

---

## **CAPÍTOL V**

### **ESTUDI ESTEREOQUÍMIC DELS POLIEDRES DE COORDINACIÓ DELS IONS $\text{Ln}^{3+}$**

---



## CONTINGUTS

<b>1. Introducció .....</b>	<b>347</b>
<b>2. Estudi estereoquímic dels poliedres de coordinació d'ions <math>\text{Ln}^{3+}</math> .....</b>	<b>349</b>
2.1. Ions $\text{Ln}^{3+}$ amb nombre de coordinació vuit .....	350
2.1.1. Compostos monodimensionals amb 2,2'-bipiridina .....	350
2.1.2. Compostos dinuclears amb <i>N,N'</i> -dimetilformamida .....	354
2.2. Ions $\text{Ln}^{3+}$ amb nombre de coordinació nou.....	356
2.2.1. Compostos trinuclears amb 2,2'-bipiridina .....	356

For the English version, look at the Publications in Chapter III:

Albert Figuerola, Joan Ribas, Miquel Llunell, David Casanova, Miguel Maestro, Santiago Alvarez, Carmen Diaz; **Magnetism of cyano-bridged  $\text{Ln}^{3+}$ - $\text{M}^{3+}$  complexes. Part I: Trinuclear complexes ( $\text{Ln}^{3+} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$ ;  $\text{M}^{3+} = \text{Fe}_{\text{LS}}, \text{Co}$ ) with bpy as blocking ligand**; Sent to *Inog. Chem.*

Albert Figuerola, Joan Ribas, David Casanovas, Miguel Maestro, Santiago Alvarez, Carmen Diaz; **Magnetism of cyano-bridged  $\text{Ln}^{3+}$ - $\text{M}^{3+}$  complexes. Part II: One-dimensional complexes ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$ ;  $\text{M}^{3+} = \text{Fe or Co}$ ) with bpy as blocking ligand**; Sent to *Inog. Chem.*



# CAPÍTOL V

## ESTUDI ESTEREOQUÍMIC DELS POLIEDRES DE COORDINACIÓ DELS IONS $\text{Ln}^{3+}$

### 1. Introducció

L'anàlisi dels poliedres de coordinació dels ions  $\text{Ln}^{3+}$  en els compostos preparats i descrits en aquesta Memòria es pot dur a terme més fàcilment i de forma més acurada amb l'ajuda de les Mesures Contínues de Forma (Continuous Shape Measurements, CShM) proposades per Avnir et al.<sup>1,2</sup>, tenint en compte els nombres de coordinació elevats que presenten aquests ions en aquestes estructures. Aquestes mesures permeten avaluar quantitativament la pèrdua de simetria d'un poliedre de coordinació determinat així com estimar el grau de distorsió d'aquest respecte d'un o més poliedres ideals. Alvarez et al. han publicat estudis estereoquímics d'estructures polièdriques amb un número de vèrtex entre quatre i vuit basats en Mesures Contínues de Forma.<sup>3</sup> Els mateixos autors han publicat un treball sobre camins de mínima distorsió en la reestructuració de poliedres que permet identificar fàcilment estructures situades en el camí d'interconversió entre dos poliedres ideals.<sup>4</sup>

El càlcul de les Mesures Contínues de Forma de l'esfera de coordinació d'un determinat àtom (poliedre Q) relatiu a un poliedre ideal (poliedre P) requereix el coneixement previ

---

<sup>1</sup> Avnir, D.; Katzenelson, O.; Keinan, S.; Pinsky, M.; Pinto, M.; Salomon, Y.; Zabrodsky Hel-Or, H.; In *Concepts in Chemistry: A Contemporary Challenge*; Rouvray, D.H., Ed.; Research Studies Press Ltd.: Tauton, England; **1996**.

<sup>2</sup> Zabrodsky, H.; Peleg, S.; Avnir, D.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1992**; *114*; 7843.

<sup>3</sup> Alvarez, S.; Alemany, P.; Casanova, D.; Cirera, J.; Llunell, M.; Avnir, D.; *Coord. Chem. Rev.*; pendent d'impressió.

<sup>4</sup> Casanova, D.; Cirera, J.; Llunell, M.; Alemany, P.; Avnir, D.; Alvarez, S.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2004**; *126*; 1755.

dels  $N$  vectors  $\vec{q}_i$  que descriuen els  $N$  vèrtex del poliedre i que vénen definits per les  $3N$  coordenades cartesianes  $q_K$ , així com els vectors corresponents que contenen les coordenades  $p_K$  del poliedre ideal. La geometria del poliedre ideal es modifica de forma adient minimitzant la funció de l'equació 1, proporcionant finalment la Mesura Contínua de Forma,  $S_Q(P)$ , del poliedre  $Q$  investigat respecte del poliedre  $P$  ideal. A l'equació 1,  $\vec{q}_0$  és el vector posició del centre geomètric del poliedre  $Q$ .<sup>4</sup>

$$S_Q(P) = \text{mim} \left[ \frac{\sum_{i=1}^N |\vec{q}_i - \vec{p}_i|}{\sum_{i=1}^N |\vec{q}_i - \vec{q}_0|} \right] \times 100 \quad (1)$$

$S_Q(P) = 0$  correspon al poliedre  $Q$  completament coincident en forma amb el poliedre  $P$  de referència, mentre que el valor màxim permès és  $S_Q(P) = 100$  que correspon al cas hipotètic en el qual tots els àtoms del poliedre  $Q$  ocupen el mateix punt a l'espai.

Una estructura  $Q$  pot estar situada en el camí d'interconversió de mínima distorsió entre dos poliedres ideals  $P$  i  $T$ . En aquest cas la Mesura Contínua de Forma per al conjunt d'estructures situades al llarg de la corba que descriu aquest camí seguirà la funció descrita per l'equació 2:

$$\arcsin \frac{\sqrt{S_Q(P)}}{10} + \arcsin \frac{\sqrt{S_Q(T)}}{10} = \theta_{P/T} \quad (2)$$

on  $\theta_{P/T}$  és l'angle de simetria característic per cada parella de poliedres. L'estructura  $Q$  que no està situada realment al llarg del camí d'interconversió de mínima distorsió entre aquestes dues estructures ideals no obeeix aquesta funció. Per tal de conèixer no tan sols la desviació d'aquesta estructura  $Q$  respecte d'un poliedre ideal  $P$  o  $T$  sinó també com de propra està aquesta estructura del camí d'interconversió de mínima distorsió entre aquests dos poliedres ideals, caldrà utilitzar la funció de desviació respecte d'aquest camí definida a l'equació 3:

$$\Delta_Q(P, T) \equiv \frac{1}{\theta_{P/T}} \left[ \arcsin \frac{\sqrt{S_Q(P)}}{10} + \arcsin \frac{\sqrt{S_Q(T)}}{10} \right] - 1 \quad (3)$$

Totes les mesures CShM han estat calculades amb el programa SHAPE.<sup>5</sup>

## 2. Estudi estereoquímic dels poliedres de coordinació d'ions Ln<sup>3+</sup>

Els ions Ln<sup>3+</sup> dels diferents compostos *d-f* presentats en aquesta Memòria es divideixen en dos grups en funció del nombre de coordinació que presenten:

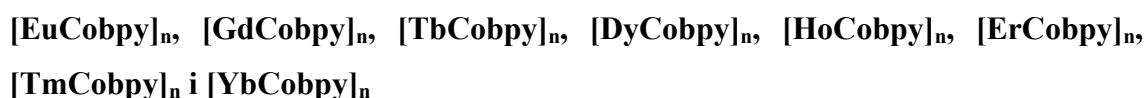
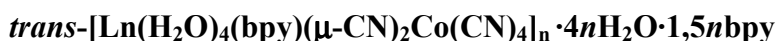
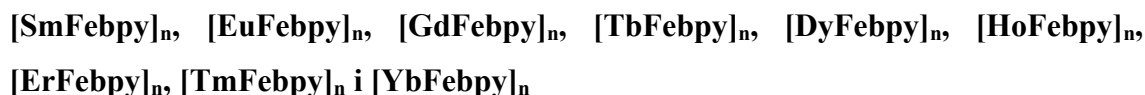
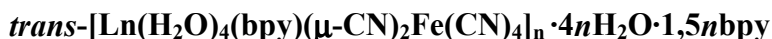
1. Ions Ln<sup>3+</sup> amb nombre de coordinació vuit que inclouen: a) els compostos dinuclears de fórmula [Ln(DMF)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(μ-CN)M(CN)<sub>5</sub>]<sub>n</sub>·nH<sub>2</sub>O (M<sup>3+</sup> = Fe, Co; Ln<sup>3+</sup> = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tm i Yb) on DMF = *N,N'*-dimetilformamida, abreviats com [LnM] i comentats al Capítol II de la Memòria i b) els compostos monodimensionals *trans*-[Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(bpy)(μ-CN)<sub>2</sub>M(CN)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>·4nH<sub>2</sub>O·1,5nbpy (Ln<sup>3+</sup> = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu si M<sup>3+</sup> = Fe; Ln<sup>3+</sup> = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm i Yb si M<sup>3+</sup> = Co) on bpy = 2,2'-bipiridina, abreviats com [LnMbpy]<sub>n</sub> i comentats al Capítol III de la Memòria.
2. Ions Ln<sup>3+</sup> amb nombre de coordinació nou que inclouen el conjunt de compostos trinuclears de fórmula *trans*-[Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(bpy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-CN)<sub>2</sub>M(CN)<sub>4</sub>][M(CN)<sub>6</sub>]·8H<sub>2</sub>O (Ln<sup>3+</sup> = La, Ce, Pr i Nd si M<sup>3+</sup> = Fe i on Ln<sup>3+</sup> = Ce, Pr, Nd i Sm si M<sup>3+</sup> = Co) on bpy = 2,2'-bipiridina, abreviats com [Ln<sub>2</sub>Mbpy] i comentats al Capítol III de la Memòria.

---

<sup>5</sup> Llunell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Bofill, J.M.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Pinsky, M.; Avnir, D. SHAPE v1.1a. (Aquest programa ha estat desenvolupat pel grup del Prof. Alvarez a la Universitat de Barcelona i està disponible per part dels autors a llunell@qf.ub.es).

## 2.1. Ions $\text{Ln}^{3+}$ amb nombre de coordinació vuit

### 2.1.1. Compostos monodimensionals amb 2,2'-bipiridina



Per tal de dur a terme l'assignació del poliedre de coordinació en base a Mesures Contínues de Forma dels ions  $\text{Ln}^{3+}$  dels compostos monodimensionals  $[\text{LnMbpy}]_n$  cal establir primer els poliedres de referència. Com a formes ideals s'han considerat els següents poliedres de vuit vèrtex: l'octàgon (OP-8), la piràmide heptagonal (HPY-8), la bipiràmide hexagonal (HBPY-8), el cub (CU-8), l'antiprisme quadrat (SAPR-8), el dodecàedre triangular (DD-8), el girobifastigi (GF-8) i la bipiràmide triangular elongada (ETBP-8, també coneguda com cub bipiramidat en dues cares oposades).

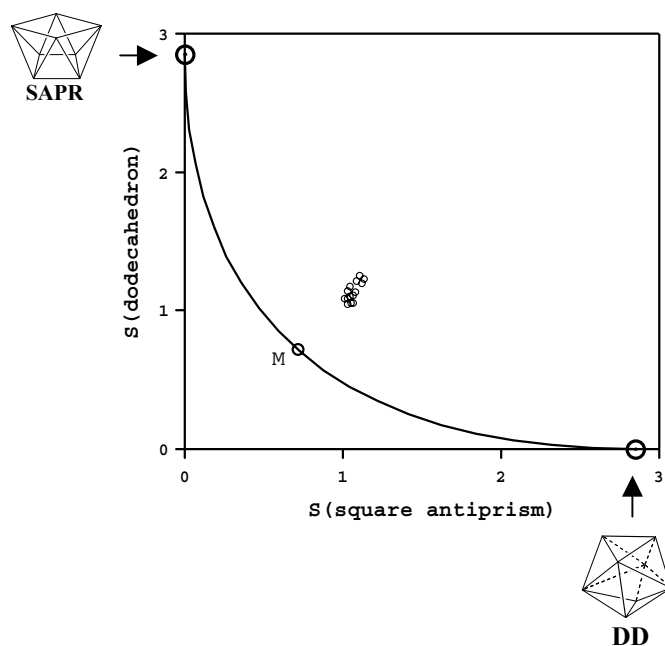
Els resultats de les Mesures Contínues de Forma per als ions  $\text{Ln}^{3+}$  en els compostos monodimensionals  $[\text{LnMbpy}]_n$  respecte de tot aquest conjunt de poliedres de referència calculats a partir de l'equació 1 es mostren a la Taula V. 1. Tal i com es pot observar a partir dels resultats de la taula, els poliedres de coordinació dels ions  $\text{Ln}^{3+}$  en aquest conjunt de compostos monodimensionals són similars a dos poliedres de referència: l'antiprisme quadrat (SAPR-8) i el dodecàedre triangular (DD-8).



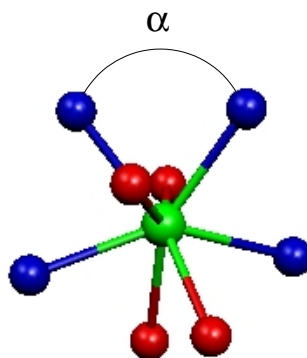
**Taula V. 1.** Mesures de CShM,  $S_Q(P)$ , dels poliedres de coordinació dels ions  $\text{Ln}^{3+}$  per als compostos monodimensionals  $[\text{LnMbp}_y]_n$ .

<b>Compost</b>	<b>OP-8</b>	<b>HPY-8</b>	<b>HBPY-8</b>	<b>CU-8</b>	<b>SAPR-8</b>	<b>DD-8</b>	<b>GBF-8</b>	<b>ETBP-8</b>
$[\text{SmFebp}_y]_n$	28,13	22,35	14,437	9,50	1,13	1,30	14,26	28,35
$[\text{EuFebp}_y]_n$	28,33	22,38	14,34	9,31	1,10	1,25	14,30	28,35
$[\text{GdFebp}_y]_n$	28,45	22,42	14,43	9,37	1,13	1,23	14,25	28,29
$[\text{TbFebp}_y]_n$	28,47	22,41	14,37	9,16	1,09	1,17	14,36	28,40
$[\text{DyFebp}_y]_n$	28,58	22,45	14,44	9,13	1,08	1,13	14,48	28,41
$[\text{HoFebp}_y]_n$	28,67	22,50	14,43	9,07	1,06	1,11	14,48	28,42
$[\text{ErFebp}_y]_n$	28,74	22,56	14,56	9,11	1,06	1,06	14,611	28,45
$[\text{TmFebp}_y]_n$	28,72	22,53	14,53	9,02	1,02	1,09	14,62	28,43
$[\text{YbFebp}_y]_n$	28,86	22,57	14,61	9,10	1,05	1,06	14,63	28,53
$[\text{EuCobpy}]_n$	28,30	22,52	14,47	9,32	1,08	1,22	14,50	28,45
$[\text{GdCobpy}]_n$	28,41	22,57	14,55	9,42	1,11	1,20	14,41	28,47
$[\text{TbCobpy}]_n$	28,42	22,58	14,51	9,22	1,04	1,17	14,54	28,55
$[\text{DyCobpy}]_n$	28,50	22,56	14,52	9,16	1,03	1,15	14,62	28,38
$[\text{HoCobpy}]_n$	28,55	22,63	14,54	9,11	1,04	1,10	14,63	28,50
$[\text{ErCobpy}]_n$	28,58	22,65	14,61	9,08	1,01	1,09	14,70	28,46
$[\text{TmCobpy}]_n$	28,50	22,73	14,71	9,07	0,97	1,08	14,83	28,50
$[\text{YbCobpy}]_n$	28,62	22,78	14,70	9,10	1,02	1,05	14,77	28,57

Per tal de comparar les mesures obtingudes respecte d'un poliedre i de l'altre es pot representar un mapa de forma on apareixin els valors de  $S_Q(\text{DD-8})$  versus  $S_Q(\text{SAPR-8})$ . A la Figura V. 1 es mostra aquesta gràfica on també es veu representat el camí d'interconversió de mínima distorsió entre els dos poliedres de referència. Segons aquesta representació, els poliedres de coordinació dels ions  $\text{Ln}^{3+}$  a les estructures monodimensionals  $[\text{LnMbp}_y]_n$  són molt propers al punt mig del camí d'interconversió. Per tant s'adoptarà el poliedre corresponent al punt mig del camí d'interconversió com a poliedre de referència i se l'anomenarà poliedre M. Aquest poliedre presenta una geometria com la que es mostra a la Figura V. 2.



**Figura V. 1.** Mesures de CShM per als poliedres de coordinació dels ions  $\text{Ln}^{3+}$  dels compostos monodimensionals  $[\text{LnMbp}]_n$  representades en un mapa de forma respecte del dodecàedre triangular (DD) i de l'antiprisme quadrat (SAPR). La línia contínua representa el camí d'interconversió de mínima distorsió entre les dues estructures ideals.



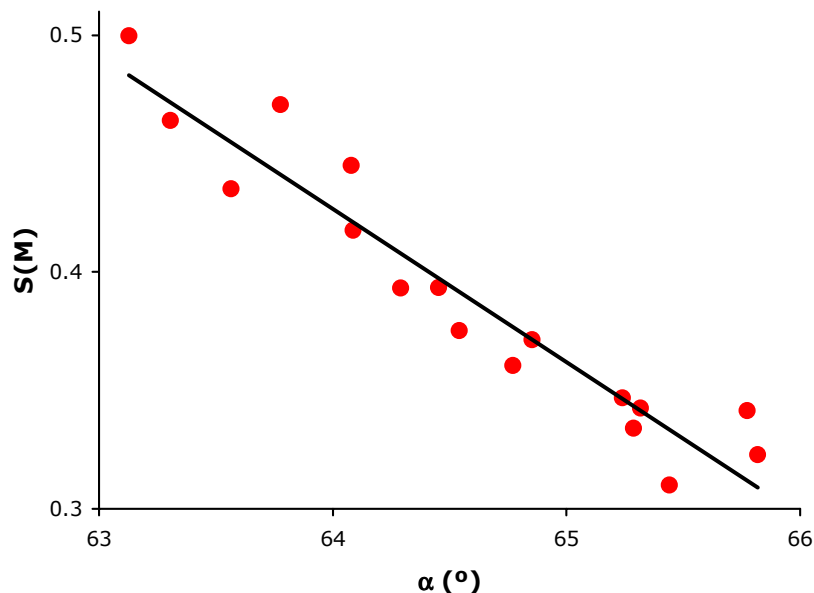
**Figura V. 2.** Geometria del poliedre M corresponent al punt mig del camí d'interconversió de mínima distorsió entre el dodecàedre triangular (DD) i l'antiprisme quadrat (SAPR).

Els baixos valors que presenten les mesures CShM relatives a aquest nou poliedre de referència M (Taula V. 2) confirmen que aquesta és la millor manera de descriure l'esfera de coordinació dels poliedres experimentals.

**Taula V. 2.** Mesures de CShM dels poliedres de coordinació dels ions  $\text{Ln}^{3+}$  per als compostos monodimensionals  $[\text{LnMbpy}]_n$  respecte del poliedre M i valors de l'angle de mos del lligand 2,2'-bipiridina per a tots els compostos.

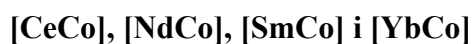
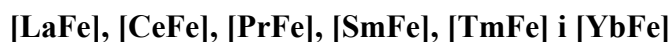
<b>Compost</b>	$S_Q$ (M)	Angle $\alpha$ (°)
$[\text{SmFebpy}]_n$	0,50	63,13
$[\text{EuFebpy}]_n$	0,46	63,30
$[\text{GdFebpy}]_n$	0,47	63,77
$[\text{TbFebpy}]_n$	0,42	64,09
$[\text{DyFebpy}]_n$	0,39	64,45
$[\text{HoFebpy}]_n$	0,37	64,85
$[\text{ErFebpy}]_n$	0,35	65,24
$[\text{TmFebpy}]_n$	0,34	65,32
$[\text{YbFebpy}]_n$	0,34	65,77
$[\text{EuCobpy}]_n$	0,43	63,56
$[\text{GdCobpy}]_n$	0,44	64,08
$[\text{TbCobpy}]_n$	0,39	64,29
$[\text{DyCobpy}]_n$	0,38	64,54
$[\text{HoCobpy}]_n$	0,36	64,77
$[\text{ErCobpy}]_n$	0,33	65,29
$[\text{TmCobpy}]_n$	0,31	65,44
$[\text{YbCobpy}]_n$	0,32	65,82
Poliedre M	0,00	74,16

Per tal d'entendre la desviació dels poliedres experimentals respecte del poliedre M, s'estudià la influència de l'angle de mos del lligand 2,2'-bipiridina ( $\alpha$ ) sobre aquesta desviació, tenint en compte que per al poliedre de referència M, el valor d'aquest angle és de  $\alpha = 74,16^\circ$  (Taula V. 2). Per a tots els ions  $\text{Ln}^{3+}$  estudiats, l'angle de mos és inferior al que presenta el poliedre M i les corresponents mesures CShM varien de forma pràcticament lineal amb l'angle  $\alpha$  tal i com indica la Figura V. 3. Per tant es pot concloure que l'angle de mos del lligand 2,2'-bipiridina és el responsable de la desviació dels poliedres experimentals respecte del poliedre M del punt mig del camí d'iterconversió entre l'antiprisme quadrat i el dodecàedre triangular.

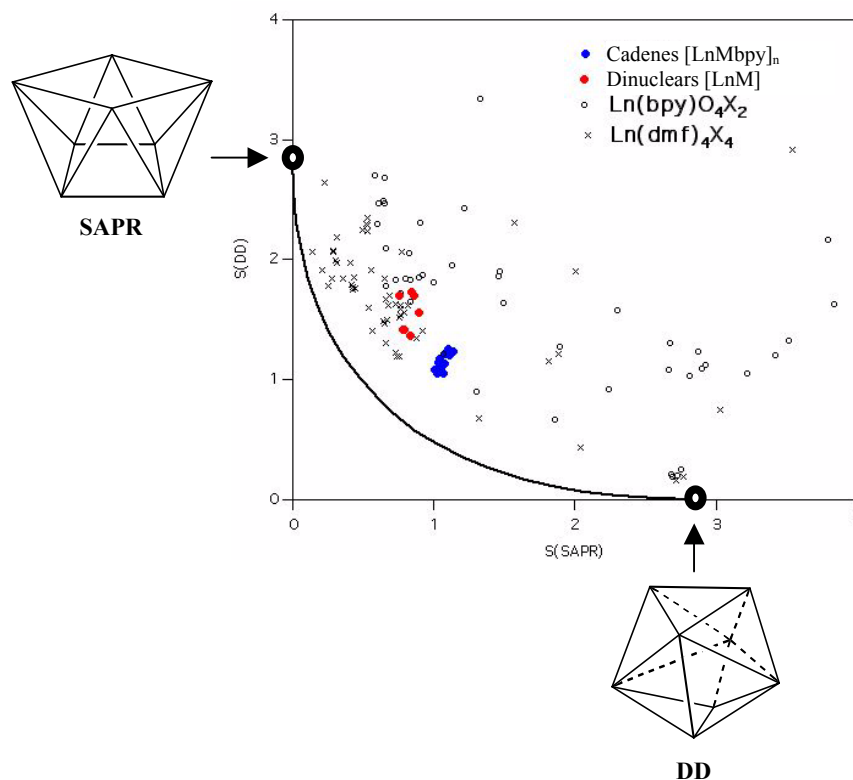


**Figura V. 3.** Dependència lineal de la mesura CShM per als compostos monodimensionals  $[\text{LnMbpy}]_n$  respecte de l'angle de mos del lligand 2,2'-bipiridina ( $\alpha$ ).

### 2.1.2. Compostos dinuclears amb *N,N'*-dimetilformamida

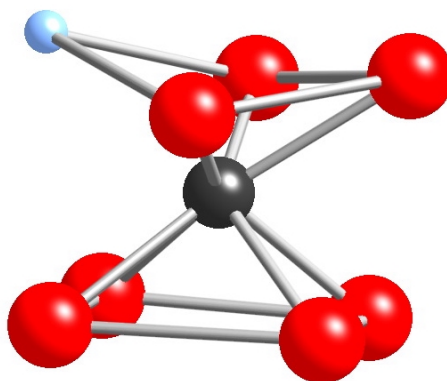


L'anàlisi de les dades estructurals dels compostos dinuclears  $[\text{LnM}]$ , conjuntament amb l'anàlisi de les dades experimentals obtingudes de la Cambridge Structural Data Base per a compostos amb nucli  $[\text{Ln}(\text{bpy})\text{O}_4\text{X}_2]$  i  $[\text{Ln}(\text{DMF})_4\text{X}_4]$  es mostra al mapa de forma de la Figura V. 4.



**Figura V. 4.** Mapa de forma relatiu a l'antiprisme quadrat (SAPR) i al dodecàedre triangular (DD) que inclou mesures CShM per a diferents conjunts de compostos.

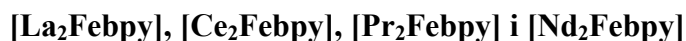
Segons el mapa de forma de la Figura V. 4 els poliedres de coordinació dels ions  $\text{Ln}^{3+}$  dels compostos dinuclears  $[\text{LnM}]$  mostren una geometria més propera a la de l'antiprisme quadrat (SAPR). La distorsió respecte d'aquesta geometria ideal és deguda a la posició de l'àtom de nitrogen del lligand pont cianur coordinat a l'ió  $\text{Ln}^{3+}$ . La geometria distorsionada es mostra de forma genèrica a la Figura V. 5.



**Figura V. 5.** Geometria distorsionada de l'antiprisme quadrat degut a la presència d'un àtom de nitrogen en un dels vèrtex i àtoms d'oxigen en els set vèrtex restants.

## 2.2. Ions $\text{Ln}^{3+}$ amb nombre de coordinació nou

### 2.2.1. Compostos trinuclears amb 2,2'-bipiridina



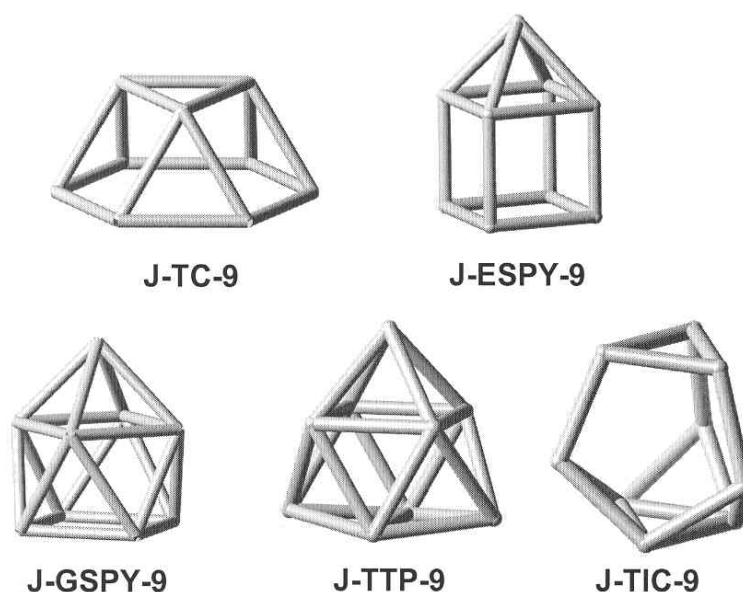
Els poliedres de referència amb nou vèrtex que s'han considerat per dur a terme l'assignació del poliedre de coordinació en base a Mesures Contínues de Forma dels ions  $\text{Ln}^{3+}$  dels compostos trinuclears  $[\text{Ln}_2\text{Mbpy}]$  són els següent: l'enneàgon planar (EP-9), la piràmide octogonal (OPY-9) i la bipiràmide heptagonal (HBPY-9), juntament amb els cinc poliedres de Johnson<sup>6</sup> de nou vèrtex emprats anteriorment per Kepert<sup>7</sup> i que es mostren esquemàticament a la Figura V. 6. Aquests poliedres són: la cúpula triangular (J-TC-9), la piràmide de base quadrada elongada (J-ESPY-9, també anomenada cub monopiramidat en una cara), la piràmide de base quadrada giroelongada (J-GSPY-9, també anomenada antiprisme quadrat monopiramidat en una cara quadrada), el prisme trigonal tripiramidat a les cares quadrades (J-TTP-9) i l'icosàedre tridisminuït (J-TIC-9).

Per definició, els poliedres de Johnson presenten cares regulars. Això provoca sovint que les distàncies de cadascun dels vèrtex al centre del poliedre puguin ser molt diferents les unes de les altres en comparació amb el que succeeix amb la resta de poliedres. Per aquest motiu els poliedres de Johnson seran idonis per fer una descripció estereoquímica de clústers amb enllaç metall-metall en els quals les longituds de les diferents arestes dels poliedres de coordinació són molt similars entre elles, però no seran els més apropiats per descriure els poliedres de compostos de coordinació on normalment són les distàncies del centre del poliedre a cadascun dels vèrtex les que són

<sup>6</sup> Alvarez, S. *Dalton Trans.*, pendent d'impressió.

<sup>7</sup> Kepert, D.L.; *Inorganic Stereochemistry*, Springer, Heidelberg, 1982.

quasi equivalents. Amb la intenció de descriure més acuradament els poliedres de coordinació dels ions  $\text{Ln}^{3+}$  dels compostos  $[\text{Ln}_2\text{Mbpy}]$ , s'han utilitzat, com a poliedres de referència, els anàlegs esfèrics de dos dels poliedres de Johnson anomenats anteriorment: es tracta de la piràmide de base quadrada giroelongada (s-GSPY-9) i del prisme trigonal tripiramidat a les cares quadrades (s-TTP-9).



**Figura V. 6.** Poliedres ideals de Johnson de nou vèrtex.

Els resultats de les Mesures Contínues de Forma per als ions  $\text{Ln}^{3+}$  en els compostos trinuclears  $[\text{Ln}_2\text{Mbpy}]$  per a l'enneàgon planar, la piràmide octogonal i la bipiràmide heptagonal proporcionen valors elevats ( $S_Q(P) > 17,2$  en tots els casos) que permeten descartar aquests poliedres per descriure les esferes de coordinació dels ions. Els resultats obtinguts per a la resta de poliedres a partir de l'equació 1 es mostren a la Taula V. 3.

**Taula V. 3.** Mesures de CShM,  $S_0(P)$ , dels poliedres de coordinació dels ions  $\text{Ln}^{3+}$  per als compostos trinuclears  $[\text{Ln}_2\text{Mbpy}]$ .

<b>Compost</b>	<b>J-TC-9</b>	<b>J-ESPY-9</b>	<b>J-GSPY-9</b>	<b>s-GSPY-9</b>	<b>J-TTP-9</b>	<b>s-TTP-9</b>	<b>J-TIC-9</b>
$[\text{La}_2\text{Febpy}]$	16,57	10,22	1,55	1,43	3,14	1,79	13,72
$[\text{Ce}_2\text{Febpy}]$	16,58	10,24	1,51	1,41	3,09	1,74	13,65
$[\text{Pr}_2\text{Febpy}]$	16,63	10,30	1,47	1,38	3,02	1,69	13,61
$[\text{Nd}_2\text{Febpy}]$	16,61	10,28	1,44	1,38	2,97	1,69	13,55
$[\text{Ce}_2\text{Cobpy}]$	16,65	10,22	1,52	1,42	3,07	1,42	13,54
$[\text{Pr}_2\text{Cobpy}]$	16,64	10,24	1,47	1,38	3,01	1,70	13,52
$[\text{Nd}_2\text{Cobpy}]$	16,62	10,29	1,45	1,37	2,99	1,68	13,48
$[\text{Sm}_2\text{Cobpy}]$	16,69	10,17	1,43	1,39	2,88	1,62	13,36

Dels resultats observats a la Taula V. 3 es pot concloure que els poliedres de coordinació dels ions  $\text{Ln}^{3+}$  en tot aquest conjunt de compostos són més propers a l'anàleg esfèric de la piràmide de base quadrada giroelongada (s-GSPY-9) tot i que les mesures relatives al prisme trigonal tripiramidat a les cares quadrades (s-TTP-9) presenten valors no gaire més elevats. Per aquesta raó és convenient analitzar l'estereoquímica de l'ió amb major detall.

Per saber si realment els poliedres experimentals dels ions  $\text{Ln}^{3+}$  estan en el camí d'interconversió entre aquestes dues estructures, s-GSPY-9 i s-TTP-9, caldria utilitzar la funció de desviació respecte d'aquest camí d'interconversió de mínima distorsió (equació 3).<sup>4</sup> A mode d'exemple, una desviació de 0,10 significaria que la distància des de la posició del poliedre real fins a la corba d'aquest camí d'interconversió entre els dos poliedres ideals és un 10% de la longitud total de la corba. Els valors de la funció de desviació per a aquests vuit compostos són en tots els casos superiors a 0,67 i indiquen clarament que els poliedres de coordinació dels ions  $\text{Ln}^{3+}$  no poden ser considerats com a intermedis entre els dos poliedres ideals de referència.

Admetent que les desviacions respecte dels dos poliedres ideals s-GSPY-9 i s-TTP-9 podrien ser degudes a l'elecció específica de models esfèrics, potser una elecció de poliedres alternatius que mantiguessin la mateixa simetria ( $C_{4v}$  i  $D_{3h}$  respectivament) podria descriure millor les esferes de coordinació dels ions. S'han realitzat mesures de simetria per tal d'analitzar els continguts en simetria  $C_4$  i  $C_3$  d'aquests poliedres de



coordinació i discriminar entre les dues descripcions possibles. A la Taula V. 4 es mostren els resultats de les mesures de simetria per a aquests compostos trinuclears.

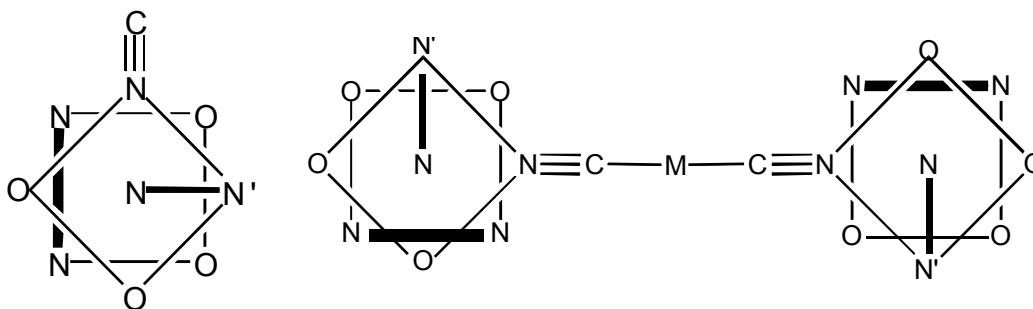
**Taula V. 4.** Mesures de simetria dels poliedres de coordinació dels ions  $\text{Ln}^{3+}$  respecte de les simetries  $C_4$  i  $C_3$ .

Compost	$C_4$	$C_3$
[La <sub>2</sub> Febpy]	0,79	2,16
[Ce <sub>2</sub> Febpy]	0,76	2,14
[Pr <sub>2</sub> Febpy]	0,73	2,13
[Nd <sub>2</sub> Febpy]	0,72	1,26
[Ce <sub>2</sub> Cobpy]	0,76	1,31
[Pr <sub>2</sub> Cobpy]	0,73	2,14
[Nd <sub>2</sub> Cobpy]	0,72	1,25
[Sm <sub>2</sub> Cobpy]	0,73	1,17

Aquests resultats indiquen sens dubte que l'entorn dels ions  $\text{Ln}^{3+}$  està molt més ben descrit en tots els casos per un eix de simetria  $C_4$  que no per un  $C_3$ , i que per tant la millor descripció estereoquímica dels poliedres és la de piràmide de base quadrada giroelongada (GSPY-9). A més, les desviacions respecte del poliedre de referència GSPY-9 o de la simetria  $C_4$  mostren una correlació lineal segons la qual la no equivalència de les distàncies d'enllaç i els valors dels angles de mos del lligand 2,2'-bipiridina són proporcionals a la desviació respecte d'aquest poliedre o a la pèrdua de simetria  $C_4$ .

Un cop clar que l'esfera de coordinació dels ions  $\text{Ln}^{3+}$  en els compostos trinuclears [Ln<sub>2</sub>Mbpy] correspon a un poliedre GSPY-9, es pot completar la descripció estereoquímica reconeixent quin àtom ocupa en cada cas la posició apical del poliedre. Aquest àtom és en tots els casos un àtom de nitrogen d'una de les dues molècules de 2,2'-bipiridina de l'ió. Els dos lligands 2,2'-bipiridina presenten sempre la posició relativa que es mostra esquemàticament a l'esquerra de l'Esquema V. 1. Existeixen dos tipus diferents de distàncies Ln-N pertanyents als lligands 2,2'-bipiridina: l'àtom de nitrogen apical junt amb els dos àtoms de nitrogen basals presenten pràcticament la mateixa distància d'enllaç (amb diferències de com a màxim 0,01 Å en cada compost) mentre que la distància d'enllaç al N' és sistemàticament més curta en 0,064(3) Å. Una altra característica interessant de la conformació de la unitat [Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(bpy)<sub>2</sub>(μ-CN)] és

que és quiral. Degut a la presència d'un centre d'inversió coincident amb la posició del metall de transició que uneix dues d'aquestes unitats, la molècula trinuclear global perd la seva quiralitat. La presència d'aquest centre d'inversió a la molècula es pot veure esquemàticament a la dreta de l'Esquema V. 1.



**Esquema V. 1.** Disposició relativa dels àtoms que formen l'esfera de coordinació de l'ió  $\text{Ln}^{3+}$  i esquema de la unitat trinuclear  $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-CN})_2\text{M}(\text{CN})_4]$  amb centre d'inversió.