

Tesi doctoral presentada per En/Na

**Marta ESTRADER BOFARULL**

amb el títol

**"Compostos moleculars d'ions del bloc *f* i *d*:  
Estudi del comportament magnètic"**

per a l'obtenció del títol de Doctor/a en

QUÍMICA

Barcelona, 20 de juny de 2008

Facultat de Química  
Departament de Química Inorgànica



UNIVERSITAT DE BARCELONA



---

**ANNEX 1**

**ANÀLISIS ELEMENTALS**

---



## ANNEX 1

### ANÀLISIS ELEMENTALS

En aquest annex es presentaran les anàlisis elementals dels compostos pendents d'èsser publicats.

*The elemental analysis of the compounds to be published are listed in this section.*

#### 1. CAPÍTOL II: Compostos mixtos *d-f* amb $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$

##### - Compostos monodimensionals *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Els percentatges teòrics de C, H i N per als compostos següents han estat calculats a partir de la fórmula empírica  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{CrLnN}_{10}\text{O}_7$ .

$[\text{NdCrdf}]_n$  Calc. C: 30,94; H: 4,90; N: 20,04 / Exp. C: 31,05; H: 4,85; N: 20,10

$[\text{EuCrdf}]_n$  Calc. C: 30,60; H: 4,85; N: 19,82 / Exp. C: 30,45; H: 4,78; N: 19,93

$[\text{TbCrdf}]_n$  Calc. C: 30,30; H: 4,80; N: 19,63 / Exp. C: 30,22; H: 4,91; N: 19,58

$[\text{HoCrdf}]_n$  Calc. C: 30,05; H: 4,76; N: 19,47 / Exp. C: 30,13; H: 4,85; N: 19,41

$[\text{YbCrdf}]_n$  Calc. C: 29,71; H: 4,71; N: 19,25 / Exp. C: 29,78; H: 4,80; N: 19,18

#### 2. CAPÍTOL III: Compostos de $\text{Cu}^{2+}$ i $\text{Cu}^{2+}\text{-Ln}^{3+}$ amb lligands aminoàcids

##### - Compostos monodimensionals $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})_5\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{ClO}_4)_{5n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Els percentatges teòrics de C, H i N per als compostos següents han estat calculats a partir de la fórmula empírica  $\text{C}_{10}\text{H}_{31}\text{CuLnN}_5\text{O}_{33}\text{Cl}_5$ .

[HoCugly]<sub>n</sub> Calc. C: 10,40; H: 2,70; N: 6,06 / Exp. C: 10,52; H: 2,85; N: 6,12

[LuCugly]<sub>n</sub> Calc. C: 10,31; H: 2,68; N: 6,01 / Exp. C: 10,41; H: 2,50; N: 6,11

**- Compost dinuclear [Ho<sub>2</sub>(μ-ala)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>**

Els percentatges teòrics de C, H i N per al compost següent han estat calculats a partir de la fórmula empírica C<sub>12</sub>H<sub>44</sub>Ho<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>40</sub>Cl<sub>6</sub>.

[Ho<sub>2</sub>ala] Calc. C: 10,10; H: 3,11; N: 3,93 / Exp. C: 10,05; H: 3,23; N: 3,86

### **3. CAPÍTOL IV: Compostos mixtos *d-f* amb lligand piridiloxima**

**- Compostos dinuclears [Ni(mpao)<sub>2</sub>(mpaoh)Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (1) i (2)**

Els percentatges teòrics de C, H i N per als compostos següents han estat calculats a partir de la fórmula empírica C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>NiLnN<sub>9</sub>O<sub>12</sub>.

[NiTb] (1) Calc. C: 31,14; H: 2,74; N: 15,56 / Exp. C: 31,22; H: 2,83; N: 15,60

[NiY] (2) Calc. C: 34,08; H: 2,99; N: 17,03 / Exp. C: 34,10; H: 2,91; N: 17,12

**- Compost dinuclear [Ni(mpao)<sub>3</sub>Y(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·MeCN (3)**

Els percentatges teòrics de C, H i N per al compost següent han estat calculats a partir de la fórmula empírica C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>NiYN<sub>9</sub>O<sub>10</sub>.

[NiY] (3) Calc. C: 37,53; H: 3,56; N: 17,12 / Exp. C: 37,48; H: 3,65; N: 17,08

**- Compost trinuclear  $[\text{Ni}_2\text{Tb}(\text{mpao})_6]\text{NO}_3$  (4)**

Els percentatges teòrics de C, H i N per al compost següent han estat calculats a partir de la fórmula empírica  $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Ni}_2\text{TbN}_{13}\text{O}_9$ .

$[\text{Ni}_2\text{Tb}]$  (4) Calc. C: 43,90; H: 3,68; N: 15,84 / Exp. C: 43,97; H: 3,56; N: 15,91

**- Compostos trinuclears  $[\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{mpao})_6\text{Ln}(\text{MeOH})(\text{NO}_3)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$  (5) i (6)**

Els percentatges teòrics de C, H i N per als compostos següents han estat calculats a partir de la fórmula empírica  $\text{C}_{45}\text{H}_{46,3}\text{Co}_2\text{LnN}_{13}\text{O}_{19,6}$ .

$[\text{Co}_2\text{Pr}]$  (5) Calc. C: 40,29; H: 3,48; N: 13,57 / Exp. C: 40,33; H: 3,55; N: 13,64

$[\text{Co}_2\text{Sm}]$  (6) Calc. C: 40,00; H: 3,45; N: 13,48 / Exp. C: 40,11; H: 3,36; N: 13,53

**- Compost tetranuclear  $[\text{Ni}_2(\text{mpao})_6\text{Tb}_2(\text{NO}_3)_4] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (7)**

Els percentatges teòrics de C, H i N per al compost següent han estat calculats a partir de la fórmula empírica  $\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{Ni}_2\text{Tb}_2\text{N}_{18}\text{O}_{22}$ .

$[\text{Ni}_2\text{Tb}_2]$  (7) Calc. C: 33,52; H: 3,42; N: 15,30 / Exp. C: 33,46; H: 3,51; N: 15,22



---

**ANNEX 2**

**DADES ESTRUCTURALS**

---





## ANNEX 2

## DADES ESTRUCTURALS

En aquest annex es presentaran les dades estructurals dels compostos pendents d'èsser publicats.

*The structural data of the compounds to be published are listed in this section.*

### 1. CAPÍTOL II: Compostos mixtos *d-f* amb $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$

#### - Compostos dinuclears $[\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Cr}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**Taula A.1.** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats dels compostos dinuclears  $[\text{LnCr}]$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$  i  $\text{Ho}$ ).

	[EuCr]	[HoCr]		[EuCr]	[HoCr]
Ln1-O12	2,382(6)	2,294(7)	Ln2-O27	2,425(7)	2,300(6)
Ln1-O16	2,324(8)	2,342(7)	Ln2-O23	2,338(8)	2,316(7)
Ln1-O17	2,359(5)	2,354(6)	Ln2-O26	2,459(7)	2,363(7)
Ln1-O14	2,423(7)	2,360(7)	Ln2-O24	2,362(7)	2,377(7)
Ln1-O13	2,428(6)	2,388(6)	Ln2-O21	2,394(6)	2,384(6)
Ln1-O11	2,448(7)	2,407(6)	Ln2-O22	2,365(7)	2,399(7)
Ln1-O15	2,492(6)	2,479(7)	Ln2-O25	2,506(7)	2,433(6)
Ln1-N11	2,551(7)	2,533(7)	Ln2-N21	2,564(8)	2,472(7)
Cr1-C14	2,013(8)	2,015(10)	Cr2-C26	2,094(10)	1,970(10)
Cr1-C16	1,979(11)	2,026(13)	Cr2-C22	2,104(10)	2,068(9)
Cr1-C12	2,012(9)	2,028(8)	Cr2-25	2,007(9)	2,083(8)
Cr1-C11	2,096(9)	2,069(8)	Cr2-C24	2,104(9)	2,100(8)
Cr1-C13	2,088(8)	2,072(10)	Cr2-C21	2,097(8)	2,125(9)
Cr1-C15	2,090(8)	2,122(9)	Cr2-C23	2,132(11)	2,142(11)
N11-C11	1,114(11)	1,131(10)	N21-C21	1,183(10)	1,154(10)
N11-C11-Cr1	170,9(7)	171,5(8)	N21-C21-Cr2	163,0(9)	169,6(10)
C11-N11-Ln1	167,7(6)	166,1(6)	C21-N21-Ln2	146,4(7)	155,3(7)

**Taula A.2.** Interaccions de curt abast en els compostos dinuclears [LnCr] ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$  i  $\text{Ho}$ ).

<b>D...A</b>	<b>[EuCr]</b>	<b>[HoCr]</b>	<b>D...A</b>	<b>[EuCr]</b>	<b>[HoCr]</b>
O1W...O15	2,660	2,672	O15...N26	2,893	
O1W...O16	2,756	2,836	O16...N23	2,580	2,773
O1W...N13	2,652	2,833	O17...N12	2,819	2,794
O1W...N14	2,799	2,843	O17...N26	2,866	-
O2W...O25	2,721	2,733	O25...N15	2,775	2,718
O2W...O26	2,752	2,644	O26...N16	2,849	2,789
O2W...N24	2,743	2,686	O27...N22	2,726	2,782
O2W...N25	2,905	2,768	O27...N15	2,980	2,869

### Compostos monodimensionals *cis*-[Cr(CN)<sub>4</sub>(μ-CN)<sub>2</sub>Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(dmf)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>·nH<sub>2</sub>O

**Taula A.3.** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats pels compostos monodimensionals *cis*-[Cr(CN)<sub>4</sub>(μ-CN)<sub>2</sub>Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(dmf)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>·nH<sub>2</sub>O (Ln<sup>3+</sup> = La-Nd, Eu i Tb).

	[LaCrdfm] <sub>n</sub>	[CeCrdfm] <sub>n</sub>	[PrCrdfm] <sub>n</sub>	[NdCrdfm] <sub>n</sub>	[EuCrdfm] <sub>n</sub>	[TbCrdfm] <sub>n</sub>
Ln-O1	2,475(4)	2,446(4)	2,424(3)	2,410(4)	2,370(2)	2,343(3)
Ln-O2	2,486(4)	2,452(4)	2,441(3)	2,432(4)	2,379(3)	2,360(3)
Ln-O3	2,517(4)	2,487(4)	2,467(3)	2,466(4)	2,384(2)	2,386(3)
Ln-O4	2,468(3)	2,450(4)	2,431(3)	2,419(3)	2,411(3)	2,347(3)
Ln-O5	2,544(3)	2,523(4)	2,491(3)	2,480(4)	2,430(2)	2,410(3)
Ln-O6	2,470(4)	2,452(4)	2,423(3)	2,418(4)	2,370(2)	2,344(3)
Ln-6	2,646(4)	2,613(5)	2,595(4)	2,576(4)	2,531(3)	2,499(3)
Ln-5	2,656(5)	2,606(4)	2,593(4)	2,576(4)	2,525(3)	2,479(4)
Cr-C1	2,086(5)	2,063(5)	2,062(4)	2,067(5)	2,068(3)	2,049(5)
Cr-C2	2,081(4)	2,075(5)	2,073(4)	2,083(5)	2,072(3)	2,079(4)
Cr-C3	2,098(4)	2,067(6)	2,067(4)	2,059(5)	2,062(3)	2,062(4)
Cr-C4	2,082(4)	2,072(5)	2,069(4)	2,074(5)	2,068(3)	2,071(4)
Cr-C5	2,098(5)	2,086(5)	2,087(4)	2,088(5)	2,082(3)	2,086(5)
Cr-C6	2,072(5)	2,084(5)	2,087(4)	2,098(5)	2,088(3)	2,093(4)
N5-C5	1,125(7)	1,152(7)	1,142(5)	1,140(6)	1,153(4)	1,164(6)
N6-C6	1,141(6)	1,153(7)	1,139(5)	1,138(6)	1,150(4)	1,166(5)
C5-N5-Ln	159,4(4)	159,9(4)	159,7(3)	159,6(4)	160,0(3)	160,1(3)
C6-N6-Ln	162,7(4)	162,1(4)	162,2(3)	162,6(4)	163,4(2)	164,3(3)
N6-C6-Cr	171,3(4)	171,8(4)	172,0(4)	171,4(4)	170,7(3)	168,5(3)
N5-C5-Cr	174,9(4)	174,8(5)	174,8(4)	174,6(5)	174,8(3)	173,9(3)

**Taula A.4.** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats pels compostos monodimensionals *cis*-[Cr(CN)<sub>4</sub>(μ-CN)<sub>2</sub>Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(dmf)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>·nH<sub>2</sub>O (Ln<sup>3+</sup> = Dy-Lu).

	[DyCrdfm] <sub>n</sub>	[HoCrdfm] <sub>n</sub>	[ErCrdfm] <sub>n</sub>	[TmCrdfm] <sub>n</sub>	[YbCrdfm] <sub>n</sub>	[LuCrdfm] <sub>n</sub>
Ln-O1	2,334(2)	2,327(4)	2,331(6)	2,306(4)	2,305(3)	2,236(3)
Ln-O2	2,349(3)	2,330(5)	2,306(5)	2,322(4)	2,294(3)	2,279(3)
Ln-O3	2,373(3)	2,332(5)	2,329(5)	2,343(4)	2,317(3)	2,310(3)
Ln-O4	2,349(2)	2,357(5)	2,353(6)	2,325(4)	2,327(3)	2,298(3)
Ln-O5	2,384(3)	2,378(5)	2,362(5)	2,352(4)	2,337(3)	2,321(3)
Ln-O6	2,330(3)	2,334(5)	2,307(6)	2,303(4)	2,288(3)	2,242(3)
Ln-6	2,485(3)	2,475(6)	2,455(6)	2,459(4)	2,443(4)	2,349(4)
Ln-5	2,476(3)	2,460(6)	2,458(6)	2,445(5)	2,433(4)	2,417(4)
Cr-C1	2,068(3)	2,065(6)	2,061(7)	2,067(5)	2,067(4)	2,056(4)
Cr-C2	2,074(3)	2,069(7)	2,077(8)	2,066(5)	2,081(4)	2,075(5)
Cr-C3	2,059(3)	2,050(6)	2,059(8)	2,059(5)	2,063(5)	1,992(5)
Cr-C4	2,070(3)	2,071(6)	2,054(7)	2,072(6)	2,070(4)	2,070(5)
Cr-C5	2,078(3)	2,071(6)	2,059(7)	2,081(5)	2,084(4)	2,082(5)
Cr-C6	2,092(3)	2,110(5)	2,095(6)	2,100(5)	2,098(4)	2,026(4)
N5-C5	1,152(5)	1,164(8)	1,171(9)	1,148(7)	1,148(6)	1,147(6)
N6-C6	1,156(4)	1,139(8)	1,147(9)	1,143(6)	1,146(6)	1,110(6)
C5-N5-Ln	160,6(3)	160,5(5)	159,6(5)	160,8(4)	160,7(3)	161,8(3)
C6-N6-Ln	163,1(3)	162,7(5)	163,9(5)	163,9(4)	164,0(3)	163,4(3)
N6-C6-Cr	170,7(3)	170,2(5)	170,9(6)	170,2(4)	169,7(3)	169,8(4)
N5-C5-Cr	174,4(3)	175,0(6)	177,4(6)	173,8(4)	173,9(4)	174,0(4)

**Taula A.5.** Interaccions de curt abast en els compostos monodimensionals  $cis\text{-}[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{La-Nd, Eu, Tb-Lu}$ ).

D...A	[LaCrdmf] <sub>n</sub>	[CeCrdmf] <sub>n</sub>	[PrCrdmf] <sub>n</sub>	[NdCrdmf] <sub>n</sub>	[EuCrdmf] <sub>n</sub>	[TbCrdmf] <sub>n</sub>
O1W...N4	2,900(6)	2,845(8)	2,840(7)	2,846(8)	2,852(5)	2,867(6)
O1W...N2	2,848(7)	2,870(7)	2,867(6)	2,879(7)	2,876(5)	2,889(5)
O1W...O5	2,786(5)	2,787(7)	2,780(5)	2,772(5)	2,780(4)	2,766(4)
O1W...O5	2,868(5)	2,850(6)	2,850(5)	2,857(6)	2,852(4)	2,855(4)
O6...N1	2,747	2,749	2,762	2,760	2,762	2,757
D...A	[DyCrdmf] <sub>n</sub>	[HoCrdmf] <sub>n</sub>	[ErCrdmf] <sub>n</sub>	[TmCrdmf] <sub>n</sub>	[YbCrdmf] <sub>n</sub>	[LuCrdmf] <sub>n</sub>
O1W...N4	2,841(5)	2,842(10)	2,861(11)	2,881(7)	2,846(6)	2,852(7)
O1W...N2	2,880(5)	2,877(8)	2,877(9)	2,844(8)	2,879(6)	2,799(6)
O1W...O5	2,784(4)	2,782(7)	2,790(7)	2,792(5)	2,784(5)	2,732(5)
O1W...O5	2,862(4)	2,846(8)	2,843(8)	2,857(6)	2,864(5)	2,851(5)
O6...N1	2,762	2,755	2,779	2,779	2,774	2,771

## 2. CAPÍTOL III: Compostos de Cu<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup>-Ln<sup>3+</sup> amb lligands aminoàcids

### - Compost pentanuclear [Cu<sub>5</sub>(μ-ala)<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·4(H<sub>2</sub>O) (7).

**Taula A.6.** (a) Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats.

(b) Interaccions ponts d'hidrogen: distàncies D...A (Å) i angles (°) del compost

[Cu<sub>5</sub>(μ-ala)<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·4(H<sub>2</sub>O) (7).

Cu1-O10#1	1,961(3)	Cu3-O1	1,912(2)	D...A		
Cu1-O7#1	1,997(3)	Cu3-O5	1,968(3)	N1...O1W	2,819(10)	158
Cu1-O1#1	2,336(2)	Cu3-O9	1,974(3)	N2...O22	2,877(8)	158
Cu2-O1	1,909(2)	Cu3-O6	1,991(3)	N2...O12	3,086(10)	158
Cu2-O8	1,949(3)	Cu3-O4	2,354(3)	N2...O21	3,000(7)	137
Cu2-O3	1,971(3)	Cu1-O1-Cu2	98,23	N2...O24	3,050(8)	121
Cu2-O11#1	1,983(3)	Cu1-O1-Cu3	100,96	N3...O16	2,841(13)	125
Cu2-O2	2,330(3)	Cu2-O1-Cu3	130,52	N3...O2W	2,797(7)	159

#1. Transformacions de simetria: -x + 1, -y + 1, -z.

**Taula A.7.** Interaccions de curt abast del compost

[Cu<sub>5</sub>(μ-ala)<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·4(H<sub>2</sub>O) (7).

D...A		D...A	
O1W...O4	3,024	O2...O22	2,882
O1W...O20	2,845	O2...O23	3,024
O1W...O24	2,885	O1...O20	2,862
O2W...O3	2,810	O4...O13	2,925
O2W...O15	2,767	O3...O27	2,794
O2W...O26	2,912	O5...O12	2,846
O2...O4	2,830	O5...O19	2,894
O16...O22	2,720	N1...O14	2,989

- **Compost tetranuclear [Cu<sub>2</sub>(μ-ala)<sub>8</sub>Gd<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·3H<sub>2</sub>O (11).**

**Taula A.8.** (a) Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats.  
(b) Interaccions punts d'hidrogen: distàncies D···A (Å) i angles (°) del compost [Cu<sub>2</sub>(μ-ala)<sub>8</sub>Gd<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·3H<sub>2</sub>O (11).

Gd1-O17	2,253(12)	Gd2-O110	2,44(2)	<b>D···A</b>		
Gd1-O14	2,261(12)	Gd2-O10	2,496(15)	N16...O4W	2,59(3)	148
Gd1-O11	2,272(12)	Gd2-O4	2,586(14)	N21···O602	3,05(3)	131
Gd1-O15	2,333(12)	Cu1-O13	1,725(13)	N21···O802	2,74(5)	149
Gd1-O1	2,466(15)	Cu1-O18	1,752(13)	N23···O3	2,94(3)	126
Gd1-O9	2,481(16)	Cu1-O12	1,868(15)	N23···O402	2,69(5)	104
Gd1-O7	2,483(16)	Cu1-O16	1,875(14)			
Gd1-O8	2,518(14)	Cu1-O28	2,262(9)			
Gd1-O2	2,619(19)	Cu2-O28	1,905(10)			
Gd1-N1	2,97(2)	Cu2-O22	1,913(9)			
Gd2-O26	2,333(9)	Cu2-O24	1,935(9)			
Gd2-O21	2,391(8)	Cu2-O25	1,990(9)			
Gd2-O27	2,392(9)	Cu2-O12	2,284(13)			
Gd2-O111	2,402(18)	Cu2-O12	2,284(13)			
Gd2-O5	2,419(13)	Cu1-O12-Cu2	105,964			
Gd2-O23	2,443(8)	Cu1-O28-Cu2	105,547			

**Taula A.9.** Interaccions de curt abast del compost [Cu<sub>2</sub>(μ-ala)<sub>8</sub>Gd<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>·3H<sub>2</sub>O (11).

<b>D···A</b>		<b>D···A</b>	
O2W···O8	2,82(2)	N13···O203	2,38
O2W···O103	3,016(15)	N13···O601	2,70
O2W···O601	3,02(4)	N21···O602	2,42
O3W···O1	2,86(3)	N23···O402	2,34
O3W···O6	3,17	N23···O802	2,57
O3W···O301	2,91(3)	N23···O101	2,63
O3W···O701	2,13(4)	O110···O501	3,01
O4W···O25	2,54(2)	O8···O502	2,830
O4W···N25	2,18(3)	O8···O111	2,899
O9···O10	2,660		



- Compost dinuclear  $[\text{Ho}_2(\mu\text{-ala})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$  (**10**)

**Taula A.10.** (a) Distàncies d'enllaç (Å) seleccionades.  
(b) Interaccions ponts d'hidrogen: distàncies D...A (Å) i angles (°)  
del compost  $[\text{Ho}_2(\mu\text{-ala})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$  (**10**).

		<b>D...A</b>		
Ho-O4	2,261(19)			
Ho-O2	2,266(16)	N1...O23	2,59(4)	145
Ho-O3	2,285(18)	N1...O32	2,69(4)	141
Ho-O1	2,300(16)	N1...O13	3,00(4)	132
Ho-O7	2,338(17)	N2...O12	2,92(4)	104
Ho-O8	2,34(2)	N2...O34	2,63(4)	159
Ho-O5	2,436(15)	N2...O21	3,02(4)	111
Ho-O6	2,446(17)			

**Taula A.11.** Interaccions de curt abast del compost  
 $[\text{Ho}_2(\mu\text{-ala})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$  (**10**).

<b>D...A</b>		<b>D...A</b>	
O11...O8	2,68(4)	O24...O8	2,54(4)
O14...O5	2,75(4)	O33...O6	2,83(3)
O14...O7	2,88(3)	O33...O8	2,69(4)
O21...O6	2,76(3)	O34...O7	2,99(4)
O24...O5	2,99(4)	N2...O32	2,975

- Compostos monodimensionals  $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})_5\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{ClO}_4)_{5n}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ **Taula A.12.** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats pels compostos monodimensionals  $[\text{LnCu}(\text{gly})]_n$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Ho}$  i  $\text{Lu}$ ).

<b>[HoCu]n</b>		<b>[LuCu]n</b>	
Ho-O10	2,262(3)	Lu1-O10	2,227(4)
Ho-O5	2,275(3)	Lu1-O8	2,238(4)
Ho-O9	2,283(4)	Lu1-O9	2,249(4)
Ho-O1	2,312(4)	Lu1-O6	2,290(4)
Ho-O7	2,368(3)	Lu1-O2	2,336(4)
Ho-O4	2,368(4)	Lu1-O4	2,336(4)
Ho-O12	2,458(4)	Lu1-O11	2,421(4)
Ho-O11	2,492(4)	Lu1-O12	2,457(4)
Cu-O2	1,938(4)	Cu1-O1	1,936(4)
Cu-O3	1,952(3)	Cu1-O5	1,947(4)
Cu-O8	1,975(3)	Cu1-O3	1,964(3)
Cu-O6	1,991(3)	Cu1-O7	2,003(4)
Cu-O8	2,317(3)	Cu1-O3	2,321(4)
Cu-O8-Cu	98,955	Cu-O3-Cu	98,26
O8-Cu-O8	81,045	O3-Cu-O3	81,74

**Taula A.13.** Interaccions ponts d'hidrogen: distàncies D...A (Å) i angles (°) dels compostos  $[\text{LnCu}(\text{gly})]_n$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Ho}$  i  $\text{Lu}$ ).

<b>D...A</b>	<b>[HoCu]n</b>		<b>D...A</b>	<b>[LuCu]n</b>	
N1...O21	3,075(9)	135	N1...O25	2,896(10)	173(5)
N1...O19	3,057(8)	150	N1...O30	3,049(9)	125(8)
N1...O20	3,011(8)	139	N1...O32	2,916(7)	106(7)
N1...O26	2,901(10)	125	N2...O1W	2,824(8)	176(10)
N2...O27	3,030(8)	129	N2...O31	3,037(9)	163(8)
N2...O20	2,902(9)	169	N2...O32	3,087(9)	127(6)
N3...O19	2,992(9)	149	N2...O27	2,949(10)	137(7)
N3...O29	2,989(10)	120	N3...O25	3,034(8)	136(18)
N3...O28	3,008(9)	158	N3...O28	3,068(8)	151(3)
N3...O30	3,011(13)	109	N3...O29	2,896(9)	124(2)
N3...O22	2,996(9)	130	N3...O17	3,056(9)	137(3)
N4...O33W	2,814(9)	168	N4...O18	3,010(8)	119(2)
N4...O25	3,032(9)	164	N4...O21	2,956(9)	122(3)
N4...O18	2,948(9)	131	N4...O28	2,962(8)	154(2)
N5...O32	2,740(12)	113	N4...O24	2,990(10)	111,8(15)
O12...O31	2,882(11)	147(4)	N4...O32	3,019(9)	156(19)
O12...O33W	2,820(9)	147(3)	N5...O22	2,742(10)	115(4)

**Taula A.14.** Interaccions de curt abast dels compostos  $[\text{LnCugly}]_n$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Ho}$  i  $\text{Lu}$ ).

D...A	$[\text{HoCugly}]_n$	D...A	$[\text{LuCugly}]_n$
O11...O16	3,030	O6...O23	2,981
O13...O33W	2,840	O11...O23	2,884
O13...O33W	2,982	O11...O1W	2,812
N2...O21	3,062	O15...O1W	2,858
N2...O28	2,913	O20...O1W	2,943

### 3. CAPÍTOL IV: Compostos mixtos *d-f* amb lligand piridiloxima

#### - Compostos dinuclears $[\text{Ni}(\text{mpao})_2(\text{mpaoh})\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]$ (1) i (2)

**Taula A.15.** Distàncies d'enllaç (Å) seleccionades dels compostos  $[\text{NiLn}]$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}$  i  $\text{Y}$ ).

$[\text{NiTb}]$ (1)		$[\text{NiY}]$ (2)	
Tb-O1	2,270(6)	Y-O1	2,241(4)
Tb-O1	2,270(6)	Y-O1	2,241(4)
Tb-O1	2,270(6)	Y-O1	2,241(4)
Tb-O12	2,394(9)	Y-O2	2,390(6)
Tb-O12	2,394(9)	Y-O2	2,390(6)
Tb-O12	2,394(9)	Y-O2	2,390(6)
Tb-O11	2,666(10)	Y-O4	2,626(8)
Tb-O11	2,666(10)	Y-O4	2,626(8)
Tb-O11	2,666(10)	Y-O4	2,626(8)
Ni-N2	2,034(6)	Ni-N2	2,085(4)
Ni-N2	2,034(6)	Ni-N2	2,085(4)
Ni-N2	2,034(6)	Ni-N2	2,085(4)
Ni-N1	2,092(6)	Ni-N1	2,035(4)
Ni-N1	2,092(6)	Ni-N1	2,035(4)
Ni-N1	2,092(6)	Ni-N1	2,035(4)

**- Compost dinuclear [Ni(mpao)<sub>3</sub>Y(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·MeCN (3)**

**Taula A.16.** (a) Distàncies d'enllaç (Å) seleccionades.  
(b) Interacció de curt abast del compost [NiY] (3).

Y-O3	2,248(4)	Y-O4	2,529(5)
Y-O1	2,267(4)	Ni-N6	2,044(4)
Y-O2	2,314(4)	Ni-N2	2,049(4)
Y-O10	2,372(4)	Ni-N4	2,060(4)
Y-O7	2,406(5)	Ni-N3	2,088(4)
Y-O5	2,445(4)	Ni-N5	2,094(4)
Y-O8	2,484(5)	Ni-N1	2,095(4)
<b>D···A</b>			
O10···O2	2,693		

**- Compost trinuclear [Ni<sub>2</sub>Tb(mpao)<sub>6</sub>]NO<sub>3</sub> (4)**

**Taula A.17.** (a) Distàncies d'enllaç (Å) seleccionades del compost (4).

Tb-O1	2,295(4)
Ni-N2	2,050(4)
Ni-N1	2,104(4)

**- Compost trinuclear [Co<sup>III</sup><sub>2</sub>(mpao)<sub>6</sub>Pr(MeOH)(NO<sub>3</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2MeOH·2/3H<sub>2</sub>O (5)**

**Taula A.18.** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats del compost [Co<sub>2</sub>Pr] (5).

Pr-O21	2,451(6)	Co1-N2	1,907(7)
Pr-O51	2,484(6)	Co1-N21	1,955(7)
Pr-O11	2,488(6)	Co1-N11	1,955(7)
Pr-O31	2,492(5)	Co1-N1	1,964(8)
Pr-O1	2,493(6)	Co2-N42	1,893(6)
Pr-O41	2,494(6)	Co2-N32	1,905(7)
Pr-OM1	2,531(7)	Co2-N52	1,907(7)
Pr-O2	2,580(10)	Co2-N51	1,955(8)
Pr-O3	2,653(9)	Co2-N31	1,959(7)
Co1-N12	1,891(7)	Co2-N41	1,962(7)
Co1-N22	1,907(7)	Co1-Pr-Co2	139,008

**- Compost tetranuclear [Ni<sub>2</sub>(mpao)<sub>6</sub>Dy<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]·2MeCN·4H<sub>2</sub>O (7)****Taula A.19.** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats del compost [Ni<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>] (7).

Dy1-O1	2,259(7)	Ni1-N12	2,039(10)
Dy1-O11	2,266(7)	Ni1-N2	2,044(9)
Dy1-O21	2,333(6)	Ni1-N22	2,048(8)
Dy1-O21	2,360(7)	Ni1-N1	2,075(10)
Dy1-O32	2,430(11)	Ni1-N21	2,094(9)
Dy1-O42	2,452(10)	Ni1-N11	2,120(9)
Dy1-O31	2,454(10)	Dy-O21-Dy	114,122
Dy1-O41	2,456(14)	O21-Dy-O21	65,878

---

**ANNEX 3**

**TÈCNIQUES INSTRUMENTALS**

---



## ANNEX 3

### TÈCNIQUES INSTRUMENTALS

Les tècniques emprades en la caracterització i estudi magnètic dels compostos preparats així com els aparells utilitzats en cadascuna d'elles es detallen a continuació:

#### **- Anàlisis elementals**

Les anàlisis elementals de C, H i N s'han realitzat: al Departament de Bio-Orgànica del Centre Superior d'Investigacions Científiques (C.S.I.C), als Serveis Científic-Tècnics de la Universitat de Barcelona i al Servei de Recursos Científics i Tècnics de la Universitat Rovira i Virgili. En el primer cas l'instrument ha estat un microanalitzador Carlo Erba 1106. En els altres dos casos, un analitzador Eager model 1108.

#### **- Espectroscòpia d'infraroig**

Els espectres d'infraroig han estat enregistrats en l'interval comprès entre 4000 i 400  $\text{cm}^{-1}$  amb un espectrofotòmetre FT-IR Impact 400 Nicolet o en un FT-IR 520 Nicolet. S'ha usat KBr com a medi dispersant de totes les mostres.

#### **- Difracció de Raigs X**

Les estructures cristal·lines descrites en aquest treball s'han resolt mitjançant la tècnica de difracció de raigs X sobre monocristall. Les mesures de difracció s'han realitzat amb els següents equips:



- a) Difractòmetre automàtic Enraf-Nonius CAD4 4-circle del Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals dels Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona.
- b) Difractòmetre MAR345 amb detector image plate del Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals dels Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona.
- c) Difractòmetre Bruker SMART amb detector d'àrea CCD dels Servicios Xerais de Apoio á Investigación, Facultade de Ciencias, Universidade da Coruña.
- d) Difractòmetre  $P2_1$  Nicolet de Institute of Materials Science, NCSR, "Demokritos", Atenes, Grècia.
- e) Difractòmetre Bruker Platinum 200 amb detector d'àrea CCD del Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, USA.

Les estructures han estat resoltes per: els Drs. Xavier Solans i Mercè Font-Bardía del Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals dels Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona; els Drs. Miguel Ángel Maestro i José Mahía dels Servicios Xerais de Apoio á Investigación, Facultade de Ciencias, Universidade da Coruña; els Drs. Aris Terzis i Catherine P. Raptopoulou del Institute of Materials Science, NCSR, "Demokritos", Atenes, Grècia i els Drs. Simon J. Teat i Olivier Roubeau del Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, USA.

L'estudi de la puresa de la mostra cristal·lina d'alguns compostos s'ha dut a terme mitjançant la tècnica de difracció de raigs X sobre mostres planes i en capil·lar en pols. Les mesures s'han realitzat a temperatura ambient amb un difractòmetre PANalytical X'Pert PRO MPD alphas amb detector X'Celerator.

Tant l'enregistrament dels difractogrames com l'estudi de la puresa de les mostres han estat realitzats amb col·laboració amb el Dr. Xavier Alcober dels Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona.

---

**- Mesures Magnètiques**

- a) Les mesures de la susceptibilitat magnètica de mostres policristal·lines s'han realitzat amb el següent equip: susceptòmetre Quantum Design SQUID MPMS-XL de la Unitat de Mesures Magnètiques dels Serveis Científic-Tècnics de la Universitat de Barcelona.
- b) Els espectres de ressonància paramagnètica electrònica de mostres policristal·lines en pols s'han enregistrat amb el següent equip: espectròmetre automàtic Bruker 300E de la Unitat de Mesures Magnètiques dels Serveis Científic-Tècnics de la Universitat de Barcelona.

Les mesures magnètiques han estat realitzades per la Dra. Núria Clos de la Unitat de Mesures Magnètiques dels Serveis Científic-Tècnics de la Universitat de Barcelona.

