_{0,5}O_{9,5}$ 854,16 monoclinic $P2_1/n$ 14,4626(10) 15,7708(11) 32,749(2) 90 90,5880(17) 90 7469,2(9) 8 1,519 1,645 Amarillo/ aguja 0,71073 100 14490 978 218 0,0630 0,1611 1,137	$C_{40}H_{32,5}Dy_{0,5}Nd_{0,5}O_{9,5}$ 895,58 monoclinic $P2_1/n$ 14,4718(9) 15,7816(10) 32,613(2) 90 91,210(4) 90 7446,8(8) 4 1,598 1,767 Amarillo/bloque 0,71073 101 13617 990 184 0,0560 0,1151 1,030	$C_{37,5}H_{29,25}Ho_{0,5}Nd_{0,5}O_{9,5}$ 856,49 monoclinic $P2_1/n$ 14,4671(8) 15,8499(10) 32,7209(19) 90 91,526(3) 90 7500,3(8) 4 1,517 1,809 Amarillo/ aguja 0,71073 15283 978 140 0,0559 0,1438 1,077

Tablas cristalográficas

VIII

[CeEu]	[CeGd]	[CeTb]*	[CeYb]	[CeLu]	[PrGd]
C ₄₀ H ₃₂ Ce _{0,5} Eu _{0,5} N _{5,5} O _{9,5} 887,75 monoclinic P2 ₁ /c 14,4861(5) 15,7869(5) 32,7709(11) 90 90,426(2) 90 7494,2(4) 8 1,574 1,510 Naranja/aquija 0,71073 100 17249 1009 288 0,0409 0,0933 1,049	C ₃₅ H ₂₇ Ce _{0,5} Gd _{0,5} N _{4,5} O _{9,5} 811,29 monoclinic P2 ₁ /c 14,4705(6) 15,8075(7) 32,8184(12) 90 90,793(3) 90 7506,2(5) 8 1,436 1,547 Naranja/aquija 0,71073 101 14262 894 63 0,0503 0,1264 1,051	C ₄₀ H _{32,88} Ce _{0,5} N _{5,5} O _{9,5} Tb _{0,5} 892,11 monoclinic P2 ₁ /c 14,5164(8) 15,8487(10) 32,6774(17) 90 91,049(3) 90 7516,7(7) 8 1,577 1,612 Naranja/bloque 0,71073 100 15745 870 0 0,0621 0,1550 1,093	C _{32,13} H _{24,63} Ce _{0,5} N ₄ O _{9,5} Yb _{0,5} 775,26 monoclinic P2 ₁ /c 14,4146(3) 15,8818(5) 32,6683(7) 90 91,4664(13) 90 7476,3(3) 8 1,378 1,912 Naranja/aquija 0,71073 100 15220 840 61 0,045 0,1187 1,026	C ₇₅ H ₅₈ CeLuN ₁₀ O ₁₉ 1720,42 monoclinic P2 ₁ /c 14,502(3) 15,852(3) 35,312(9) 90 112,76(3) 90 7486(3) 4 1,527 2,179 Naranja/aquija 0,73780 104 16452 932 218 0,0535 0,1519 1,079	C ₃₅ H _{27,5} Gd _{0,5} N _{4,5} O _{9,5} Pr _{0,5} 812,19 monoclinic P2 ₁ /n 14,4931(7) 15,7963(9) 32,7272(17) 90 90,838(3) 90 7491,7(7) 8 1,440 1,593 Amarillo/bloque 0,71073 101 15310 910 33 0,0624 0,1419 0,987

[LaHo]	[LaTm]	[LaYb]	[LaLu]	[CeNd]	[CeSm]
C ₇₅ H ₅₇ HoLaN ₁₀ O ₁₉ 1709,17 monoclinic P2 ₁ /c 14,4964(6) 15,8937(5) 35,5286(12) 90 112,106(3) 90 7584,1(5) 4 1,497 1,667 Amarillo/bloque 0,73780 101 12643 1002 533 0,1107 0,2372 1,179	C ₄₀ H _{31,5} La _{0,5} N _{5,5} O _{9,5} Tm _{0,5} 895,13 monoclinic P2 ₁ /c 14,4934(7) 15,8972(11) 32,6349(16) 90 92,055(3) 90 7514,4(7) 4 1,558 1,784 Amarillo/ aguja 0,71073 100 15257 1017 145 0,0558 0,1343 1,038	C ₄₀ H _{33,5} La _{0,5} N ₆ O _{11,5} Yb _{0,5} 938,20 triclinic P-1 14,5740(9) 15,8959(10) 16,5411(10) 91,853(4) 99,758(3) 92,307(3) 3770,5(4) 4 1,653 1,880 Amarillo/ aguja 0,71073 101 16895 1066 0 0,0354 0,0794 1,107	C ₄₀ H _{32,75} La _{0,5} Lu _{0,5} N _{5,5} O _{9,5} 899,41 monoclinic P2 ₁ /n 14,4491(6) 15,9041(7) 32,6722(13) 90 91,828(2) 90 7504,2(5) 8 1,592 1,951 Amarillo/bloque 0,71073 100 15375 1041 234 0,0535 0,1232 1,106	C ₇₉ H _{63,75} CeN ₁₁ NdO ₁₉ 1755,52 monoclinic P2 ₁ /c 14,5401(17) 15,774(2) 32,865(4) 90 90,338(8) 90 7537,6(16) 4 1,547 1,358 Naranaja/aguja 0,71073 100 10872 990 121 0,0591 0,1377 1,061	C _{39,25} H _{31,25} Ce _{0,5} N _{5,5} O _{9,5} Sm _{0,5} 877,18 monoclinic P2 ₁ /c 14,4671(9) 15,7527(10) 32,9042(18) 90 90,163(3) 90 7498,7(8) 4 1,554 1,455 Naranaja/aguja 0,71073 100 17220 990 145 0,0637 0,1541 1,026

Tablas cristalográficas

VIII

<i>[LaNd]</i>	<i>[LaSm]</i>	<i>[LaEu]</i>	<i>[LaGd]</i>	<i>[LaTb]</i>	<i>[LaDy]</i>
C ₃₅ H ₂₈ La _{0,5} N ₅ Nd _{0,5} O _{11,5} 844,20 triclinic P-1 14,1795(15) 15,6849(18) 17,076(2) 71,755(6) 83,031(6) 68,981(6) 3366,7(7) 4 1,666 1,478 Amarillo/bloque 0,71073 100 16761 952 0 0,0402 0,0896 1,043	C ₈₀ H ₆₁ LaN ₁₀ O ₁₉ Sm 1769,65 monoclinic P ₂ ₁ /n 14,5051(11) 15,7974(10) 33,023(3) 90 90,877(5) 90 7566,0(10) 4 1,554 1,406 Amarillo/aguja 0,71073 101 10653 1020 351 0,0689 0,1393 0,968	C ₄₀ H _{32,5} Eu _{0,5} La _{0,5} N _{5,5} O _{9,5} 887,65 monoclinic 14,4375(12) 15,8071(12) 32,989(3) 90 90,606(3) 7528,1(11) 4 1,566 1,466 Amarillo/aguja 0,71073 100 15115 982 117 0,0583 0,1443 1,085	C ₄₀ H ₃₃ Gd _{0,5} La _{0,5} N _{5,5} O _{9,5} 890,80 monoclinic 14,4120(5) 15,8616(6) 32,9512(13) 90 90,6457(17) 7532,1(5) 8 1,571 1,513 Amarillo/aguja 0,71073 100 17289 1006 227 0,0431 0,1072 1,158	C ₇₀ H ₅₈ La _{0,5} N ₂ O _{11,5} Tb _{0,5} 850,21 triclinic P-1 14,1979(11) 15,7092(13) 17,0176(14) 71,736(4) 82,534(4) 68,793(4) 3359,7(5) 2 1,685 1,761 Amarillo/aguja 0,71073 100 21431 960 37 0,0397 0,0938 1,093	C ₇₅ H ₅₇ DyLaN ₁₀ O ₁₉ 1706,74 monoclinic P ₂ ₁ /c 14,533(4) 15,8767(13) 35,750(5) 90 112,898(14) 90 7599(2) 4 1,492 1,606 Amarillo/aguja 0,71073 150 9272 955 315 0,0732 0,1428 0,979

* Estructuras refinadas isotrópicamente.

a Estructuras sintetizadas a partir de la adición de HNO₃.

b Estructura sintetizadas a partir del cambio de solvente por acetonitrilo.

c Estructura sintetizadas a partir de la aumentar la temperatura de reacción.

Tabla VIII: III:2 – Distancias interatómicas (Å) y ángulos ($^{\circ}$) entre los metales y los heteroátomos en las estructuras [LnLn’].

[LaNd]		[LaSm]		[LaEu]	
La1...Nd2	3,9668(5)	La1...Sm2	3,9024(10)	La1-Eu2	3,8933(5)
La1-N1	2,689(3)	La1-N1	2,762(10)	La1-N1	2,648(5)
N2	2,768(3)	La1-N2	2,656(9)	La1-N2	2,758(5)
La1-O1	2,537(3)	La1-O1	2,482(9)	La1-O1	2,465(4)
La1-O13	2,669(2)	La1-O13	2,557(8)	La1-O13	2,541(4)
La1-O14	2,513(3)	La1-O14	2,475(8)	La1-O14	2,475(4)
La1-O16	2,754(3)	La1-O16	2,638(9)	La1-O16	2,642(5)
La1-O17	2,685(3)	La1-O17	2,795(9)	La1-O17	2,795(5)
La1-O19	2,633(3)	La1-O3	2,711(7)	La1-O3	2,577(4)
La1-O3	2,644(2)	La1-O6	2,455(8)	La1-O6	2,487(4)
La1-O6	2,540(3)	La1-O8	2,572(7)	La1-O8	2,704(4)
La1-O8	2,762(3)				
Nd2-N3	2,499(3)	Sm2-N3	2,510(10)	Eu2-N3	2,503(5)
Nd2-O11	2,411(3)	Sm2-N5	2,689(11)	Eu2-N5	2,709(5)
Nd2-O13	2,458(3)	Sm2-O11	2,388(8)	Eu2-O11	2,373(4)
Nd2-O20	2,545(3)	Sm2-O13	2,478(7)	Eu2-O13	2,453(4)
Nd2-O23	2,483(3)	Sm2-O19	2,463(8)	Eu2-O19	2,459(5)
Nd2-O3	2,438(2)	Sm2-O3	2,460(8)	Eu2-O3	2,393(4)
Nd2-O4	2,406(2)	Sm2-O4	2,364(8)	Eu2-O4	2,453(4)
Nd2-O8	2,376(2)	Sm2-O8	2,385(8)	Eu2-O8	2,444(4)
Nd2-O9	2,365(3)	Sm2-O9	2,465(8)	Eu2-O9	2,364(4)
Nd2-O3-La1	102,55(8)	Sm2-O3 - La1	97,9(3)	Eu2-O3-La1	103,08(15)
Nd2-O8-La1	100,79(9)	Sm2-O8 - La1	103,8(3)	Eu2-O13-La1	102,45(15)
Nd2-O13-La1	101,29(8)	Sm2-O13 - La1	101,6(3)	Eu2-O18-La1	98,14(14)

[LaGd]		[LaTb]		[LaDy]	
La1...Gd2	3,8942(3)	La1...Tb2	3,9574(3)	La1...Dy2	3,8833(10)
La1-N1	2,758(3)	La1-N1	2,686(2)	La1-N1	2,640(11)
La1-N2	2,649(3)	La1-N2	2,773(2)	La1-N2	2,739(11)
La1-O1	2,492(3)	La1-O1	2,538(2)	La1-O1	2,485(9)
La1-O13	2,544(3)	La1-O3	2,644(2)	La1-O13	2,542(8)
La1-O14	2,483(3)	La1-O6	2,543(2)	La1-O14	2,478(9)
La1-O16	2,649(3)	La1-O8	2,765(2)	La1-O16	2,648(9)
La1-O17	2,796(3)	La1-O13	2,6647(19)	La1-O17	2,810(12)
La1-O3	2,700(3)	La1-O14	2,517(2)	La1-O3	2,585(8)
La1-O6	2,465(3)	La1-O16	2,691(2)	La1-O6	2,500(8)
La1-O8	2,584(3)	La1-O17	2,750(2)	La1-O8	2,685(8)
		La1-O20	2,635(2)		
Gd2-N3	2,487(3)	Tb2-N3	2,484(2)	Dy2-N3	2,478(10)
Gd2-N5	2,688(3)	Tb2-O11	2,393(2)	Dy2-N5	2,701(11)
Gd2-O11	2,366(3)	Tb2-O13	2,439(2)	Dy2-O11	2,359(8)
Gd2-O13	2,448(3)	Tb2-O19	2,453(2)	Dy2-O13	2,448(7)
Gd2-O19	2,444(3)	Tb2-O21	2,528(2)	Dy2-O19	2,452(9)
Gd2-O3	2,435(3)	Tb2-O3	2,4182(19)	Dy2-O3	2,363(9)

Tablas cristalográficas

VIII

Gd2-O4	2,356(3)	Tb2-O4	2,383(2)	Dy2-O4	2,435(8)
Gd2-O8	2,380(3)	Tb2-O8	2,357(2)	Dy2-O8	2,434(8)
Gd2-O9	2,441(3)	Tb2-O9	2,351(2)	Dy2-O9	2,362(9)
Gd2-O3-La1	98,51(9)	Tb2-O3 - La1	102,76(7)	Dy2-O3 - La1	103,3(3)
Gd2-O8-La1	103,27(10)	Tb2-O8 - La1	102,76(7)	Dy2-O8 - La1	98,6(3)
Gd2-O13-La1	102,52(9)	Tb2-O13 - La1	101,58(7)	Dy2-O13 - La1	102,2(3)
<i>[LaHo]</i>		<i>[LaTm]</i>		<i>[LaYb]</i>	
La1...Ho2	3,8645(10)	La1...Tm2	3,8517(5)	La1...Yb2	3,8787(3)
La1-N1	2,756(11)	La1-N1	2,646(5)	La1-N1	2,675(3)
La1-N2	2,634(14)	La1-N2	2,742(5)	La1-N2	2,716(3)
La1-O1	2,496(9)	La1-O1	2,469(5)	La1-O1	2,489(2)
La1-O13	2,565(9)	La1-O3	2,562(4)	La1-O13	2,673(2)
La1-O14	2,472(10)	La1-O6	2,482(5)	La1-O14	2,440(3)
La1-O16	2,666(11)	La1-O8	2,638(5)	La1-O16	2,649(3)
La1-O17	2,799(12)	La1-O13	2,775(5)	La1-O17	2,721(3)
La1-O3	2,692(9)	La1-O14	2,564(5)	La1-O3	2,586(2)
La1-O6	2,460(10)	La1-O16	2,487(4)	La1-O6	2,471(2)
La1-O8	2,566(9)	La1-O17	2,692(4)	La1-O8	2,716(2)
Ho2-N3	2,444(10)	Tm2-N3	2,433(5)		
Ho2-N5	2,683(13)	Tm2-N5	2,666(5)	Yb2-N3	2,397(3)
Ho2-O11	2,326(9)	Tm2-O11	2,305(4)	Yb2-O11	2,342(2)
Ho2-O13	2,416(10)	Tm2-O13	2,397(4)	Yb2-O13	2,382(3)
Ho2-O19	2,429(10)	Tm2-O19	2,406(4)	Yb2-O19	2,295(2)
Ho2-O3	2,413(8)	Tm2-O3	2,327(4)	Yb2-O3	2,256(2)
Ho2-O4	2,336(9)	Tm2-O4	2,395(4)	Yb2-O4	2,291(3)
Ho2-O8	2,344(9)	Tm2-O8	2,375(4)	Yb2-O8	2,367(2)
Ho2-O9	2,388(9)	Tm2-O9	2,304(4)	Yb2-O9	2,272(2)
Ho2-O3-La1	98,2(3)	Tm2-O3 - La1	103,80(17)	Yb2-O3 - La1	106,26(9)
Ho2-O8-La1	103,7(4)	Tm2-O8 - La1	101,89(15)	Yb2-O8 - La1	99,26(7)
Ho2-O13-La1	101,7(3)	Tm2-O13 - La1	98,76(13)	Yb2-O13 - La1	100,08(9)
<i>[LaLu]</i>		<i>[CeNd]</i>		<i>[CeSm]</i>	
La1...Lu2	3,8482(4)	Ce1...Nd2	3,9049(7)	Ce1...Sm2	3,8805(4)
La1-N1	2,629(5)	Ce1-N1	2,733(6)	Ce1-N1	2,735(4)
La1-N2	2,742(5)	Ce1-N2	2,639(6)	Ce1-N2	2,637(5)
La1-O1	2,466(4)	Ce1-O1	2,733(6)	Ce1-O1	2,463(4)
La1-O13	2,557(4)	Ce1-O13	2,639(6)	Ce1-O13	2,513(3)
La1-O14	2,477(4)	Ce1-O14	2,466(5)	Ce1-O14	2,457(4)
La1-O16	2,641(4)	Ce1-O16	2,502(5)	Ce1-O16	2,596(4)
La1-O17	2,779(5)	Ce1-O17	2,453(6)	Ce1-O17	2,845(5)
La1-O3	2,562(4)	Ce1-O13	2,825(7)	Ce1-O3	2,682(4)
La1-O6	2,493(4)	Ce1-O16	2,595(6)	Ce1-O6	2,434(4)
La1-O8	2,690(4)	Ce1-O8	2,693(5)	Ce1-O8	2,545(4)
Lu2-N3	2,422(5)	Nd2-N3	2,534(6)	Sm2-N3	2,508(4)
Lu2-N5	2,654(5)	Nd2-N5	2,739(7)	Sm2-N5	2,711(5)
Lu2-O11	2,304(4)	Nd2-O11	2,415(5)	Sm2-O11	2,387(4)
Lu2-O13	2,380(4)	Nd2-O13	2,495(5)	Sm2-O13	2,464(4)
Lu2-O19	2,375(4)	Nd2-O19	2,507(5)	Sm2-O19	2,461(4)
Lu2-O3	2,317(4)	Nd2-O3	2,479(5)	Sm2-O3	2,454(3)

Lu2-O4	2,373(4)	Nd2-O4	2,417(5)	Sm2-O4	2,379(4)
Lu2-O8	2,378(4)	Nd2-O8	2,424(5)	Sm2-O8	2,398(4)
Lu2-O9	2,293(4)	Nd2-O9	2,491(6)	Sm2-O9	2,457(4)
Lu2-O3-La1	104,03(15)	Nd2-O3 - Ce1	97,96(16)	Sm2-O3 - Ce1	98,07(12)
Lu2-O8-La1	98,62(13)	Nd2-O8 - Ce1	102,8(2)	Sm2-O8 - Ce1	103,40(14)
Lu2-O13-La1	102,38(14)	Nd2-O13 - Ce1	102,78(19)	Sm2-O13 - Ce1	102,46(13)

<i>[CeEu]</i>		<i>[CeGd]</i>		<i>[CeTb]</i>	
Ce1...Eu2	3,8714(3)	Ce1...Gd2	3,8672(4)	Ce1...Tb2	3,8584(5)
Ce1-N1	2,625(3)	Ce1-N1	2,629(5)	Ce1-N1	2,734(5)
Ce1-N2	2,725(3)	Ce1-N2	2,731(5)	Ce1-N2	2,628(5)
Ce1-O1	2,440(3)	Ce1-O1	2,445(4)	Ce1-O1	2,462(4)
Ce1-O13	2,517(2)	Ce1-O13	2,522(3)	Ce1-O13	2,523(4)
Ce1-O14	2,458(3)	Ce1-O14	2,453(4)	Ce1-O14	2,463(5)
Ce1-O16	2,595(3)	Ce1-O16	2,598(4)	Ce1-O16	2,604(5)
Ce1-O17	2,820(4)	Ce1-O17	2,816(5)	Ce1-O17	2,808(5)
Ce1-O3	2,555(2)	Ce1-O13	2,551(4)	Ce1-O3	2,681(4)
Ce1-O6	2,456(3)	Ce1-O16	2,461(4)	Ce1-O6	2,435(5)
Ce1-O8	2,670(3)	Ce1-O8	2,671(4)	Ce1-O8	2,554(5)
Eu2-N3	2,494(3)	Gd2-N3	2,487(5)	Tb2-N3	2,469(5)
Eu2-N5	2,699(3)	Gd2-N5	2,686(5)	Tb2-N5	2,692(5)
Eu2-O11	2,371(3)	Gd2-O11	2,367(4)	Tb2-O11	2,349(4)
Eu2-O13	2,449(2)	Gd2-O13	2,433(4)	Tb2-O13	2,434(5)
Eu2-O19	2,456(3)	Gd2-O19	2,438(4)	Tb2-O19	2,424(4)
Eu2-O3	2,383(3)	Gd2-O3	2,382(3)	Tb2-O3	2,415(4)
Eu2-O4	2,450(3)	Gd2-O4	2,439(4)	Tb2-O4	2,339(4)
Eu2-O8	2,440(2)	Gd2-O8	2,428(4)	Tb2-O8	2,362(4)
Eu2-O9	2,364(2)	Gd2-O9	2,361(4)	Tb2-O9	2,426(5)
Eu2-O3-Ce1	103,20(9)	Gd2-O3 - Ce1	103,19(14)	Tb2-O3 - Ce1	98,28(13)
Eu2-O8-Ce1	98,40(8)	Gd2-O8 - Ce1	98,54(13)	Tb2-O8 - Ce1	103,35(16)
Eu2-O13-Ce1	102,44(9)	Gd2-O13 - Ce1	102,60(13)	Tb2-O13 - Ce1	102,20(15)

<i>[CeYb]</i>		<i>[CeLu]</i>		<i>[PrGd]</i>	
Ce1...Yb2	3,8356(4)	Ce1...Lu2	3,8327(9)	Pr1...Gd2	3,8540(5)
Ce1-N1	2,721(4)	Ce1-N1	2,720(5)	Pr1-N1	2,608(5)
Ce1-N2	2,615(4)	Ce1-N2	2,620(5)	Pr1-N2	2,703(4)
Ce1-O1	2,459(4)	Ce1-O1	2,461(4)	Pr1-O1	2,423(4)
Ce1-O13	2,514(3)	Ce1-O13	2,524(4)	Pr1-O13	2,499(4)
Ce1-O14	2,452(4)	Ce1-O14	2,461(4)	Pr1-O14	2,436(4)
Ce1-O16	2,608(4)	Ce1-O16	2,607(4)	Pr1-O16	2,570(4)
Ce1-O17	2,819(4)	Ce1-O17	2,807(5)	Pr1-O17	2,828(5)
Ce1-O3	2,668(4)	Ce1-O13	2,668(3)	Pr1-O3	2,536(4)
Ce1-O6	2,446(4)	Ce1-O16	2,448(4)	Pr1-O6	2,655(4)
Ce1-O8	2,543(4)	Ce1-O8	2,546(4)	Pr1-O8	2,608(5)
Yb2-N3	2,430(4)	Lu2-N3	2,424(4)	Gd2-N3	2,504(5)
Yb2-N5	2,660(5)	Lu2-N5	2,654(5)	Gd2-N5	2,686(5)
Yb2-O11	2,304(3)	Lu2-O11	2,301(3)	Gd2-O11	2,370(4)
Yb2-O13	2,394(4)	Lu2-O13	2,380(3)	Gd2-O13	2,437(4)
Yb2-O19	2,378(4)	Lu2-O19	2,375(4)	Gd2-O19	2,433(4)
Yb2-O3	2,372(3)	Lu2-O3	2,369(3)	Gd2-O3	2,375(4)

Tablas cristalográficas

VIII

Yb2-O4	2,299(4)	Lu2-O4	2,294(3)	Gd2-O4	2,436(4)
Yb2-O8	2,313(3)	Lu2-O8	2,309(4)	Gd2-O8	2,428(4)
Yb2-O9	2,381(4)	Lu2-O9	2,378(4)	Gd2-O9	2,351(4)
Yb2-O3-Ce1	98,94(11)	Lu2-O3 - Ce1	98,92(12)	Gd2-O3 - Pr1	103,37(15)
Yb2-O8-Ce1	104,23(14)	Lu2-O8 - Ce1	104,16(14)	Gd2-O8 - Pr1	98,53(12)
Yb2-O13-Ce1	102,77(13)	Lu2-O13 - Ce1	102,75(12)	Gd2-O13 - Pr1	102,66(15)

<i>[NdSm]</i>		<i>[NdEu]</i>		<i>[NdGd]</i>	
Nd1...Sm2	3,8602(6)	Nd1...Eu2	3,8572(3)	Nd1...Gd2	3,8430(6)
Nd1-N1	2,576(7)	Nd1-N1	2,687(4)	Nd1-N1	2,591(7)
Nd1-N2	2,683(6)	Nd1-N2	2,586(4)	Nd1-N2	2,681(6)
Nd1-O1	2,405(6)	Nd1-O1	2,427(3)	Nd1-O1	2,405(5)
Nd1-O13	2,470(5)	Nd1-O13	2,474(3)	Nd1-O13	2,485(5)
Nd1-O14	2,415(6)	Nd1-O14	2,428(3)	Nd1-O14	2,418(5)
Nd1-O16	2,548(6)	Nd1-O16	2,555(4)	Nd1-O16	2,925(9)
Nd1-O3	2,536(6)	Nd1-O17	2,943(6)	Nd1-O17	2,560(6)
Nd1-O6	2,424(6)	Nd1-O13	2,646(3)	Nd1-O3	2,525(5)
Nd1-O8	2,650(5)	Nd1-O16	2,411(3)	Nd1-O6	2,434(5)
		Nd1-O8	2,536(3)	Nd1-O8	2,644(5)
Sm2-N3	2,497(7)	Eu2-N3	2,497(4)	Gd2-N3	2,483(6)
Sm2-N5	2,703(7)	Eu2-N5	2,700(4)	Gd2-N5	2,701(7)
Sm2-O11	2,389(6)	Eu2-O11	2,376(3)	Gd2-O11	2,373(5)
Sm2-O13	2,479(5)	Eu2-O13	2,460(3)	Gd2-O13	2,441(5)
Sm2-O19	2,466(6)	Eu2-O19	2,447(4)	Gd2-O19	2,444(5)
Sm2-O3	2,400(6)	Eu2-O3	2,435(3)	Gd2-O3	2,372(5)
Sm2-O4	2,472(6)	Eu2-O4	2,366(3)	Gd2-O4	2,438(5)
Sm2-O8	2,441(5)	Eu2-O8	2,387(3)	Gd2-O8	2,426(5)
Sm2-O9	2,372(5)	Eu2-O9	2,455(3)	Gd2-O9	2,355(5)
Sm2-O3-Nd1	102,9(2)	Eu2-O3 - Nd1	103,14(12)	Gd2-O3 - Nd1	103,4(2)
Sm2-O8-Nd1	102,53(19)	Eu2-O8 - Nd1	98,68(11)	Gd2-O8 - Nd1	98,47(16)
Sm2-O13-Nd1	98,53(17)	Eu2-O13 - Nd1	102,83(11)	Gd2-O13 - Nd1	102,53(18)

<i>[NdDy]</i>		<i>[NdHo]</i>		<i>[NdEr]</i>	
Nd1...Dy2	3,8225(5)	Nd1...Ho2	3,8271(5)	Nd1...Er2	3,8380(7)
Nd1-N1	2,683(5)	Nd1-N1	2,691(5)	Nd1-N1	2,698(7)
Nd1-N2	2,584(5)	Nd1-N2	2,590(6)	Nd1-N2	2,581(7)
Nd1-O1	2,428(4)	Nd1-O1	2,435(4)	Nd1-O1	2,440(5)
Nd1-O13	2,480(4)	Nd1-O13	2,490(4)	Nd1-O13	2,498(5)
Nd1-O14	2,418(5)	Nd1-O14	2,427(5)	Nd1-O14	2,428(6)
Nd1-O16	2,562(5)	Nd1-O16	2,864(7)	Nd1-O16	2,542(7)
Nd1-O1	2,869(7)	Nd1-O17	2,579(5)	Nd1-O17	2,897(9)
Nd1-O3	2,642(4)	Nd1-O13	2,640(4)	Nd1-O3	2,647(6)
Nd1-O6	2,412(5)	Nd1-O16	2,420(5)	Nd1-O6	2,428(6)
Nd1-O8	2,524(4)	Nd1-O8	2,525(5)	Nd1-O8	2,540(6)
Dy2-N3	2,455(5)	Ho2-N3	2,454(5)	Er2-N3	2,468(7)
Dy2-N5	2,680(6)	Ho2-N5	2,675(6)	Er2-N5	2,672(8)
Dy2-O11	2,332(4)	Ho2-O11	2,332(4)	Er2-O11	2,341(6)
Dy2-O13	2,416(5)	Ho2-O13	2,413(4)	Er2-O13	2,426(6)
Dy2-O19	2,417(4)	Ho2-O19	2,405(5)	Er2-O19	2,411(6)
Dy2-O3	2,394(4)	Ho2-O3	2,396(4)	Er2-O3	2,409(5)

Dy2-O4	2,330(4)	Ho2-O4	2,327(4)	Er2-O4	2,330(6)
Dy2-O8	2,344(4)	Ho2-O8	2,344(4)	Er2-O8	2,342(6)
Dy2-O9	2,419(5)	Ho2-O9	2,403(4)	Er2-O9	2,416(6)
Dy2-O3-Nd1	98,63(14)	Ho2-O3 - Nd1	98,79(15)	Er2-O3 - Nd1	98,66(19)
Dy2-O8-Nd1	103,41(17)	Ho2-O8 - Nd1	103,57(17)	Er2-O8 - Nd1	103,6(2)
Dy2-O13-Nd1	102,65(16)	Ho2-O13 - Nd1	102,63(16)	Er2-O13 - Nd1	102,4(2)

<i>[SmEu]</i>		<i>[SmDy]</i>		<i>[EuGd]</i>	
Sm1...Eu2	3,8182(14)	Sm1...Dy2	3,8059(6)	Eu1...Gd2	3,8094(5)
Sm1-N1	2,552(12)	Sm1-N1	2,542(7)	Eu1-N1	2,625(6)
Sm1-N2	2,650(19)	Sm1-N2	2,634(6)	Eu1-N2	2,559(6)
Sm1-O1	2,407(15)	Sm1-O1	2,406(6)	Eu1-O1	2,398(6)
Sm1-O13	2,432(12)	Sm1-O13	2,442(6)	Eu1-O13	2,437(5)
Sm1-O14	2,393(14)	Sm1-O14	2,381(6)	Eu1-O14	2,384(5)
Sm1-O16	2,468(14)	Sm1-O16	2,452(7)	Eu1-O16	2,675(5)
Sm1-O17	2,455(14)	Sm1-O13	2,505(6)	Eu1-O3	2,590(5)
Sm1-O3	2,394(14)	Sm1-O16	2,401(5)	Eu1-O6	2,390(6)
Sm1-O6	2,672(14)	Sm1-O8	2,619(5)	Eu1-O8	2,497(6)
Sm1-O8	2,552(12)				
Eu2-N3	2,72(2)	Dy2-N3	2,465(7)	Gd2-N3	2,483(6)
Eu2-N5	2,480(16)	Dy2-N5	2,674(9)	Gd2-N5	2,687(7)
Eu2-O11	2,377(13)	Dy2-O11	2,344(6)	Gd2-O11	2,362(5)
Eu2-O13	2,471(13)	Dy2-O13	2,439(5)	Gd2-O13	2,443(6)
Eu2-O19	2,433(16)	Dy2-O19	2,448(7)	Gd2-O19	2,468(6)
Eu2-O3	2,410(13)	Dy2-O3	2,354(6)	Gd2-O3	2,413(5)
Eu2-O4	2,468(13)	Dy2-O4	2,424(6)	Gd2-O4	2,353(5)
Eu2-O8	2,413(14)	Dy2-O8	2,403(5)	Gd2-O8	2,362(5)
Eu2-O9	2,353(16)	Dy2-O9	2,341(5)	Gd2-O9	2,418(6)
Eu2-O3-Sm1	103,4(5)	Dy2-O3 - Sm1	103,1(2)	Gd2-O3 - Eu1	99,12(17)
Eu2-O8-Sm1	97,2(5)	Dy2-O8 - Sm1	98,47(17)	Gd2-O8 - Eu1	103,2(2)
Eu2-O13-Sm1	102,3(5)	Dy2-O13 - Sm1	102,5(2)	Gd2-O13 - Eu1	102,6(2)

<i>[EuYb]</i>		<i>[EuLu]</i>		<i>[EuY]</i>	
Eu1...Yb2	3,7656(9)	Eu1...Lu2	3,7557(8)	Eu1...Y2	3,7815(18)
Eu1-N1	2,539(7)	Eu1-N1	2,531(4)	Eu1-N1	2,506(14)
Eu1-N2	2,628(7)	Eu1-N2	2,634(4)	Eu1-N2	2,630(13)
Eu1-O1	2,375(6)	Eu1-O1	2,371(3)	Eu1-O1	2,375(10)
Eu1-O13	2,382(5)	Eu1-O13	2,380(3)	Eu1-O13	2,387(10)
Eu1-O14	2,398(6)	Eu1-O14	2,385(3)	Eu1-O14	2,381(10)
Eu1-O16	2,429(7)	Eu1-O16	2,431(3)	Eu1-O16	2,435(12)
Eu1-O3	2,460(5)	Eu1-O13	2,443(3)	Eu1-O3	2,440(10)
Eu1-O6	2,383(6)	Eu1-O16	2,381(3)	Eu1-O6	2,365(10)
Eu1-O8	2,621(6)	Eu1-O8	2,629(3)	Eu1-O8	2,621(10)
Yb2-N3	2,439(7)	Lu2-N3	2,426(4)	Y2-N3	2,457(13)
Yb2-N5	2,679(8)	Lu2-N5	2,673(4)	Y2-N5	2,685(15)
Yb2-O11	2,320(6)	Lu2-O11	2,301(3)	Y2-O11	2,319(11)
Yb2-O13	2,394(5)	Lu2-O13	2,379(3)	Y2-O13	2,430(9)
Yb2-O19	2,397(7)	Lu2-O19	2,365(3)	Y2-O19	2,404(11)
Yb2-O3	2,349(6)	Lu2-O3	2,338(3)	Y2-O3	2,349(12)
Yb2-O4	2,412(6)	Lu2-O4	2,396(3)	Y2-O4	2,414(12)

Tablas cristalográficas

VIII

Yb2-O8	2,355(6)	Lu2-O8	2,350(3)	Y2-O8	2,372(10)
Yb2-O9	2,293(6)	Lu2-O9	2,278(3)	Y2-O9	2,297(11)
Yb2-O3-Eu1	103,1(2)	Lu2-O3 - Eu1	103,51(12)	Y2-O3 - Eu1	104,3(5)
Yb2-O8-Eu1	98,2(2)	Lu2-O8 - Eu1	97,75(10)	Y2-O8 - Eu1	98,3(3)
Yb2-O13-Eu1	104,06(19)	Lu2-O13 - Eu1	104,23(11)	Y2-O13 - Eu1	103,4(4)
<i>[GdEr]</i>		<i>[GdYb]</i>		<i>[GdLu]</i>	
Gd1...Er2	3,7694(9)	Gd1...Yb2	3,7530(9)	Gd1...Lu2	3,7617(13)
Gd1-N1	2,540(5)	Gd1-N1	2,516(6)	Gd1-N1	2,510(15)
Gd1-N2	2,598(5)	Gd1-N2	2,609(6)	Gd1-N2	2,594(14)
Gd1-O1	2,373(4)	Gd1-O1	2,361(4)	Gd1-O1	2,390(12)
Gd1-O13	2,402(4)	Gd1-O13	2,373(5)	Gd1-O13	2,413(12)
Gd1-O14	2,364(4)	Gd1-O14	2,372(5)	Gd1-O14	2,350(12)
Gd1-O16	2,309(16)	Gd1-O16	2,412(6)	Gd1-O16	2,418(13)
Gd1-O3	2,470(4)	Gd1-O13	2,428(5)	Gd1-O3	2,470(11)
Gd1-O6	2,385(4)	Gd1-O16	2,359(5)	Gd1-O6	2,401(12)
Gd1-O8	2,564(4)	Gd1-O8	2,607(5)	Gd1-O8	2,596(10)
Er2-N3	2,430(4)	Yb2-N3	2,431(6)	Lu2-N3	2,444(14)
Er2-N5	2,657(5)	Yb2-N5	2,676(7)	Lu2-N5	2,683(16)
Er2-O11	2,326(4)	Yb2-O11	2,306(5)	Lu2-O11	2,319(12)
Er2-O13	2,417(3)	Yb2-O13	2,381(4)	Lu2-O13	2,415(10)
Er2-O19	2,421(4)	Yb2-O19	2,373(5)	Lu2-O19	2,387(11)
Er2-O3	2,314(4)	Yb2-O3	2,335(5)	Lu2-O3	2,303(12)
Er2-O4	2,385(4)	Yb2-O4	2,406(5)	Lu2-O4	2,385(12)
Er2-O8	2,382(3)	Yb2-O8	2,347(5)	Lu2-O8	2,368(11)
Er2-O9	2,316(4)	Yb2-O9	2,283(5)	Lu2-O9	2,310(11)
Er2-O3-Gd1	103,96(15)	Yb2-O3 - Gd1	103,96(19)	Lu2-O3 - Gd1	104,0(4)
Er2-O8-Gd1	99,24(13)	Yb2-O8 - Gd1	98,36(17)	Lu2-O8 - Gd1	98,4(3)
Er2-O13-Gd1	102,91(13)	Yb2-O13 - Gd1	104,27(18)	Lu2-O13 - Gd1	102,3(4)
<i>[TbDy]</i>		<i>[TbHo]</i>		<i>[TbYb]</i>	
Tb1...Dy2	3,7718(9)	Tb1...Ho2	3,7553(15)	Tb1...Yb2	3,7344(11)
Tb1-N1	2,516(11)	Tb1-N1	2,584(15)	Tb1-N1	2,564(13)
Tb1-N2	2,576(10)	Tb1-N2	2,448(16)	Tb1-N2	2,485(14)
Tb1-O1	2,373(9)	Tb1-O1	2,361(12)	Tb1-O1	2,349(11)
Tb1-O13	2,360(9)	Tb1-O13	2,348(12)	Tb1-O13	2,330(10)
Tb1-O14	2,358(9)	Tb1-O14	2,362(13)	Tb1-O14	2,346(11)
Tb1-O16	2,410(10)	Tb1-O16	2,386(14)	Tb1-O16	2,406(11)
Tb1-O3	2,454(9)	Tb1-O13	2,618(13)	Tb1-O3	2,600(10)
Tb1-O6	2,375(8)	Tb1-O16	2,330(14)	Tb1-O6	2,340(12)
Tb1-O8	2,563(8)	Tb1-O8	2,424(13)	Tb1-O8	2,448(11)
Dy2-N3	2,472(10)	Ho2-N3	2,443(15)	Yb2-N3	2,420(13)
Dy2-N5	2,661(13)	Ho2-N5	2,65(2)	Yb2-N5	2,665(15)
Dy2-O11	2,357(8)	Ho2-O11	2,349(12)	Yb2-O11	2,325(11)
Dy2-O13	2,438(8)	Ho2-O13	2,421(11)	Yb2-O13	2,413(11)
Dy2-O19	2,418(9)	Ho2-O19	2,388(14)	Yb2-O19	2,345(11)
Dy2-O3	2,345(9)	Ho2-O3	2,374(12)	Yb2-O3	2,322(10)
Dy2-O4	2,415(9)	Ho2-O4	2,295(14)	Yb2-O4	2,294(12)
Dy2-O8	2,387(8)	Ho2-O8	2,359(14)	Yb2-O8	2,307(10)
Dy2-O9	2,327(8)	Ho2-O9	2,432(14)	Yb2-O9	2,417(11)

Dy2-O3-Tb1	103,6(4)	Ho2-O3 - Tb1	97,5(5)	Yb2-O3 - Tb1	98,6(4)
Dy2-O8-Tb1	99,2(3)	Ho2-O8 - Tb1	103,5(6)	Yb2-O8 - Tb1	103,5(4)
Dy2-O13-Tb1	103,6(3)	Ho2-O13 - Tb1	103,9(4)	Yb2-O13 - Tb1	103,9(4)

<i>[DyHo]^a</i>		<i>[DyTm]^a</i>		<i>[DyYb]^a</i>	
Dy1...Ho2	3,7306(3)	Dy1...Tm2	3,7151(3)	Dy1...Dy(a)	3,7874(7)
Dy1-N2	2,454(3)	Dy1-N2	2,437(3)	Dy1-N1	2,381(7)
Dy1-O11	2,384(3)	Dy1-O11	2,314(3)	Dy1-N2	2,904(7)
Dy1-O12	2,326(3)	Dy1-O13	2,371(3)	Dy1-N3	2,854(8)
Dy1-O14	2,524(3)	Dy1-O14	2,539(3)	Dy1-O1	2,306(6)
Dy1-O1	2,539(3)	Dy1-O15	2,494(3)	Dy1-O12	2,480(6)
Dy1-O2	2,313(2)	Dy1-O2	2,300(2)	Dy1-O16	2,445(6)
Dy1-O3	2,379(3)	Dy1-O3	2,370(2)	Dy1-O18	2,480(7)
Dy1-O8	2,429(3)	Dy1-O8	2,416(3)	Dy1-O3	2,380(5)
Dy1-O9	2,310(3)	Dy1-O9	2,299(3)	Dy1-O4	2,254(6)
Ho2-N1	2,461(3)	Tm2-N1	2,441(3)	Dy1-O	2,419(6)
Ho2-N4	2,886(3)	Tm2-N4	2,868(4)	Dy1-O3	2,356(5)
Ho2-O13	2,337(3)	Tm2-O12	2,330(3)		
Ho2-O14	2,541(3)	Tm2-O15	2,551(3)		
Ho2-O18	2,464(3)	Tm2-O17	2,457(3)		
Ho2-O19	2,451(3)	Tm2-O18	2,438(3)		
Ho2-O3	2,404(3)	Tm2-O3	2,389(3)		
Ho2-O4	2,338(3)	Tm2-O4	2,325(3)		
Ho2-O7	2,295(3)	Tm2-O7	2,288(3)		
Ho2-O8	2,407(3)	Tm2-O8	2,390(3)		
Ho2-O3-Dy1	102,51(10)	Tm2-O3 - Dy1	102,61(9)	Yb2-O3 - Dy1	106,2(2)
Ho2-O8-Dy1	100,98(9)	Tm2-O8 - Dy1	101,26(9)		
Ho2-O14-Dy1	94,88(9)	Tm2-O13 - Dy1	101,26(9)		

<i>[DyLu]</i>		<i>[DyY^a]</i>		<i>[HoYb]</i>	
Dy1...Lu2	3,7342(7)	Dy1...Y2	3,7261(5)	Ho1...Tm2	3,7387(10)
Dy1-N1	2,554(11)	Dy1-N1	2,464(4)	Ho1-N1	2,576(10)
Dy1-N2	2,477(12)	Dy1-N3	2,886(5)	Ho1-N2	2,463(13)
Dy1-O1	2,353(8)	Dy1-O1	2,333(4)	Ho1-O1	2,331(9)
Dy1-O13	2,331(8)	Dy1-O11	2,455(4)	Ho1-O13	2,327(9)
Dy1-O14	2,345(8)	Dy1-O12	2,465(4)	Ho1-O14	2,335(8)
Dy1-O16	2,391(8)	Dy1-O14	2,539(4)	Ho1-O16	2,373(10)
Dy1-O3	2,596(8)	Dy1-O21	2,337(4)	Ho1-O3	2,617(8)
Dy1-O6	2,341(8)	Dy1-O3	2,400(4)	Ho1-O6	2,360(9)
Dy1-O8	2,440(8)	Dy1-O8	2,407(4)	Ho1-O8	2,421(8)
		Dy1-O9	2,295(4)		
Lu2-N3	2,430(10)	Y2-N3	2,314(4)	Tm2-N3	2,427(12)
Lu2-N5	2,652(12)	Y2-N5	2,516(4)	Tm2-N5	2,659(14)
Lu2-O11	2,319(9)	Y2-O11	2,535(4)	Tm2-O11	2,312(10)
Lu2-O13	2,407(7)	Y2-O13	2,421(4)	Tm2-O13	2,403(8)
Lu2-O19	2,365(10)	Y2-O19	2,379(4)	Tm2-O19	2,366(10)
Lu2-O3	2,337(8)	Y2-O3	2,375(4)	Tm2-O3	2,349(9)
Lu2-O4	2,281(8)	Y2-O4	2,308(4)	Tm2-O4	2,287(9)
Lu2-O8	2,307(8)	Y2-O8	2,330(4)	Tm2-O8	2,332(10)
Lu2-O9	2,397(8)	Y2-O9	2,457(5)	Tm2-O9	2,425(9)

Tablas cristalográficas

VIII

Lu2-O3-Dy1	98,3(3)	Y2-O3 - Dy1	102,45(14)	Tm2-O3 - Ho1	97,5(3)
Lu2-O8-Dy1	103,7(3)	Y2-O8 - Dy1	101,00(14)	Tm2-O8 - Ho1	103,7(3)
Lu2-O13-Dy1	104,0(3)	Y2-O14 - Dy1	94,95(14)	Tm2-O13 - Ho1	104,5(3)

$[Lu_2]^b$		$[Y_2]^c$	
Lu1...Lu2	3,7483(5)	Y1...Y(a)	3,8392(15)
Lu1-N2	2,370(6)	Y1-N1	2,429(3)
Lu1-N3	2,851(7)	Y1-N3	2,919(4)
Lu1-N4	2,817(6)	Y1-O1	2,351(2)
Lu1-O11	2,391(5)	Y1-O10	2,566(3)
Lu1-O12	2,471(6)	Y1-O11	2,458(3)
Lu1-O14	2,353(5)	Y1-O3	2,547(2)
Lu1-O15	2,428(5)	Y1-O1(a)	2,305(2)
Lu1-O3	2,314(5)	Y1-O4(a)	2,324(3)
Lu1-O4	2,234(5)	Y1-O6	2,351(2)
Lu2-O7	2,312(5)	Y1-O7(a)	2,324(2)
Lu2-O8	2,378(5)		
Lu2-N1	2,346(6)		
Lu2-N5	2,806(7)		
Lu2-O1	2,237(5)		
Lu2-O17	2,374(5)		
Lu1-O18	2,404(6)		
Lu1-O8	2,338(5)		
Lu1-O6	2,208(5)		
Lu2-O8	2,275(5)		
Lu2-O9	2,249(5)		
Lu2-O3-Lu1	107,35(19)	Y2-O3 - Dy1	104,52(10)
Lu2-O8-Lu1	107,32(19)		

Tabla VIII:IV:1 Tabla de datos cristalográficos y refinamiento de las estructuras para los compuestos trinucleares [LnLn'₂] y [La₂Dy₃].

	[CeHo₂]	[CeEr₂]	[CeYb₂]	[La₂Dy₃]
Fórmula	C ₁₆₀ H ₁₂₄ N ₁₇ O ₂₁ CeEr₂	C ₁₆₀ H ₁₂₄ N ₁₇ O ₂₁ CeHo₂	C ₁₆₀ H ₁₂₄ N ₁₇ O ₂₁ CeYb₂	C ₁₁₇ H ₈₄ LaN ₁₀ O ₁₅ LaDy _{1,5}
<i>M_r</i>	3095,39	3090,73	3027,85	2252,60
Sist. cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	2P-1	2P-1	2P-1	P-1
<i>a</i> (Å)	16,4826(7)	16,5242(7)	16,3448(6)	15,3626(15)
<i>b</i> (Å)	19,5973(9)	19,6076(8)	19,4560(7)	26,479(3)
<i>c</i> (Å)	23,3878(10)	23,4408(10)	23,3009(9)	26,970(3)
<i>α</i> (°)	108,669(2)	108,761(2)	108,780(2)	79,707(5)
<i>β</i> (°)	108,863(2)	108,959(2)	108,478(2)	79,347(5)
<i>γ</i> (°)	91,919(2)	91,881(2)	91,888(2)	85,605(5)
<i>V</i> (Å ³)	6693,2(5)	6720,7(5)	6578,0(4)	10597,6(18)
<i>Z</i>	2	2	2	4
<i>ρ</i> calc (g/cm ³)	1,536	1,527	1,529	1,412
<i>μ</i> (cm ⁻¹)	1,656	1,578	2,279	1,513
color	amarillo	Amarillo	Amarillo	Amarillo
forma	Bloque	Bloque	Bloque	Bloque
Tamaño (mm ³)	0,35×0,28×0,18	0,11×0,08×0,6	0,55×0,40×0,40	0,10×0,05×0,03
<i>λ</i> (Å)	0,71073	0,71073	0,7749	0,71073
<i>T</i> (K)	100	100	100	100
Reflejos	29401	29525	28946	181245
Reflejos únicos	21343	19956	20468	47942
Parámetros	1774	1810	1648	2508
Restricciones	333	437	254	662
R ₁ (all data) ^a	0,0800	0,0907	0,1181	0,1064
R ₁ [I > 2σ(I)] ^a	0,0476	0,0508	0,0772	0,0653
wR ₂ (all data) ^b	0,1453	0,1474	0,1842	0,2118
wR ₂ [I > 2σ(I)] ^b	0,1185	0,1223	0,1504	0,1801
S (todos datos)	1,080	1,035	1,004	1,072
S [I > 2σ(I)]	1,091	1,048	1,005	1,072
puntos residuales (e/Å ³)	2,710/-1,277	2,450/-1,145	7,362/-3,649	3,42/-1,62

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^b $wR_2 = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2])^{1/2}$

Tabla VIII: IV:2 – Distancias interatómicas (Å) y ángulos (°) entre los metales y los heteroátomos en las estructuras [LnLn'₂] y [La₂Dy₃].

	[CeEr₂]	[CeHo₂]	[CeYb₂]	[La₂Dy₃]
Er1–N1	2,409(6)	Ho1–N1 2,418(6)	Yb1–N1 2,387(8)	La1–O7 2,787(5)
Er1–O1	2,356(4)	Ho1–O1 2,360(4)	Yb1–O1 2,321(6)	La1–O14 2,615(5)
Er1–O3	2,319(3)	Ho1–O3 2,327(3)	Yb1–O3 2,302(5)	La1–O15 2,794(3)
Er1–O5	2,255(4)	Ho1–O5 2,274(5)	Yb1–O5 2,229(7)	La1–O20 2,472(4)
Er1–O6	2,326(4)	Ho1–O6 2,344(4)	Yb1–O6 2,306(6)	La1–O19 2,675(4)
Er1–O9	2,292(5)	Ho1–O9 2,302(4)	Yb1–O9 2,276(6)	La1–O22 2,642(3)
Er1–O10	2,388(4)	Ho1–O10 2,398(3)	Yb1–O10 2,371(4)	La1–O23 2,610(4)
Er1–O17	2,342(4)	Ho1–O17 2,355(4)	Yb1–O17 2,332(6)	La1–N4 2,776(5)
Ce1–N3	2,778(5)	Ce1–N2 2,797(5)	Ce1–N2 2,790(8)	La1–N6 2,744(5)

Tablas cristalográficas

VIII

Ce1-N2	2,790(5)	Ce1-N5	2,782(5)	Ce1-N3	2,780(7)	La1-N9	2,853(5)
Ce1-N5	2,786(5)	Ce1-N3	2,783(5)	Ce1-N5	2,786(8)	La2-O3	2,737(4)
Ce1-O3	2,702(4)	Ce1-O3	2,709(4)	Ce1-O10	2,700(5)	La2-O4	2,524(4)
Ce1-O4	2,510(5)	Ce1-O4	2,510(5)	Ce1-O11	2,604(7)	La2-O10	2,619(4)
Ce1-O6	2,598(3)	Ce1-O6	2,590(3)	Ce1-O15	2,643(5)	La2-O11	2,816(4)
Ce1-O7	2,736(4)	Ce1-O7	2,739(4)	Ce1-O16	2,451(7)	La2-O17	5,101(7)
Ce1-O10	2,709(3)	Ce1-O10	2,709(3)	Ce1-O3	2,686(7)	La2-O18	2,668(4)
Ce1-O11	2,603(4)	Ce1-O11	2,598(4)	Ce1-O4	2,506(7)	La2-O26	2,625(5)
Ce1-O15	2,644(3)	Ce1-O15	2,648(3)	Ce1-O6	2,601(4)	La2-O27	2,667(4)
Ce1-O16	2,472(4)	Ce1-O16	2,471(4)	Ce1-O7	2,722(6)	La2-N3	2,806(6)
Er2-N4	2,400(5)	Ho2-N4	2,411(5)	Yb2-N4	2,383(8)	La2-N7	2,768(5)
Er2-O7	2,377(3)	Ho2-O7	2,386(3)	Yb2-O11	2,304(5)	La2-N8	2,805(5)
Er2-O8	2,264(4)	Ho2-O8	2,276(4)	Yb2-O12	2,278(8)	Dy1-O6	2,360(5)
Er2-O11	2,326(3)	Ho2-O11	2,338(3)	Yb2-O13	2,321(5)	Dy1-O7	2,353(4)
Er2-O12	2,296(5)	Ho2-O12	2,309(5)	Yb2-O15	2,315(7)	Dy1-O15	2,386(4)
Er2-O13	2,347(3)	Ho2-O13	2,352(3)	Yb2-O18	2,279(6)	Dy1-O16	2,317(5)
Er2-O15	2,338(4)	Ho2-O15	2,350(4)	Yb2-O7	2,355(5)	Dy1-O23	2,329(4)
Er2-O18	2,317(3)	Ho2-O18	2,332(3)	Yb2-O8	2,246(6)	Dy1-O24	2,290(4)
						Dy1-O30	2,371(5)
						Dy1-N2	2,436(5)
						Dy2-O10	2,364(4)
						Dy2-O13	3,714(5)
						Dy2-O14	2,336(4)
						Dy2-O18	2,393(4)
						Dy2-O19	2,401(4)
						Dy2-O21	2,385(5)
						Dy2-O22	2,460(4)
						Dy2-O27	2,459(5)
						Dy2-O28	2,423(4)
						Dy2-N5	2,468(4)
						Dy3-O2	2,389(5)
						Dy3-O3	2,339(4)
						Dy3-O11	2,422(5)
						Dy3-O12	2,272(6)
						Dy3-O25	2,320(4)
						Dy3-O26	2,344(4)
						Dy3-O29	2,346(6)
						Dy3-N1	2,431(5)

Tabla VIII:V:1 Tabla de datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para H₄L2 y compuestos de Cobalto [Co₄] y [Co₈].

	[Co ₄]	[Co ₈]
Fórmula	C ₁₁₁ H ₉₁ N ₁₆ O ₁₆ Co ₄	C ₁₉₄ H ₁₅₈ N ₂₄ O ₃₄ B ₂ F ₈ Na ₄ Co ₈
<i>M_r</i>	2140,72	4106,47
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c	P21/c
<i>a</i> (Å)	16,833(2)	18,4101(7)
<i>b</i> (Å)	19,112(2)	17,6277(7)
<i>c</i> (Å)	30,840(4)	30,4003(12)
<i>α</i> (°)	90	90
<i>β</i> (°)	101,398(1)	106,776(2)
<i>γ</i> (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	9726(2)	9445,9(6)
<i>Z</i>	4	2
<i>ρ</i> calc (g/cm ³)	1,462	1,443
<i>μ</i> (cm ⁻¹)	0,940	0,776
color/forma	Rojo/bloque	Naranja/plato
Tamaño (mm ³)	0,35×0,25×0,20	0,56×0,37×0,08
<i>λ</i> (Å)	0,77490	0,71073
<i>T</i> (K)	150	100
Reflejos	13526	17983
Reflejos únicos	11941	13864
Parámetros	688	1200
Restricciones	32	504
R ₁ (todos datos)	0,0594	0,1037
R ₁ [I > 2σ(I)]	0,0555	0,0885
wR ₂ (todos datos)	0,1798	0,2736
wR ₂ [I > 2σ(I)]	0,1755	0,2614
S (todos datos)	1,090	1,059
S [I > 2σ(I)]	1,084	1,030
puntos residuales extremos (e/Å ³)	1,381/−0,653	1,298/−1,541

Tabla VIII:V:2 Distancias interatómicas (Å) y ángulos (°) entre los metales y los heteroátomos en la estructura [Co₄].

Co1–O1	1,8699(14)	O5–Co1–N3	91,52(7)
Co1–O6#	1,8733(15)	O2–Co1–N3	88,77(7)
Co1–O5#	1,8916(13)	O1–Co1–N2	91,16(7)
Co1–O2	1,8932(14)	O6–Co1–N2	91,99(7)
Co1–N3	1,9425(17)	O5–Co1–N2	87,41(7)
Co1–N2	1,9435(18)	O2–Co1–N2	87,00(7)
Co2–O7	1,9300(12)	N3–Co1–N2	175,67(7)
Co2–N1	2,0744(16)	O7–Co2–N1	175,70(7)
Co2–O3	2,0770(14)	O7–Co2–O3	104,96(4)
Co2–O4	2,0970(14)	N1–Co2–O3	75,27(6)

Co2-N4	2,1612(18)	O7-Co2-O4	103,92(4)
Co2-N5	2,367(4)	N1-Co2-O4	75,08(6)
Co2-N5A	2,700(5)	O3-Co2-O4	148,96(6)
		O7-Co2-N4	92,44(7)
Co1...Co2	6,1929(11)	N1-Co2-N4	91,81(7)
Co1...Co2A	6,2339(12)	O3-Co2-N4	95,68(6)
Co2...Co2A	3,2774(7)	O4-Co2-N4	94,23(6)
		O7-Co2-N5	86,17(11)
O1-Co1-O6	86,19(6)	N1-Co2-N5	89,57(11)
O1-Co1-O5	177,57(7)	O3-Co2-N5	85,8(11)
O6-Co1-O5	91,90(6)	O4-Co2-N5	85,0(2)
O1-Co1-O2	93,60(6)	N4-Co2-N5	178,22(15)
O6-Co1-O2	178,96(6)		
O5-Co1-O2	88,29(6)	Co2A-N5-Co2	80,32(10)
O1-Co1-N3	90,05(7)	Co2A-O7-Co2	116,22(11)
O6-Co1-N3	92,24(7)		
Operación de simetría A: 1-x, y, -z+1/2			

Tabla VIII:V:3 – Distancias interatómicas (Å) y ángulos ($^{\circ}$) entre los metales y los heteroátomos en la estructura [Co₈].

Co1-O1	1,856(6)	Co1...Na1	3,528(2)	O4-Co2-O3	147,92(14)
Co1-O7	1,871(5)	Co2...Na1	3,888(2)	O13-Co2-O15B	79,3(3)
Co1-O8	1,889(4)	Co3...Na1	3,867(2)	O13-Co2-O15A	73,0(4)
Co1-O2	1,893(4)	Co4...Na1#	3,153(2)	N1-Co2-O15A	108,8(4)
Co1-N3	1,957(5)	Co2...Na2A	3,605(6)	N1-Co2-O15B	102,1(3)
Co1-N4	1,965(5)	Co3...Na2A	3,562(7)	O4-Co2-O15A	88,9(5)
Co2-O13	1,954(4)	Co4...Na2A	3,073(6)	O4-Co2-O15B	80,4(3)
Co2-N1	2,039(4)	Co2...Na2B	3,409(5)	O3-Co2-O15A	87,6(5)
Co2-O4	2,117(4)	Co3...Na2B	3,404(6)	O3-Co2-O15B	92,5(4)
Co2-O3	2,116(3)	Co4...Na2B	3,375(4)	O13-Co2-N5	91,45(17)
Co2-O15A	2,185(16)	Co1...Co2	6,2975(11)	N1-Co2-N5	86,94(18)
Co2-O15B	2,151(14)	Co1...Co3	6,2895(11)	O4-Co2-N5	98,21(17)
Co2-N5	2,178(5)	Co1...Co4#	6,1590(11)	O3-Co2-N5	93,69(16)
Co3-O13	1,949(4)	Co2...Co3	3,1537(10)	O15B-Co2-N5	170,1(17)
Co3-N2	2,044(4)	Co2...Co4	6,4594(10)	O15A-Co2-N5	164,0(4)
Co3-O10	2,138(4)	Co2...Co4#	5,6354(10)	O13-Co3-N2	177,45(19)
Co3-O9	2,137(4)	Co3...Co4	6,4719(10)	O13-Co3-O10	102,40(16)
Co3-O15A	2,158(14)	Co3...Co4#	5,5642(9)	N2-Co3-O10	75,19(16)
Co3-O15B	2,248(10)	Co1...Na1	3,528(2)	O13-Co3-O9	107,38(17)
Co3-N6	2,163(5)	Co2...Na1	3,888(2)	N2-Co3-O9	75,15(17)
Co4-O6	1,974(4)	Co3...Na1	3,867(2)	O10-Co3-O9	147,66(15)
Co4-O12	1,982(4)	Co4...Na1#	3,153(2)	O13-Co3-O15B	77,0(15)
Co4-O11	2,046(4)	Co2...Na2A	3,605(6)	O13-Co3-O15A	78,4(4)
Co4-O5	2,049(4)	Co3...Na2A	3,562(7)	N2-Co3-O15B	103,3(4)
Co4-N7	2,104(5)	Co4...Na2A	3,073(6)	N2-Co3-O15A	102,1(4)
Co4-O14A	2,088(15)	Co2...Na2B	3,409(5)	O10-Co3-O15B	81,6(4)
Co4-O14B	2,110(14)	Co3...Na2B	3,404(6)	O10-Co3-O15A	86,8(6)

		Co4...Na2B	3,375(4)	O9-Co3-O15B	92,9 (4)
Na1-O14A	2,231(18)	Co1...Co2	6,2975(11)	O9-Co3-O15A	87,0(5)
Na1-O14B	2,320(18)	Co1...Co3	6,2895(11)	O13-Co3-N6	89,50(17)
Na1-O9	2,370(4)	Co1...Co4#	6,1590(11)	N2-Co3-N6	90,09(18)
Na1-O3	2,408(4)	Co2...Co3	3,1537(10)	O10-Co3-N6	99,80(18)
Na1-O2	2,477(4)	Co2...Co4	6,4594(10)	O9-Co3-N6	92,87(17)
Na1-O12	2,496(5)	Co2...Co4#	5,6354(10)	O15B-Co3-N6	166,4(4)
Na1-O8	2,511(4)	Co3...Co4	6,4719(10)	O15A-Co3-N6	167,3(5)
Na1-O6	2,602(4)	Co3...Co4#	5,5642(9)	O6-Co4-O12	89,34(17)
Na2A-O16A	2,241(14)			O6-Co4-O11	172,47(16)
Na2A-O16B	2,102(16)	O1-Co1-O7	87,7(3)	O12-Co4-O11	90,19(15)
Na2A-O16A#	2,968(17)	O1-Co1-O8	177,90(19)	O6-Co4-O5	90,36(15)
Na2A-O16B#	3,073(19)	O7-Co1-O8	93,4(2)	O12-Co4-O5	174,44(16)
Na2A-O11	2,203(7)	O1-Co1-O2	93,9(2)	O11-Co4-O5	89,38(14)
Na2A-O5	2,271(6)	O7-Co1-O2	176,8(2)	O6-Co4-N7	94,51(19)
Na2A-O10	2,365(6)	O8-Co1-O2	84,85(17)	O12-Co4-N7	94,35(19)
Na2A-O4	2,447(6)	O1-Co1-N3	88,5(2)	O11-Co4-N7	93,02(18)
Na2A-O15A#	2,785(18)	O7-Co1-N3	89,2(2)	O5-Co4-N7	91,20(18)
Na2A-O15B#	2,540(15)	O8-Co1-N3	93,28(19)	O6-Co4-O14A	87,4(5)
Na2B-O17	2,244(10)	O2-Co1-N3	93,5(2)	O6-Co4-O14B	79,0(5)
Na2B-O10	2,267(5)	O1-Co1-N4	89,0(3)	O12-Co4-O14A	76,6(4)
Na2B-O4	2,397(5)	O7-Co1-N4	88,7(2)	O12-Co4-O14B	87,9(4)
Na2B-O5	2,397(5)	O8-Co1-N4	89,2(2)	O12-Co4-N7	94,35(19)
Na2B-O11	2,402(5)	O2-Co1-N4	88,6(2)	O11-Co4-N7	93,02(18)
Na2B-O15B#	2,803(14)	N3-Co1-N4	176,9(2)	O11-Co4-O14A	85,2(5)
Na2B-O15A#	2,989(18)	O13-Co2-N1	176,42(17)	O11-Co4-O14B	93,5(5)
Na2B-O16B	2,993(16)	O13-Co2-O4	101,89(16)	O5-Co4-O14A	97,8(4)
Na2B-O16A	3,151(14)	N1-Co2-O4	75,20(15)	O5-Co4-O14B	86,6(4)
		O13-Co2-O3	107,49(16)	N7-Co4-O14A	170,8(4)
		N1-Co2-O3	75,82(15)	N7-Co4-O14B	173,1(4)

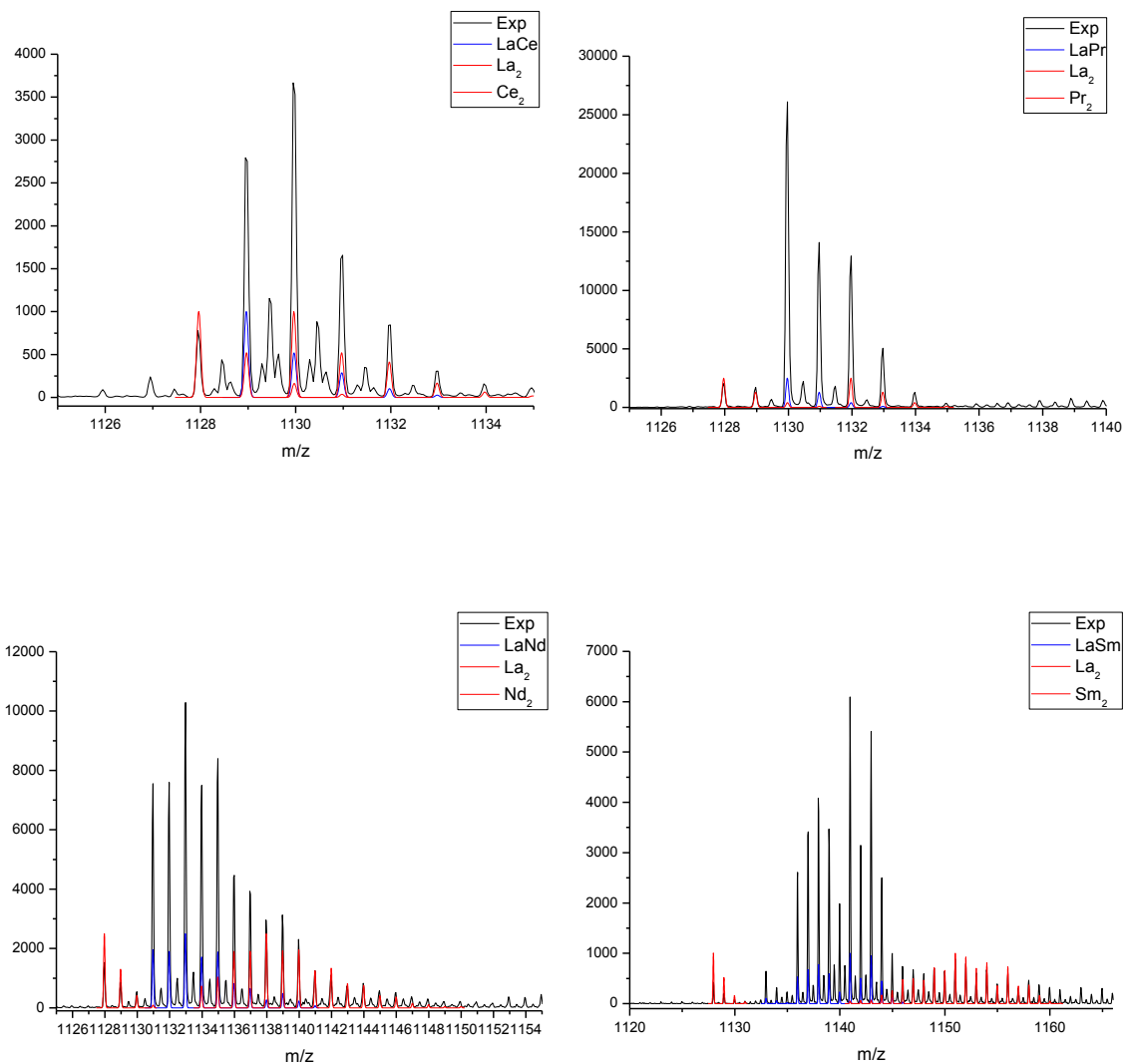
Operación de simetría #: 1-x, 1-y, 1-z,

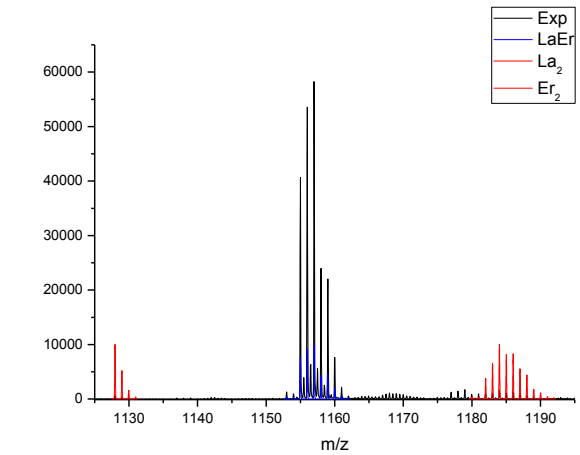
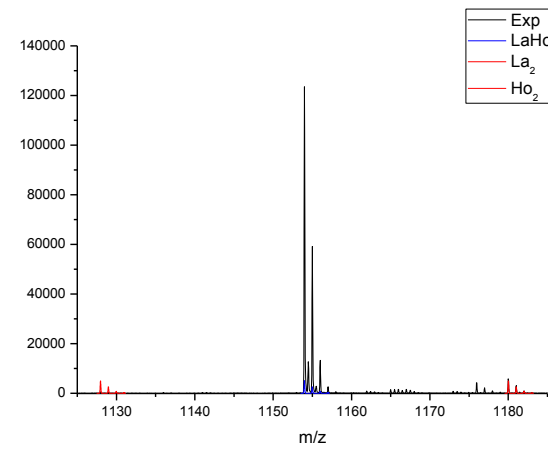
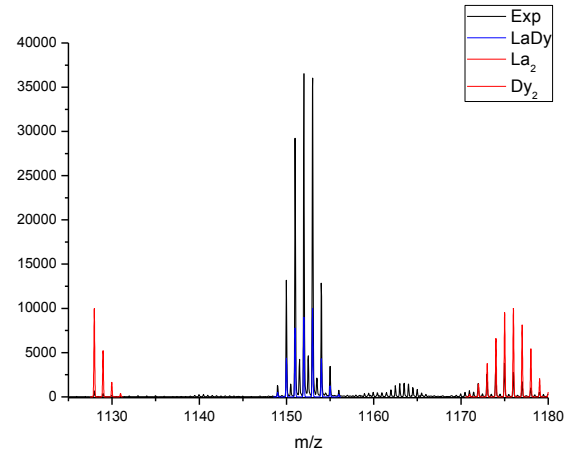
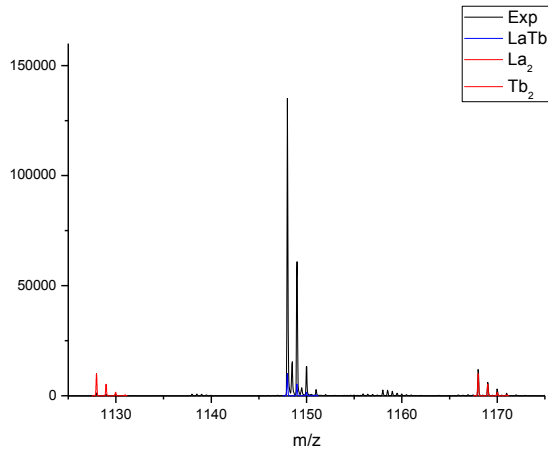
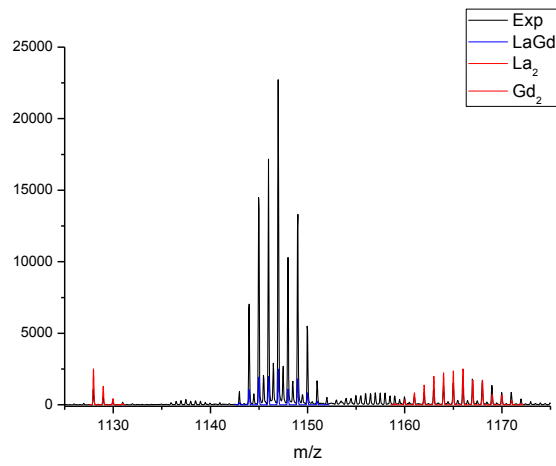
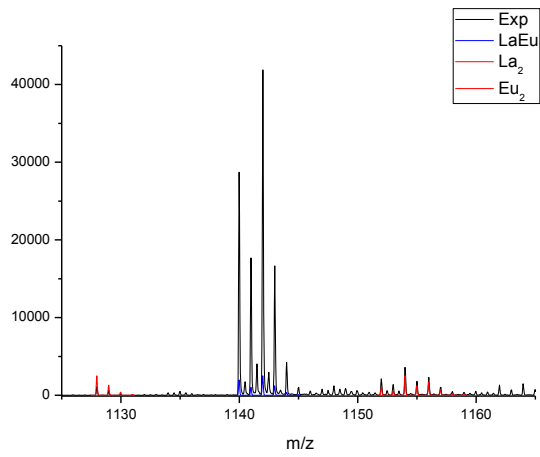
IX

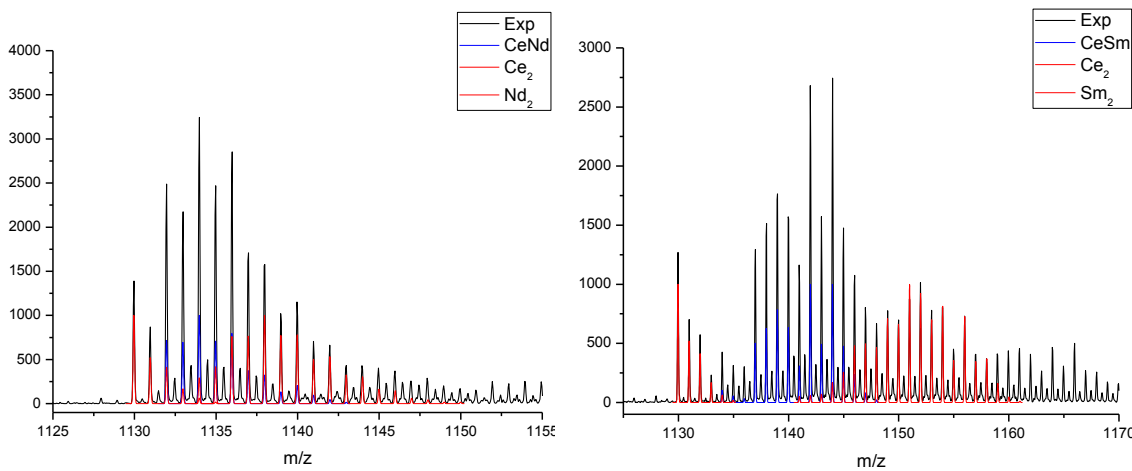
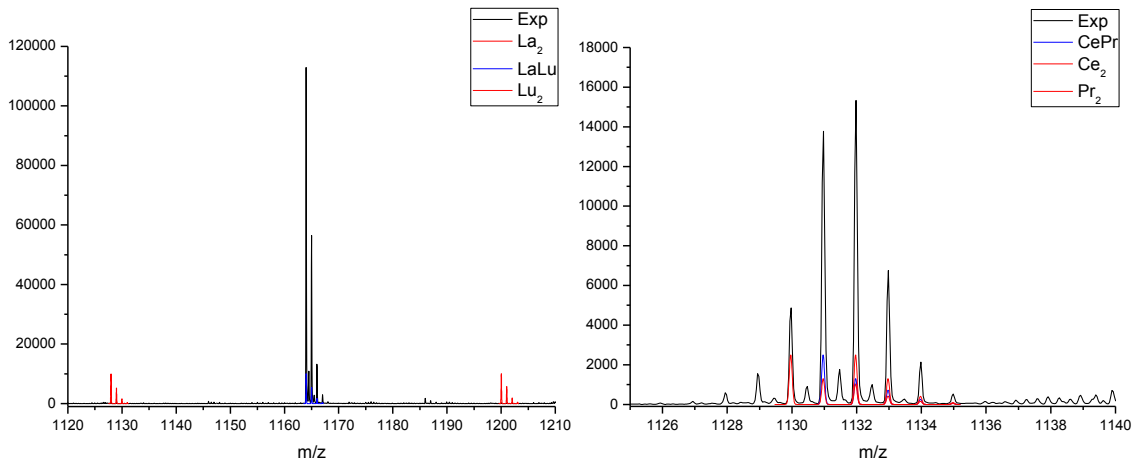
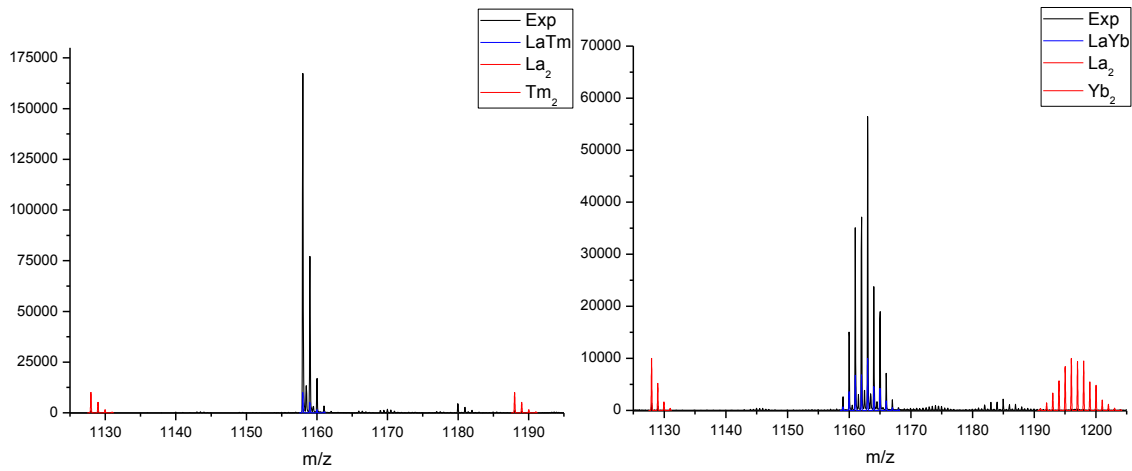
Espectrometría de masas

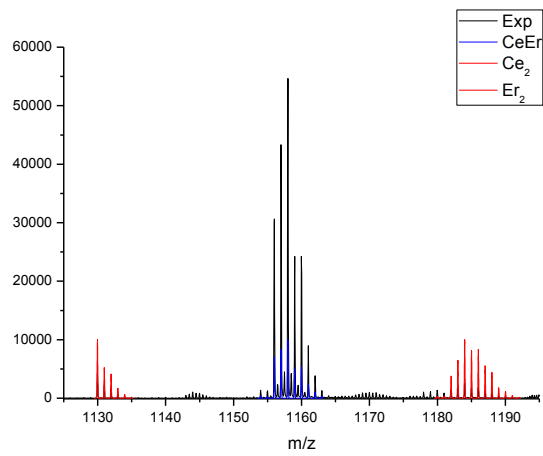
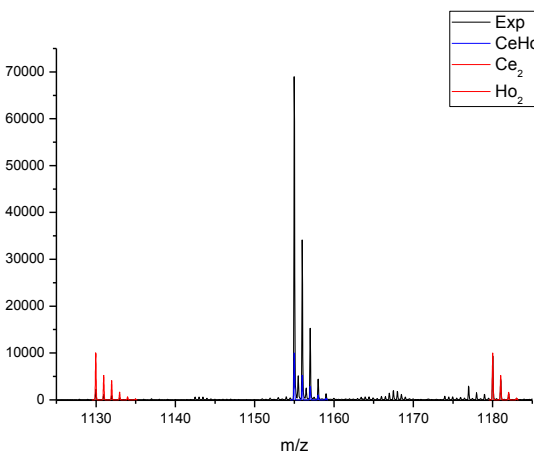
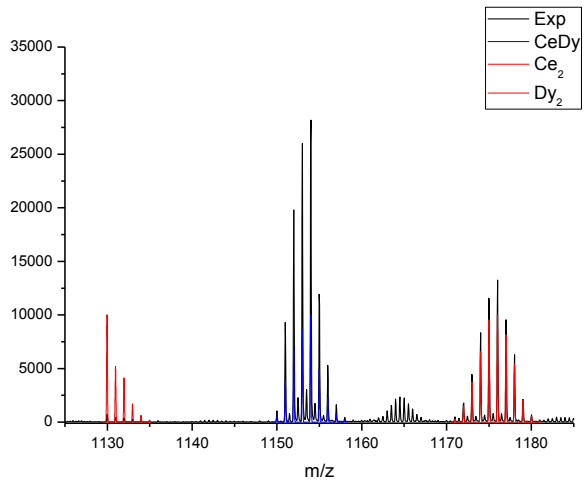
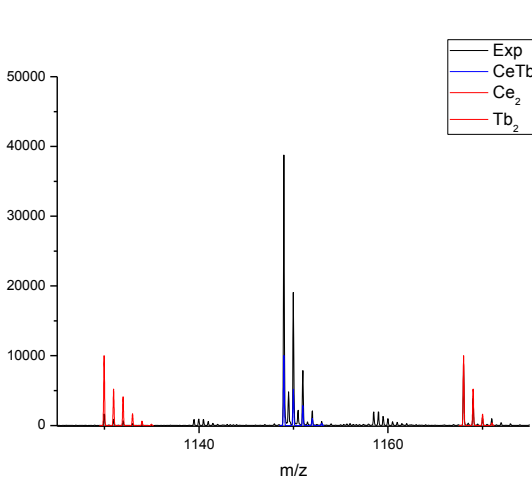
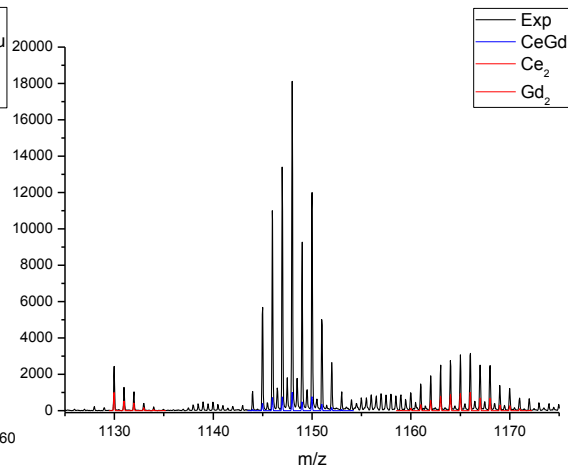
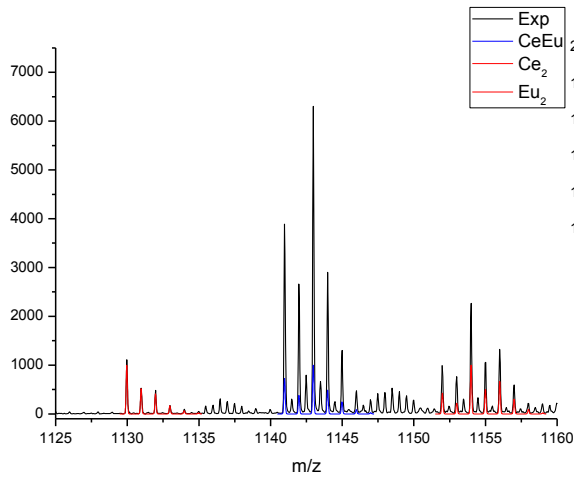
A continuación se exponen las ampliaciones para los espectros de masas de los agregados dinucleares $[\text{LnLn}'(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})]^+$ presentados en el *capítulo (III)*.

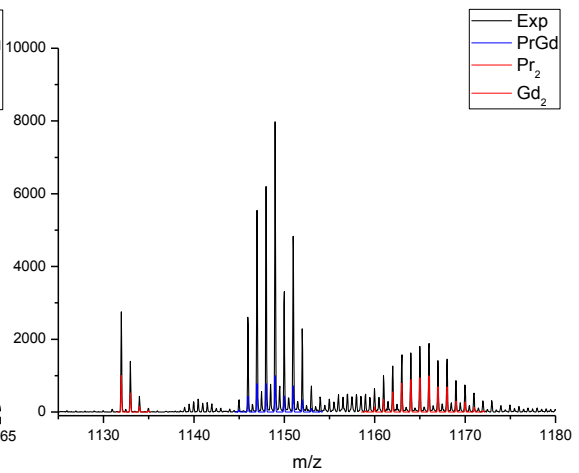
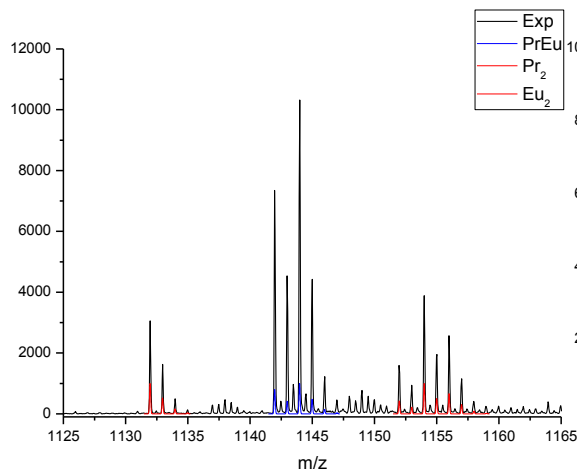
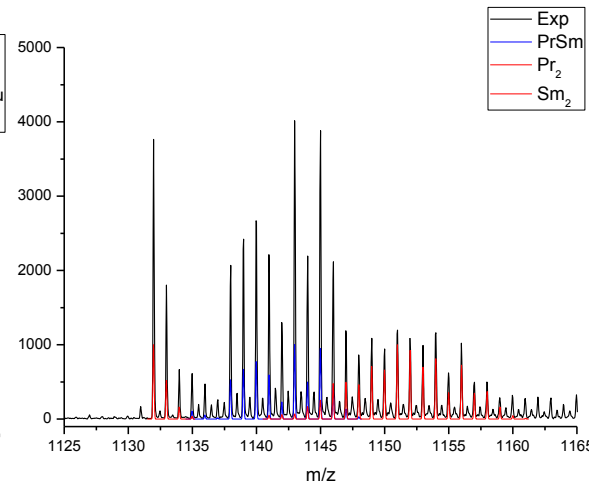
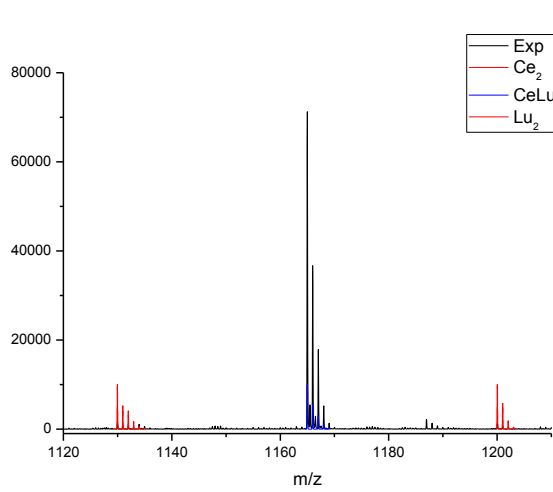
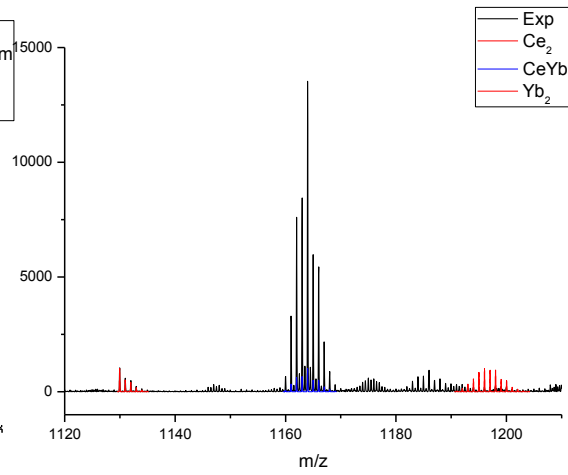
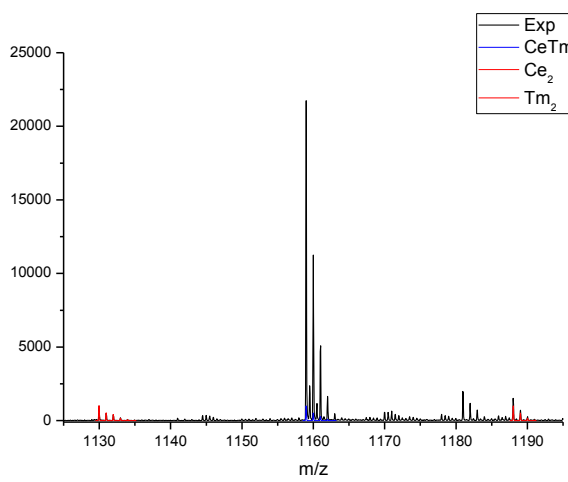
Se muestra la región para el fragmento $[\text{LnLn}'(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})]^+$. En negro se presenta el resultado del espectro experimental, en azul la simulación del espectro para el compuesto heterometálico $[\text{LnLn}']$ y en rojo las simulaciones para los correspondientes homometálicos $[\text{Ln}_2]$ y $[\text{Ln}'_2]$.

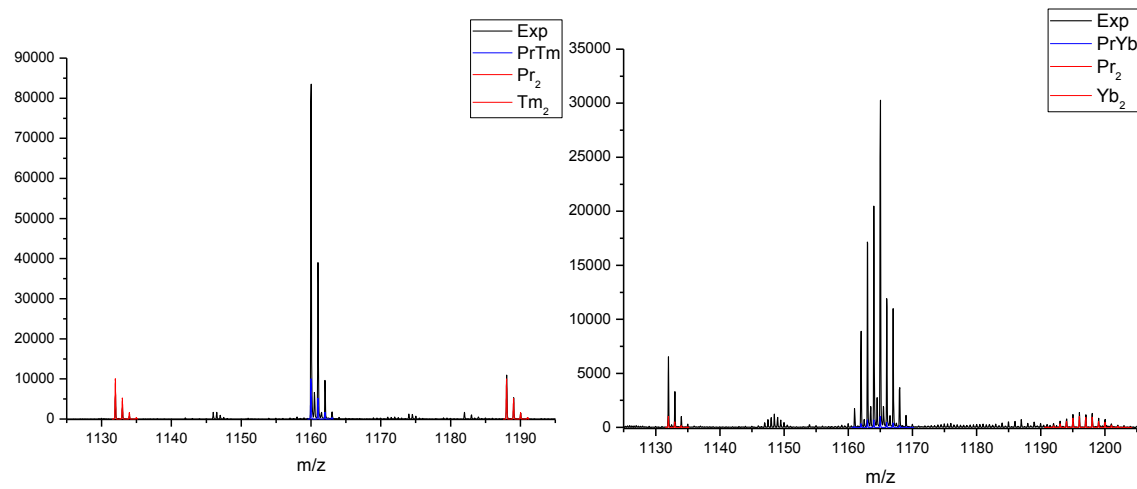
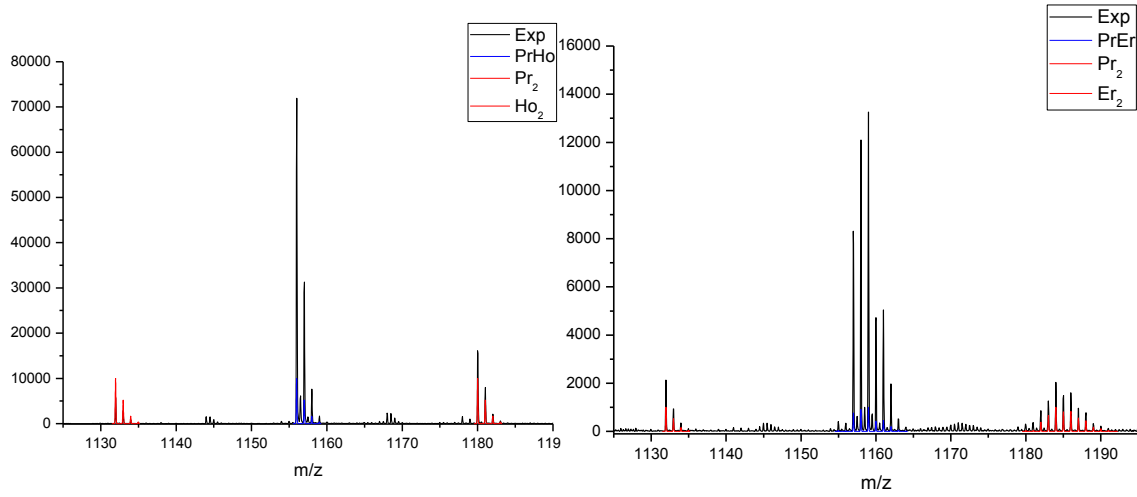
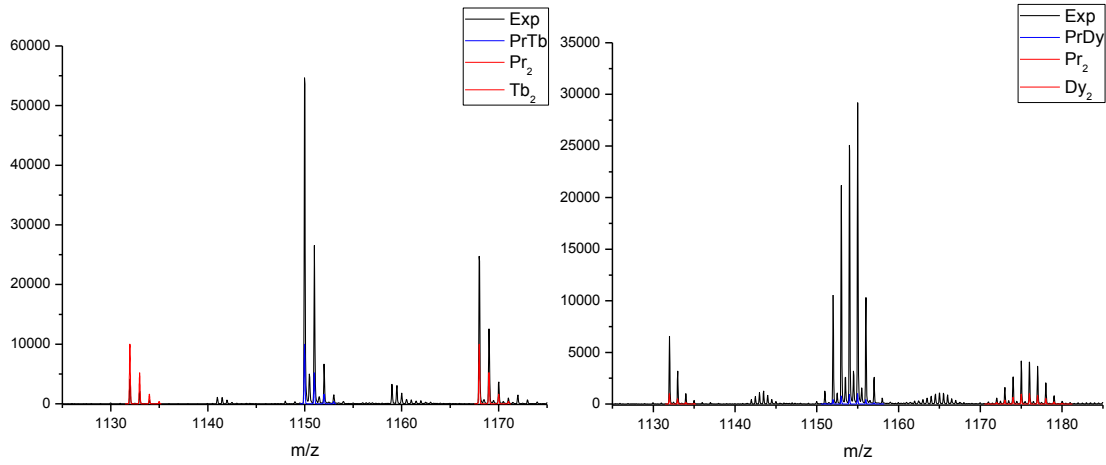


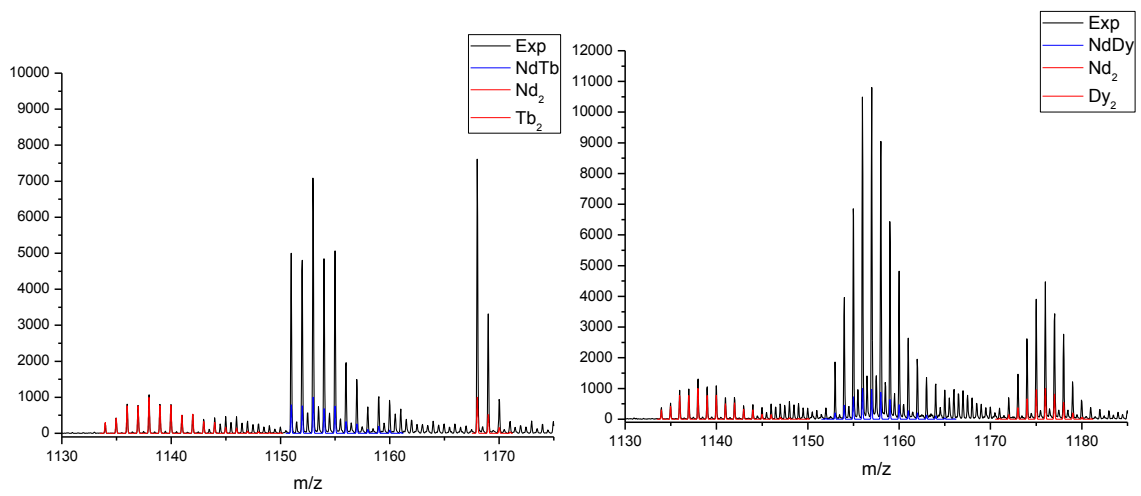
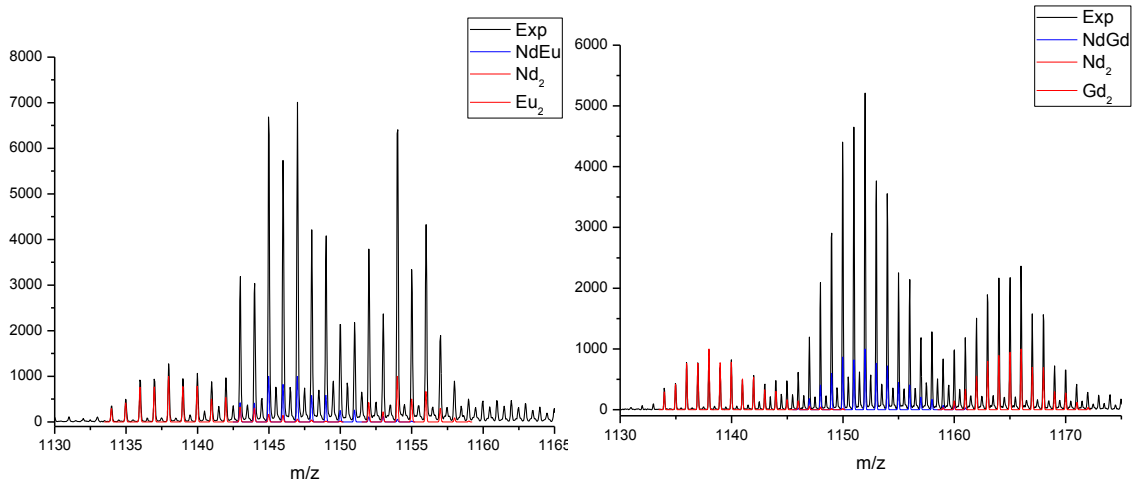
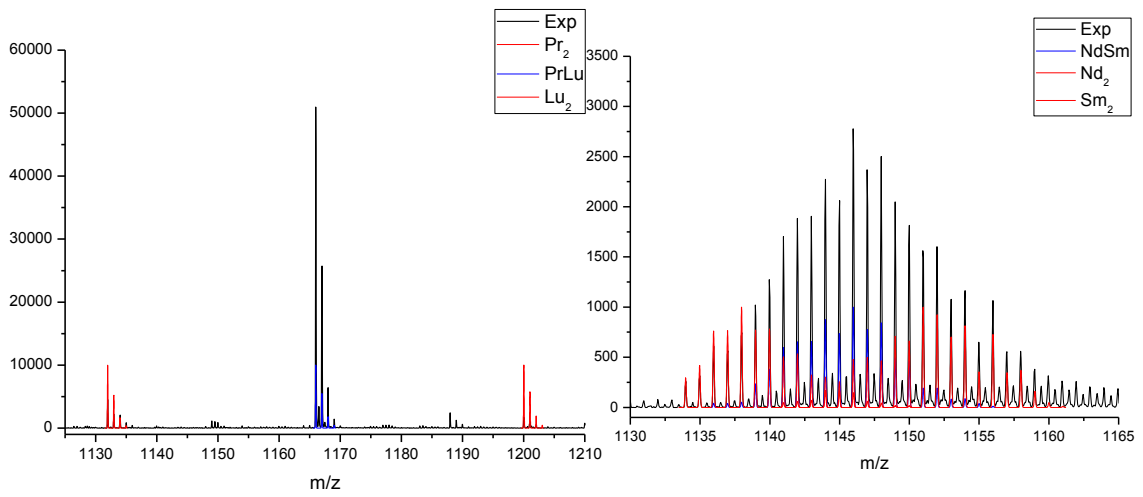


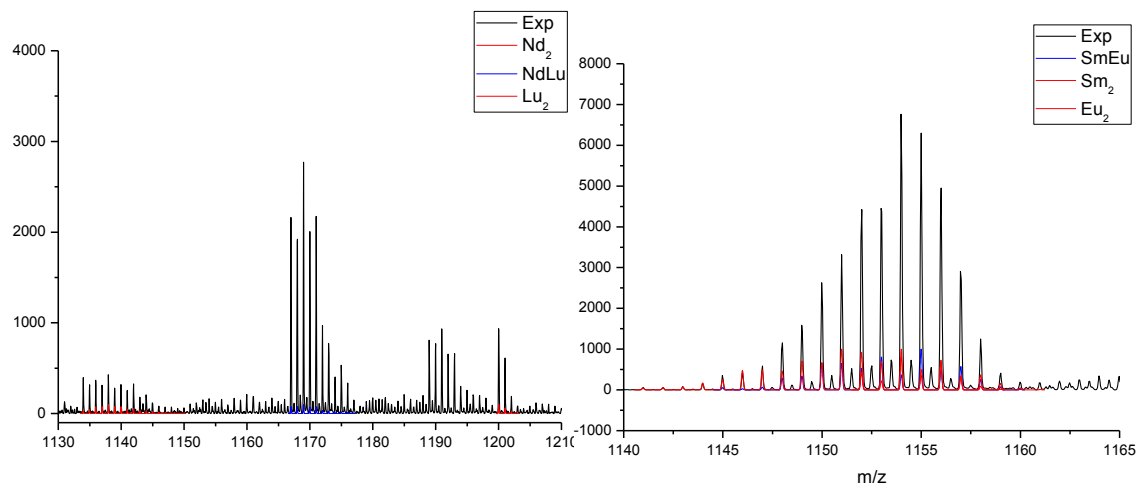
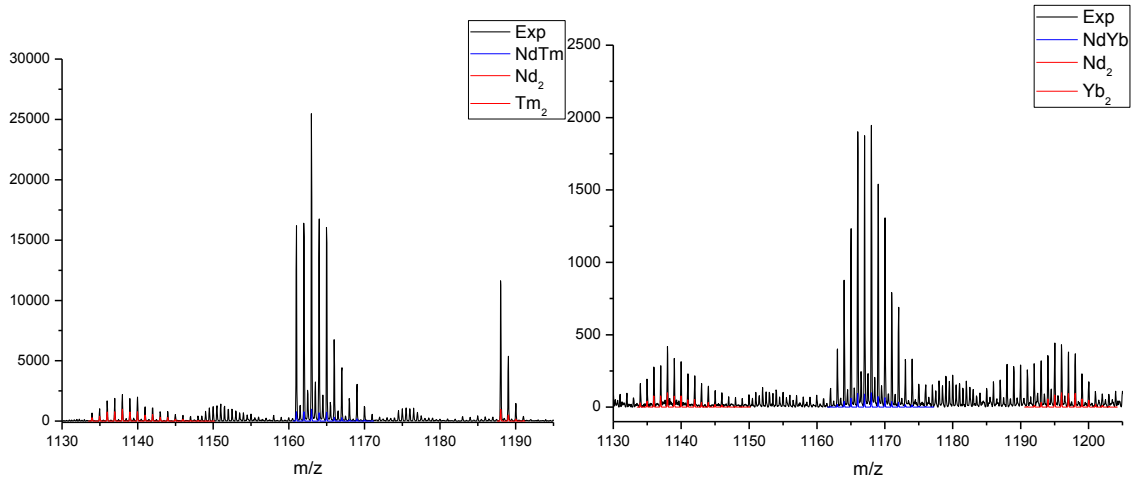
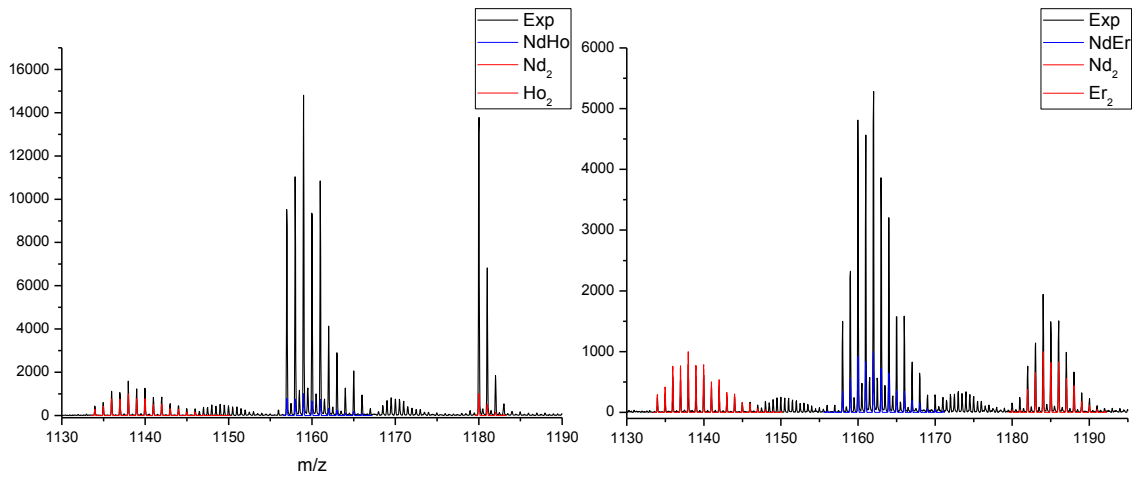


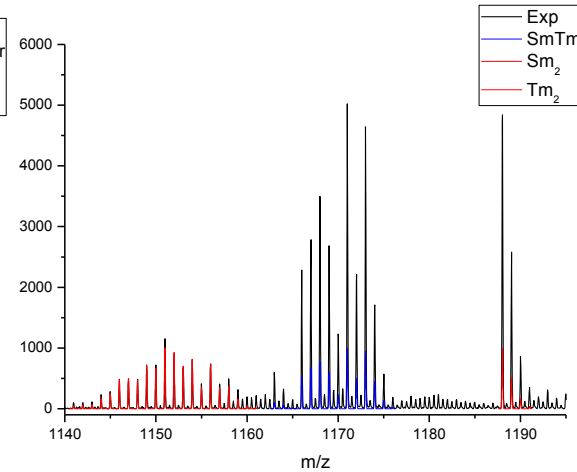
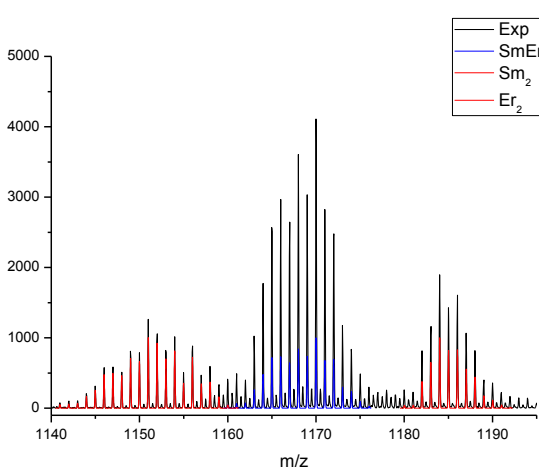
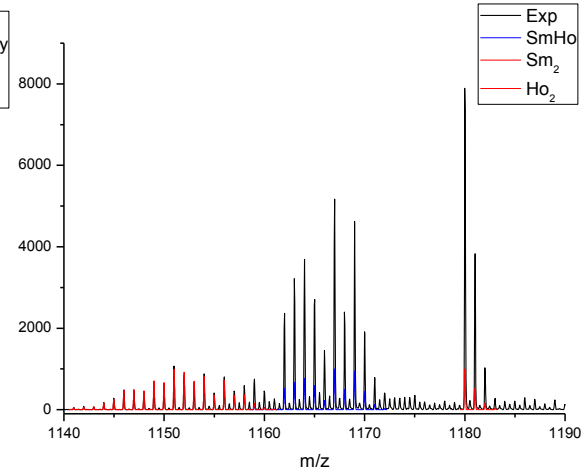
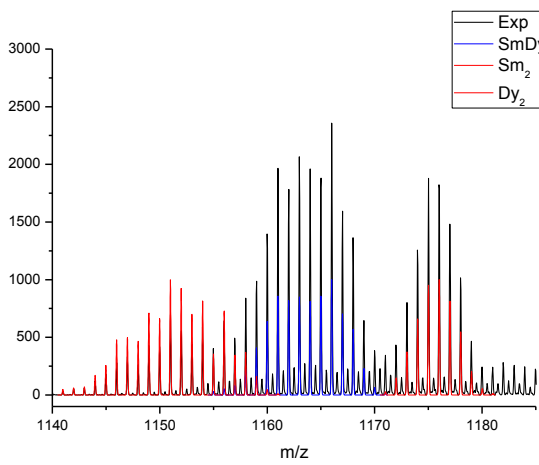
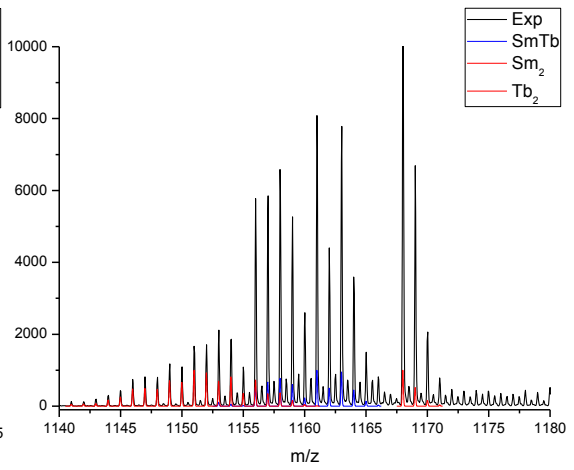
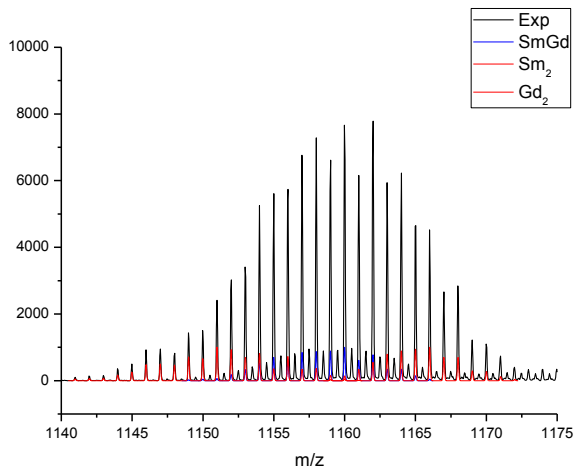


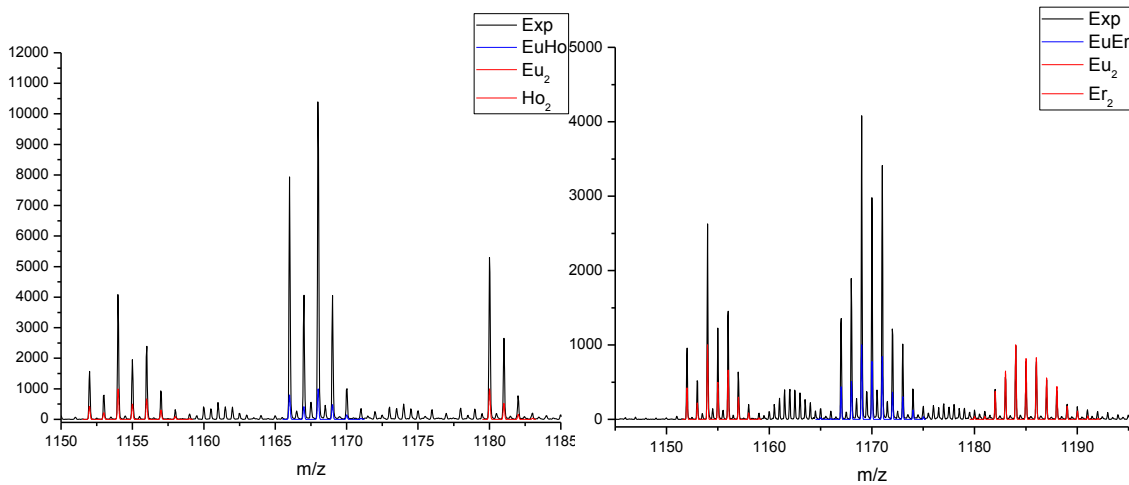
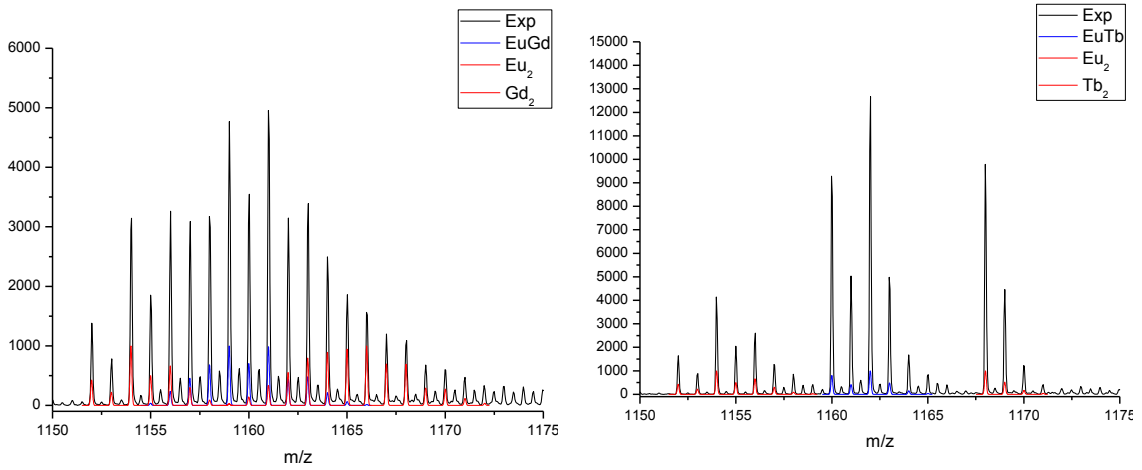
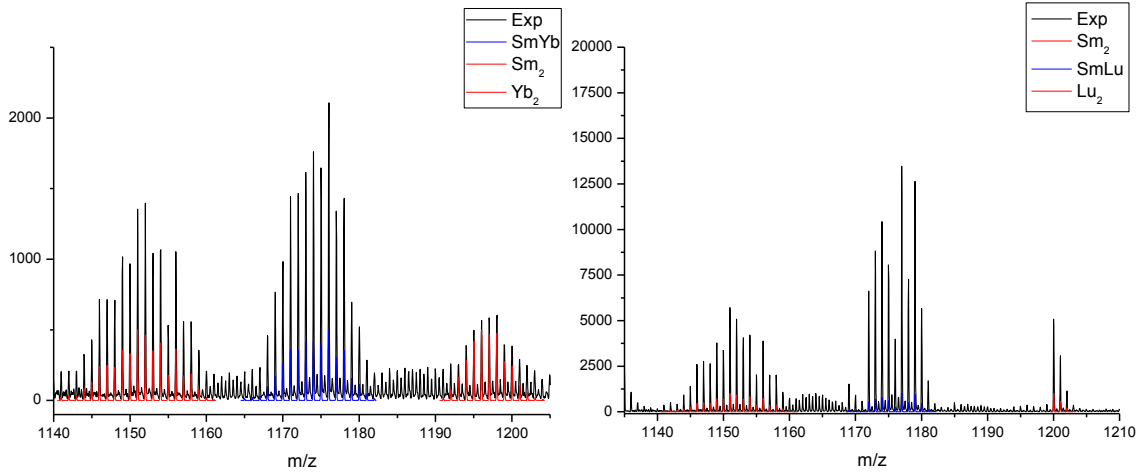


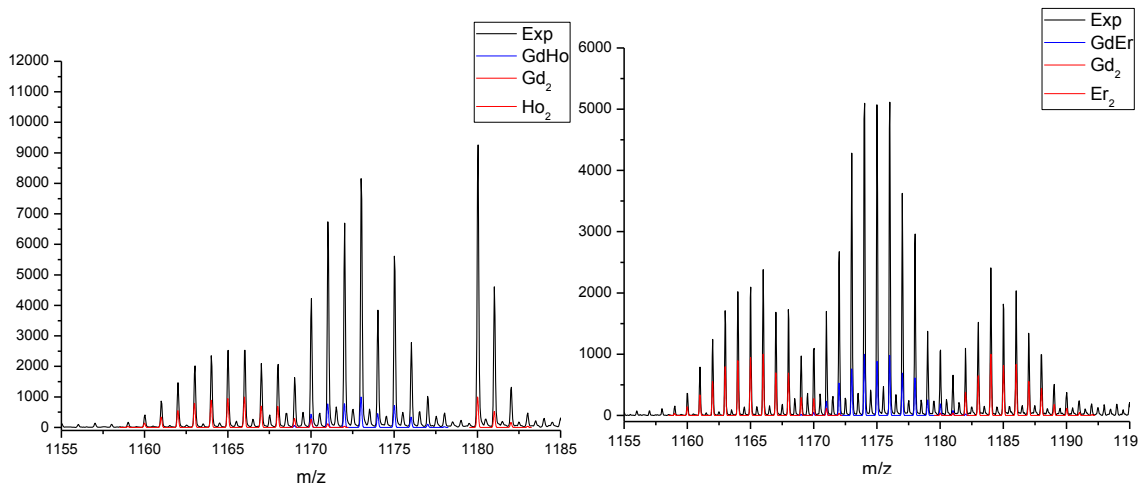
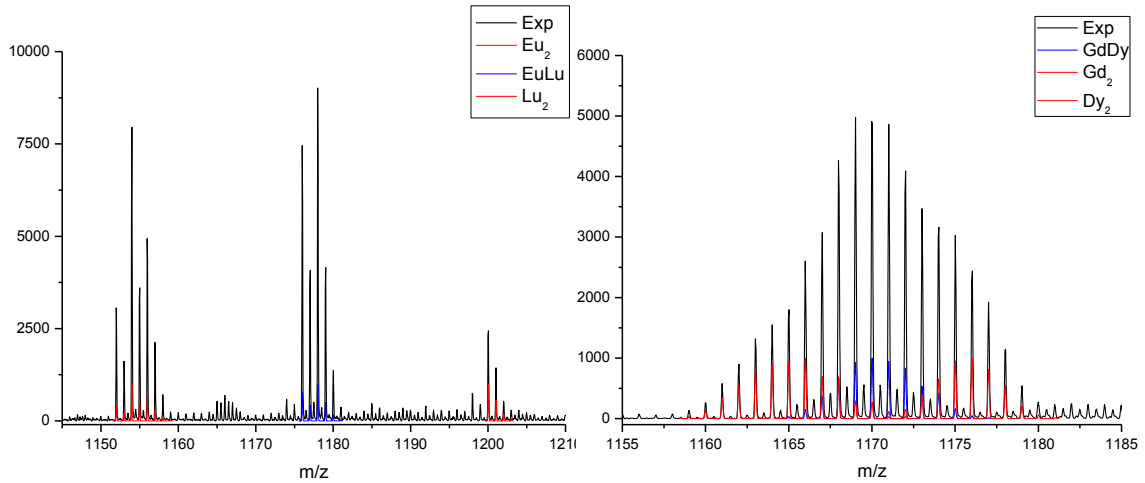
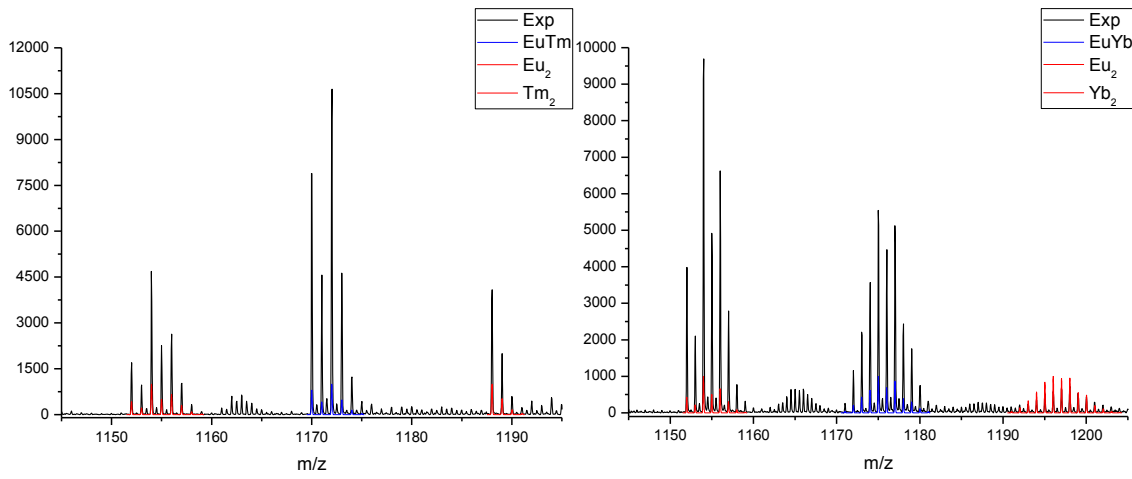


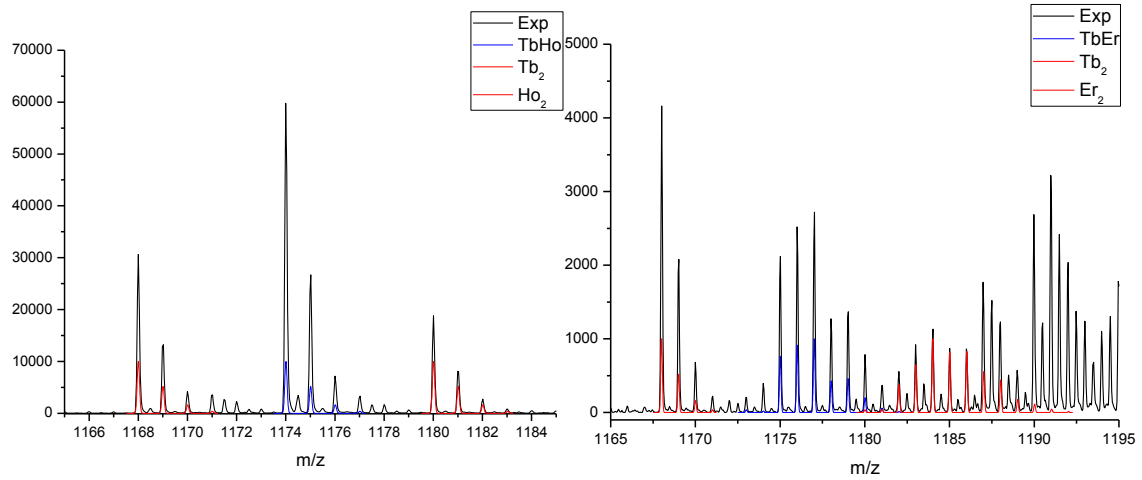
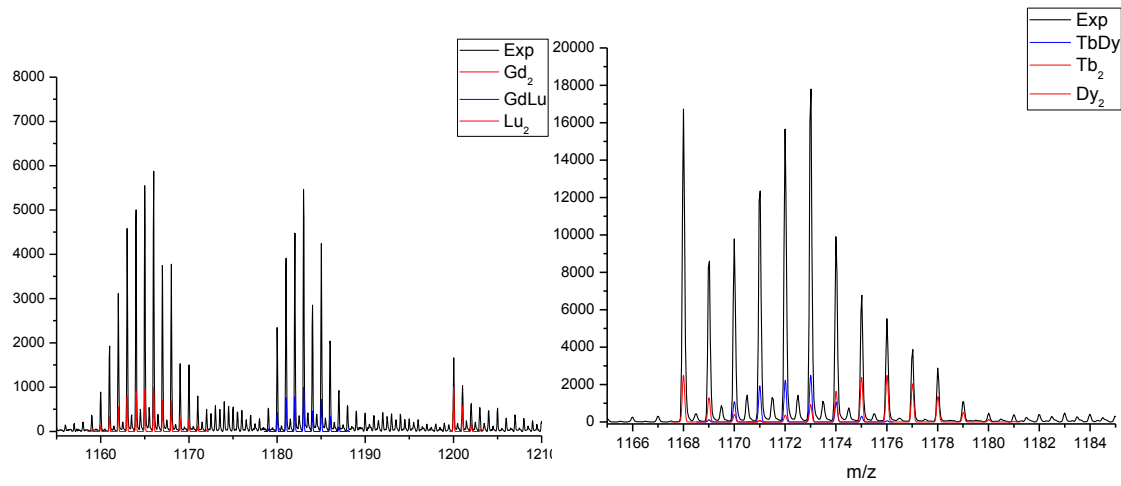
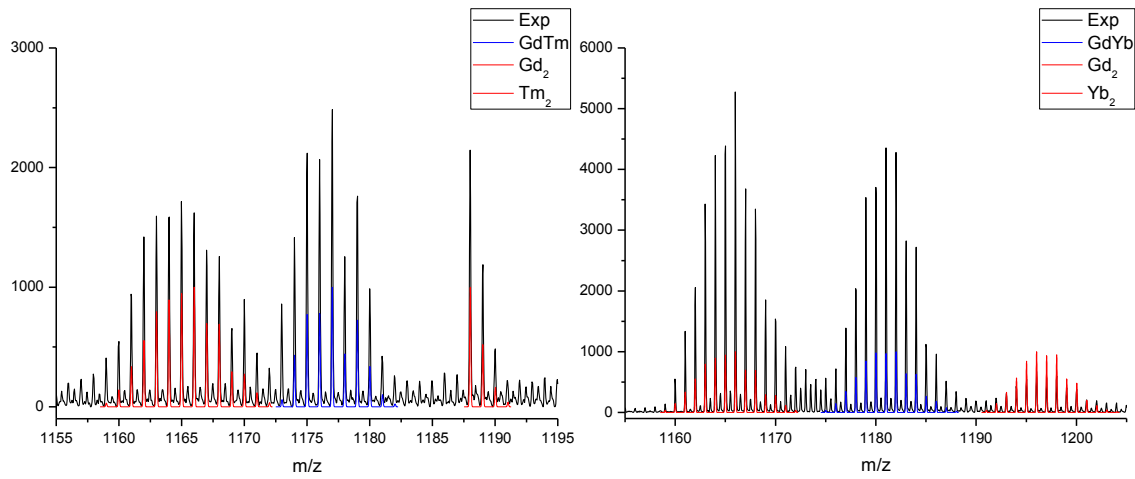


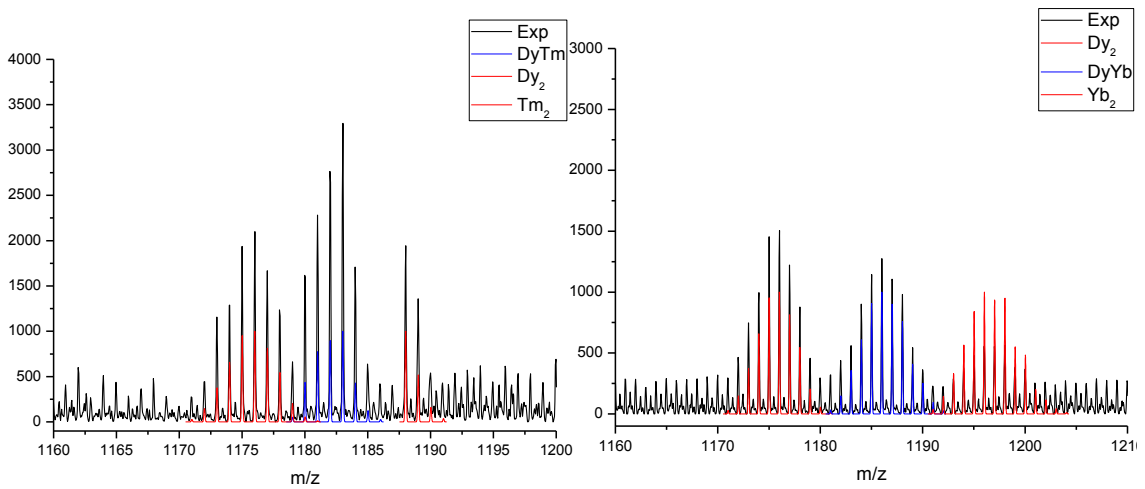
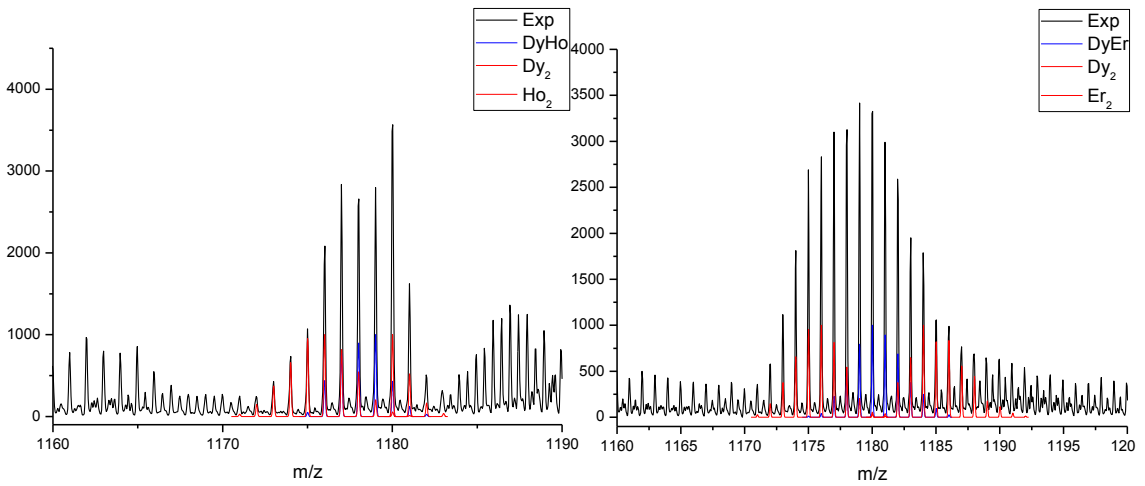
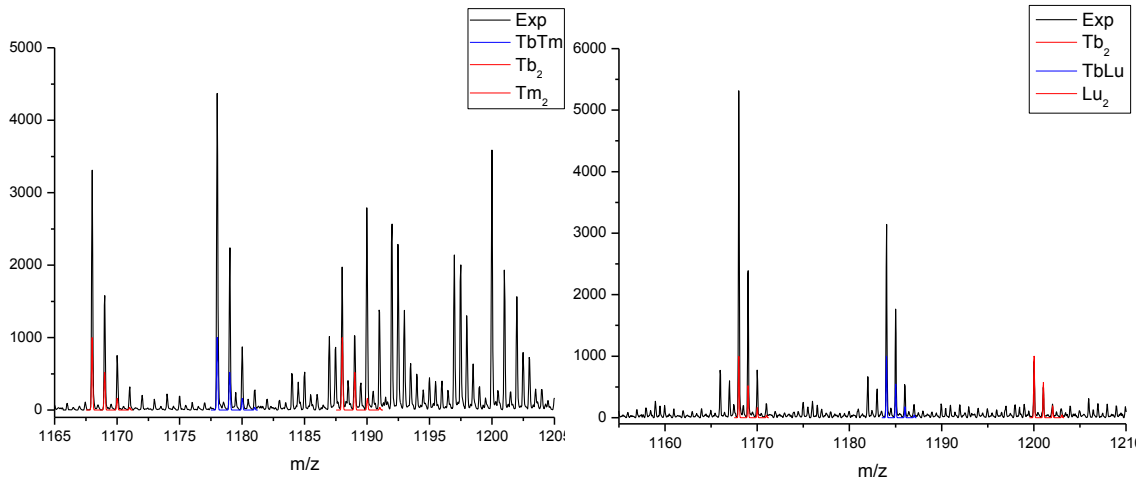


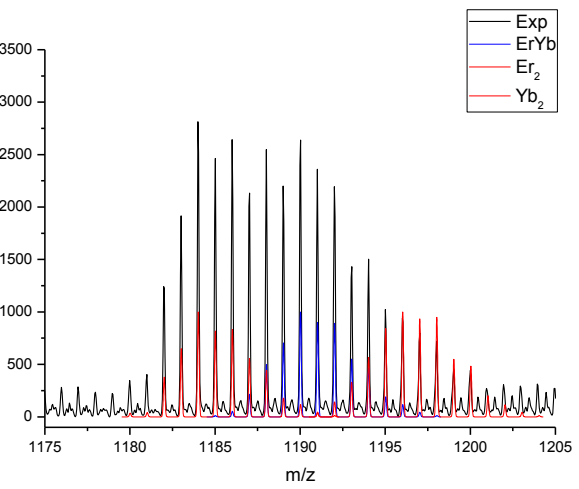
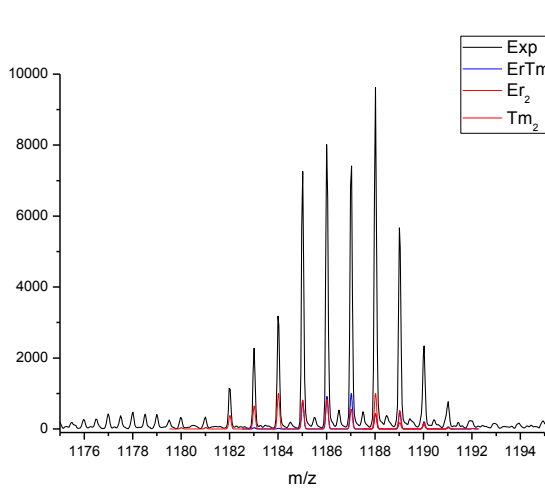
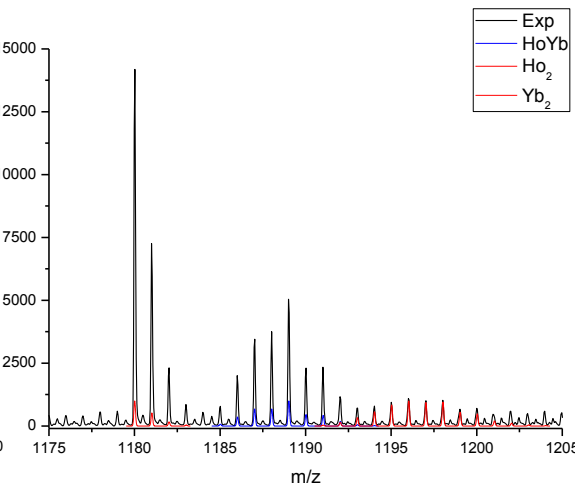
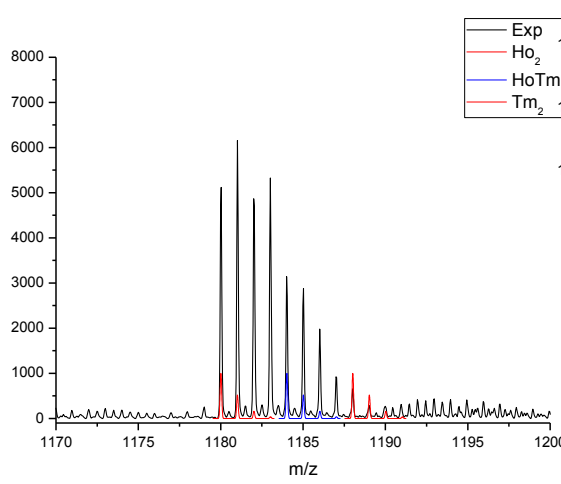
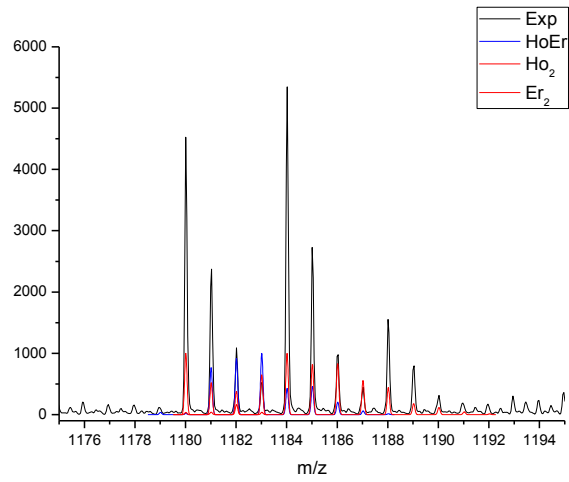
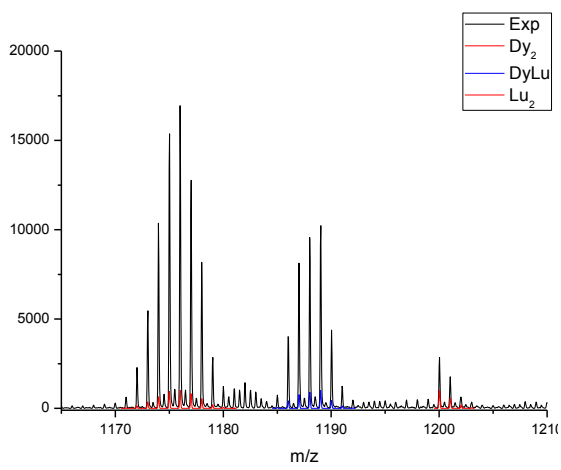


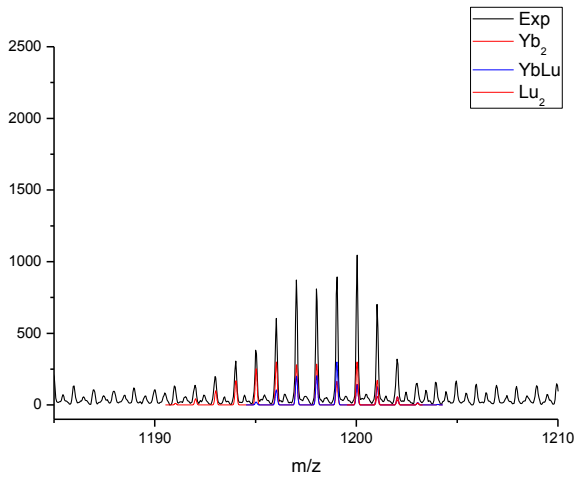
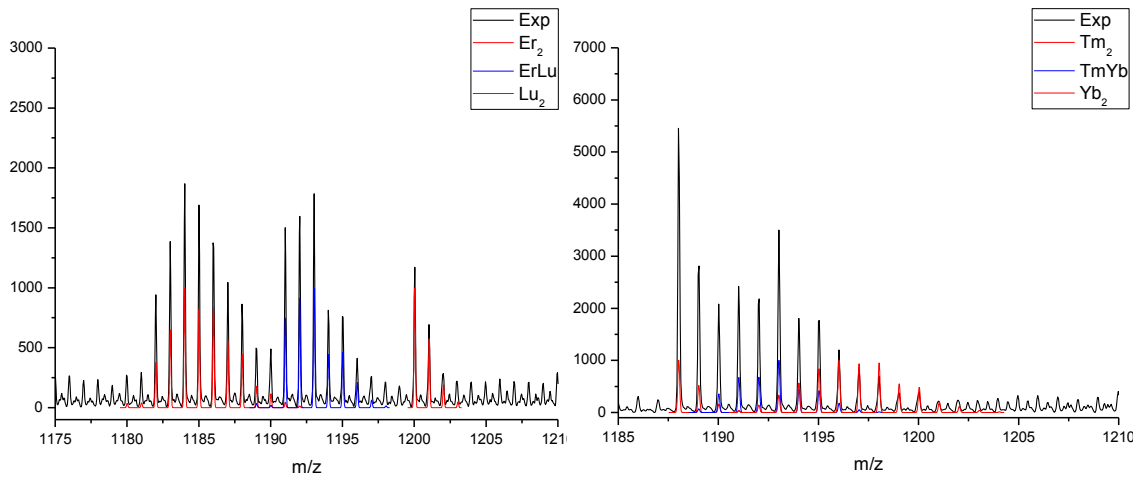












AGRADECIMIENTOS

Faltan palabras para agradecer a todos aquellos que durante todo este tiempo habéis estado presentes, porque las palabras, sin hechos, no son nada pero dejan constancia; y sois muchos los que habéis estado a mi lado durante este periodo y quiero dedicaros este instante.

A quien en primer lugar me ofreció la gran oportunidad de realizar este trabajo, a Guillem. Por la confianza que depositaste en mí desde el principio, por darme la libertad del trabajo y legarme la pasión para la investigación. Al final el laboratorio se convierte en un hogar, y su gente en parte de la familia. Gracias a todos, en especial a Leo, que siempre ha estado ahí y tanto nos ha enseñado, a David por encaminarme en esta aventura. Gracias también a todos, pasados y presentes, por hacer de este grupo un lugar dónde querer estar día tras día. Gavin, Jose, Ivana, Jorge, Marta y Carlos, la eterna séptima. Lidia y Mariona, siempre dispuestas a una nueva excursión, y a vivir nuevas aventuras, sin olvidarme de Mohanad. Al final entre todos ha sido, y espero siga siendo, un gran GMMF.

A quien ha compartido y ha generado algunas de las mejores instantáneas durante este tiempo, gente que llegó con sueños e ilusiones y marchó, a cumplir nuevos objetivos pero que dejaron parte de ellos conmigo. En especial a Silvia, Leti y Mike, trabajamos juntos e hicimos de ello años inolvidables, llenos de bailes y confidencias. Y también recordar a JuanJo, porque en los momentos duros, es cuando se definen amistades.

A quien ha estado aquí todo este tiempo, y con quien tantas discusiones (científicas) hemos tenido, pero sobretodo grandes momentos. Porque

desearíamos más tiempo para las sobremesas, una cariñosa mención a Carolina, Jesús, Ana y Jordi, "el" profesor; y tantos otros que me quedan en el camino.

A quien, como yo, hemos compartido horas de trabajo para sacar adelante una tesis; pero también hemos sacado horas de ocio, creando maravillosos recuerdos: Beltzane, Lluís, Saskia, Pau, Rosa, Andreu, Silvia, Marta y Alberto, con cariño, a todos vosotros, gracias.

A quien al final se ha vuelto una pieza imprescindible dentro y fuera de la facultad, por ser una verdadera amistad. A Raúl, porque eres honrado, eres honesto, trabajador, atento, bondadoso y siempre alegre; pero sobretodo porque eres un gran amigo. Gracias por la camaradería (y por la rumbita). Un abrazo enorme para ti.

A quien tras tantos años todavía permanecemos unidos, por las pasiones compartidas y porque cuando estamos juntos creamos nuestro propio mundo: Eva, Oliver y Jordi. Gracias, besos y abrazos.

A quien por más que se hagan llamar Orcos, son adorables. Edu, Gris, Jordi, Helena, Marta, Raúl y Vidi. Gracias por ser ese grupo de amigos de los que siempre sentirme orgullosa.

A quien noche tras noche, no importa el cansancio hacemos una clase más, un ensayo más. A mi profesora Esther y todas mis compañeras, porque no es sólo ir y hacer danza, es todo lo demás; la pasión, el vigor y la determinación por el baile. Y por encima de todo el compañerismo y la amistad.

A quien una excursión al azar o una noche de película con palomitas, siempre les parece un buen plan. María y Laura gracias por hacer de cualquier momento un viernes noche.

A quien un día creyó en que podríamos alcanzar aquello que nos propusiéramos, a mi *príncipe encantador*, a quien tanto aprecio; que desde lejos siempre ha estado a mi lado. Por las penas y las alegrías compartidas. Y por la playa. Y por el chocolate. Siempre, gracias.

A quien desde que le conocí fue un mentor extraordinario y del que tantas cosas aprendí dentro y fuera del trabajo. Así sigue siendo; por ser un gourmet exquisito, por las noches de teatro y, sobretodo, por ser tan noble persona. Santi, gracias por tu apoyo incondicional.

A quien ha estado siempre conmigo, a mi familia, y en especial a mi madre. Por una vida entera de enseñanzas y cariño. Escribir un libro como este solo ha sido una anécdota, una vivencia más. Por inculcarme los valores del esfuerzo y la dedicación entre tantas otras bondades. Por cuidarme, por ayudarme, y también por soportarme, tantas veces; infinitas gracias.

Y para finalizar, a quien tanto quiero, Iván. Gracias y gracias. Porque eres un pilar en mi vida y no hay más palabras para expresar lo mucho que siempre me hayas apoyado y ayudado y porque siempre has estado a mi lado. Te quiero.

