
CAPÍTOL III

COMPOSTOS TRINUCLEARS I MONODIMENSIONALS

MIXTOS *d-f* AMB $[M(CN)_6]^{3-}$ ($M^{3+} = Fe, Co$)

I AMINES AROMÀTIQUES

CONTINGUTS

1. Introducció	171
1.1. Antecedents bibliogràfics de compostos mixtos <i>3d-4f</i> d'elevada dimensionalitat.....	172
1.2. Efecte de la naturalesa dels ions metàl·lics en l'estructura de compostos mixtos <i>3d-4f</i>	176
2. Síntesi de compostos mixtos <i>d-f</i> amb $[M(CN)_6]^{3-}$ ($M^{3+} = Fe, Co$) i amines aromàtiques.....	178
2.1. Compostos trinuclears amb lligand 2,2'-bipiridina	178
2.2. Compostos monodimensionals amb 2,2'-bipiridina	179
2.3. Compostos monodimensionals amb 2,2':6',2''-terpiridina.....	180
2.4. Compost monodimensional amb 1,10-fenantrolina.....	181
3. Caracterització dels productes	182
3.1. Espectroscòpia d'infraroig.....	182
3.1.1. Compostos trinuclears i monodimensionals amb 2,2'-bipiridina	182
3.1.2. Compostos monodimensionals amb 2,2':6',2''-terpiridina.....	185
3.1.3. Compost monodimensional amb 1,10-fenantrolina.....	186
3.2. Difracció de raigs X de monocristall.....	187
3.2.1. Compostos trinuclears amb 2,2'-bipiridina	187
3.2.2. Compostos monodimensionals amb 2,2'-bipiridina	193
3.2.3. Compostos monodimensionals amb 2,2':6',2''-terpiridina.....	202
3.2.4. Compost monodimensional amb 1,10-fenantrolina.....	207
4. Estudi magnètic de compostos mixtos <i>d-f</i> amb $[M(CN)_6]^{3-}$ ($M^{3+} = Fe, Co$) i amines aromàtiques.....	211
4.1. Resultats obtinguts per als compostos trinuclears amb 2,2'-bipiridina	213
4.2. Resultats obtinguts per als compostos monodimensionals amb 2,2'-bipiridina.....	217
4.3. Resultats obtinguts per als compostos monodimensionals amb 2,2':6',2''-terpiridina.....	231

4.4.	Discussió dels resultats	232
5.	Estudis per ressonància paramagnètica electrònica.....	237
	ABSTRACT and Publications (in English)	241

CAPÍTOL III

COMPOSTOS TRINUCLEARS I MONODIMENSIONALS

MIXTOS *d-f* AMB $[M(CN)_6]^{3-}$ ($M^{3+} = Fe, Co$)

I AMINES AROMÀTIQUES

1. Introducció

La síntesi de compostos *3d-4f* en presència d'amines aromàtiques polidentades com la 2,2'-bipiridina (bpy), la 2,2':6',2''-terpiridina (terpy) o la 1,10-fenantrolina (phen) ha donat lloc a nous sistemes amb diversitat d'estructures i ha permès augmentar la dimensionalitat d'aquests respecte dels sistemes dinuclears discrets presentats al Capítol II.

En els compostos dinuclears $[LnM]$ del Capítol II, l'acoblament magnètic entre ions metàl·lics té lloc a través de lligands pont units covalentment als metalls, mentre que l'enllaç és molt dèbil entre unitats moleculars independents. L'extensió de l'enllaç covalent en una, dues o tres dimensions dins del sòlid, permet transmetre més eficaçment l'acoblament magnètic en la o les dimensions respectives. De manera que el moment magnètic global pot ser molt superior al de les molècules aïllades si la interacció és intensa i els mecanismes de propagació d'aquesta són idonis. En el cas de compostos mono o bidimensionals, les interaccions dèbils tipus pont d'hidrogen i/o π - π poden acabar formant una xarxa supramolecular de caràcter tridimensional.

En concordància amb el primer dels objectius plantejats en aquesta Memòria, la idea original era la de sintetitzar famílies isoestructurals de compostos *3d-4f* utilitzant en aquest cas les amines polidentades 2,2'-bipiridina (bpy), 2,2':6',2''-terpiridina (terpy) o 1,10-fenantrolina (phen) com a lligands terminals de l'ió Ln^{3+} . L'existència de famílies isoestructurals completes (per a qualsevol ió Ln^{3+}) d'aquest tipus de compostos, permetria estudiar l'evolució de les propietats i de l'acoblament magnètic entre ions de

different naturalesa al llarg de tota la sèrie de lantànids. Això va ser possible per a la sèrie isoestructural de compostos dinuclears [LnFe] presentada al Capítol II. En canvi, en utilitzar l'amina 2,2'-bipiridina com a lligand dels ions Ln^{3+} , es va observar una clara dependència de l'estructura obtinguda en funció del tamany de l'ió Ln^{3+} emprat, obtenint-se separatament compostos trinuclears discrets de fórmula *trans*- $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-CN})_2\text{M}(\text{CN})_4][\text{M}(\text{CN})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ per a ions Ln^{3+} lleugers i compostos monodimensionals de fórmula *trans*- $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})(\mu\text{-CN})_2\text{M}(\text{CN})_4]_n\cdot 4n\text{H}_2\text{O}\cdot 1,5nbpy$ per a ions Ln^{3+} més pesants tant en presència de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ com de $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. La síntesi amb les amines 2,2':6',2''-terpiridina i 1,10-fenantrolina ha permès determinar el mètode d'obtenció dels seus compostos mixtos *3d-4f*. No s'ha sintetitzat tota la família de compostos isoestructurals amb aquestes amines sinó només amb algun dels ions Ln^{3+} de la sèrie, i per tant no ha estat possible encara estudiar la influència del radi dels ions metàl·lics en l'estructura dels compostos obtinguts.

L'estudi bibliogràfic se centrarà fonamentalment en compostos mixtos *3d-4f* mono, bi o tridimensionals preparats amb $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ i $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ ja que a l'Apartat 1 del Capítol II ja s'han comentat diversos exemples de compostos mixtos *3d-4f* discrets alguns del quals són compostos trinuclears. Es presentarà també una recopilació de diverses famílies de compostos mixtos *3d-4f* que han mantingut l'estructura invariable al llarg de tota la sèrie de terres rares i alguns exemples del mateix tipus de sistemes on, pel contrari, l'elecció de l'ió Ln^{3+} o M^{n+} és decisiva en l'obtenció del tipus d'estructura, ja que aquesta depèn fortament de la naturalesa dels ions emprats en la síntesi.

1.1. Antecedents bibliogràfics de compostos mixtos *3d-4f* d'elevada dimensionalitat

La literatura mostra diversos exemples de sistemes mono, bi i tridimensionals formats per ions lantànid(III) i metalls de transició amb lligands pont cianur $[\text{M}(\text{CN})_x]^{y-}$. Shore i els seus col·laboradors van publicar un conjunt de compostos monodimensionals de

fórmula $[(\text{DMF})_{10}\text{Ln}_2[\text{M}(\text{CN})_4]_3]_{\infty}$ on $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Er}$ i Yb i $\text{M}^{2+} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$.¹ El diamagnetisme associat a aquests ions divalents fa que els seus compostos no presentin cap interès a nivell magnètic.

Emprant la unitat $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ s'han preparat un conjunt de compostos monodimensionals de fórmula: $[\text{Ln}(\text{bet})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]_n$ on bet = betaïna i $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$.^{2,3} Les estructures s'han resolt només per als compostos de Pr^{3+} i Gd^{3+} : els cristalls pertanyen al sistema ròmbic amb grup espacial $P2_12_12_1$ i la seva resolució ha permès veure que dos lligands cianur en posició *trans* actuen com a pont i propaguen les cadenes. L'estudi magnètic d'aquests complexos sembla indicar que existeix una interacció antiferromagnètica entre qualsevol dels ions Ln^{3+} utilitzats i l'ió Fe^{3+} . Per a la valoració de l'acoblament s'ha emprat una llei de Curie-Weiss ($\chi_M T = C/(T-\theta)$) amb una constant θ que permet quantificar les interaccions entre ions a baixa temperatura. La interpretació de les dades magnètiques a partir d'aquesta expressió és arriscada, ja que la constant θ no serà només representativa de l'acoblament magnètic sinó també d'altres tipus d'interaccions com l'espín-òrbita o l'efecte del camp cristal·lí dels ions.

Amb l'ió Pr^{3+} i $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}$ i Co) es publicaren al 2001 les estructures de dos compostos monodimensionals isoestructurals de fórmula $[\{(\text{H}_2\text{O})_5\text{LPr-NC-M}(\text{CN})_5\}(\mu\text{-L})] \cdot 0,5\text{L} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ on L = 4,4'-bipiridina-*N,N'*-diòxid i $\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{Co}$.⁴ L'estructura dels compostos consisteix en cadenes d'ions Pr^{3+} on el lligand 4,4'-bipiridina actua com a pont, mentre que les unitats $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ són lligands terminals dels ions Pr^{3+} als que s'uneixen òbviamt mitjançant un lligand pont cianur.

L'amina 2,2'-bipirimidina (bpym) coordinada a l'ió Nd^{3+} en dissolució aquosa forma, en presència de $\text{K}_3[\text{M}(\text{CN})_6]$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{Co}$), dos compostos isoestructurals de fórmula:

¹ Knoepfel, D.W.; Liu, J.; Meyers, E.A.; Shore, S.; *Inorg. Chem.*; **1998**; 37; 4828-4837.

² Yan, B.; Wang, H.-D.; Chen, Z.-D.; *Inorg. Chem. Comm.*; **2000**; 3; 653-657.

³ Yan, B.; Wang, H.-D.; Chen, Z.-D.; *Polyhedron*; **2001**; 20; 591-597.

⁴ Tanase, S.; Andruh, M.; Müller, A.; Schmidtman, M.; Mathonière, C.; Rombaut, G.; *Chem. Comm.*; **2001**; 1084-1085.

[Nd(bpym)(H₂O)₄M(CN)₆]_n·3H₂O.⁵ Es tracta d'espècies bidimensionals que cristal·litzen en el sistema triclínic amb grup espacial *P-1*. L'estudi magnètic s'ha realitzat a partir del mateix mètode empíric emprat per als compostos d'aquesta memòria i posa de manifest l'existència d'una interacció ferromagnètica entre l'ió Nd³⁺ i l'ió Fe³⁺ a través dels lligands cianur pont disposats en *trans*. En el compost amb [Co(CN)₆]³⁻ s'ha detectat un lleuger ordre magnètic de llarg abast a baixa temperatura.

Junt amb dos compostos discrets de Gd³⁺ i Ho³⁺ amb [Fe(CN)₆]³⁻ i *N,N'*-dimetilacetamida (DMA) com a lligand, es va publicar també el sistema monodimensional {[Sm(DMA)₂(H₂O)₄Fe(CN)₆]_n·5H₂O} on els lligands cianur pont es troben situats una vegada més en disposició *trans*.⁶ Aquesta espècie presenta un ordre ferrimagnètic de llarg abast per sota de 3,5 K amb un camp coercitiu de 1400 G a 1,8 K.

El 2003, Andruh et al. van preparar i caracteritzar els compostos monodimensionals: [CuL}Gd(H₂O)₃{M(CN)₆}]_n·4H₂O on M³⁺ = Fe, Co i L²⁻ = *N,N'*-propilendi(3-metoxisalicilideniminat).⁷ L'estructura presenta forma d'escala on cadascun dels laterals està format per una cadena d'ions Gd³⁺ i M³⁺ alternats i units per un lligand cianur. Les dues cadenes estan unides entre si per mitjà d'un altre lligand cianur de manera que cada unitat [Fe(CN)₆]³⁻ utilitza tres dels seus sis cianurs com a lligands pont per a unir-se a ions Ln³⁺. A cada ió Ln³⁺, i cap al costat extern de l'escala, s'hi coordina com a lligand terminal una unitat neutra {CuL}. L'estudi magnètic confirma la presència d'un acoblament ferromagnètic Gd-Cu mentre que la interacció Gd-Fe resta indeterminada.

D'altres compostos monodimensionals d'estructura similar a la dels sistemes anteriors, on només existeix un dels laterals de l'escala i on existeixen dos lligands terminals per a cada ió Ln³⁺, són els publicats el mateix any per Kou i els seus col·laboradors amb la següent fórmula: [CuL}₂Ln(H₂O)₂M(CN)₆]_n·7H₂O (M³⁺ = Fe, Co, Cr) on L²⁻ =

⁵ Ma, B.-Q.; Gao, S.; Su, G.; Xu, G.-X.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2001**; 40; No.2; 434-437.

⁶ Yan, B.; Chen, Z.; *Helvetica Chimica Acta*; **2001**; 84; 817.

⁷ Gheorghie, R.; Andruh, M.; Costes, J.-P.; Donnadieu, B.; *Chem. Comm.*; **2003**; 2778-2779.

1,4,8,11-tetraazaciclotradecan-2,3-diona.⁸ S'ha estudiat el comportament magnètic dels sistemes [Cu₂GdCo], [Cu₂LaFe], [Cu₂GdFe] i [Cu₂GdCr].

És important mencionar la publicació d'un compost monodimensional format a partir de l'associació d'unitats [Mn(CN)₆]³⁻ i ions Sm³⁺.⁹ Els ions Mn³⁺ i Sm³⁺ presenten una important anisotropia magnètica. La seva fórmula és [Sm(DMF)₄(H₂O)₂Mn(CN)₆]₂·H₂O i, una vegada més, la manca d'isotropia per part de tots dos ions ha provocat l'aparició d'ordre magnètic amb una temperatura crítica de 18 K i un camp coercitiu de 600 G.

Si els lligands que actuen com a pont entre ions *3d* i *4f* es coordinen covalentment a aquests en les tres direccions de l'espai, la xarxa covalent resultant formarà el que s'anomena un compost tridimensional de base molecular. També han estat publicades tres famílies isoestructurals que compleixen aquestes característiques. Es tracta dels compostos [LnM(CN)₆]_n·nH₂O (n = 4 o 5) on l'ió Ln³⁺ pot ser qualsevol dels ions de la sèrie de lantànids i M correspon als ions Fe³⁺, Cr³⁺ i Co³⁺.^{10,11} La tridimensionalitat dels enllaços els confereix, en alguns casos, propietats magnètiques interessants: destaquen, tant en la família de [Fe(CN)₆]³⁻ com en la de [Cr(CN)₆]³⁻, els compostos amb Sm³⁺ i Tb³⁺ per presentar les temperatures crítiques més elevades de la sèrie ([SmFe(CN)₆]_n·nH₂O, T_c = 3,5 K; [TbFe(CN)₆]_n·nH₂O, T_c = 5,7 K; [SmCr(CN)₆]_n·nH₂O, T_c = 10,5 K; [TbCr(CN)₆]_n·nH₂O, T_c = 11,7 K), per sota de les quals els compostos disposen de memòria magnètica.

Al Capítol IV de la Memòria es descriu la síntesi, estructura i comportament magnètic del conjunt de compostos preparats amb [Cr(CN)₆]³⁻ i es comenten amb més detall els exemples de compostos *3d-4f* anteriorment publicats amb aquesta mateixa unitat estructural.

⁸ Kou, H.-Z.; Zhou, B.C.; Wang, R.-J.; *Inorg. Chem.*; **2003**; 42; 7658-7665.

⁹ Yan, B.; Chen, Z.; Wang, S.; Gao, S.; *Chem. Letters*; **2001**; 4; 350.

¹⁰ Hulliger, F.; Landolt, M.; Vetsch, H.; *J. of Solid State Chem.*; **1976**; 18; 283-291.

¹¹ Hulliger, F.; Landolt, M.; Vetsch, H.; *J. of Solid State Chem.*; **1976**; 18; 307-312.

1.2. Efecte de la naturalesa dels ions metàl·lics en l'estructura de compostos mixtos *3d-4f*

A la bibliografia apareixen exemples de compostos mixtos *3d-4f* en què l'estructura es manté constant i independent de l'ió lantànid o el metall de transició emprats en la síntesi. A la discussió dels resultats magnètics dels compostos dinuclears caracteritzats en aquesta Memòria, es comenten les propietats magnètiques de quatre famílies de compostos que compleixen aquestes condicions. Les estructures d'aquests compostos estan descrites a l'Apartat 4.2 del Capítol I d'aquesta Memòria. Es tractava d'una família de compostos dinuclears amb Cu^{2+} , $[\text{LnCu}]$,¹² publicada per Costes et al.; dues famílies de compostos monodimensionals amb Ni^{2+} octaèdric o bé Cu^{2+} , $[\text{Ln}_2\text{M}_3]$,^{13,14,15} publicades per Kahn et al.; i dues famílies de compostos mononuclears de lantànids amb radicals orgànics, $[\text{LnRad}_2]$ ¹⁶ i $[\text{LnSQ}]$ ¹⁷ publicades per Sutter et al. i Gatteschi et al. respectivament.

No obstant això, en alguns casos s'ha observat una dependència clara de l'estructura del compost respecte de la naturalesa de l'ió lantànid o del metall de transició utilitzats sota unes mateixes condicions de síntesi.

És el cas per exemple dels compostos heterometàl·lics amb Ln^{3+} i Cu^{2+} descrits per Olivier Kahn.¹⁸ Difonent lentament per un costat d'un tub en forma de H el reactiu precursor de Cu^{2+} i per l'altre el reactiu de Ln^{3+} , s'obtenen compostos monodimensionals de fórmula $\text{Ln}_2[\text{Cu}(\text{pba})]_3 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pba} = 1,3\text{-propilenbis(oxamat)}$)

¹² Costes, J.P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; and Laurent, J.P., *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, No.9, 1616.

¹³ M. L. Kahn, M. Verelst, P. Lecante, C. Mathoniere, O. Kahn, *Eur. J. Inorg. Chem.*; **1999**; 527-531.

¹⁴ Kahn, M.L.; Mathonière, C.; and Kahn, O., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3692.

¹⁵ M. L. Kahn, P. Lecante, M. Verelst, C. Mathoniere, O. Kahn, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3073.

¹⁶ Kahn, M.L.; Sutter, J.P.; Golhen, S.; Guionneau, P.; Ouahab, L.; Kahn, O.; Chasseau, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3413.

¹⁷ Caneschi, A.; Dei, A.; Gatteschi, D.; Poussereau, S.; Sorace, L.; *Dalton Trans.*; **2004**; 1048-1055.

¹⁸ Guillou, O.; Kahn, O.; Oushoorn, L.; Boubekur, K.; Batail, P.; *Inorg. Chim. Acta*; **1992**; 198-200; 119-131.

amb una estructura en forma d'escala amb dos laterals formats a partir de l'alternança d'ions Ln^{3+} i Cu^{2+} , on una unitat $\text{Cu}(\text{pba})$ es coordina simultàniament a dos ions lantànid. Aquesta estructura va ser resolta tan sols per al compost amb disprosi(III) però la resta de compostos amb lantànid(III) des del terbi fins a l'iterbi, incloent-hi l'itri, són isoestructurals amb el compost de disprosi. En reproduir la mateixa síntesi però amb els ions lantànid(III) més lleugers (des del lantani fins al gadolini) s'obtingueren nous sistemes bidimensionals formats a partir de la unió d'estructures escalars similars a les anteriors mitjançant lligands oxamat. La naturalesa de l'ió Ln^{3+} és l'únic factor determinant en l'obtenció d'una estructura o bé de l'altra.

Els compostos de fórmula $[(\text{DMF})_{10}\text{Ln}_2[\text{M}(\text{CN})_4]_3]_{\infty}$ comentats a l'inici de l'Apartat 1 d'aquest Capítol són un bon exemple de la influència del metall de transició en la seva estructura:¹ quan M^{2+} és Ni s'obté una família de compostos monodimensionals que no és isoestructural amb les famílies de compostos també monodimensionals que s'obtenen en utilitzar Pd^{2+} o Pt^{2+} . En canvi, aquesta vegada l'estructura es manté en substituir un ió lantànid(III) lleuger per un del final de la sèrie.

La família de compostos presentada en aquest Capítol també presenta una variació estructural com es veurà en els següents apartats. Duent a terme la mateixa síntesi, s'han obtingut compostos moleculars discrets i compostos monodimensionals amb una selectivitat clara al llarg de la sèrie de lantànids: els lantànids més lleugers cristal·litzen formant unitats trinuclears mentre que els més pesants ho fan en forma de cadenes. Aquesta situació és oposada a l'observada per Z. Chen: en una de les seves publicacions presentaren tres espècies *3d-4f* amb lligand pont cianur amb geometries i estructures completament diferents:⁶ el tractament d'una dissolució de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ en *N,N'*-dimetilacetamida (DMA) i una mínima quantitat d'aigua amb $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ condueix a l'obtenció del compost monodimensional de fórmula: $\{[\text{Sm}(\text{DMA})_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$, mentre que si la dissolució es tracta amb $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s'obtenen els sistemes discrets trinuclear $[(\text{Gd}(\text{DMA})_3(\text{H}_2\text{O})_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i dinuclear $[\text{Ho}(\text{DMA})_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ respectivament.

El compost $[(\text{Gd}(\text{DMA})_3(\text{H}_2\text{O})_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ citat en el paràgraf anterior i el compost $[\text{Nd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ¹⁹ són, juntament amb els compostos *trans*- $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-CN})_2\text{M}(\text{CN})_4][\text{M}(\text{CN})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ on $\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{Co}$ presentats en aquesta Memòria, els únics exemples de compostos trinuclears *3d-4f* que es coneixen amb lligand pont cianur i ja han estat citats a l'Apartat 1 del Capítol II junt amb la resta de compostos moleculars discrets.

2. Síntesi de compostos mixtos *d-f* amb $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{Co}$) i amines aromàtiques

2.1. Compostos trinuclears amb lligand 2,2'-bipiridina

trans- $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-CN})_2\text{Fe}(\text{CN})_4][\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$

$[\text{La}_2\text{Febpy}], [\text{Ce}_2\text{Febpy}], [\text{Pr}_2\text{Febpy}]$ i $[\text{Nd}_2\text{Febpy}]$

trans- $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-CN})_2\text{Co}(\text{CN})_4][\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Ce}_2\text{Cobpy}], [\text{Pr}_2\text{Cobpy}], [\text{Nd}_2\text{Cobpy}]$ i $[\text{Sm}_2\text{Cobpy}]$

El conjunt de compostos trinuclears amb $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ s'obté dissolent 2,2 mmol del nitrat del lantànid corresponent en 50 ml d'aigua i 2,2 mmol d'hexacianoferrat(III) de potassi, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, també en 50 ml d'aigua. Simultàniament es dissolen 3,3 mmol de 2,2'-bipiridina en 10 ml d'etanol. Aquesta última dissolució s'addiciona sobre la dissolució aquosa de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ i s'espera a que es redissolgui el precipitat aparegut. Un cop redissolt s'hi afegeix la dissolució de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ i es manté la dissolució resultant en agitació durant uns 10 minuts. A mesura que el dissolvent es va evaporant a temperatura ambient van creixent els cristalls del compost trinuclear desitjat. S'han obtingut monocristalls per a tots els compostos preparats amb $\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ i Nd i s'han resolt per difracció de raigs X de monocristall totes quatre estructures. La resolució cristal·logràfica s'ha realitzat a temperatura ambient donat que els productes són estables. El rendiment calculat en la síntesi d'aquests productes està comprès entre el 70 i el 80%. Els resultats de les anàlisis elementals de C, H i N de tots

¹⁹ Yi, T.; Gao, S.; Chen, X.-W.; Yan, C.-H.; Li, B.-G.; *Acta Cryst.*; **1998**; C54; 41.

aquests productes junt amb els percentatges teòrics d'aquests elements es mostren a l'Annex 1 de la Memòria. Aquest conjunt de compostos s'abreviaran com **[Ln₂Febpy]**.

El conjunt de compostos isoestructurals preparats amb [Co(CN)₆]³⁻ s'obtenen seguint el mateix procediment experimental però substituint evidentment l'hexacianoferrat(III) de potassi per l'hexacianocobaltat(III) de potassi, K₃[Co(CN)₆]. S'han obtingut monocristalls per a tots els compostos preparats amb Ln³⁺ = Ce, Pr, Nd i Sm i s'han resolt per difracció de raigs X de monocristall totes quatre estructures. La resolució cristal·logràfica s'ha realitzat a temperatura ambient donat que els productes són estables. El rendiment calculat en la síntesi d'aquests productes està comprès entre el 70 i el 80%. Els resultats de les anàlisis elementals de C, H i N de tots aquests productes junt amb els percentatges teòrics d'aquests elements es mostren a l'Annex 1 de la Memòria. Aquest conjunt de compostos s'abreviaran com **[Ln₂Cobpy]**.

2.2. Compostos monodimensionals amb 2,2'-bipiridina

trans-[Ln(H₂O)₄(bpy)(μ-CN)₂Fe(CN)₄]_n·4nH₂O·1,5nbpy

[SmFebpy]_n, [EuFebpy]_n, [GdFebpy]_n, [TbFebpy]_n, [DyFebpy]_n, [HoFebpy]_n, [ErFebpy]_n, [TmFebpy]_n, [YbFebpy]_n i [LuFebpy]_n

trans-[Ln(H₂O)₄(bpy)(μ-CN)₂Co(CN)₄]_n·4nH₂O·1,5nbpy

[EuCobpy]_n, [GdCobpy]_n, [TbCobpy]_n, [DyCobpy]_n, [HoCobpy]_n, [ErCobpy]_n, [TmCobpy]_n i [YbCobpy]_n

La síntesi dels compostos monodimensionals amb 2,2'-bipiridina és idèntica a la dels trinuclears per a les dues famílies de compostos amb [Fe(CN)₆]³⁻ i [Co(CN)₆]³⁻.

S'han obtingut monocristalls per a tots els compostos preparats amb [Fe(CN)₆]³⁻ i ions Ln³⁺ (Ln³⁺ = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu) i s'han resolt per difracció de raigs X de monocristall totes deu estructures. La resolució cristal·logràfica s'ha realitzat a temperatura ambient donat que els productes són estables. El rendiment calculat en la síntesi d'aquests productes està comprès entre el 70 i el 80%. Els resultats de les anàlisis elementals de C, H i N de tots aquests productes junt amb els percentatges teòrics

d'aquests elements es mostren a l'Annex 1 de la Memòria. Aquest conjunt de compostos s'abreviaran com **[LnFebpy]_n**.

S'han obtingut monocristalls per a tots els compostos preparats amb $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ i ions Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ i Yb) i s'han resolt per difracció de raigs X de monocristall totes vuit estructures. La resolució cristal·logràfica s'ha realitzat a temperatura ambient donat que els productes són estables. El rendiment calculat en la síntesi d'aquests productes està comprès entre el 70 i el 80%. Els resultats de les anàlisis elementals de C, H i N de tots aquests productes junt amb els percentatges teòrics d'aquests elements es mostren a l'Annex 1 de la Memòria. Aquest conjunt de compostos s'abreviaran com **[LnCobpy]_n**.

2.3. Compostos monodimensionals amb 2,2':6',2''-terpiridina

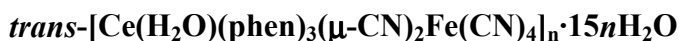
trans-**[Ln(H₂O)₄(terpy)(μ-CN)₂M(CN)₄]_n**

[LaFeterpy]_n, [SmCoterpy]_n i [SmFeterpy]_n

Els compostos monodimensionals amb 2,2':6',2''-terpiridina s'obtenen dissolent 0,2 mmol del nitrat del lantànid corresponent ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}$ i Sm) en 50 ml d'aigua i 0,2 mmol d'hexacianometal·lat(III) de potassi, $\text{K}_3[\text{M}(\text{CN})_6]$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{Co}$), també en 50 ml d'aigua. Simultàniament es dissolen 0,3 mmol de 2,2':6',2''-terpiridina en 20 ml d'etanol. Aquesta última dissolució s'addiciona sobre la dissolució aquosa de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ i s'espera a que es redissolgui el precipitat aparegut. Un cop redissolt s'hi afegeix la dissolució de $\text{K}_3[\text{M}(\text{CN})_6]$ i es manté la dissolució resultant en agitació durant uns 10 minuts. A mesura que el dissolvent es va evaporant a temperatura ambient van creixent els cristalls del compost monodimensional desitjat. S'han preparat els compostos **[LaFeterpy]_n, [SmCoterpy]_n i [SmFeterpy]_n** i s'han resolt per difracció de raigs X de monocristall totes tres estructures. La resolució cristal·logràfica s'ha realitzat a temperatura ambient donat que els productes són estables. El rendiment calculat en la síntesi d'aquests productes està comprès entre el 70 i el 85%. Els resultats de les anàlisis elementals de C, H i N de tots aquests productes junt amb els percentatges teòrics

d'aquests elements es mostren a l'Annex 1 de la Memòria. Aquest conjunt de compostos s'abreviaran com **[LnMterpy]_n**.

2.4. Compost monodimensional amb *1,10*-fenantrolina



Degut a l'elevada insolubilitat del producte final, la síntesi d'aquest compost s'ha dut a terme mitjançant la tècnica de difusió lenta de fases en un tub en forma de H amb placa porosa.

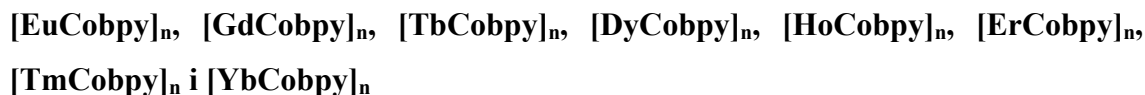
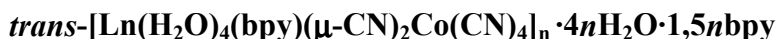
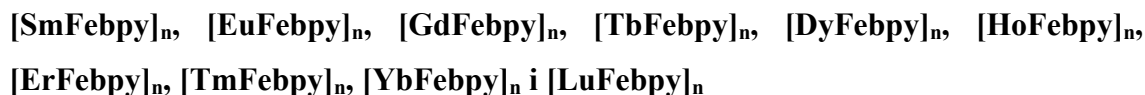
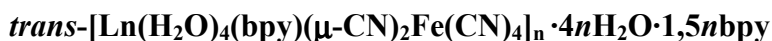
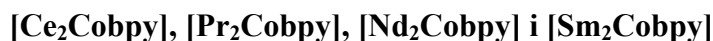
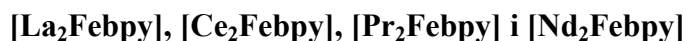
Un dels dos costats del tub s'omple amb 10 ml de dissolució etanòlica de 0,07 mmol de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,032 g) i 0,11 mmol de *1,10*-fenantrolina (0,021 g) mentre que a l'altre costat s'hi posen 10 ml de dissolució aquosa de 0,11 mmol de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,038 g). La part superior dels dos tubs s'omple amb una interfase d'aigua i etanol (1:1). D'aquesta manera la difusió de les dues fases a través de la placa serà encara més lenta: disminuirà la velocitat de mescla de les dues dissolucions i la concentració d'ambdues espècies en aquell instant. És així com s'afavoreix la cristal·lització del producte heterometàl·lic desitjat.

Al cap d'unes setmanes apareixen cristalls transparents de color groc pàl·lid a la superfície del vidre en la zona de la interfase. Alguns d'aquests cristalls eren aptes per a la resolució de la seva estructura mitjançant la tècnica de difracció de raigs X de monocristall. La resolució cristal·logràfica s'ha realitzat a 173 K donat que el producte és inestable fora de la dissolució. El rendiment aproximat calculat en la síntesi d'aquest producte és del 60%. Els resultats de les anàlisis elementals de C, H i N per a aquest producte junt amb els percentatges teòrics d'aquests elements es mostren a l'Annex 1 de la Memòria. Aquest compost s'abreviarà com **[CeFephen]_n**.

3. Caracterització dels productes

3.1. Espectroscòpia d'infraroig

3.1.1. Compostos trinuclears i monodimensionals amb 2,2'-bipiridina



Els espectres d'infraroig han estat enregistrats en l'interval de freqüències comprès entre 4000 i 400 cm^{-1} . En aquest Apartat es presenten els espectres d'infraroig corresponents tant als compostos trinuclears $[\text{Ln}_2\text{Mbpy}]$ com monodimensionals $[\text{LnMbpy}]_n$ amb 2,2'-bipiridina preparats amb $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ o $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. En substituir qualsevol dels dos metalls presents (el lantànid o el metall de transició) l'espectre es manté pràcticament invariable i només es poden apreciar lleugeres variacions d'intensitat en les bandes. A continuació es mostren a mode d'exemple els espectres dels compostos trinuclear $[\text{Ce}_2\text{Febpy}]$ (Figura III. 1) i monodimensional $[\text{GdFebpy}]_n$ (Figura III. 2) des de 2500 fins a 400 cm^{-1} .

Les bandes corresponents a la unitat $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{Co}$) per a aquests compostos estan d'acord amb les dades bibliogràfiques (Taula II.1 del Capítol II). Les bandes representatives del mode de vibració $\nu(\text{CN})$ són les que millor permeten diferenciar

entre tots dos tipus d'estructura: mentre que per als compostos trinuclears $[\text{Ln}_2\text{M bpy}]$ apareixen tres bandes molt properes entre elles (entre 2100 i 2150 cm^{-1}) però totes tres amb intensitat elevada, per als compostos monodimensionals $[\text{LnM bpy}]_n$ aquestes tres bandes conflueixen en dues úniques una de les quals, la de menor freqüència, presenta una intensitat clarament inferior.

La resta de bandes dels espectres són molt similars en els compostos trinuclears i els monodimensionals amb lleugeres diferències d'intensitat o desplaçament d'algunes bandes. Entre 1550 i 1700 cm^{-1} es pot observar una banda més ampla corresponent a la vibració angular $\delta(\text{HOH})$ de les molècules d'aigua coordinades a l'ió Ln^{3+} i de les de cristal·lització. Aquesta banda apareix solapada amb una de les bandes característiques de la 2,2'-bipiridina lliure a 1578 cm^{-1} .

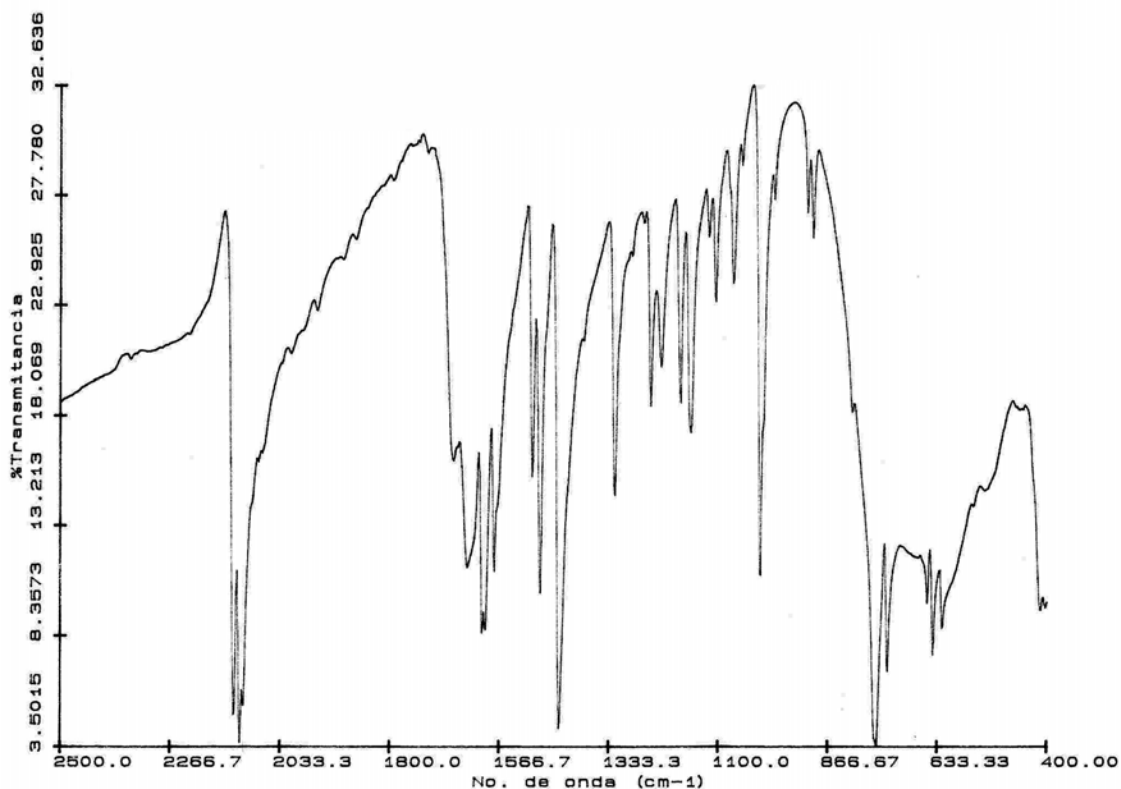


Figura III. 1. Espectre d'infraroig del compost trinuclear $[\text{Ce}_2\text{Febpy}]$ des de 400 fins a 2500 cm^{-1} .

Les bandes corresponents a vibracions de l'anell aromàtic de la 2,2'-bipiridina apareixen a altes freqüències i són molt poc sensibles a la coordinació a l'ió metàl·lic.²⁰ És per aquesta raó que es poden observar amb facilitat a 1578 i a 1451 cm^{-1} , o també a 1556 i 1414 cm^{-1} com a espatlles de les dues anteriors respectivament. Algunes altres bandes de la 2,2'-bipiridina lliure són observables però han sofert algun desplaçament i/o desdoblament degut a la coordinació al lantànid; és el cas de les bandes a 1249 i 1150 cm^{-1} . Per sota d'aquesta freqüència apareixen les bandes corresponents a la vibració d'enllaç entre el lantànid i l'àtom de nitrogen, $\nu(\text{LnN})$, i d'altres bandes sensibles a la coordinació del metall.

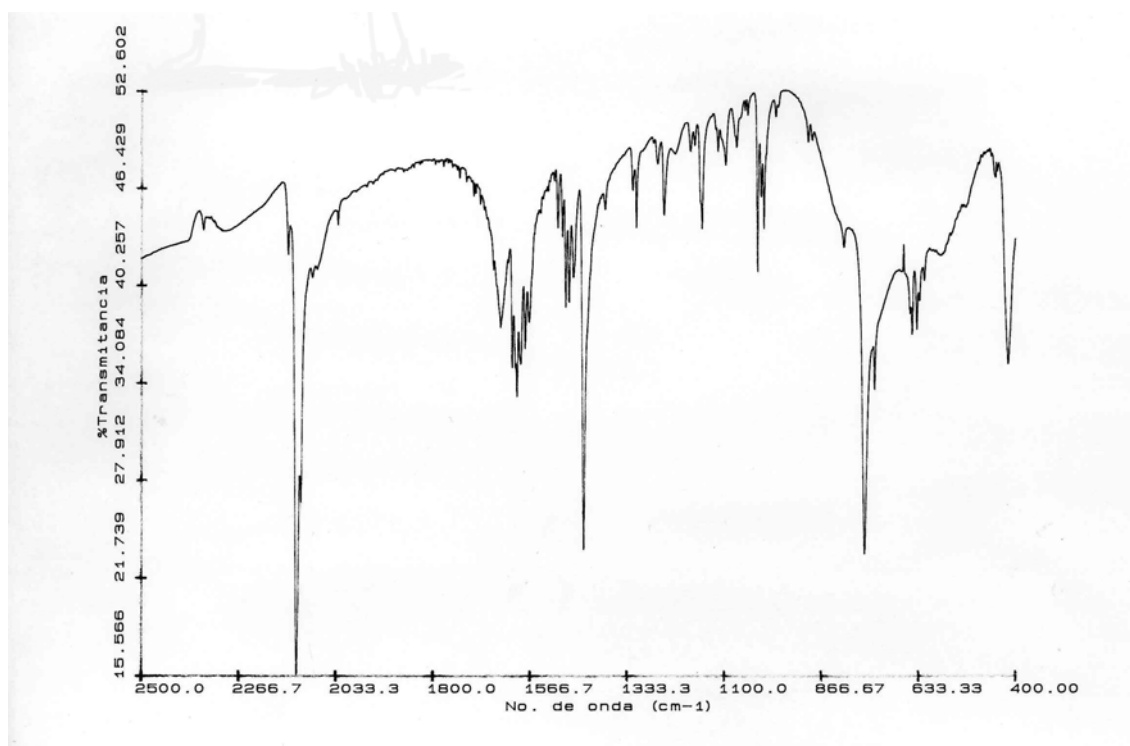
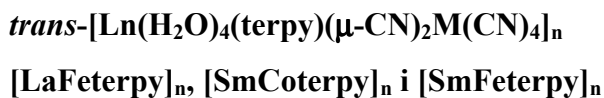


Figura III. 2. Espectre d'infraroig del compost monodimensional $[\text{GdFeby}]_n$ des de 400 fins a 2500 cm^{-1} .

²⁰ Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley & Sons Inc.; 1986.

3.1.2. Compostos monodimensionals amb 2,2':6',2''-terpiridina



Els espectres d'infraroig per a aquests tres compostos preparats amb 2,2':6',2''-terpiridina, [SmFeterpy]_n, [SmCoterpy]_n i [LaFeterpy]_n, no presenten diferències significatives entre ells. Com a exemple es mostra l'espectre del compost [SmCoterpy]_n a la Figura III. 3.

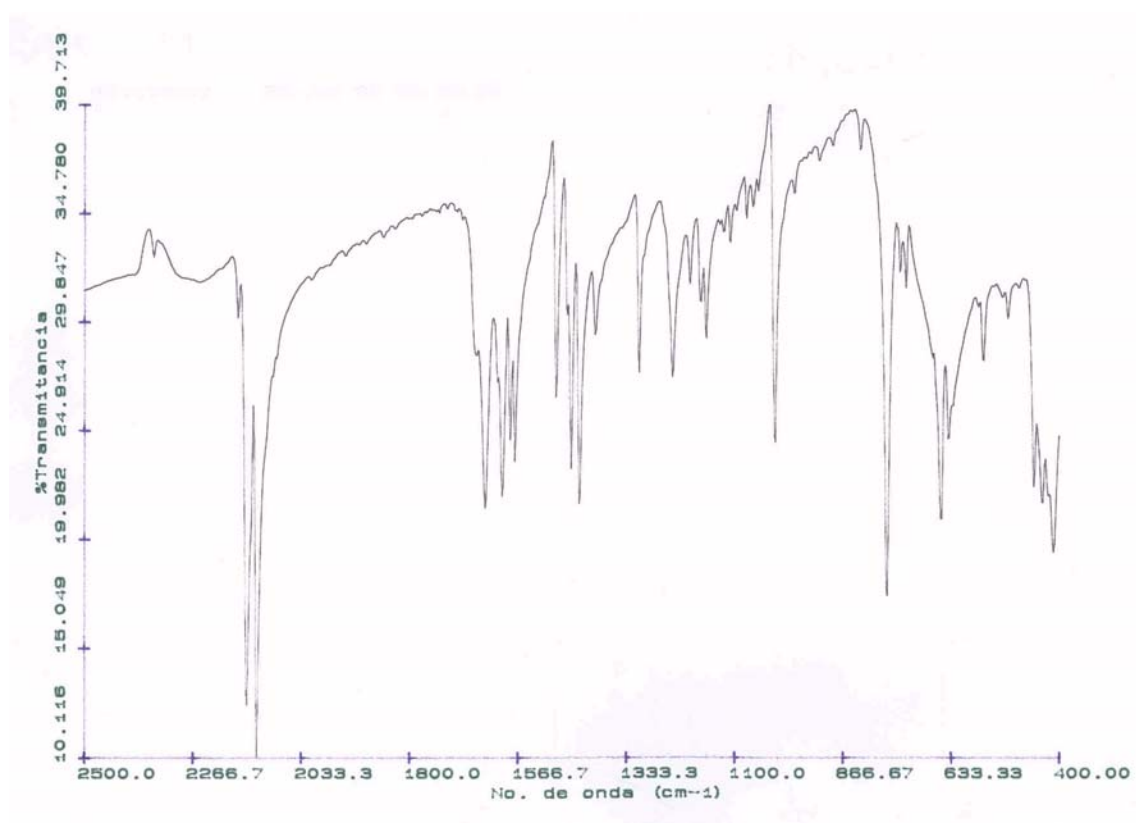


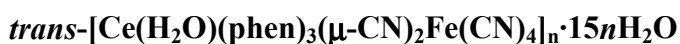
Figura III. 3. Espectre d'infraroig del compost monodimensional [SmCoterpy]_n des de 400 fins a 2500 cm⁻¹.

Les bandes representatives del mode de vibració $\nu(\text{CN})$ de la unitat $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ són dues i se situen entre 2100 i 2150 cm⁻¹. Es tracta de bandes molt intenses. Entre 1550 i 1650 cm⁻¹ s'observen un conjunt de bandes solapades corresponents a la vibració angular $\delta(\text{HOH})$ de les molècules d'aigua i també a vibracions dels anells aromàtics

característiques de l'amina. De 1400 a 1500 cm^{-1} apareixen quatre bandes també corresponents a les vibracions dels anells aromàtics de la 2,2':6',2''-terpiridina.

El conjunt de bandes de 800 fins a 1300 cm^{-1} pertanyen a vibracions de l'amina aromàtica però, com en el cas de la 2,2'-bipiridina, es tracta de vibracions molt més susceptibles a la coordinació d'un ió metàl·lic i per aquesta raó les bandes presents als espectres dels tres compostos han patit un desplaçament respecte de les freqüències de vibració de l'amina lliure. El mateix succeeix per sota de 800 cm^{-1} on apareixen a més a més les bandes de vibració d'enllaç $\nu(\text{MN})$.

3.1.3. Compost monodimensional amb 1,10-fenantrolina



L'espectre d'infraroig del compost $[\text{CeFephen}]_n$ es mostra a la Figura III. 4.

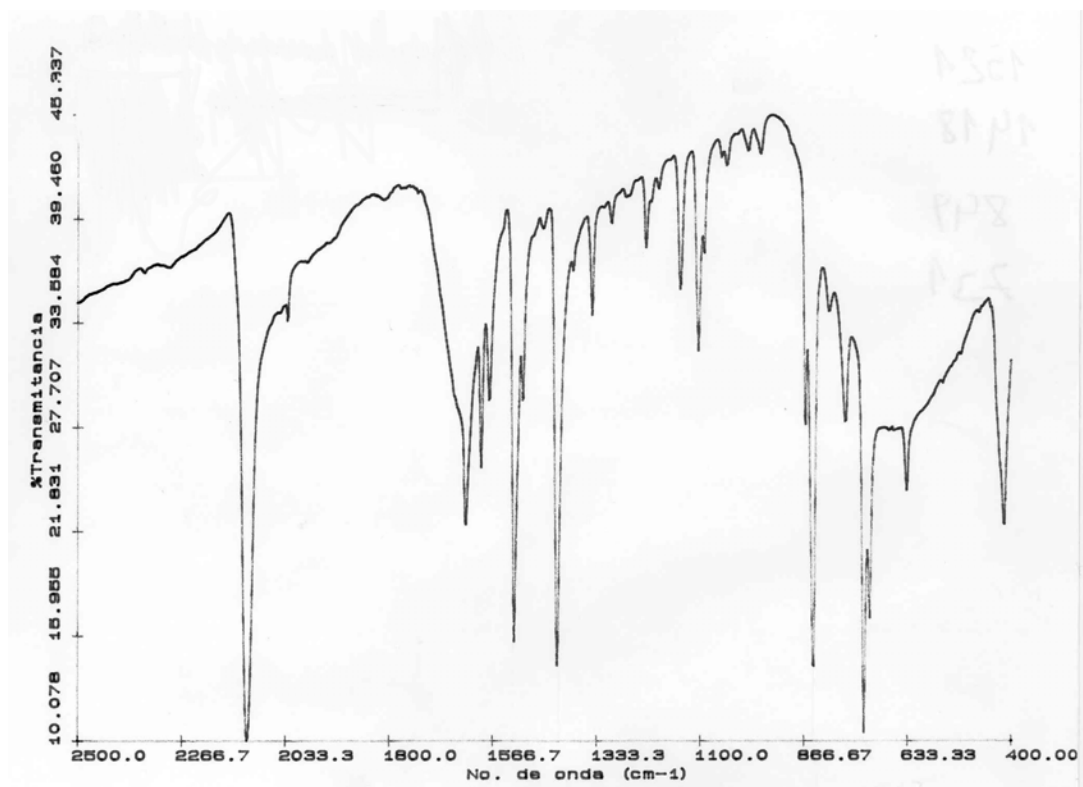


Figura III. 4. Espectre d'infraroig del compost monodimensional $[\text{CeFephen}]_n$ des de 400 fins a 2500 cm^{-1} .

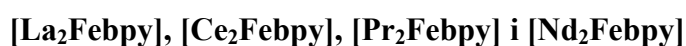
La vibració d'enllaç $\nu(\text{CN})$ de l'hexacianoferrat es mostra, en aquest compost, en forma d'una única banda acompanyada d'una ampla espatlla cap a freqüències inferiors.

La majoria de les bandes pròpies de la molècula de *1,10*-fenantrolina lliure apareixen en l'espectre del compost monodimensional $[\text{CeFephen}]_n$ lleugerament modificades per efecte de la coordinació: les bandes que apareixen per sota de 1400 cm^{-1} , són aquelles en les que l'efecte de la coordinació al Ce^{3+} és més evident.

Les bandes més intenses i característiques de la *1,10*-fenantrolina són les que en l'espectre apareixen a $1521, 1418, 847$ i 731 cm^{-1} . Per sobre de 1600 cm^{-1} apareixen de nou les bandes de vibració de l'angle HOH de les molècules d'aigua.

3.2. Difracció de raigs X de monocristall

3.2.1. Compostos trinuclears amb lligand 2,2'-bipiridina



S'ha dut a terme la resolució de les estructures dels compostos trinuclears $[\text{La}_2\text{Febpy}]$, $[\text{Ce}_2\text{Febpy}]$, $[\text{Pr}_2\text{Febpy}]$, $[\text{Nd}_2\text{Febpy}]$, $[\text{Ce}_2\text{Cobpy}]$, $[\text{Pr}_2\text{Cobpy}]$, $[\text{Nd}_2\text{Cobpy}]$ i $[\text{Sm}_2\text{Cobpy}]$ mitjançant la tècnica de difracció de raigs X de monocristall a temperatura ambient. L'anàlisi cristal·logràfica ha revelat que es tracta de vuit compostos isoestructurals de fórmula $\textit{trans}-[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-CN})_2\text{M}(\text{CN})_4][\text{M}(\text{CN})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ on $\text{M}^{3+} = \text{Fe}$ o Co , l'estructura dels quals pertany al sistema triclínic amb grup espacial *P-1*. Les dades cristal·logràfiques per a les estructures dels compostos trinuclears $[\text{Ln}_2\text{Febpy}]$ estan recollides a la Taula III. 1. Les dades cristal·logràfiques per a les estructures dels compostos trinuclears $[\text{Ln}_2\text{Cobpy}]$ estan recollides a la Taula III. 2.

Taula III. 1. Dades cristal·logràfiques dels compostos trinuclears [Ln₂Febpy].

	[La ₂ Febpy]	[Ce ₂ Febpy]	[Pr ₂ Febpy]	[Nd ₂ Febpy]
Fórmula empírica	C ₅₂ H ₆₄ Fe ₂ La ₂ N ₂₀ O ₁₆	C ₅₂ H ₆₄ Ce ₂ Fe ₂ N ₂₀ O ₁₆	C ₅₂ H ₆₄ Fe ₂ N ₂₀ O ₁₆ Pr ₂	C ₅₂ H ₆₄ Fe ₂ N ₂₀ O ₁₆ Nd ₂
Pes molecular	1614,75	1617,17	1618,75	1625,41
Sistema cristal·lí	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic
Grup espacial	P-1	P-1	P-1	P-1
Z	1	1	1	1
a (Å)	10,2122(4)	10,1999(5)	10,1882(5)	10,1849(13)
b (Å)	11,4899(4)	11,4896(5)	11,4854(6)	11,4934(14)
c (Å)	15,7032(6)	15,6600(7)	15,6703(8)	15,618(2)
α (°)	87,195(1)	87,165(1)	87,157(1)	87,131(2)
β (°)	87,701(1)	87,692(1)	87,596(1)	87,587(2)
γ (°)	66,531(1)	66,409(1)	66,349(1)	66,321(2)
V (Å³)	1687,69(11)	1679,38(13)	1673,53(15)	1671,7(4)
Radiació (Mo K_α), Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
ρ (calc) (g/cm³)	1,588	1,599	1,606	1,615
μ_{calc} (mm⁻¹)	1,738	1,830	1,932	2,030
T (K)	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)
F(000)	810	812	814	816
Interval de Θ (recol·lecció dades)	1,93-28,30°	1,94-28,30°	1,94-28,28°	1,94-28,27°
Total reflexes mesurats	10869	10893	10853	10824
Reflexes independents [R(int)]	7652 [0,0133]	7659 [0,0142]	7610 [0,0210]	7604 [0,0156]
Assoliment de Θ_{max}	91,1%	91,6%	91,5%	91,7%
Afinament paràmetres, restriccions	418, 0	418, 0	418, 0	418, 0
Índex R finals^a [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0211 wR2 = 0,0563	R1 = 0,0232 wR2 = 0,0580	R1 = 0,0294 wR2 = 0,0644	R1 = 0,0231 wR2 = 0,0578
Índex R totals^a	R1 = 0,0232 wR2 = 0,0574	R1 = 0,0274 wR2 = 0,0597	R1 = 0,0399 wR2 = 0,0678	R1 = 0,0276 wR2 = 0,0597
Goodness-of-fit on F²	1,037	1,005	1,013	0,981

$$^a R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} ; wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Taula III. 2. Dades cristal·logràfiques dels compostos trinuclears [Ln₂Cobpy].

	[Ce ₂ Cobpy]	[Pr ₂ Cobpy]	[Nd ₂ Cobpy]	[Sm ₂ Cobpy]
Fórmula empírica	C ₅₂ H ₆₄ Ce ₂ Co ₂ N ₂₀ O ₁₆	C ₅₂ H ₆₄ Co ₂ N ₂₀ O ₁₆ Pr ₂	C ₅₂ H ₆₄ Co ₂ Nd ₂ N ₂₀ O ₁₆	C ₅₂ H ₆₄ Co ₂ N ₂₀ O ₁₆ Sm ₂
Pes molecular	1623,33	1624,91	1631,75	1643,79
Sistema cristal·lí	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic
Grup espacial	P-1	P-1	P-1	P-1
Z	1	1	1	1
a (Å)	10,2305(5)	10,1612(13)	10,1529(18)	10,0952(5)
b (Å)	11,5190(6)	11,4376(15)	11,443(2)	11,3897(6)
c (Å)	15,6614(7)	15,524(2)	15,481(3)	15,4801(8)
α (°)	87,009(1)	86,931(2)	86,955(3)	86,997(1)
β (°)	87,742(1)	87,685(2)	87,608(3)	87,380(1)
γ (°)	66,525(1)	66,436(2)	66,418(3)	66,456(1)
V (Å³)	1690,21(14)	1651,0(4)	1645,6(5)	1628,91(14)
Radiació (Mo K_α), Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
ρ (calc) (g/cm³)	1,595	1,634	1,646	1,676
μ_{calc} (mm⁻¹)	1,880	2,021	2,125	2,356
T (K)	298(2)	298(2)	298(2)	173(2)
F(000)	814	816	818	822
Interval de Θ (recol·lecció dades)	1,30-28,30°	2,19-28,34°	1,94-28,36°	1,32-26,37°
Total reflexes mesurats	10855	10697	10695	10148
Reflexes independents [R(int)]	7625 [0,0168]	7521 [0,0130]	7516 [0,0228]	6604 [0,0270]
Assoliment de Θ_{max}	90,5%	91,3%	91,3%	99%
Afin. paràmetres, restriccions	419, 0	419, 0	419, 0	418, 0
Índex R finals^a [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0236 wR2 = 0,0549	R1 = 0,0196 wR2 = 0,0495	R1 = 0,0274 wR2 = 0,0721	R1 = 0,0294 wR2 = 0,0741
Índex R totals^a	R1 = 0,0292 wR2 = 0,0577	R1 = 0,0223 wR2 = 0,0506	R1 = 0,0334 wR2 = 0,0758	R1 = 0,0362 wR2 = 0,0768
Goodness-of-fit on F²	1,033	1,054	0,966	1,001

$$^a R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} ; wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)]}{\sum [w(F_0^2)]} \right]^{1/2}$$

La unitat estructural bàsica de totes aquestes estructures està formada per una entitat trinuclear catiónica, $[M(CN)_4(\mu-CN)_2\{Ln(H_2O)_4(bpy)_2\}_2]^{3+}$, i un contraanió $[M(CN)_6]^{3-}$. A més, per cada entitat trinuclear existeixen també vuit molècules d'aigua de cristallització. Un representació gràfica d'aquesta unitat per al compost $[Nd_2Febpy]$ es mostra a la Figura III. 5.

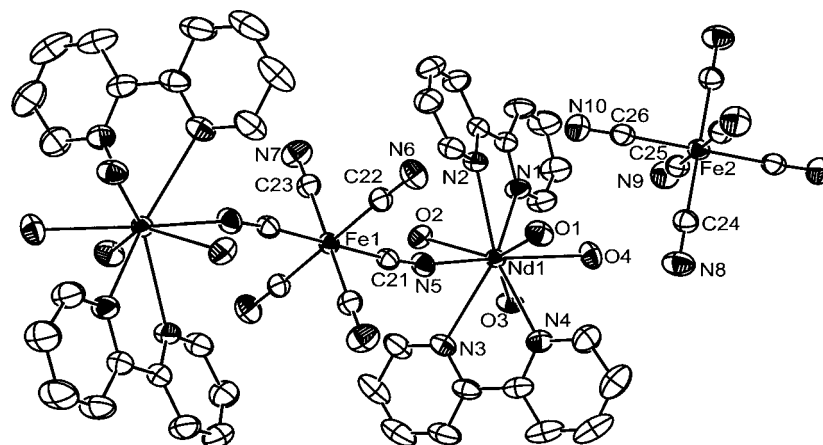


Figura III. 5. Unitat estructural bàsica del compost trinuclear $[Nd_2Febpy]$.

L'entitat trinuclear catiónica està formada pel fragment $[M(CN)_6]$ ($M^{3+} = Fe, Co$) que utilitza dos dels seus sis lligands cianur com a pont per a unir-se a dos fragments $\{Ln(H_2O)_4(bpy)_2\}$ mitjançant l'àtom de nitrogen. Els dos lligands cianur pont del metall de transició es troben en disposició *trans*.

L'ió Ln^{3+} presenta un nombre de coordinació 9 en aquestes estructures. La seva esfera de coordinació està formada per cinc àtoms de nitrogen: quatre d'ells provinents de les dues molècules de 2,2'-bipiridina coordinades al lantànid i un que pertany al lligand cianur pont. Les altres quatre posicions estan ocupades per àtoms d'oxigen de quatre molècules d'aigua de coordinació. Les distàncies Ln-O varien des de 2,60 fins a 2,40 Å, mentre que les distàncies Ln-N ho fan des de 2,76 fins a 2,53 Å. Les distàncies Ln-N corresponents al lligand cianur pont són més curtes que les distàncies Ln-N on participa l'amina aromàtica. Una vegada més les distàncies Ln-ligand estan d'acord amb la disminució radial de l'ió Ln^{3+} .

Taula III. 3. Dades cristal·logràfiques dels compostos monodimensionals [LnFebpy]_n.

	[SmFebpy] _n	[EuFebpy] _n	[GdFebpy] _n	[TbFebpy] _n	[DyFebpy] _n
Fórmula empírica	C ₃₁ H ₃₈ FeN ₁₁ O ₉ Sm	C ₆₂ H ₇₂ N ₂₂ O ₁₆ Fe ₂ Eu ₂	C ₃₁ H ₃₆ FeGdN ₁₁ O ₈	C ₆₂ H ₇₂ N ₂₂ O ₁₆ Fe ₂ Tb ₂	C ₆₂ H ₇₂ N ₂₂ O ₁₆ Fe ₂ Dy ₂
Pes molecular	914,92	1797,04	903,81	1810,96	1818,12
Sistema cristal·lí	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic
Grup espacial	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
Z	2	1	2	1	1
a (Å)	9,744(1)	9,7631(4)	9,708(1)	9,7458(5)	9,7403(8)
b (Å)	10,672(1)	10,6766(4)	10,604(1)	10,6465(5)	10,6329(8)
c (Å)	19,750(3)	19,9719(8)	19,690(1)	19,9583(10)	19,9447(16)
α (°)	82,932(2)	83,047(1)	82,821(1)	83,165(1)	83,286(1)
β (°)	83,524(2)	83,902(1)	83,657(1)	84,099(1)	84,284(1)
γ (°)	64,624(2)	64,314(1)	64,372(1)	64,131(1)	63,994(1)
V (Å³)	1837,4(4)	1858,93(13)	1809,5(1)	1847,09(16)	1841,0(3)
Radiació (Mo K_α), Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
ρ (calc) (g/cm³)	1,654	1,605	1,659	1,628	1,640
μ_{calc} (mm⁻¹)	2,044	2,124	2,282	2,354	2,471
T (K)	173(2)	298(2)	173(2)	298(2)	298(2)
F(000)	922	904	906	908	910
Interval de Θ(recol·lecció dades)	2,08-28,32°	2,06-28,27°	1,04-28,35°	2,06-28,28°	2,06-28,28°
Total reflexes mesurats	12961	12047	12470	11992	11964
Reflexes independents [R(int)]	8862 [0,0236]	8451 [0,0182]	8555 [0,0199]	8402 [0,0168]	8387 [0,0166]
Assoliment de Θ_{max}	96,8%	91,7%	94,6%	91,7%	91,8%
Afin. paràmetres, restriccions	583, 0	505, 0	488, 0	505, 0	516, 0
Índex R finals^a [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0291 wR2 = 0,0776	R1 = 0,0275 wR2 = 0,0701	R1 = 0,0300 wR2 = 0,0755	R1 = 0,0253 wR2 = 0,0649	R1 = 0,0239 wR2 = 0,0602
Índex R totals^a	R1 = 0,0320 wR2 = 0,0791	R1 = 0,0315 wR2 = 0,0717	R1 = 0,0326 wR2 = 0,0768	R1 = 0,0289 wR2 = 0,0667	R1 = 0,0279 wR2 = 0,0616
Goodness-of-fit on F²	1,020	1,043	1,018	1,020	1,020

$$^a R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]} \text{ and } wR2 = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{\sum [w(F_o^2)^2]}^{1/2}$$

Taula III. 4. Dades cristal·logràfiques dels compostos monodimensionals [LnFebpy]_n.

	[HoFebpy] _n	[ErFebpy] _n	[TmFebpy] _n	[YbFebpy] _n	[LuFebpy] _n
Fórmula empírica	C ₆₂ H ₇₂ N ₂₂ O ₁₆ Fe ₂ Ho ₂	C ₆₂ H ₇₂ N ₂₂ O ₁₆ Fe ₂ Er ₂	C ₆₂ H ₇₂ N ₂₂ O ₁₆ Fe ₂ Tm ₂	C ₃₁ H ₃₆ FeN ₁₁ O ₈ Yb	C ₆₂ H ₇₂ N ₂₂ O ₁₆ Fe ₂ Lu ₂
Pes molecular	1822,98	1827,64	1830,98	919,60	1843,06
Sistema cristal·lí	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic
Grup espacial	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
Z	1	1	1	2	1
a (Å)	9,7430(4)	9,7267(6)	9,7316(7)	9,715(1)	9,694(12)
b (Å)	10,6165(4)	10,5917(6)	10,5930(7)	10,584(1)	10,587(13)
c (Å)	19,9746(8)	19,7480(12)	19,9733(13)	19,756(1)	19,98(2)
α (°)	83,294(1)	83,205(1)	83,356(1)	83,313(1)	83,90(2)
β (°)	84,400(1)	84,222(1)	84,571(1)	84,391(1)	85,05(2)
γ (°)	63,983(1)	63,997(1)	63,808(1)	63,894(1)	63,536(18)
V (Å³)	1841,54(13)	1812,98(19)	1833,0(2)	1809,1(1)	1833,0(2)
Radiació (Mo Kα), Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
ρ (calc) (g/cm³)	1,644	1,674	1,659	1,688	1,678
μ_{calc} (mm⁻¹)	2,590	2,763	2,864	3,034	3,152
T (K)	298(2)	173(2)	298(2)	173(2)	298(2)
F(000)	912	914	916	918	920
Interval de Θ (recol·lecció dades)	2,06-28,29°	2,05-26,37°	2,06-28,25°	1,04-28,28°	2,05-28,34°
Total reflexes mesurats	11831	11302	11873	12440	10886
Reflexes independents [R(int)]	8350 [0,0229]	7346 [0,0303]	8329 [0,0159]	8591 [0,0199]	7632 [0,0133]
Assoliment de Θ_{max}	91,4%	98,9%	91,9%	95,7%	83,8%
Afin. paràmetres, restriccions	522, 0	508, 0	489, 0	488, 0	516, 8
Índex R finals^a [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0270 wR2 = 0,0693	R1 = 0,0328 wR2 = 0,0846	R1 = 0,0219 wR2 = 0,0523	R1 = 0,0284 wR2 = 0,0678	R1 = 0,0246 wR2 = 0,0608
Índex R totals^a	R1 = 0,0305 wR2 = 0,0709	R1 = 0,0434 wR2 = 0,1103	R1 = 0,0259 wR2 = 0,0534	R1 = 0,0341 wR2 = 0,0704	R1 = 0,0277 wR2 = 0,0619
Goodness-of-fit on F²	1,044	1,126	1,045	1,005	1,066

$$^a R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \text{ and } wR2 = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{\sum [w(F_o^2)^2]}^{1/2}$$

Taula III. 5. Dades cristal·logràfiques dels compostos monodimensionals [LnCobpy]_n.

	[EuCobpy] _n	[GdCobpy] _n	[TbCobpy] _n	[DyCobpy] _n
Fórmula empírica	C ₆₂ H ₇₂ N ₂₂ O ₁₆ Co ₂ Eu ₂	C ₃₁ H ₃₆ CoGdN ₁₁ O ₈	C ₆₂ H ₇₂ N ₂₂ O ₁₆ Co ₂ Tb ₂	C ₆₂ H ₇₂ N ₂₂ O ₁₆ Co ₂ Dy ₂
Pes molecular	1803,20	906,89	1817,12	1822,26
Sistema cristal·lí	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic
Grup espacial	P-1	P-1	P-1	P-1
Z	1	2	1	1
a (Å)	9,7263(6)	9,706(1)	9,7128(11)	9,7016(4)
b (Å)	10,6415(7)	10,601(1)	10,5886(12)	10,5779(5)
c (Å)	20,0284(13)	19,752(1)	20,017(2)	20,0008(9)
α (°)	83,022(1)	82,980(1)	83,262(2)	83,254(1)
β (°)	84,001(1)	83,784(1)	84,258(2)	84,352(1)
γ (°)	64,217(1)	64,272(1)	64,088(2)	63,971(1)
V (Å³)	1849,7(2)	1813,8(1)	1836,1(4)	1829,05(14)
Radiació (Mo K_α), Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
ρ (calc) (g/cm³)	1,619	1,661	1,643	1,654
μ_{calc} (mm⁻¹)	2,191	2,334	2,425	2,544
T (K)	298(2)	173(2)	298(2)	298(2)
F(000)	906	908	910	910
Interval de Θ (recol·lecció dades)	2,05-28,24°	1,04-28,29°	2,05-28,27°	2,05-28,27°
Total reflexes mesurats	11940	12499	11587	11813
Reflexes independents [R(int)]	8377 [0,0192]	8596 [0,0190]	8265 [0,0171]	8287 [0,0154]
Assoliment de Θ_{max}	91,7%	95,5%	90,9%	91,5%
Afin. Paràmetres, restriccions	490, 0	488, 0	491, 0	488, 0
Índex R finals^a [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0267 wR2 = 0,0645	R1 = 0,0297 wR2 = 0,0751	R1 = 0,0281 wR2 = 0,0897	R1 = 0,0218 wR2 = 0,0541
Índex R totals^a	R1 = 0,0325 wR2 = 0,0666	R1 = 0,0321 wR2 = 0,0764	R1 = 0,0301 wR2 = 0,0907	R1 = 0,0248 wR2 = 0,0552
Goodness-of-fit on F²	1,016	1,033	1,091	1,034

$$^a R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]} \text{ and } wR2 = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{\sum [w(F_o^2)^2]}^{1/2}$$

Taula III. 6. Dades cristal·logràfiques dels compostos monodimensionals [LnCobpy]_n.

	[HoCobpy] _n	[ErCobpy] _n	[TmCobpy] _n	[YbCobpy] _n
Fórmula empírica	C ₆₂ H ₇₂ N ₂₂ O ₁₆ Co ₂ Ho ₂	C ₆₂ H ₇₂ N ₂₂ O ₁₆ Co ₂ Er ₂	C ₆₂ H ₇₂ N ₂₂ O ₁₆ Co ₂ Tm ₂	C ₃₁ H ₃₆ CoN ₁₁ O ₈ Yb
Pes molecular	1833,17	1869,83	1837,14	922,68
Sistema cristal·lí	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic
Grup espacial	P-1	P-1	P-1	P-1
Z	1	1	1	2
a (Å)	9,6954(4)	9,6897(4)	9,6883(5)	9,664(2)
b (Å)	10,5647(4)	10,5492(5)	10,5465(5)	10,584(3)
c (Å)	20,0042(7)	20,0209(9)	20,0435(10)	19,798(3)
α (°)	83,317(1)	83,355(1)	83,388(1)	83,45(1)
β (°)	84,451(1)	84,575(1)	84,632(1)	84,37(1)
γ (°)	63,875(1)	63,802(1)	63,789(1)	63,88(1)
V (Å³)	1824,52(12)	1821,77(14)	1823,09(16)	1803,8(7)
Radiació (Mo Kα), Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
ρ (calc) (g/cm³)	1,688	1,704	1,673	1,699
μ_{calc} (mm⁻¹)	2,671	2,810	2,936	3,101
T (K)	298(2)	298(2)	298(2)	173(2)
F(000)	918	936	918	920
Interval de Θ (recol·lecció dades)	2,05-28,29°	2,05-28,29°	2,16-28,26°	1,04-28,28°
Total reflexes mesurats	11925	11644	11761	12126
Reflexes independents [R(int)]	8327 [0,0181]	8242 [0,0260]	8256 [0,0160]	8665 [0,0397]
Assoliment de Θ_{max}	92,0%	91,1%	91,5%	96,8%
Afin. paràmetres, restriccions	486, 0	488, 0	469, 0	488, 0
Índex R finals^a [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0262	R1 = 0,0331	R1 = 0,0236	R1 = 0,0357
	wR2 = 0,0627	wR2 = 0,0883	wR2 = 0,0590	wR2 = 0,0828
Índex R totals^a	R1 = 0,0317	R1 = 0,0352	R1 = 0,0263	R1 = 0,0395
	wR2 = 0,0650	wR2 = 0,0897	wR2 = 0,0599	wR2 = 0,0842
Goodness-of-fit on F²	1,000	1,034	1,048	1,016

$$^a R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]} \text{ and } wR2 = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{\sum [w(F_o^2)^2]}^{1/2}$$

La unitat estructural bàsica de tots aquests compostos està formada per un fragment $[M(CN)_6]$ unit covalentment mitjançant un dels seus lligands cianur a un fragment $[Ln(H_2O)_4(bpy)]$ i inclou també 1,5 molècules de 2,2'-bipiridina i 4 molècules d'aigua de cristal·lització. La cadenes es formen gràcies a la coordinació de dos cianurs en disposició *trans* d'una unitat $[M(CN)_6]$ a dos ions Ln^{3+} equivalents. A la Figura III. 8 es mostra una representació gràfica de la unitat estructural bàsica per al compost $[YbFe bpy]_n$. Com es pot veure en aquesta figura, dues de les quatre molècules d'aigua de cristal·lització presenten els seus oxígens (O7 i O8) deslocalitzats i per aquest motiu estan duplicades (O7' i O8').

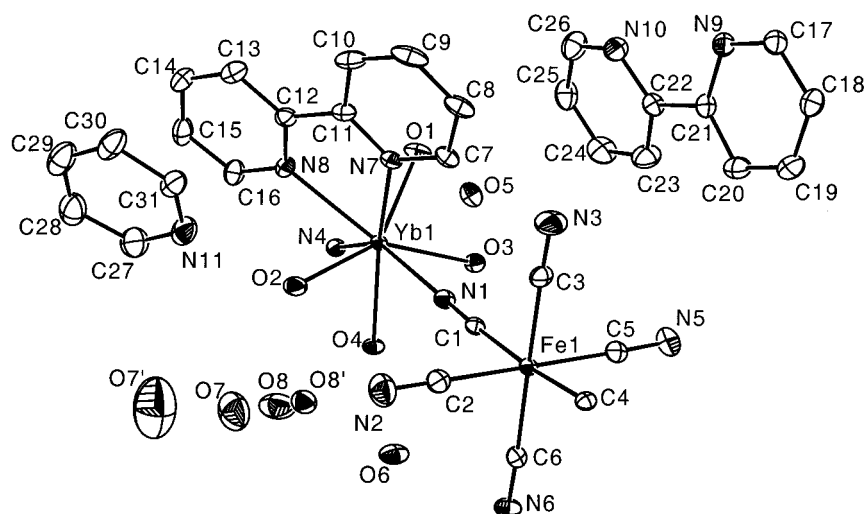


Figura III. 8. Unitat estructural bàsica del compost monodimensional $[YbFe bpy]_n$.

Els ions Ln^{3+} presenten a l'estructura un nombre de coordinació 8 i la seva primera esfera de coordinació està formada per quatre àtoms d'oxigen pertanyents a les quatre molècules d'aigua coordinades a l'ió i per quatre àtoms de nitrogen, dos d'ells d'una molècula de 2,2'-bipiridina (N7 i N8) i els altres dos (N1 i N4) corresponents als dos cianurs que actuen com a pont entre l'ió Ln^{3+} i l'ió de transició per propagar la cadena. Les distàncies Ln-O són més curtes que les distàncies Ln-N i presenten uns valors d'entre 2,276 i 2,450 Å. Les distàncies Ln-N presenten un valor mínim (2,405 Å) corresponent sempre als nitrogens dels lligands cianur pont i un valor màxim (2,595 Å) per als nitrogens de la molècula de 2,2'-bipiridina. Totes les distàncies Ln-lligand estan en concordància amb la disminució radial del lantànid al llarg de la sèrie. El mode de

coordinació de la 2,2'-bipiridina amb el lantànid comporta la formació d'un anell de cinc baules; l'angle diedre corresponent als quatre àtoms de la bipiridina que formen l'anell (N7C11C12N8) confirma la coplanaritat dels seus dos anells aromàtics en ser, en tots els casos, pràcticament 0.

L'ió M^{3+} és al centre de l'octàedre lleugerament distorsionat format pels seus sis lligands cianur. Les distàncies M-C fluctuen entre 1,89 i 1,96 Å i són més curtes per als compostos amb $[Co(CN)_6]^{3-}$.

Els dos cianurs que actuen com a pont entre el M^{3+} i els dos ions Ln^{3+} veïns a la cadena es troben en posició *trans* respecte del metall de transició. Per altra banda, l'angle format pels dos nitrogens dels cianurs pont coordinats al lantànid i aquest mateix ió Ln^{3+} (N1LnN4) presenta un valor al voltant de 145° en tots els casos i per tant les cadenes no presenten una configuració lineal. Aquesta alternança en la disposició dels lligands pont respecte d'un ió i de l'altre obliga a les cadenes a desenvolupar-se en ziga-zaga a través del cristall. Una vista de la cadena es mostra a la Figura III. 9 per al compost $[YbFebpy]_n$. L'angle MLnM (o bé LnMLn) és de l'ordre de 159° per a totes les estructures. Existeixen però dues distàncies M-Ln (o Ln-M) intramoleculares diferents que s'alternen al llarg de la cadena amb una diferència de 0,1 Å aproximadament entre elles. A mode d'exemple s'enumeren les distàncies per a alguns dels compostos monodimensionals descrits en aquest Apartat: 5,506 Å i 5,612 Å per al compost $[SmFebpy]_n$; 5,421 Å i 5,525 Å per al compost $[YbFebpy]_n$; 5,461 Å i 5,567 Å per al compost $[EuCobpy]_n$ i 5,588 Å i 5,693 Å per al compost $[YbCobpy]_n$.

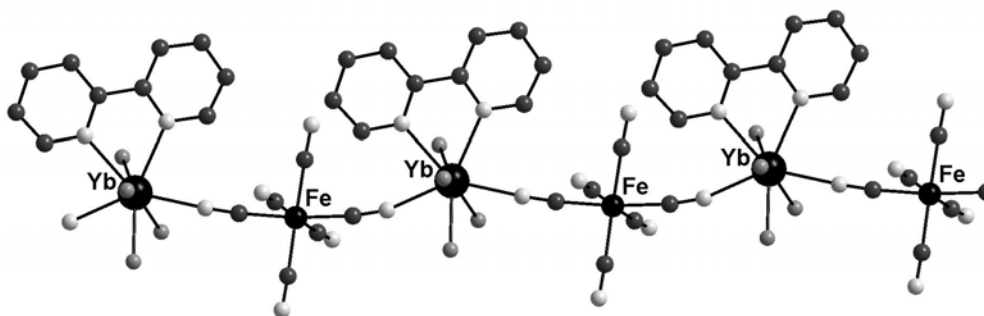


Figura III. 9. Vista de la cadena $[YbFebpy]_n$.

La projecció de l'estructura en el pla *bc* (Figura III. 10) mostra la ubicació de les molècules d'aigua de cristal·lització i de 2,2'-bipiridina de cristal·lització entre les cadenes. Cal destacar les dues estereofigures presents de les molècules de 2,2'-bipiridina de cristal·lització. Mentre que n'hi ha una que presenta un angle diedre (NCCN) entre els dos anells d'entre 16 i 18° en funció dels ions metàl·lics presents a l'estructura, l'altra presenta una configuració amb els dos anells coplanars amb un valor del mateix angle diedre de 180° (configuració *trans*). Aquesta configuració de la molècula de 2,2'-bipiridina és molt peculiar ja que implica que els dos àtoms de nitrogen d'aquesta es troben en costats oposats, interaccionant simultàniament amb dues cadenes diferents a través de ponts d'hidrogen i d'interaccions π - π . Són aquestes interaccions les que estableixen la curiosa configuració de la molècula.

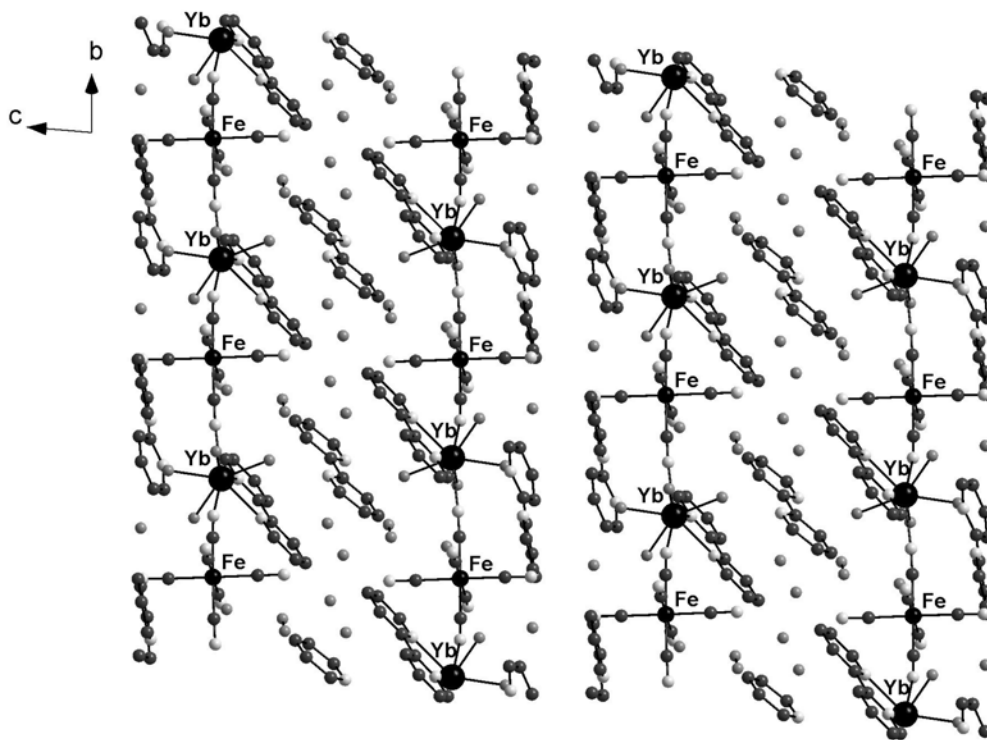


Figura III. 10. Projecció de l'empaquetament cristal·lí en el pla *bc* per al compost monodimensional $[\text{YbFebpy}]_n$.

A la Figura III. 11 es mostra la projecció de la mateixa estructura en el pla *ab*. En aquesta figura s'han omès les molècules d'aigua i de bipiridina de cristal·lització així com els anells de les molècules de 2,2'-bipiridina coordinades a l'ió Ln^{3+} , deixant només la primera esfera de coordinació d'aquest ió. D'aquesta manera es pot apreciar

amb major claredat la disposició relativa de dues cadenes en la projecció d'aquest pla. Aquesta figura mostra clarament que les cadenes creixen en el pla *ab* del cristall.

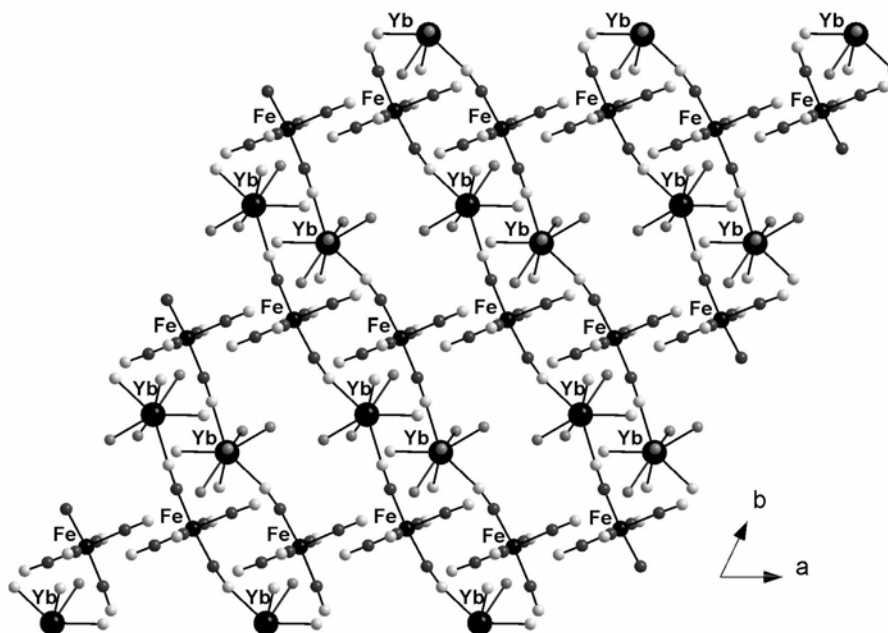


Figura III. 11. Projecció de l'empaquetament cristal·lí en el pla *ab* per al compost monodimensional $[\text{YbFe}_2\text{bpy}]_n$.

La xarxa supramolecular de ponts d'hidrogen aporta un caràcter tridimensional a l'estructura. Els àtoms d'oxigen de les quatre molècules d'aigua coordinades a l'ió Ln^{3+} , els àtoms de nitrogen de dos dels quatre lligands cianur terminals de l'ió M^{3+} i els àtoms d'oxigen i nitrogen de les molècules d'aigua i 2,2'-bipiridina de cristal·lització respectivament són els àtoms participants d'aquesta xarxa d'interaccions febles tipus pont d'hidrogen. Les distàncies entre l'àtom d'hidrogen i l'àtom acceptor del pont se situen entre 1,7 i 2,6 Å.

Per últim destacar també la presència d'interaccions tipus π - π entre dues molècules de 2,2'-bipiridina coordinades a ions lantànid(III) però pertanyents a dues cadenes veïnes i una molècula de 2,2'-bipiridina de cristal·lització amb configuració *trans* (Figura III. 12). També existeixen interaccions d'aquest tipus entre dues molècules de 2,2'-bipiridina, d'anells no coplanars, veïnes. Les distàncies entre els centres dels anells aromàtics de les molècules apareixen en l'interval 3,6-3,9 Å. Aquest conjunt

d'interaccions π - π ajuden a estabilitzar la xarxa d'interaccions intermoleculares formada pels ponts d'hidrogen descrits en el paràgraf anterior.

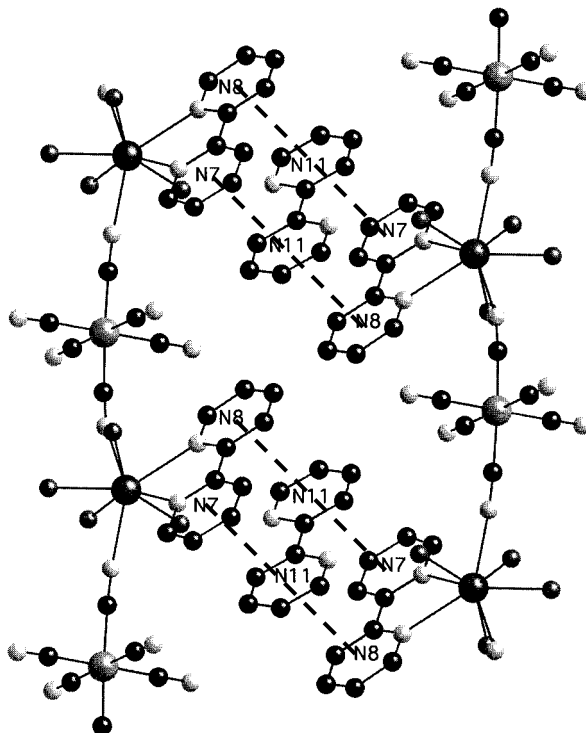


Figura III. 12. Representació esquemàtica de les interaccions π - π entre cadenes observades en el pla *bc* gràcies a la presència de molècules de 2,2'-bipiridina de cristal·lització.

3.2.3. Compostos monodimensionals amb 2,2':6',2''-terpiridina



S'ha dut a terme la resolució de les estructures dels sistemes monodimensionals $[\text{SmFeterpy}]_n$, $[\text{SmCoterpy}]_n$ i $[\text{LaFeterpy}]_n$ mitjançant la tècnica de difracció de raigs X de monocristall a temperatura ambient. L'anàlisi cristal·logràfica ha revelat que els dos compostos amb Sm^{3+} són isoestructurals entre ells. Tot i així els tres compostos tenen la mateixa fórmula $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{terpy})(\mu\text{-CN})_2\text{M}(\text{CN})_4]_n$ on $\text{Ln}^{3+} = \text{La}$ o Sm i $\text{M}^{3+} = \text{Fe}$ o Co però, mentre els dos compostos de samari(III) pertanyen al sistema monoclínic amb grup espacial $P2_1/c$, el de lantani(III) pertany al sistema triclínic amb grup espacial $P-1$.

Les dades cristal·logràfiques dels tres compostos monodimensionals $[\text{LnMterpy}]_n$ estan recollides a la Taula III.7.

Taula III. 7. Dades cristal·logràfiques dels compostos monodimensionals $[\text{LnMterpy}]_n$.

	$[\text{SmFeterpy}]_n$	$[\text{SmCoterpy}]_n$	$[\text{LaFeterpy}]_n$
Fórmula empírica	$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{FeN}_9\text{O}_4\text{Sm}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{CoN}_9\text{O}_4\text{Sm}$	$\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{Fe}_2\text{La}_2\text{N}_{18}\text{O}_8$
Pes molecular	667,65	670,73	1312,38
Sistema cristal·lí	Monoclínic	Monoclínic	Triclínic
Grup espacial	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P-1$
Z	4	4	1
a (Å)	9,710(2)	9,625(1)	9,0673(7)
b (Å)	16,745(5)	16,656(1)	9,7385(7)
c (Å)	15,709(9)	15,706(1)	14,8550(11)
α (°)	90	90	84,9580(10)
β (°)	98,98(3)	99,28(1)	87,5980(10)
γ (°)	90	90	82,5540(10)
V (Å³)	2522,9(17)	2484,9(3)	1295,01(17)
Radiació (Mo $K\alpha$), Å	0,71069	0,71073	0,71073
ρ (calc) (g/cm³)	1,758	1,793	1,685
μ_{calc} (mm⁻¹)	2,925	3,054	2,232
T (K)	293(2)	293(2)	298(2)
F(000)	1312	1316	648
Interval de Θ (recol·lecció dades)	2,43-29,97°	2,45-31,55°	2,12-28,31°
Total reflexes mesurats	7269	26881	8230
Reflexes independents [R(int)]	7269 [0,0367]	7477 [0,0177]	5851 [0,0169]
Assoliment de Θ_{max} (%)	95,9	90,1	91,0
Afin. paràmetres, restriccions	313, 0	353, 0	328, 0
Índex R finals^a [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0341	R1 = 0,0238	R1 = 0,0246
	wR2 = 0,0706	wR2 = 0,0692	wR2 = 0,0574
Índex R totals^a	R1 = 0,0896	R1 = 0,0256	R1 = 0,0307
	wR2 = 0,0830	wR2 = 0,0701	wR2 = 0,0598
Goodness-of-fit on F²	0,897	1,307	0,986

$$^a R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \text{ and } wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{\sum [w(F_o^2)]} \right]^{1/2}$$

L'estructura dels tres compostos descrits en aquest Apartat parteix de l'associació de fragments $[\text{Ln}(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})_4]$ on $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}$ i La , i $[\text{M}(\text{CN})_6]$, on $\text{M}^{3+} = \text{Fe}$ i Co . La unió d'aquests fragments té lloc mitjançant un dels lligands cianur del metall de transició, el qual n'utilitza un altre, en posició *trans*, per coordinar-se a un segon ió Ln^{3+} i fer créixer d'aquesta manera la cadena dins del cristall. A la Figura III. 13 es mostra una representació de la unitat estructural bàsica del compost $[\text{SmFeterpy}]_n$. Per al cas del compost $[\text{LaFeterpy}]_n$ la unitat estructural bàsica inclou dos fragments $[\text{La}(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})_4]$ i dos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ alternats i units per lligands pont cianur com en els altres dos compostos.

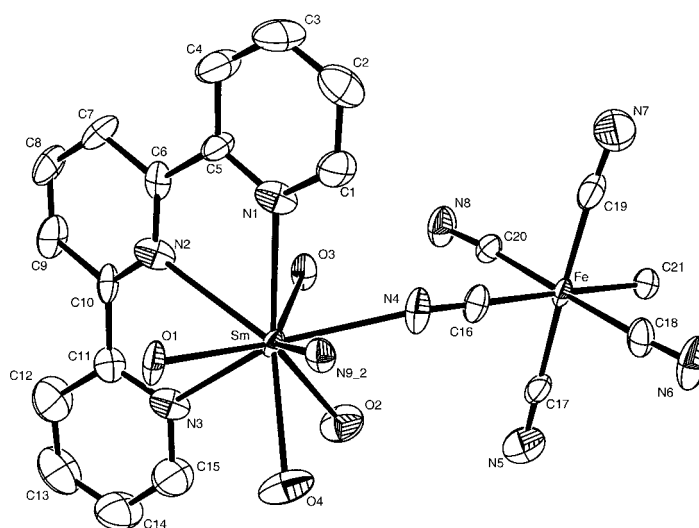


Figura III. 13. Unitat estructural bàsica del compost monodimensional $[\text{SmFeterpy}]_n$.

L'ió Ln^{3+} presenta un nombre de coordinació 9. La seva primera esfera de coordinació està formada per quatre àtoms d'oxigen de quatre molècules d'aigua i cinc àtoms de nitrogen, tres de la molècula de 2,2':6',2''-terpiridina i dos dels dos lligands cianur pont. Les distàncies Ln-lligand més curtes corresponen a les de les molècules d'aigua: la distància Ln-O més curta és de 2,460 Å per al compost $[\text{SmFeterpy}]$ mentre que la més llarga és de 2,622 Å per al compost $[\text{LaFeterpy}]$. Les distàncies Ln-N es mouen en un interval d'entre 2,497 Å per al compost $[\text{SmCoterpy}]$ i 2,667 Å per al $[\text{LaFeterpy}]$, on en tots els casos les distàncies més curtes són aquelles que impliquen els nitrogenis dels lligands cianur pont. En aquest tipus d'estructures també s'observa una relació directa entre les variacions de les distàncies d'enllaç i la variació dels radis cristal·lins dels ions.

L'ió M^{3+} és al centre de l'octàedre lleugerament distorsionat format pels seus sis lligands cianur. Les distàncies M-C més curtes corresponen als compostos de $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Els dos cianurs que actuen com a pont entre l'ió M^{3+} i els dos ions Ln^{3+} veïns en la cadena es troben en posició *trans* respecte del metall de transició. Per altra banda, l'angle format pels dos nitrogenis dels cianurs pont coordinats al lantànid i aquest mateix ió Ln^{3+} (N4SmN9 o bé N4LaN7) presenta un valor de 73,34°, 73,54° i 74,09° per als compostos $[\text{SmFeterpy}]_n$, $[\text{SmCoterpy}]_n$ i $[\text{LaFeterpy}]_n$ respectivament i per tant les

cadena no presenten una configuració lineal. Aquesta alternança en l'angle de propagació de les cadenes és la responsable de l'estructura en ziga-zaga d'aquestes. Una vista de la cadena es mostra a la Figura III. 14 per al compost $[\text{SmFeterpy}]_n$. L'angle MLnM és de 103° aprox. per a totes les estructures resoltes mentre que l'angle LnMLn varia entre 175° i 180° en funció dels ions presents en cada estructura. Per als compostos $[\text{SmFeterpy}]_n$ i $[\text{SmCoterpy}]_n$ existeix tan sols una distància M-Ln (o Ln-M) intramolecular: $5,379 \text{ \AA}$ i $5,328 \text{ \AA}$ respectivament. En el compost $[\text{LaFeterpy}]_n$ apareixen dues distàncies Ln-M diferents encara que molt properes: $5,412$ i $5,446 \text{ \AA}$. Cadascuna d'elles es presenta dues vegades consecutives a la cadena abans de donar pas a la distància següent.

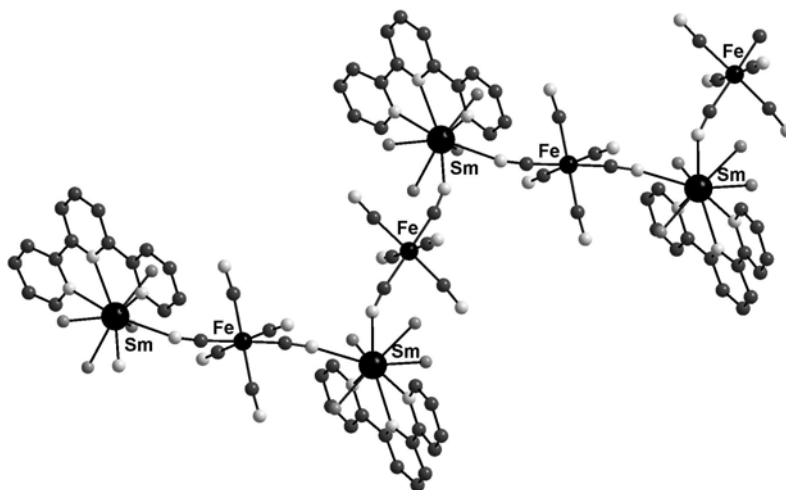


Figura III. 14. Vista de la cadena $[\text{SmFeterpy}]_n$.

En els compostos $[\text{SmFeterpy}]_n$ i $[\text{SmCoterpy}]_n$, les cadenes creixen en la direcció de l'eix *b* del cristall tal i com es mostra a la Figura III. 15 per al compost $[\text{SmFeterpy}]_n$. En aquesta figura es pot observar també com les cadenes es disposen de forma paral·lela. Entre cadenes es crea un espai on es localitzen els anells aromàtics de les molècules de 2,2':6',2''-terpiridina. La distància més curta entre centres d'anells aromàtics de diferents molècules és de $4,0 \text{ \AA}$. La resta d'interaccions s'estableixen entre anells separats per distàncies encara majors amb la qual cosa la xarxa d'interaccions π - π en aquests compostos és molt dèbil.

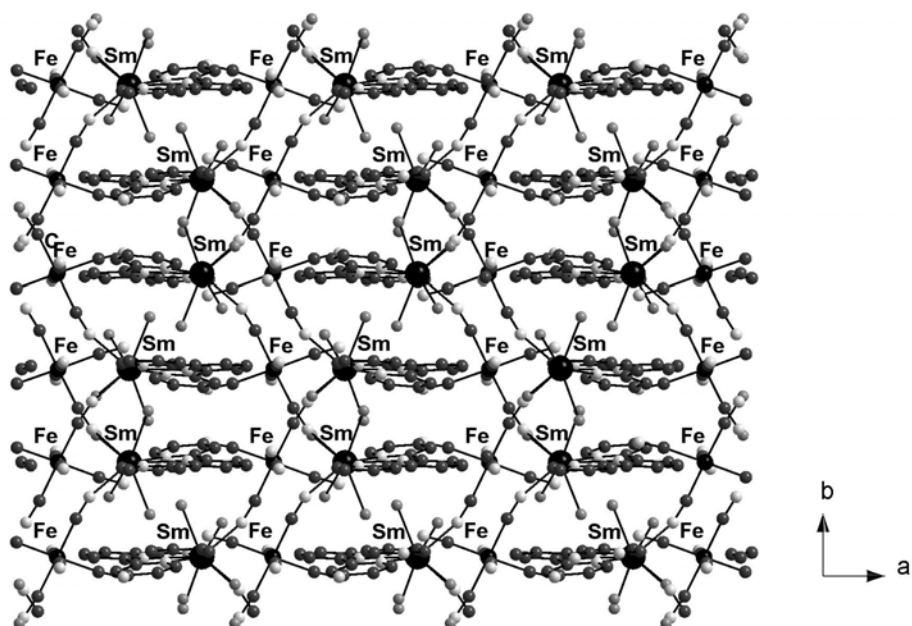


Figura III. 15. Projectió de l'empaquetament cristal·lí en el pla *ab* per al compost monodimensional $[\text{SmFeterpy}]_n$.

A la projecció en el pla *ac* del cristall per als compostos $[\text{SmFeterpy}]_n$ i $[\text{SmCoterpy}]_n$ (Figura III. 16) es poden identificar fàcilment els espais on se situen els lligands aromàtics entre cadenes (vista des de l'alt de la projecció anterior). Les etiquetes amb asterisc (*) indiquen que es tracta d'àtoms metàl·lics de diferent cadena.

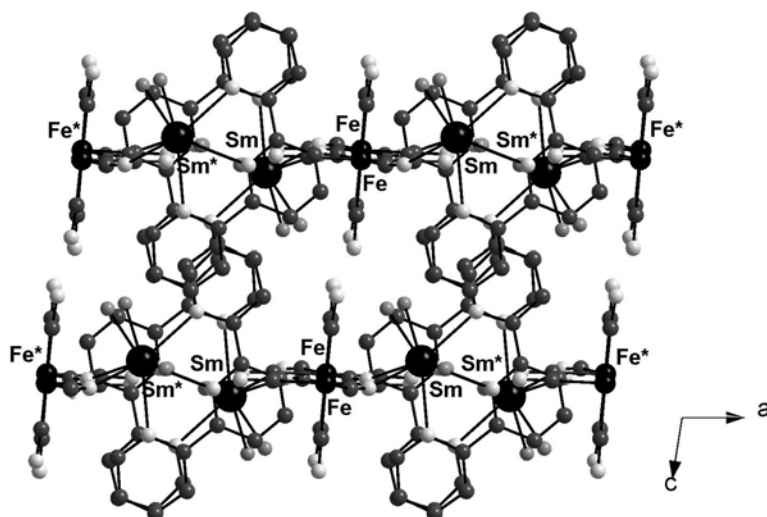
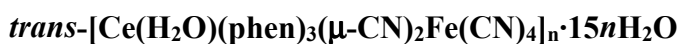


Figura III. 16. Projectió de l'empaquetament cristal·lí en el pla *ac* per al compost monodimensional $[\text{SmFeterpy}]_n$.

La xarxa de ponts d'hidrogen en aquests compostos és força escassa; aquestes interaccions s'estableixen entre els àtoms d'hidrogen de les quatre molècules d'aigua coordinades a l'ió Ln^{3+} i els àtoms de nitrogen dels lligands cianur terminals del metall de transició. Les distàncies entre l'àtom d'hidrogen i l'àtom de nitrogen acceptor del pont se situen entre 1,9 i 2,1 Å.

L'empaquetament cristal·lí per al compost $[\text{LaFeterpy}]_n$ és molt similar al dels compostos de Sm^{3+} , encara que existeixen petites diferències en la xarxa supramolecular de ponts d'hidrogen.

3.2.4. Compost monodimensional amb 1,10-fenantrolina



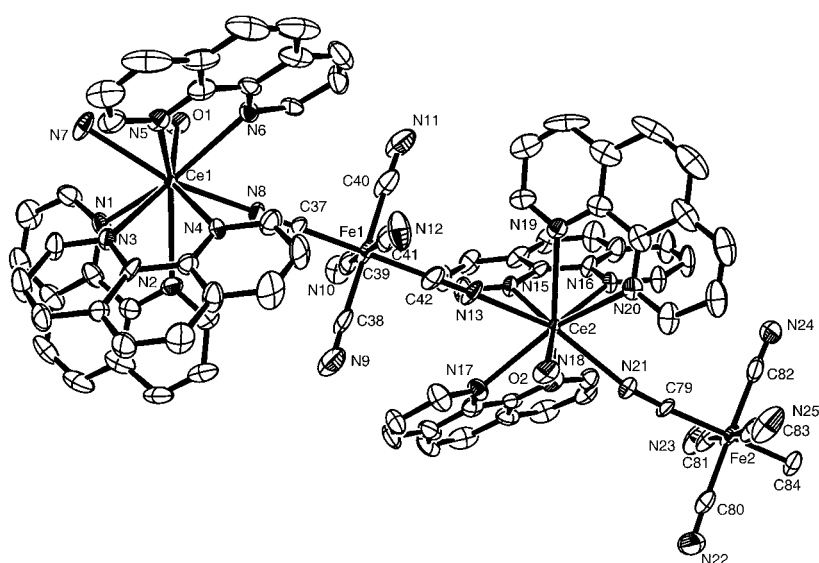
L'estructura del compost monodimensional $[\text{CeFephen}]_n$ ha estat resolta mitjançant la tècnica de difracció de raigs X de monocristall a baixa temperatura degut a la inestabilitat que presenten els seus cristalls a temperatura ambient fora de la dissolució. El compost de fórmula $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_3(\mu\text{-CN})_2\text{Fe}(\text{CN})_4]_n \cdot 15n\text{H}_2\text{O}$ cristal·litza en el sistema triclínic amb grup espacial *P-1*. Les dades cristal·logràfiques del compost estan recollides a la Taula III. 8.

L'estructura d'aquest compost es basa en l'associació de fragments $[\text{Ce}(\text{phen})_3(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ enllaçats per un lligand cianur pont. Cadascun dels fragments $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ es coordina a dos fragments $[\text{Ce}(\text{phen})_3(\text{H}_2\text{O})]$ mitjançant dos lligands cianur en posició *trans* donant lloc a cadenes amb alternança d'ions Ce^{3+} i Fe^{3+} . Tenint en compte que existeixen dos àtoms de Ce^{3+} i dos de Fe^{3+} estructuralment no equivalents, la unitat estructural bàsica del cristall estarà formada per quatre d'aquests fragments. Inclourà, a més, 15 molècules d'aigua de cristal·lització. A la Figura III. 17 se'n mostra una representació gràfica en la que no s'han inclòs les molècules d'aigua de cristal·lització per motius de simplificació.

Taula III. 8. Dades cristal·logràfiques del compost monodimensional [CeFephen]_n.

[CeFephen]_n	
Fórmula empírica	C ₈₄ H ₈₂ Ce ₂ Fe ₂ N ₂₄ O ₁₇
Pes molecular	2091,68
Sistema cristal·lí	Triclínic
Grup espacial	P-1
Z	2
a (Å)	13,502(2)
b (Å)	15,633(2)
c (Å)	23,637(4)
α (°)	89,893(2)
β (°)	89,970(3)
γ (°)	80,601(3)
V (Å³)	4922,4(13)
Radiació (Mo Kα), Å	0,71073
ρ (calc) (g/cm³)	1,411
μ_{calc} (mm⁻¹)	1,269
T (K)	173(2)
F(000)	2116
Interval de Θ (recol·lecció dades)	1,72-28,39°
Total reflexes mesurats	31199
Reflexes independents [R(int)]	22162 [0,0403]
Assoliment de Θ_{max} (%)	89,8
Afin. paràmetres, restriccions	1203, 0
Índex R finals^a [I > 2σ(I)]	R1 = 0,1066 wR2 = 0,2621
Índex R totals^a	R1 = 0,1491 wR2 = 0,2821
Goodness-of-fit on F²	1,147

$$^a R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \text{ and } wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{\sum [w(F_o^2)]} \right]^{1/2}$$

Figura III. 17. Unitat estructural bàsica del compost monodimensional [CeFephen]_n.

Els dos ions Ce^{3+} no equivalents presenten un nombre de coordinació 9. La primera esfera de coordinació d'ambdós ions està formada per un àtom d'oxigen d'una molècula d'aigua i vuit àtoms de nitrogen, sis d'ells pertanyents a tres molècules de *1,10*-fenantrolina i els altres dos als lligands cianur pont. La distància Ce-lligand més curta correspon a l'àtom d'oxigen de la molècula d'aigua amb un valor igual per a les distàncies Ce1-O1 i Ce2-O2 de 2,478 Å. Les distàncies Ce-N, per a tots dos tipus de ceri, es poden dividir en tres grups diferents: les dels dos nitrògens dels lligands cianur pont entre 2,561 i 2,601 Å, les dels dos nitrògens d'una molècula de *1,10*-fenantrolina fortament coordinada a l'ió Ce^{3+} , entre 2,652 i 2,661 Å, i les dels altres quatre àtoms de nitrogen de les dues molècules de *1,10*-fenantrolina restants, entre 2,695 i 2,739 Å.

L'ió Fe^{3+} és al centre de l'octàedre lleugerament distorsionat format pels seus sis lligands cianur.

Els dos cianurs que actuen com a pont entre l'ió Fe^{3+} i els dos ions Ce^{3+} veïns en la cadena es troben en posició *trans* respecte del metall de transició. Per altra banda, els angles formats pels dos nitrògens dels lligands cianur pont coordinats al ceri i aquest mateix ió Ce^{3+} presenten un valor de 152,54° (N7Ce1N8) i 152,36° (N13Ce2N21) i per tant la cadena no presenta una configuració realment lineal sinó una estructura en zig-zaga. Una vista de la cadena es mostra a la Figura III. 18. L'angle FeCeFe és de 163,6° mentre que l'angle CeFeCe és de 174,7°. Existeixen dues distàncies Fe-Ce (o Ce-Fe) intramoleculares diferents, encara que molt similars, degut a la no-equivalència dels àtoms metàl·lics: 5,609 Å i 5,647 Å que apareixen de forma alternada.

Dins de la xarxa cristal·lina, les cadenes creixen en el pla *ab*, és a dir, perpendiculars a l'eix *c* del cristall. A la Figura III. 19 es mostra una projecció del cristall en el pla *ab*, on s'han eliminat els àtoms que no formen part de la primera esfera de coordinació del lantànid i també les molècules d'aigua de cristal·lització per facilitar la comprensió de la figura. En aquest pla queden representades dues seccions del cristall a diferent valor de *c*. Cadascuna d'aquestes seccions (una indicada amb asterisc i l'altra sense) està formada per cadenes paral·leles equivalents. Les cadenes d'una secció també són

paral·leles amb les de l'altra secció però les primeres estan desplaçades respecte de les segones en la mateixa direcció de propagació de la cadena.

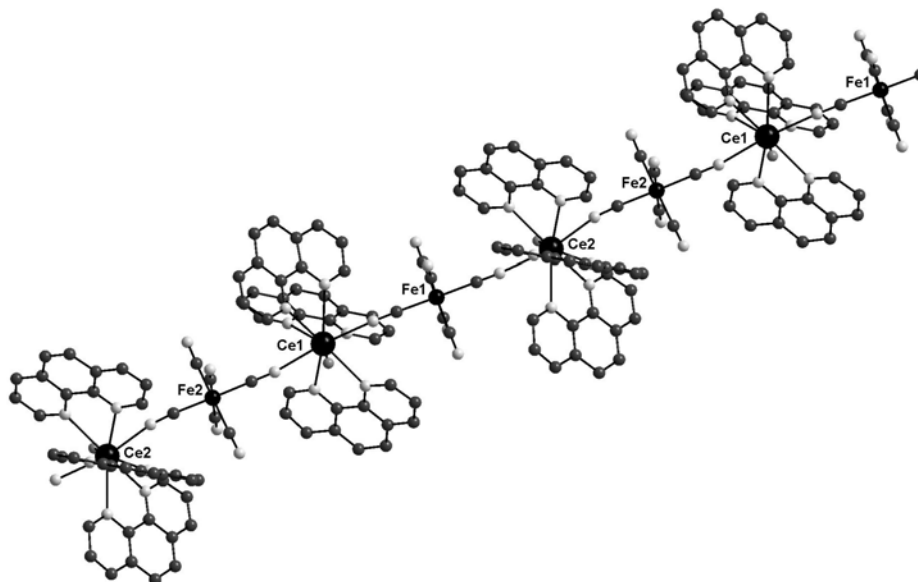


Figura III. 18. Vista de la cadena [CeFephen]_n.

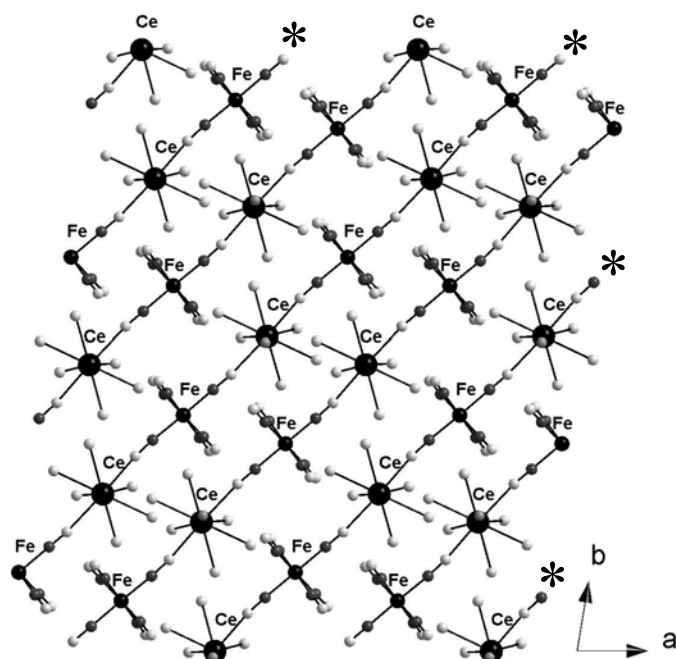


Figura III. 19. Projectió de l'empaquetament cristal·lí en el pla *ab* per al compost monodimensional [CeFephen]_n.

A la projecció del cristall en el pla *bc* es pot apreciar la ubicació de les molècules d'aigua de cristal·lització dins de la xarxa cristal·lina. (Figura III. 20)

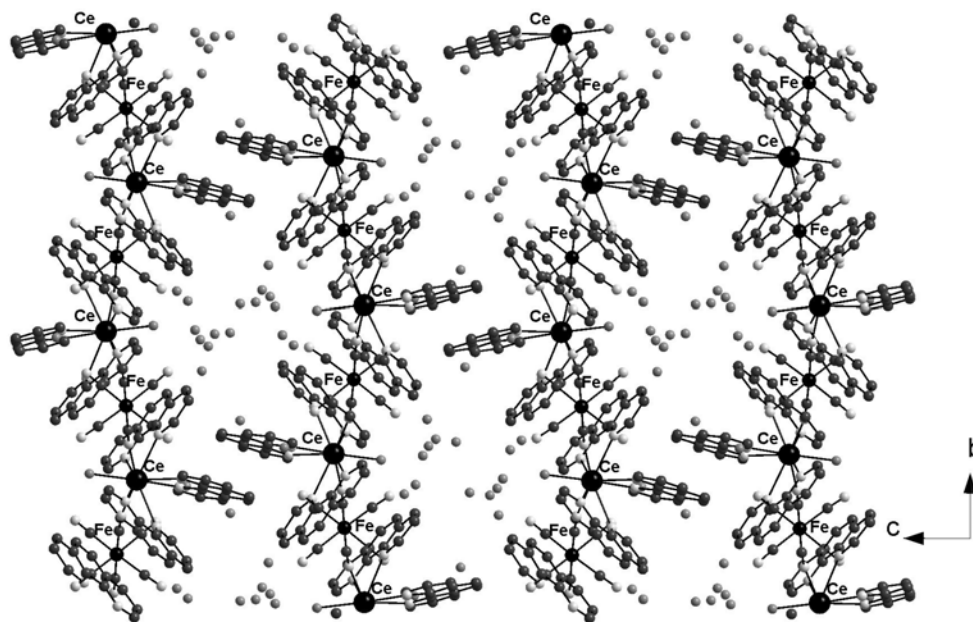


Figura III. 20. Projecció de l'empaquetament cristal·lí en el pla *bc* per al compost monodimensional $[\text{CeFephen}]_n$.

Alguns dels àtoms d'oxigen de les molècules d'aigua de cristal·lització estan molt deslocalitzats i no ha estat possible localitzar cap dels àtoms d'hidrogen d'aquestes molècules. Existeixen nombroses interaccions π - π entre anells aromàtics aproximadament coplanars de diferents cadenes amb una distància entre els centres dels anells aromàtics d'entre 3,6 i 3,9 Å. Aquesta xarxa d'interaccions entre molècules aromàtiques acaba per formar una estructura supramolecular amb caràcter bidimensional.

4. Estudi magnètic de compostos mixtos *d-f* amb $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{Co}$) i amines aromàtiques

L'estudi de la interacció magnètica a través del lligand pont cianur entre els ions Ln^{3+} i Fe^{3+} dels compostos trinuclears i monodimensionals amb 2,2'-bipiridina $[\text{Ln}_2\text{Febpy}]$ i $[\text{LnFebpy}]_n$ respectivament i del compost, també monodimensional amb 2,2':6',2''-

terpiridina [SmFeterpy]_n s'abordarà de forma qualitativa emprant el mètode empíric descrit a l'Apartat 4 del Capítol I.

Els dos conjunts de compostos isoestructurals [Ln₂Cobpy] i [LnCobpy]_n, caracteritzats en els apartats anteriors d'aquest Capítol, permetran aïllar la contribució de l'acoblament espín-òrbita i del camp lligand per a cadascun dels ions lantànid(III) de la sèrie. Només en el cas de l'ió Sm³⁺ no serà possible dur a terme l'estudi a partir d'aquesta metodologia ja que el compost amb [Fe(CN)₆]³⁻ dóna lloc al sistema monodimensional [SmFebpy]_n, mentre que la síntesi anàloga emprant [Co(CN)₆]³⁻ proporciona el compost amb estructura trinuclear [Sm₂Cobpy]; la diferència en el camp cristal·lí entre tots dos compostos fa que les contribucions de l'ió Sm³⁺ no siguin comparables en un i altre sistema.

A la família de compostos dinuclears del Capítol II, el compost dinuclear [LaFe] servia per a aïllar el comportament de l'ió Fe³⁺ i era vàlid al llarg de tota la sèrie en ser tots els compostos isoestructurals. El canvi estructural (trinuclears, monodimensionals) que es produeix al llarg de la sèrie de lantànids, en fer reaccionar aquests amb K₃[M(CN)₆] (M³⁺ = Fe, Co) i 2,2'-bipiridina, impedeix utilitzar el mateix compost per a aïllar la contribució orbital i del camp cristal·lí de l'ió Fe³⁺. En presentar el compost amb La³⁺ una estructura trinuclear isoestructural amb la resta de compostos [Ln₂Febpy], serà el compost [La₂Febpy] el que ens permetrà aïllar la contribució de l'ió Fe³⁺ en un entorn idèntic al dels compostos trinuclears. Anàlogament, el compost amb l'ió diamagnètic Lu³⁺ presenta una estructura en cadenes isoestructural a la dels compostos monodimensionals [LnFebpy]_n de manera que aquest compost [LuFebpy]_n ens permetrà aïllar el comportament magnètic del Fe³⁺ en el mateix entorn cristal·lí que presenta en la resta de compostos monodimensionals amb 2,2'-bipiridina descrits en aquest Capítol.

Pel que fa a la cadena [SmFeterpy]_n, s'ha pogut sintetitzar el compost isoestructural [SmCoterpy]_n que permetrà aïllar la contribució de l'ió Sm³⁺ en el mateix entorn cristal·lí. Tot i que el compost [LaFeterpy]_n no sigui isoestructural amb els altres dos compostos de samari(III), l'ió Fe³⁺ presenta en aquesta estructura el mateix entorn cristal·lí que en les altres dues. Això permet usar les dades magnètiques del compost

[LaFeterpy]_n com a representatives del comportament aïllat de l'ió Fe³⁺ en un entorn equivalent al que presenta en el compost [SmFeterpy]_n. Totes les mesures presentades als Apartats 4.1, 4.2 i 4.3 han estat enregistrades a un camp magnètic de 1000 G en cas que no s'especifiqui el contrari.

4.1. Resultats obtinguts per als compostos trinuclears amb 2,2'-bipiridina

trans-[Ln(H₂O)₄(bpy)₂]₂(μ-CN)₂Fe(CN)₄[Fe(CN)₆]·8H₂O

[La₂Febpy], [Ce₂Febpy], [Pr₂Febpy] i [Nd₂Febpy]

trans-[Ln(H₂O)₄(bpy)₂]₂(μ-CN)₂Co(CN)₄[Co(CN)₆]·8H₂O

[Ce₂Cobpy], [Pr₂Cobpy], [Nd₂Cobpy] i [Sm₂Cobpy]

En tots els casos els valors de $\chi_M T$ a temperatura ambient per als compostos [Ln₂Cobpy] (es tracta de valors molars per a una fórmula C₅₂H₆₄N₂₀O₁₆Co₂Ln₂) són iguals o molt propers a aquells que cal esperar per a l'ió Ln³⁺ lliure (Taula I.3; Capítol I) i els valors a la mateixa temperatura per als compostos [Ln₂Febpy] (valors molars per a una fórmula C₅₂H₆₄N₂₀O₁₆Fe₂Ln₂) coincideixen sempre amb el valor de l'ió Ln³⁺ lliure més el valor de l'ió Fe³⁺ a temperatura ambient (0,77 cm³mol⁻¹K).

[Ce₂Febpy] / [Ce₂Cobpy]

Els valors de la diferència $\Delta(\chi_M T)$ calculats a partir dels valors de $\chi_M^{\text{Ce}2\text{Fe}T}$ i $\chi_M^{\text{Ce}2\text{Co}T}$ són completament superposables als de $\chi_M^{\text{La}2\text{Fe}T}$ pràcticament al llarg de tot el rang de temperatures estudiat. (Figura III.21.a) Només per sota de 8 K la corba $\Delta(\chi_M T)$ vs. T pren valors inferiors als de $\chi_M^{\text{La}2\text{Fe}T}$ indicant la presència d'interaccions intermoleculares antiferromagnètiques (ponts d'hidrogen i interaccions π - π) que podrien ser més acusades en el compost amb [Fe(CN)₆]³⁻ que en el de [Co(CN)₆]³⁻ degut a la diferent naturalesa del metall de transició. La baixa temperatura a la que es fan perceptibles aquestes i la brusquedat amb què es manifesten fan pensar en la naturalesa intermolecular d'aquestes, en contraposició a les interaccions intramoleculares que sovint

apareixen a temperatures lleugerament superiors per als sistemes *d-f* i varien gradualment d'intensitat en disminuir la temperatura. La superposició de les corbes a alta temperatura indica que la interacció magnètica entre els ions Ce^{3+} i Fe^{3+} en el compost $[\text{Ce}_2\text{Febpy}]$ és negligible. Les mesures de magnetització en funció del camp a una temperatura constant de 2 K (Figura III.21.b) posa de manifest les interaccions intermoleculares de caràcter antiferromagnètic que s'observaven ja des de 8 K a les mesures de susceptibilitat: la suma dels valors obtinguts per als compostos $[\text{Ce}_2\text{Cobpy}]$ i $[\text{La}_2\text{Febpy}]$ és superior als valors experimentals mesurats per al compost trinuclear $[\text{Ce}_2\text{Febpy}]$.

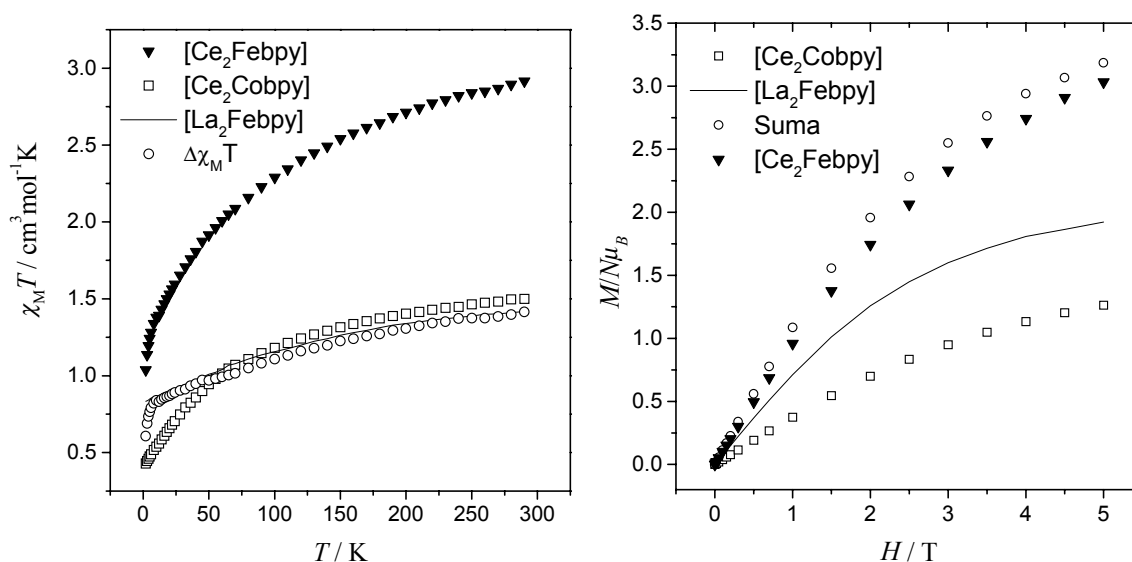


Figura III. 21. a) Valors de $\chi_M^{\text{Ce}_2\text{Fe}}T$, $\chi_M^{\text{Ce}_2\text{Co}}T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{\text{Ce}_2\text{Fe}}T - \chi_M^{\text{Ce}_2\text{Co}}T$ i $\chi_M^{\text{La}_2\text{Fe}}T$ en funció de la temperatura i b) Valors de $M^{\text{Ce}_2\text{Co}}$, $M^{\text{La}_2\text{Fe}}$, Suma = $M^{\text{Ce}_2\text{Co}} + M^{\text{La}_2\text{Fe}}$ i $M^{\text{Ce}_2\text{Fe}}$ en funció del camp magnètic aplicat.

$[\text{Pr}_2\text{Febpy}]$ / $[\text{Pr}_2\text{Cobpy}]$ i $[\text{Nd}_2\text{Febpy}]$ / $[\text{Nd}_2\text{Cobpy}]$

Els compostos $[\text{Pr}_2\text{Febpy}]$ i $[\text{Nd}_2\text{Febpy}]$ mostren comportaments similars. La corba $\Delta(\chi_M T)$ vs. T pren aproximadament els mateixos valors que $\chi_M^{\text{La}_2\text{Fe}}T$ des d'alta (298 K) fins a baixa (1,9 K) temperatura. Les mesures de $\chi_M T$ per als compostos de Pr^{3+} i Nd^{3+} es poden veure a la Figura III. 22.a) i Figura III. 23.a) respectivament. Aquesta superposició de corbes al llarg de tot el rang de temperatures estudiat indica clarament

que la interacció magnètica entre l'ió Fe^{3+} i cadascun d'aquests ions lantànid(III) és nul·la o negligible.

Les mesures de magnetització en funció del camp magnètic extern confirmen les conclusions anteriors: la suma de les contribucions magnèticament aïllades de l'ió Ln^{3+} i Fe^{3+} coincideix en ambdós casos amb la magnetització observada experimentalment per al compost trinuclear $[\text{Ln}_2\text{Febpy}]$, evidenciant per tant l'absència d'intercanvi magnètic entre ions (Figura III. 22.b) i Figura III. 23.b)).

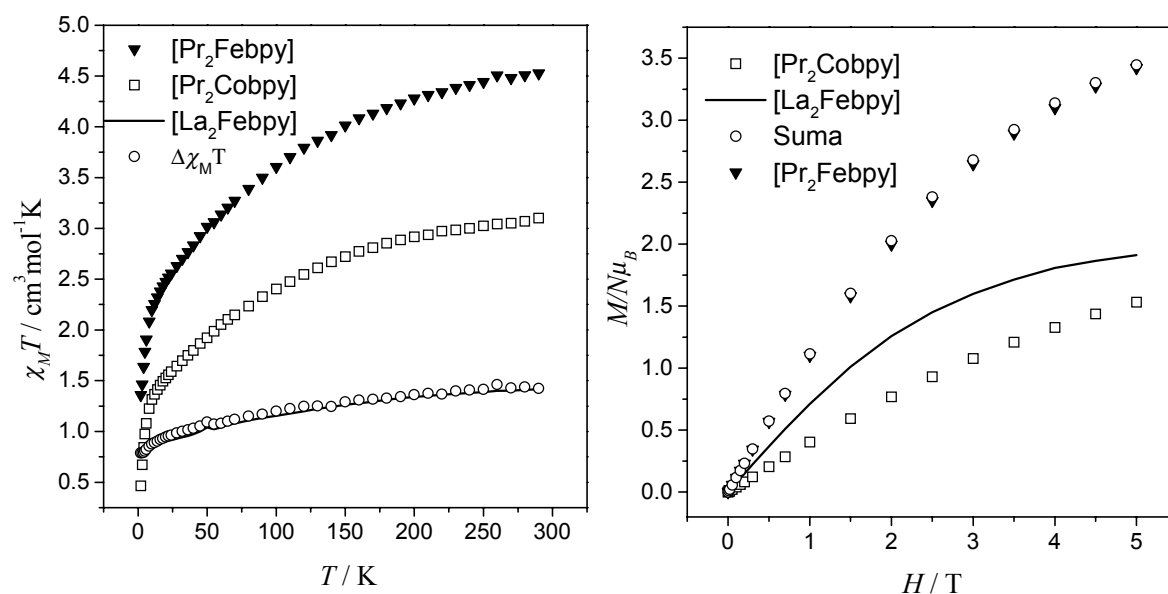


Figura III. 22. a) Valors de $\chi_M^{\text{Pr}_2\text{Fe}}T$, $\chi_M^{\text{Pr}_2\text{Co}}T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{\text{Pr}_2\text{Fe}}T - \chi_M^{\text{Pr}_2\text{Co}}T$ i $\chi_M^{\text{La}_2\text{Fe}}T$ en funció de la temperatura i b) Valors de $M^{\text{Pr}_2\text{Co}}$, $M^{\text{La}_2\text{Fe}}$, $\text{Suma} = M^{\text{Pr}_2\text{Co}} + M^{\text{La}_2\text{Fe}}$ i $M^{\text{Pr}_2\text{Fe}}$ en funció del camp magnètic aplicat.

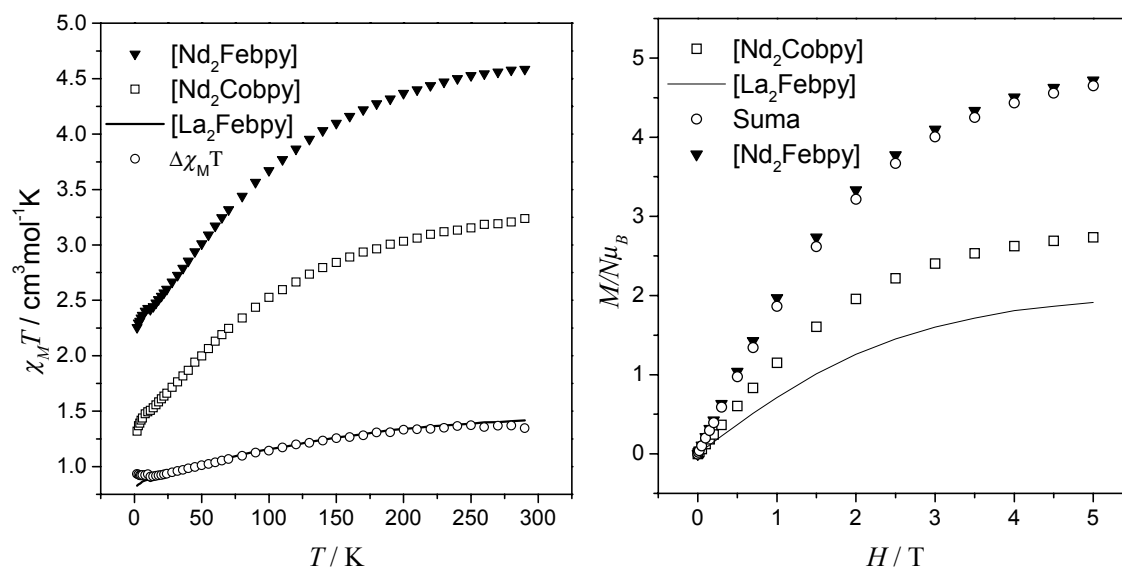


Figura III. 23. a) Valors de $\chi_M^{\text{Nd2Fe}T}$, $\chi_M^{\text{Nd2Co}T}$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{\text{Nd2Fe}T} - \chi_M^{\text{Nd2Co}T}$ i $\chi_M^{\text{La2Fe}T}$ en funció de la temperatura i b) Valors de M^{Nd2Co} , M^{La2Fe} , $\text{Suma} = M^{\text{Nd2Co}} + M^{\text{La2Fe}}$ i M^{Nd2Fe} en funció del camp magnètic aplicat.

[Sm₂Cobpy]

El compost trinuclear [Sm₂Cobpy] mostra un valor de $\chi_M T$ igual a 0,70 cm³ mol⁻¹ K a una temperatura de 290 K. Aquest valor no coincideix amb el valor teòric corresponent a un ió Sm³⁺ independent amb terme fonamental no magnètic ⁷F₀. La raó d'aquest desacord prové de la presència de termes excitats tèrmicament poblats com ja és habitual per a aquest ió. El valor de $\chi_M T$ disminueix de forma constant amb la temperatura fins a un valor de 0,06 cm³ mol⁻¹ K a 2 K. La seva magnetització a 2 K mostra, com era d'esperar, que aquest compost és molt poc magnetitzable a baixa temperatura ja que els termes excitats han estat pràcticament despoblats. El mateix compost amb [Fe(CN)₆]³⁻ enlloc de [Co(CN)₆]³⁻, [SmFebpy]_n, presenta una estructura monodimensional, que impedirà que se'n pugui estudiar el comportament magnètic seguint la metodologia utilitzada fins a aquest moment.

4.2. Resultats obtinguts per als compostos monodimensionals amb 2,2'-bipiridina

trans-[Ln(H₂O)₄(bpy)(μ-CN)₂Fe(CN)₄]_n·4nH₂O·1,5nbpy

[SmFebpy]_n, [EuFebpy]_n, [GdFebpy]_n, [TbFebpy]_n, [DyFebpy]_n, [HoFebpy]_n, [ErFebpy]_n, [TmFebpy]_n i [YbFebpy]_n

trans-[Ln(H₂O)₄(bpy)(μ-CN)₂Co(CN)₄]_n·4nH₂O·1,5nbpy

[EuCobpy]_n, [GdCobpy]_n, [TbCobpy]_n, [DyCobpy]_n, [HoCobpy]_n, [ErCobpy]_n, [TmCobpy]_n i [YbCobpy]_n

En tots els casos els valors de $\chi_M T$ a temperatura ambient per als compostos [LnCobpy]_n (es tracta de valors molars per a una fórmula C₃₁H₃₆N₁₁O₈CoLn) són iguals o molt propers a aquells que cal esperar per a l'ió Ln³⁺ lliure (Taula I.3, Capítol I) i els valors a la mateixa temperatura per als compostos [LnFebpy]_n (valors molars per a una fórmula C₃₁H₃₆N₁₁O₈FeLn) coincideixen sempre amb el valor de l'ió Ln³⁺ lliure més el valor del Fe³⁺ a temperatura ambient (0,77 cm³mol⁻¹K).

[LnMbpy]_n on M³⁺ = Fe i Co; Ln³⁺ = Eu, Ho, Er, Tm i Yb

En els compostos [EuFebpy]_n, [HoFebpy]_n, [ErFebpy]_n, [TmFebpy]_n i [YbFebpy]_n la interacció Ln³⁺-Fe³⁺ ha resultat ser negligible ja que la corba $\Delta(\chi_M T)$ vs. T és en tots els casos superposable a la corba de $\chi_M^{\text{LuFe}} T$ vs. T al llarg de tot l'interval de temperatures estudiat (298-1,9 K). Les mesures de magnetització en funció del camp indiquen el mateix, en ser aproximadament iguals els valors de les corbes M^{LnFe} i la resultant de sumar les contribucions aïllades dels ions Ln³⁺ i Fe³⁺ (Suma). Les gràfiques de $\chi_M T$ en funció de la temperatura i les de magnetització en funció del camp per a cadascun dels compostos monodimensionals es mostren a continuació: a la Figura III. 24.a) i b) per al compost [EuFebpy]_n, a la Figura III. 25.a) i b) per al compost [HoFebpy]_n, a la Figura III. 26.a) i b) per al compost [ErFebpy]_n, a la Figura III. 27.a) i b) per al compost [TmFebpy]_n i a la Figura III. 28.a) i b) per al compost [YbFebpy]_n.

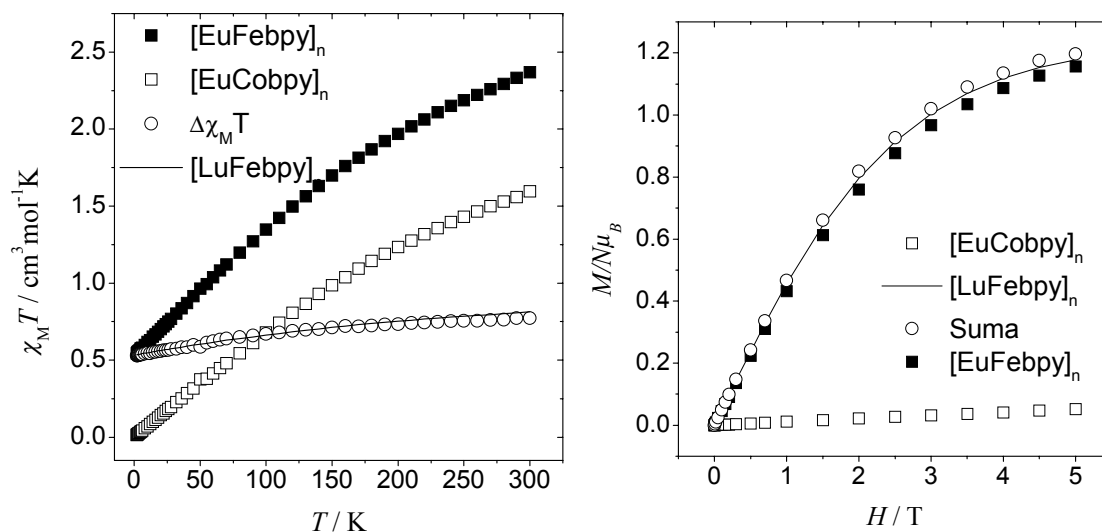


Figura III. 24. a) Valors de $\chi_M^{\text{EuFe}}T$, $\chi_M^{\text{EuCo}}T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{\text{EuFe}}T - \chi_M^{\text{EuCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LuFe}}T$ en funció de la temperatura i b) Valors de M^{EuCo} , M^{LuFe} , $\text{Suma} = M^{\text{EuCo}} + M^{\text{LuFe}}$ i M^{EuFe} en funció del camp magnètic aplicat.

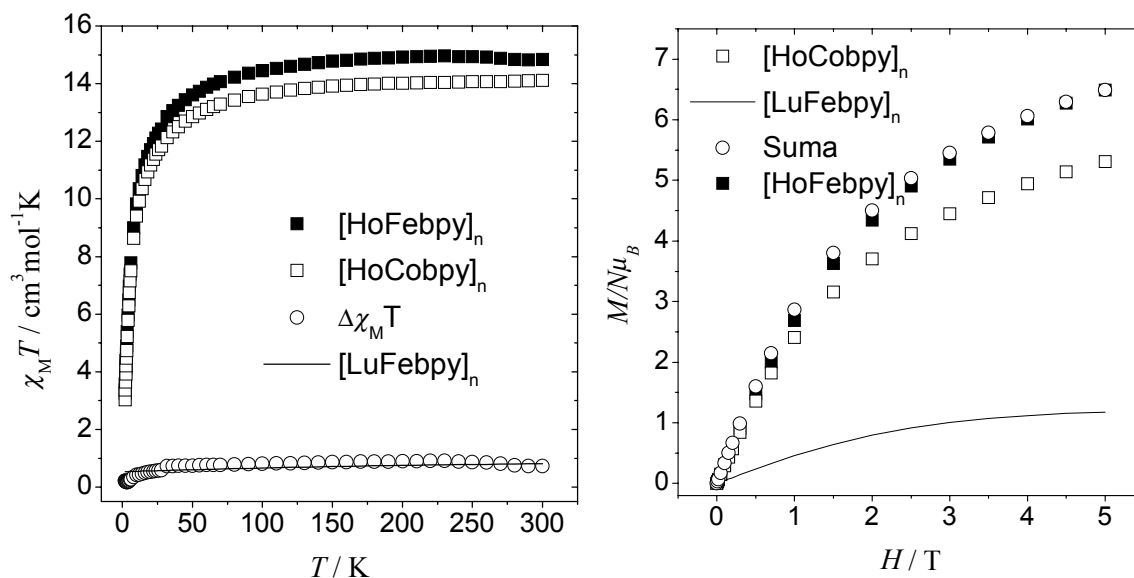


Figura III. 25. a) Valors de $\chi_M^{\text{HoFe}}T$, $\chi_M^{\text{HoCo}}T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{\text{HoFe}}T - \chi_M^{\text{HoCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LuFe}}T$ en funció de la temperatura i b) Valors de M^{HoCo} , M^{LuFe} , $\text{Suma} = M^{\text{HoCo}} + M^{\text{LuFe}}$ i M^{HoFe} en funció del camp magnètic aplicat.

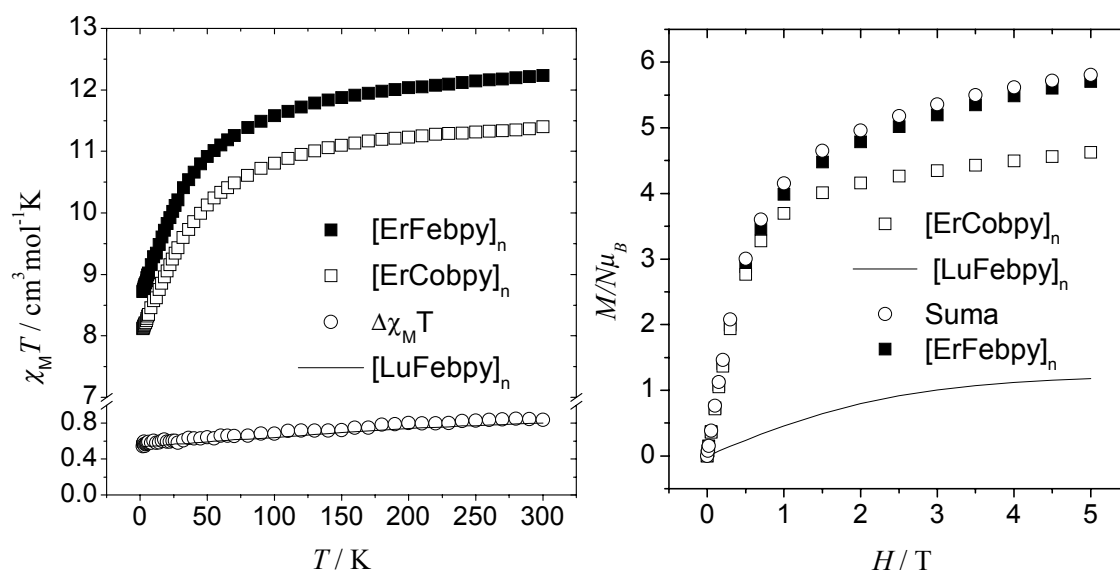


Figura III. 26. a) Valors de $\chi_M^{\text{ErFe}}T$, $\chi_M^{\text{ErCo}}T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{\text{ErFe}}T - \chi_M^{\text{ErCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LuFe}}T$ en funció de la temperatura i b) Valors de M^{ErCo} , M^{LuFe} , Suma = $M^{\text{ErCo}} + M^{\text{LuFe}}$ i M^{ErFe} en funció del camp magnètic aplicat.

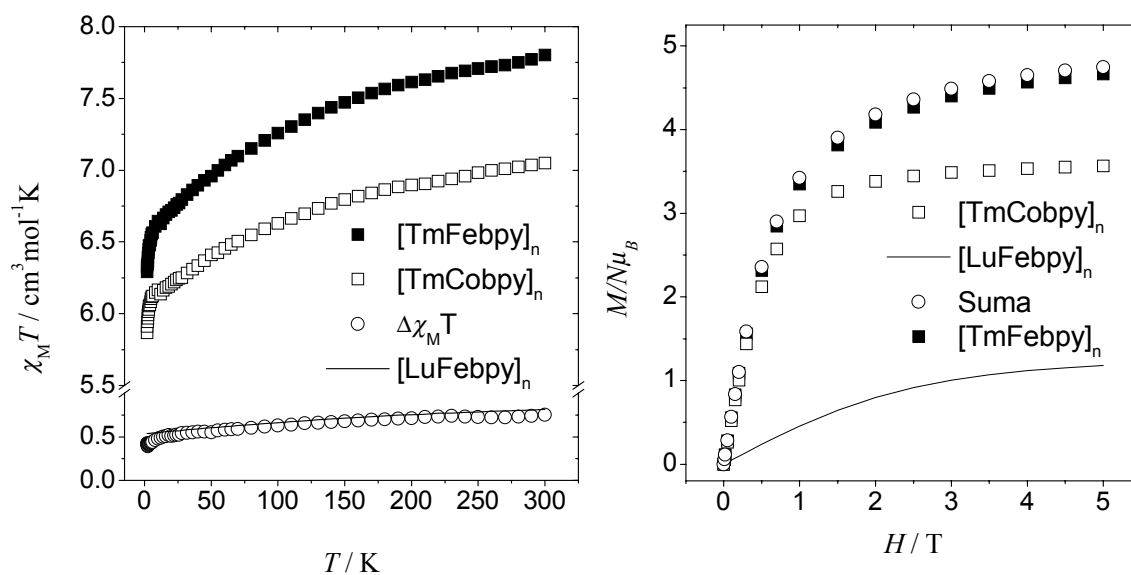


Figura III. 27. a) Valors de $\chi_M^{\text{TmFe}}T$, $\chi_M^{\text{TmCo}}T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{\text{TmFe}}T - \chi_M^{\text{TmCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LuFe}}T$ en funció de la temperatura i b) Valors de M^{TmCo} , M^{LuFe} , Suma = $M^{\text{TmCo}} + M^{\text{LuFe}}$ i M^{TmFe} en funció del camp magnètic aplicat.

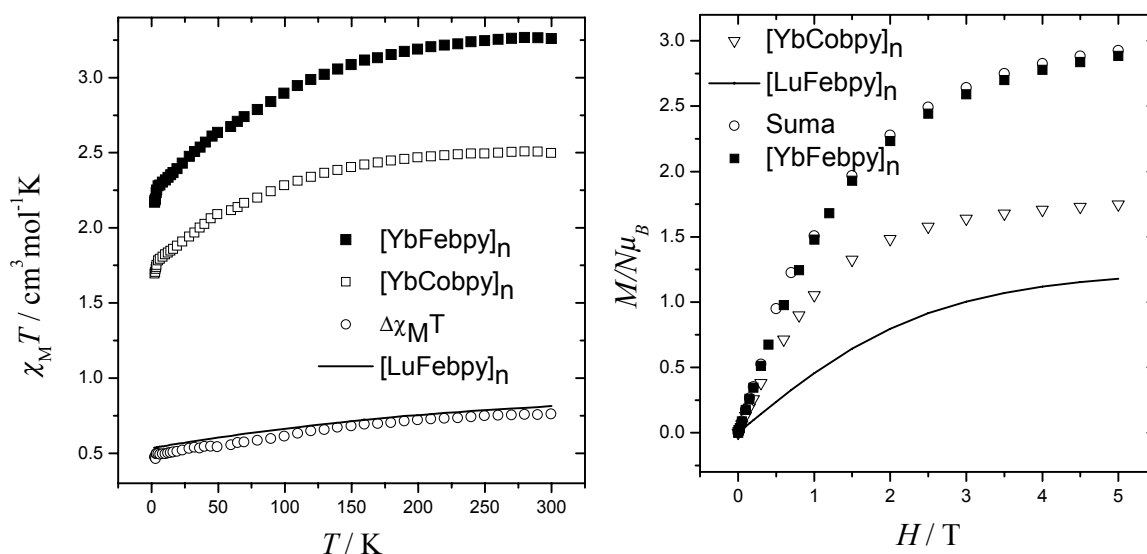


Figura III. 28. a) Valors de $\chi_M^{\text{YbFe}}T$, $\chi_M^{\text{YbCo}}T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{\text{YbFe}}T - \chi_M^{\text{YbCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LuFe}}T$ en funció de la temperatura i b) Valors de M^{YbCo} , M^{LuFe} , $\text{Suma} = M^{\text{YbCo}} + M^{\text{LuFe}}$ i M^{YbFe} en funció del camp magnètic aplicat.

$[\text{SmFebpy}]_n$

La dependència de $\chi_M T$ respecte de la temperatura per al compost $[\text{SmFebpy}]_n$ es mostra a la Figura III. 29.a). El valor de $\chi_M T$ és de $1,10 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 300 K. Aquest valor disminueix fins a arribar a un mínim de $0,62 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 15 K aproximadament i després augmenta dràsticament fins a assolir un valor de $2,5 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 2 K. Aquest comportament és característic d'imants ferrimagnètics tot i que es desconeix, en aquest cas, el tipus d'interacció Sm-Fe dins de la cadena en no haver-se pogut sintetitzar el compost monodimensional isoestructural $[\text{SmCobpy}]_n$.

Per tal d'entendre millor el comportament magnètic del compost $[\text{SmFebpy}]_n$ es varen realitzar mesures magnètiques a baixa temperatura i a diferents camps magnètics, mesures de FC-ZFC i mesures d'histeresi. En la primera d'aquestes mesures es pot observar com en disminuir el camp magnètic extern aplicat a la mostra des de 1000 fins a 10 G, el màxim de la corba de $\chi_M T$ vs. T a 2 K augmenta des de 2,5 fins a $33 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. (Figura III. 29. b)

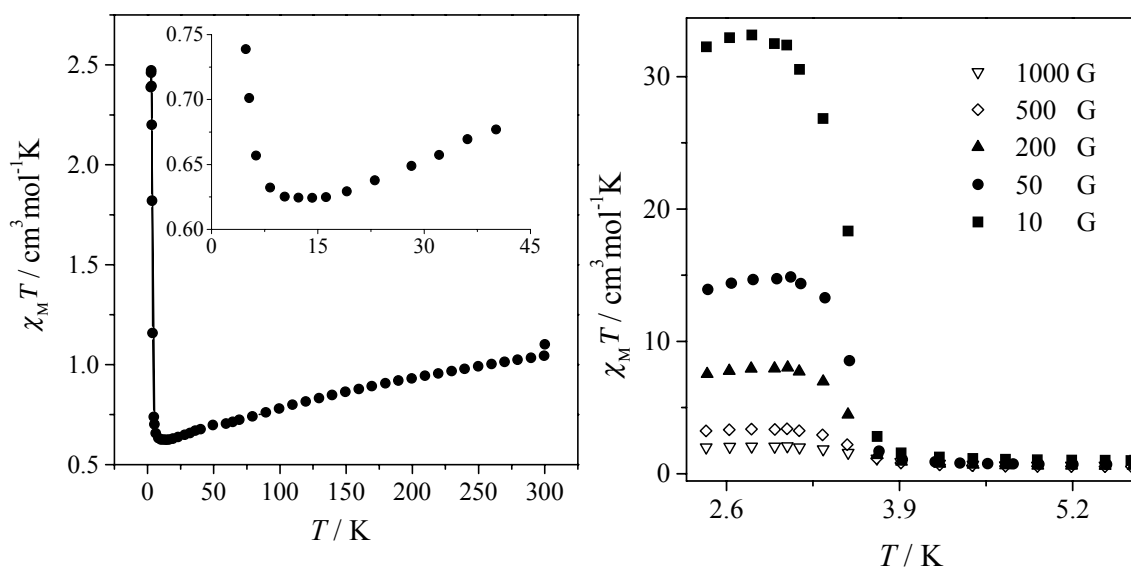


Figura III. 29. a) Dependència tèrmica de la corba de $\chi_M T$ per al compost $[\text{SmFebpy}]_n$ a 1000 G.

b) Dependència tèrmica de la corba de $\chi_M T$ per al mateix compost a diferents camps magnètics febles (des de 1000 fins a 10 G).

Les mesures de ZFC-FC realitzades a 50 G mostren la diferència de la resposta magnètica de la mostra quan aquesta és refredada amb i sense camp magnètic. Si existeix una diferència entre totes dues corbes, aquesta serà indicativa de la resistència que presenta el material per a orientar-se magnèticament quan aquest ha estat refredat sense camp. Si el material es refreda en presència de camp, aquest mostrarà un ordenament addicional probablement degut a interaccions de diferent naturalesa. En escalfar la mostra s'assolirà una temperatura T_c en la que la resposta magnètica serà la mateixa independentment del tipus de refredament. En aquest punt l'energia tèrmica haurà vençut l'ordenament addicional dels espins que s'observa en refredar la mostra amb el camp. Per tant serà únicament per sota d'aquesta temperatura on podrà observar-se la memòria magnètica del material. Les mesures ZFC-FC per al compost $[\text{SmFebpy}]_n$ es mostren a la Figura III. 30.

El gràfic mostra clarament l'inici d'un ordre magnètic de caràcter tridimensional a 3,5 K probablement degut a la presència d'interaccions entre cadenes tipus pont d'hidrogen i/o π - π descrites a l'Apartat 3.2.2 d'aquest Capítol.

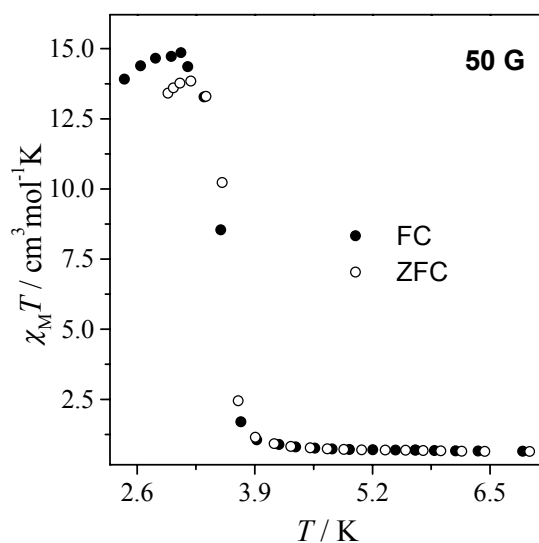


Figura III. 30. Dependència tèrmica de la corba de $\chi_M T$ per al compost $[\text{SmFeby}]_n$ refredat a camp zero (ZFC) i a 50 G (FC).

Per acabar de confirmar la presència d'aquest ordre magnètic es va mesurar el cicle d'histeresi del compost a 2 K. (Figura III. 31) A aquesta temperatura el compost $[\text{SmFeby}]_n$ presenta un camp coercitiu (H_c) de 137 G aproximadament i una magnetització remanent (M_R) de $0,08 N\mu_B$.

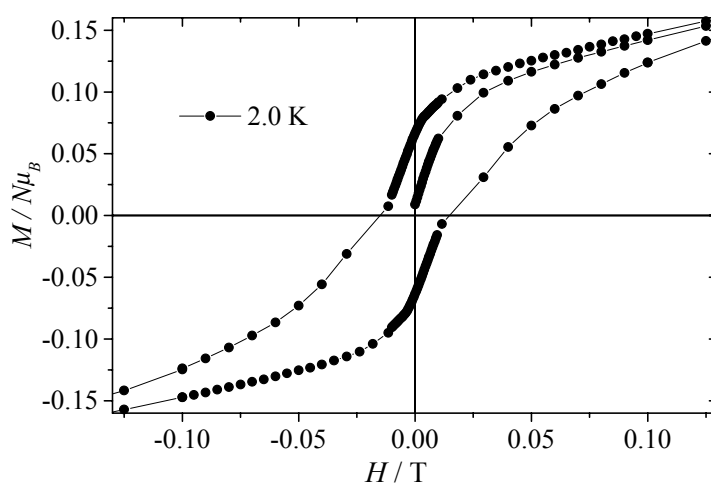


Figura III. 31. Cicle d'histeresi per al compost $[\text{SmFeby}]_n$ a 2 K.

[GdFebpy]_n / [GdCobpy]_n

El compost monodimensional [GdCobpy]_n segueix una llei de Curie des de temperatura ambient fins a 10 K aproximadament, interval en el que presenta un valor de $\chi_M T$ de 7,7 cm³ mol⁻¹ K constant, valor molt proper a l'esperat per a un ió Gd³⁺ aïllat: 7,88 cm³ mol⁻¹ K (Figura III. 32.a). És important recordar que l'ió Gd³⁺ és l'únic ió paramagnètic amb estat d'oxidació +3 de la sèrie de lantànids que no presenta moment angular orbital i per tant només caldrà tenir en compte la component d'espín de l'ió, fet que en facilita molt el seu estudi. Per sota de 10 K la corba decreix degut a la presència d'interaccions intermoleculars de caràcter antiferromagnètic. Per contra, el compost isoestructural [GdFebpy]_n no presenta un valor de $\chi_M T$ igual de constant i això es deu a la presència de l'ió Fe³⁺ i del moment angular orbital que aquest ió porta associat.

La corba de $\Delta(\chi_M T)$ vs. T és superposable o paral·lela a la corba $\chi_M^{\text{LuFe}} T$ tan sols fins a 75 K aproximadament, temperatura per sota de la qual els valors de $\Delta(\chi_M T)$ es desvien negativament dels de $\chi_M^{\text{LuFe}} T$ indicant la presència d'interaccions intramoleculars de caràcter antiferromagnètic entre l'ió Gd³⁺ i el Fe³⁺. (Figura III.32.a) Els valors de $\Delta(\chi_M T)$ disminueixen fins a una temperatura de 4 K. A temperatures més baixes la corba torna a augmentar de valor.

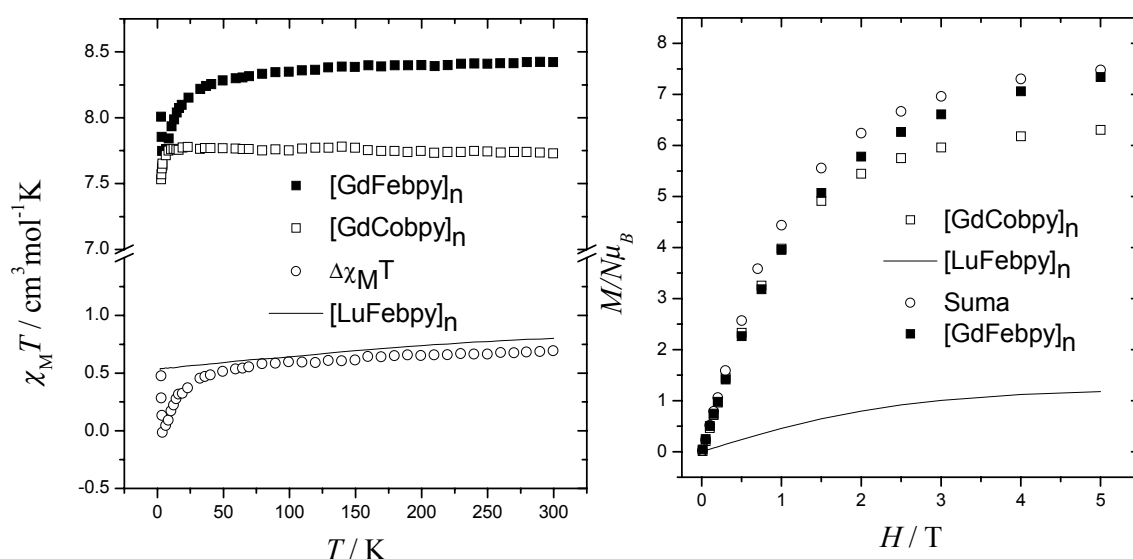


Figura III. 32. a) Valors de $\chi_M^{\text{GdFe}} T$, $\chi_M^{\text{GdCo}} T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{\text{GdFe}} T - \chi_M^{\text{GdCo}} T$ i $\chi_M^{\text{LuFe}} T$ en funció de la temperatura i b) Valors de M^{GdCo} , M^{LuFe} , $\text{Suma} = M^{\text{GdCo}} + M^{\text{LuFe}}$ i M^{GdFe} en funció del camp magnètic aplicat.

A la Figura III.32.b) la corba calculada a partir de la suma de les magnetitzacions aïllades de tots dos ions presenta valors majors que els experimentals trobats per al compost $[\text{GdFe bpy}]_n$ des d'un camp de 0 fins a 5 T. Per tant aquestes mesures corroboren el que ja s'havia comentat a partir de les mesures de $\chi_M T$ en funció de la temperatura: la cadena $[\text{GdFe bpy}]_n$ és ferrimagnètica.

Per tal d'investigar millor la magnitud de la interacció $\text{Gd}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ en aquest sistema monodimensional s'ha dut a terme un ajust dels valors de $\chi_M T$ enfront la temperatura mesurats a un camp de 1000 G utilitzant un hamiltonià propi de cadenes infinites amb alternança d'espins clàssic i quàntic (model de Seiden). El hamiltonià és el següent:²¹

$$\hat{H} = J \sum_{i=1}^{N-1} [S_{(i)} + S_{(i+1)}] s_{(i)}, \text{ on } S_{(i)} = 7/2 \text{ i } s_{(i)} = 1/2$$

on J és la constant d'interacció magnètica entre els dos ions de la cadena. A la Figura III. 33 es mostra l'ajust obtingut mitjançant aquest hamiltonià a partir dels valors de $J = 0,77 \text{ cm}^{-1}$ i $g_{\text{mitjana}} = 2,0$.

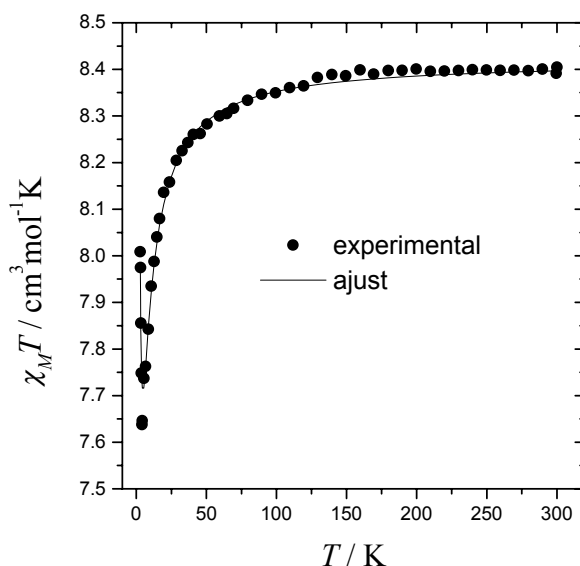


Figura III. 33. Dependència tèrmica a 0,1 T del valor de $\chi_M T$ per al compost $[\text{GdFe bpy}]_n$ i ajust de la corba amb un hamiltonià d'espín clàssic-quàntic.

²¹ Press, W.H.; Flannery, B.P.; Teukolsky, S.A.; Vetterling, W.T.; *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*; Cambridge University Press: Cambridge, U.K.; **1986**; Chapter 14.4.

L'anisotropia de l'ió Fe^{3+} no ha estat considerada en l'ajust i per tant el model de hamiltonià utilitzat permet tan sols fer una aproximació al sistema real. Si més no l'ajust reflecteix sense cap mena de dubte el caràcter ferrimagnètic del sistema.

Fruit d'una col·laboració externa amb el Prof. Mohanta et al. s'ha realitzat l'estudi magnètic, emprant aquest mateix model, per al compost monodimensional de fórmula *trans*- $[\text{Gd}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-CN})_2\text{Fe}(\text{CN})_4]_n \cdot 2n(\text{phen})$ ²² on phen = 1,10-fenantrolina. Els ions Gd^{3+} i Fe^{3+} se situen de forma alternada a la cadena units per lligands pont cianur en disposició *trans* respecte de l'àtom de ferro. La variació del valor de $\chi_M T$ d'aquest compost respecte de la temperatura es va enregistrar a 8000 G a alta temperatura i a 100 G a baixa temperatura per tal d'evitar els problemes de saturació que la mostra presentava. A 300 K el valor de $\chi_M T$ és aproximadament de 8,8 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. La corba disminueix suaument en disminuir la temperatura fins a presentar un mínim d'aproximadament 8,44 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 2,5 K. Per sota d'aquesta temperatura la corba comença a créixer fins a assolir un valor de 8,49 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 1,8 K tal i com es pot veure a la Figura III. 34.

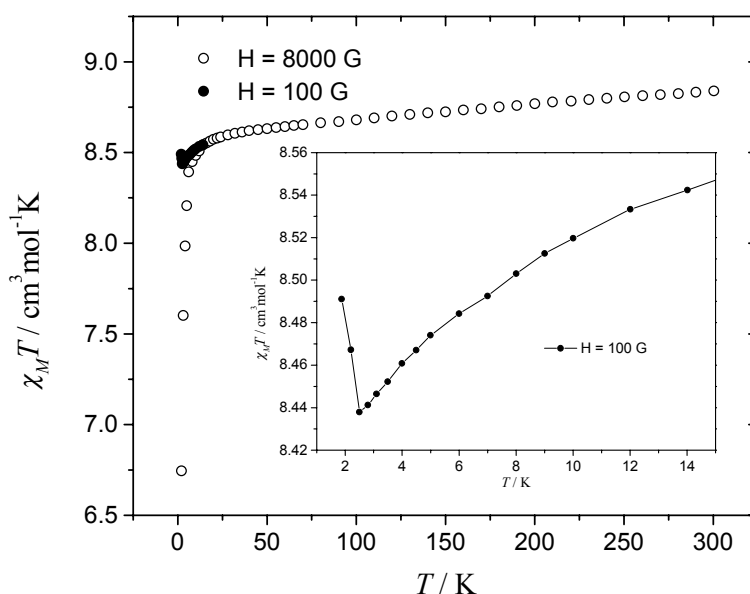


Figura III. 34. Dependència tèrmica del valor de $\chi_M T$ per al compost *trans*- $[\text{Gd}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-CN})_2\text{Fe}(\text{CN})_4]_n \cdot 2n(\text{phen})$ a 8000 G (o) i a 100 G (•).

²² Koner, R.; Drew, M.G.B.; Figuerola, A.; Diaz, C., Mohanta, S.; Acceptat a *Inorg. Chim. Acta*.

S'ha intentat estudiar el comportament magnètic d'aquesta cadena amb el mateix hamiltonià d'espín clàssic i quàntic que s'ha utilitzat per a l'ajust anterior. Però tenint en compte la dèbil magnitud de la interacció s'ha cregut més adient estudiar el compost a partir de simulacions realitzades amb un valor fix de $g_{mitjana} = 2,05$ i per a diferents valors de J positius (interacció antiferromagnètica) i negatius (ferromagnètica). A la Figura III. 35 es mostren totes aquestes simulacions junt amb el conjunt de dades experimentals per a aquest compost.

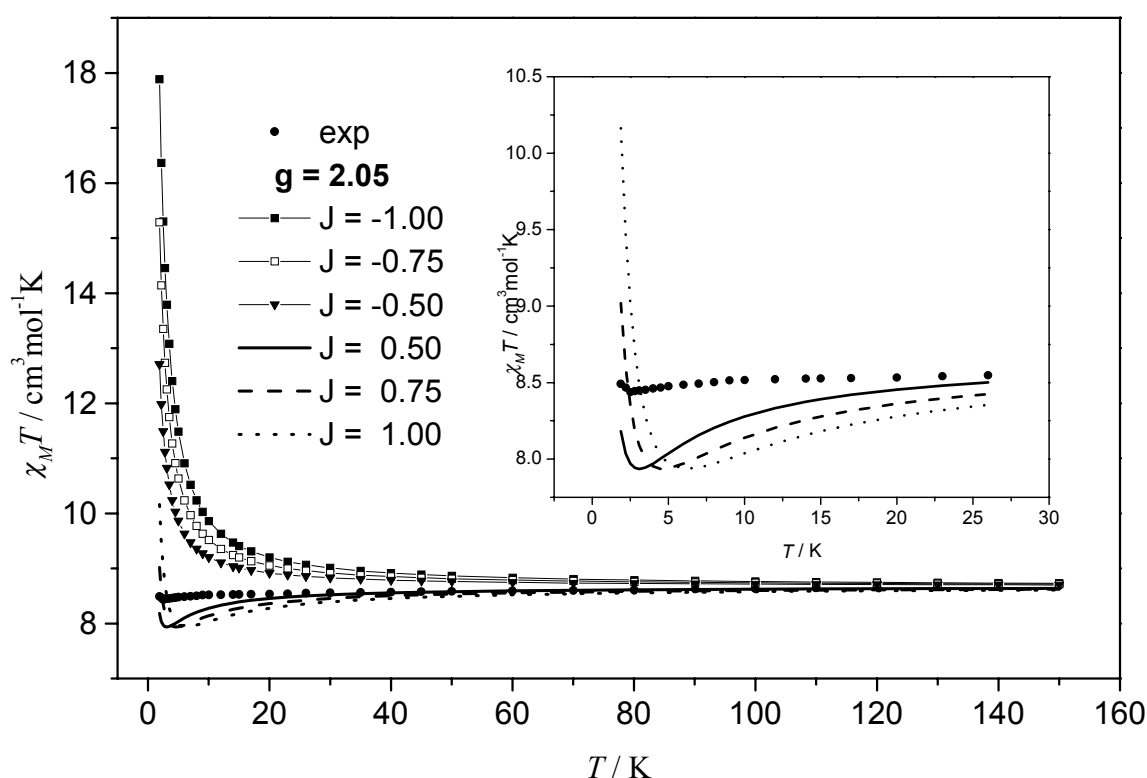


Figura III. 35. Simulacions de la corba de $\chi_M T$ vs. T per a un compost monodimensional amb alternança d'ions Gd^{3+} i Fe^{3+} amb un valor de $g_{mitjana} = 2,05$ i amb diferents valors de la constant d'acoblament J , des de $-1,00$ fins a $1,00 \text{ cm}^{-1}$.

Tal i com era de preveure per a valors petits de la constant J , les corbes només divergeixen a baixa temperatura. Per a valors negatius de J (acoblament ferromagnètic), la corba creix a baixa temperatura, mentre que per a valors positius (acoblament antiferromagnètic) la corba decreix fins a assolir un mínim a baixa temperatura per sota de la qual la corba torna a augmentar de valor. A l'interior de la Figura III. 35 es pot veure com aquest mínim es desplaça cap a temperatures més altes com major sigui la

magnitud de l'acoblament antiferromagnètic. La presència d'un mínim a la corba experimental confirma la naturalesa antiferromagnètica de la interacció entre els ions Gd^{3+} i Fe^{3+} de la cadena *trans*- $[Gd(phen)_2(H_2O)_2(\mu-CN)_2Fe(CN)_4]_n \cdot 2n(phen)$, i la temperatura a la que apareix el mínim indica que la constant d'interacció magnètica té un valor d'entre 0 i $0,5 \text{ cm}^{-1}$. La no coincidència entre les dades experimentals i les corbes simulades a baixes temperatures fa pensar en la presència de febles interaccions entre cadenes que no s'han tingut en compte en el hamiltonià emprat a les simulacions.

$[TbFe bpy]_n / [TbCo bpy]_n$

Pel que fa al compost $[TbFe bpy]_n$ (Figura III.36.a) la corba de $\Delta(\chi_M T)$ vs. T pren valors inferiors als de $\chi_M^{LuFe} T$ per sota de 100 K. La interacció $Tb^{3+}-Fe^{3+}$ és per tant antiferromagnètica. La magnetització del compost a 2 K a la Figura III.36.b) presenta valors inferiors als de la corba del sistema Tb-Fe no acoblat (Suma) confirmant de nou el caràcter antiferromagnètic de la interacció entre ions a través del lligand pont cianur. En tractar-se d'un sistema monodimensional amb alternança d'ions acoblats antiferromagnèticament amb valors de moment angular total (J) no compensats, es pot assegurar que el compost $[TbFe bpy]_n$ és ferrimagnètic. La feblesa de la interacció $Tb^{3+}-Fe^{3+}$ dins de la cadena impedeix observar el mínim de la corba $\chi_M^{TbFe} T$ vs. T característica de sistemes ferrimagnètics per a temperatures iguals o superiors a 2 K.

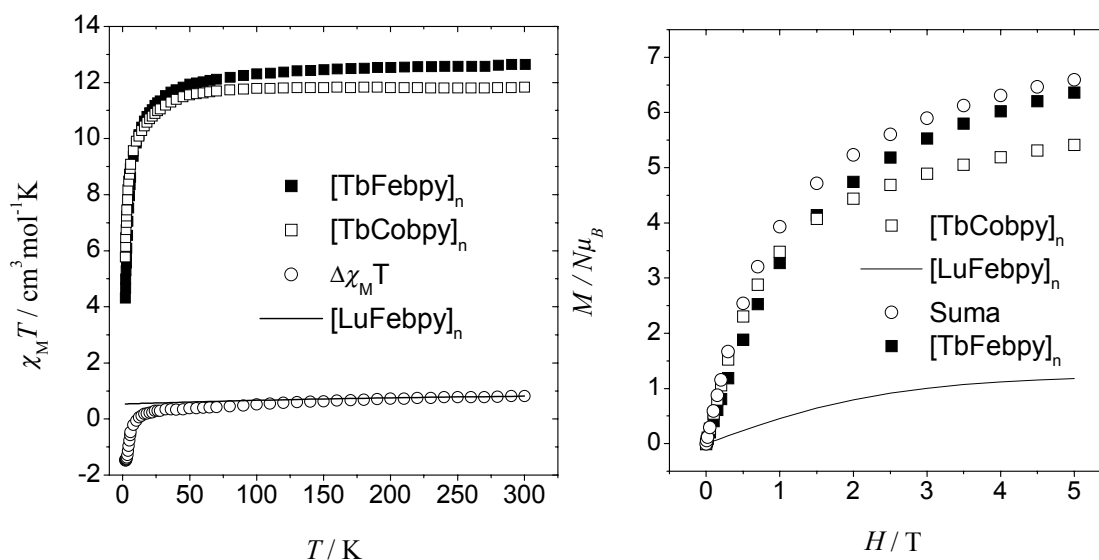


Figura III. 36. a) Valors de $\chi_M^{TbFe} T$, $\chi_M^{TbCo} T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{TbFe} T - \chi_M^{TbCo} T$ i $\chi_M^{LuFe} T$ en funció de la temperatura i b) Valors de M^{TbCo} , M^{LuFe} , $Suma = M^{TbCo} + M^{LuFe}$ i M^{TbFe} en funció del camp aplicat.

[DyFebpy]_n / [DyCobpy]_n

A les Figures III.37.a) i b) es mostren les mesures magnètiques per al compost [DyFebpy]_n. El comportament del compost [DyFebpy]_n és anàleg al del compost [GdFebpy]_n: per sota de 40 K es fa perceptible la interacció antiferromagnètica del parell Dy³⁺-Fe³⁺ a través del pont cianur, mentre que a temperatures inferiors a 4,5 K la representació de $\Delta(\chi_M T)$ vs. T comença a créixer en tractar-se d'un sistema monodimensional ferrimagnètic. Les mesures de magnetització en funció del camp corroboren les conclusions extretes de les gràfiques de $\chi_M T$ en funció de la temperatura.

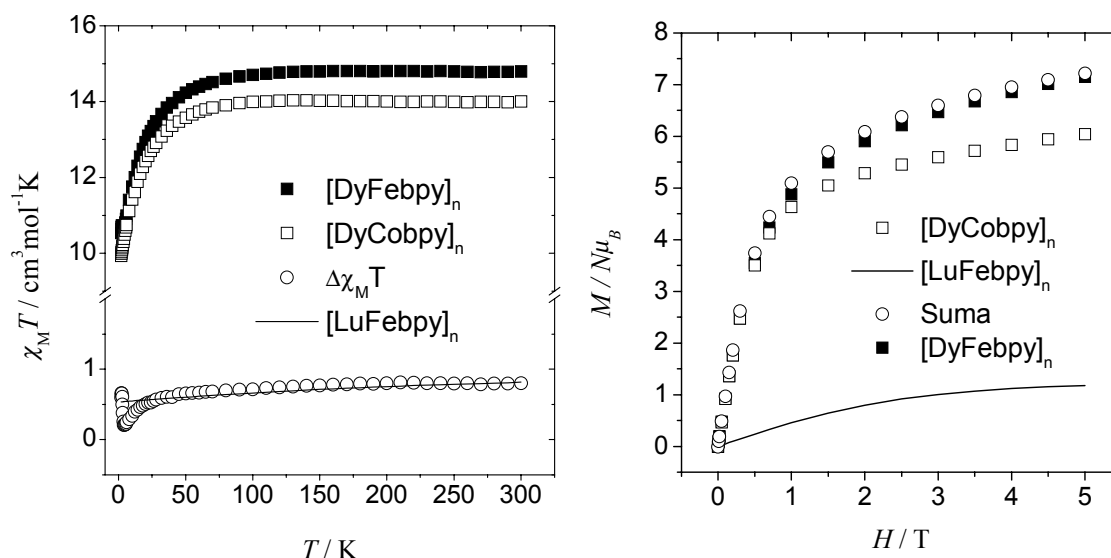


Figura III. 37. a) Valors de $\chi_M^{\text{DyFe}} T$, $\chi_M^{\text{DyCo}} T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{\text{DyFe}} T - \chi_M^{\text{DyCo}} T$ i $\chi_M^{\text{LuFe}} T$ en funció de la temperatura i b) Valors de M^{DyCo} , M^{LuFe} , $\text{Suma} = M^{\text{DyCo}} + M^{\text{LuFe}}$ i M^{DyFe} en funció del camp magnètic aplicat.

Si s'estudien amb major detall les dades magnètiques del compost [DyFebpy]_n, (Figura III. 38) es pot veure com el valor de $\chi_M T$ enfront la temperatura disminueix des d'un valor de 14,80 cm³ mol⁻¹ K a 280 K fins a 10,56 cm³ mol⁻¹ K a 3,5 K. Per sota d'aquesta temperatura la corba creix fins a presentar un màxim a 2,70 K amb un valor de 10,74 cm³ mol⁻¹ K. A temperatures inferiors la corba torna a decreixer fins a assolir un valor de 10,53 cm³ mol⁻¹ K a 1,88 K.

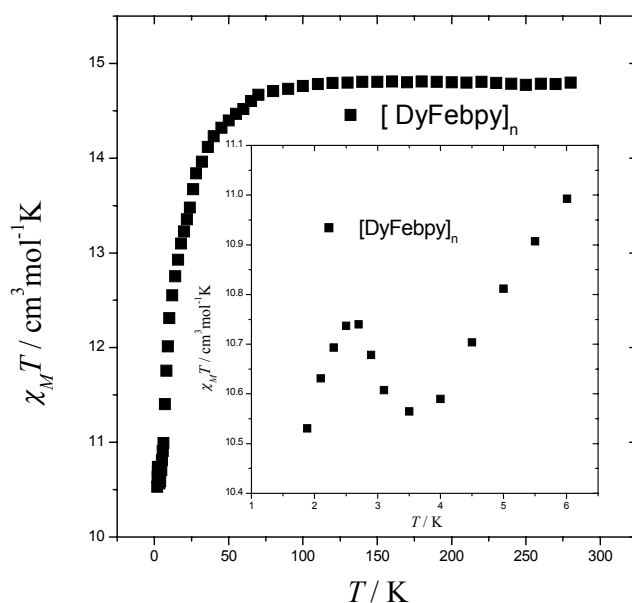


Figura III. 38. Valors de $\chi_M T$ en funció de la temperatura per al compost monodimensional $[\text{DyFebpy}]_n$. La gràfica a l'interior és una ampliació entre 1 i 6 K.

De forma anàloga al compost $[\text{SmFebpy}]_n$, per a aquest compost també s'han realitzat mesures de susceptibilitat a diferents camps magnètics de poca intensitat. Una vegada més el valor del màxim de la corba presenta una dependència inversament proporcional al valor del camp magnètic extern (Figura III. 39): per a un camp de 400 G la corba presenta un màxim de $11,36 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ mentre que en disminuir el valor del camp fins a 20 G, el màxim augmenta fins a $12,63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$.

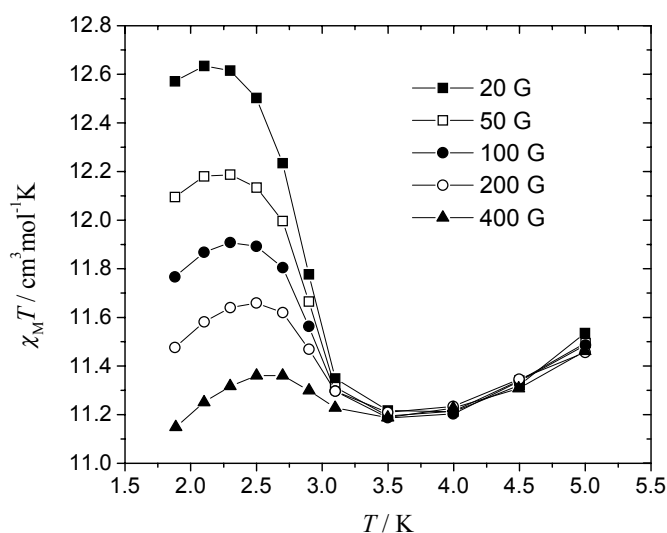


Figura III. 39. Dependència tèrmica de la corba de $\chi_M T$ vs. T per al compost $[\text{DyFebpy}]_n$ a diferents camps magnètics febles (des de 400 fins a 20 G).

Les mesures de ZFC-FC a 20 G (Figura III. 40) mostren una temperatura crítica de 2,5 K. La diferència entre les dues corbes per sota d'aquesta temperatura novament indica la presència d'un ordre magnètic tridimensional probablement degut de nou a les interaccions entre cadenes a partir de ponts d'hidrogen i interaccions de tipus π - π .

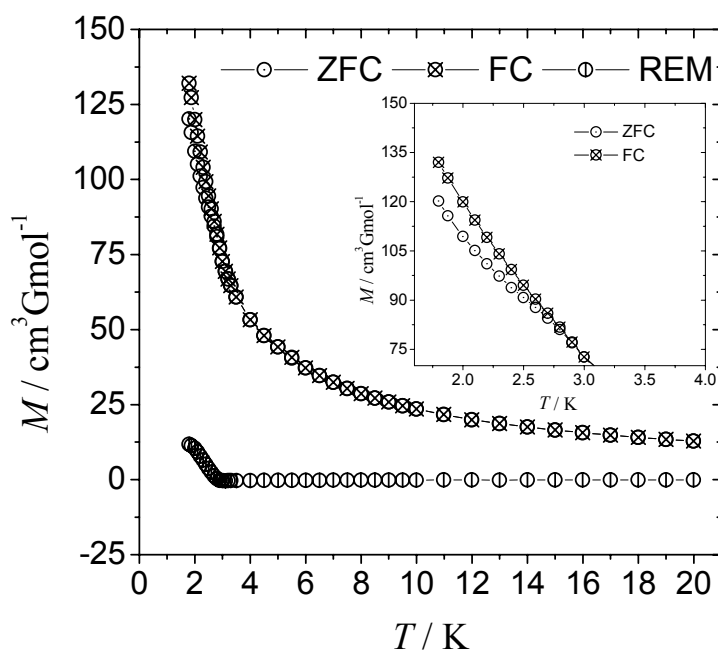


Figura III. 40. Dependència tèrmica del valor de M per al compost $[\text{DyFebpy}]_n$ refredat a camp zero (ZFC) i a 20 G (FC).

Finalment s'han realitzat per a aquest compost mesures de camp altern (mesures *ac*) que es mostren a la Figura III. 41. Tal i com s'observa a la gràfica, apareix un senyal de susceptibilitat fora de fase (χ_M'') de poca intensitat, tot i que diferent de zero, que a més presenta una sutil dependència de la temperatura. Això podria ser indicatiu d'un comportament de *spin-glass* per part de la fase magnèticament ordenada.

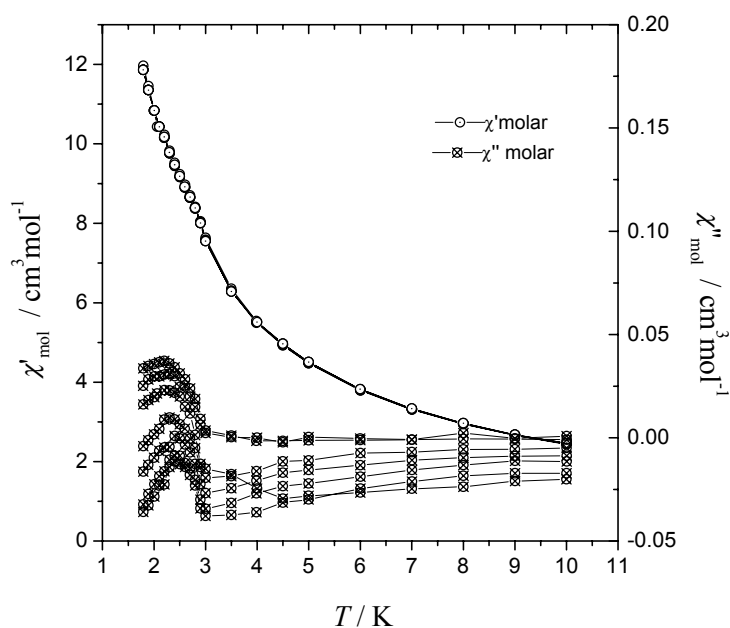


Figura III. 41. Representació de la component en fase (χ') i fora de fase (χ'') de la susceptibilitat *ac* del compost $[\text{DyFebpy}]_n$ a 1500, 1250, 1000, 750, 500, 100 i 50 Hz.

4.3. Resultats obtinguts per als compostos monodimensionals amb 2,2':6',2''-terpiridina



La metodologia emprada per estudiar la interacció magnètica entre l'ió Sm^{3+} i Fe^{3+} en aquesta nova cadena ha estat la mateixa que per als compostos de 2,2'-bipiridina. El compost isoestructural $[\text{SmCoterpy}]_n$ permet aïllar la contribució orbital i el camp cristal·lí de l'ió Sm^{3+} anisòtrop mentre que el compost $[\text{LaFeterpy}]_n$ té la mateixa funció però aplicada a l'ió Fe^{3+} . Les corbes de la Figura III. 42 indiquen que no existeix interacció apreciable entre tots dos ions en ser la corba $\Delta(\chi_M T)$ vs. T pràcticament superposable a la corba de $\chi_M T$ vs. T del compost $[\text{LaFeterpy}]_n$ al llarg de tot l'interval de temperatures estudiat.

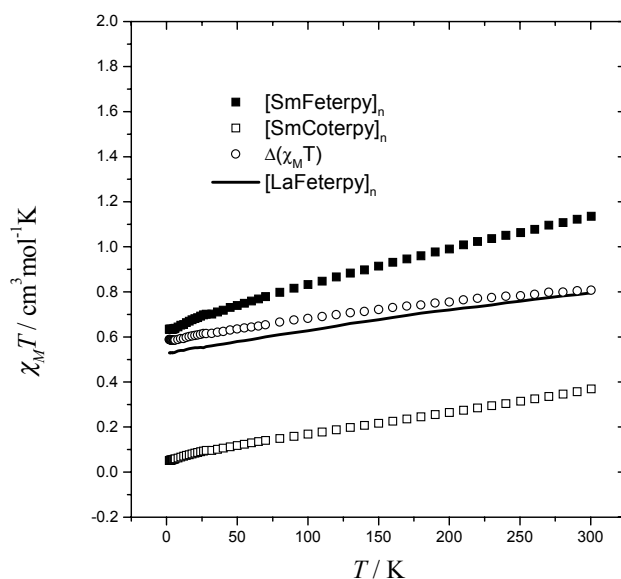


Figura III. 42. Valors de $\chi_M^{\text{SmFe}}T$, $\chi_M^{\text{SmCo}}T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{\text{SmFe}}T - \chi_M^{\text{SmCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LaFe}}T$ en funció de la temperatura per als compostos amb lligand 2,2':6',2''-terpiridina.

4.4. Discussió dels resultats

En aquest conjunt de compostos trinuclears i monodimensionals, l'aplicació del mètode empíric per a l'anàlisi de la interacció magnètica entre ions lantànid(III) i ferro(III) no ha permès esbrinar l'existència d'acoblament en els compostos de $[\text{Ce}_2\text{Fe}bpy]$, $[\text{Pr}_2\text{Fe}bpy]$, $[\text{Nd}_2\text{Fe}bpy]$, $[\text{EuFe}bpy]_n$, $[\text{HoFe}bpy]_n$, $[\text{ErFe}bpy]_n$, $[\text{TmFe}bpy]_n$ i $[\text{YbFe}bpy]_n$. L'extrema feblesa de la interacció n'és la primera causa i per tant l'intercanvi magnètic en aquests casos es considera negligible. D'altra banda la interacció sembla ser clarament antiferromagnètica per als compostos $[\text{GdFe}bpy]_n$, $[\text{TbFe}bpy]_n$ i $[\text{DyFe}bpy]_n$. La interacció entre l'ió Fe^{3+} i l'ió Sm^{3+} en el compost monodimensional $[\text{SmFe}bpy]_n$ no s'ha pogut avaluar ja que el compost anàleg preparat amb $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ no presenta la mateixa estructura. A la Taula III. 9 es presenten resumidament els resultats obtinguts per a tot el conjunt de compostos trinuclears $[\text{Ln}_2\text{Fe}bpy]$ i monodimensionals $[\text{LnFe}bpy]_n$ junt amb els resultats obtinguts per als compostos dinuclears $[\text{LnFe}]$ del Capítol II.

Taula III. 9. Naturalesa de l'acoblament magnètic Ln^{3+} - Fe^{3+} en el conjunt de compostos trinuclears $[\text{Ln}_2\text{Febpy}]$ i monodimensionals $[\text{LnFebpy}]_n$ presentats en aquest Capítol i en la família de compostos dinuclears $[\text{LnFe}]$ del Capítol anterior.

	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
$[\text{Ln}_2\text{Febpy}]$	IN	IN	IN	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$[\text{LnFebpy}]_n$	—	—	—	X	IN	AF	AF	AF	IN	IN	IN	IN
$[\text{LnFe}]$	AF	IN	AF	IN	IN	AF	F	AF	F	IN	F	IN

IN = interacció negligible; AF = interacció antiferromagnètica; F = interacció ferromagnètica;

X = interacció no resolta i — = compost no obtingut

Segons els resultats que mostra aquesta taula, les associacions Ln-Fe que presentaven una interacció negligible en l'estructura molecular dinuclear, han mantingut la feblesa de la seva interacció en augmentar la dimensionalitat de les seves estructures. És el cas dels compostos $[\text{Pr}_2\text{Febpy}]$, $[\text{EuFebpy}]_n$, $[\text{ErFebpy}]_n$ i $[\text{YbFebpy}]_n$. En els compostos $[\text{Ce}_2\text{Febpy}]$, $[\text{Nd}_2\text{Febpy}]$, $[\text{HoFebpy}]_n$ i $[\text{TmFebpy}]_n$, la magnitud en valor absolut de la interacció entre tots dos ions ha disminuït fins a fer-se imperceptible o, el que és el mateix, negligible respecte de les magnituds observades en les unitats dinuclears $[\text{LnFe}]$.

El compost $[\text{GdFebpy}]_n$, presenta de nou una interacció marcadament antiferromagnètica entre tots dos ions, com ja succeïa amb el compost dinuclear $[\text{GdFe}]$, en contra del que es podria esperar assumint la validesa d'un mecanisme d'interacció magnètica basat en una interacció de configuracions com el descrit per O. Kahn et al.²³ per a sistemes Ln^{3+} - Cu^{2+} . El mateix passa amb el compost $[\text{DyFebpy}]_n$, que també manté la interacció antiferromagnètica.

El compost $[\text{TbFebpy}]_n$ és l'únic que sembla invertir clarament la naturalesa de la interacció entre els ions Ln^{3+} i Fe^{3+} respecte del compost dinuclear $[\text{TbFe}]$. Mentre que en l'estructura dinuclear mostrava una interacció ferromagnètica, en el nou sistema

²³ Andruh, M.; Ramade, I.; Codjovi, E.; Guillou, O.; Kahn, O.; Trombe, J.C.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1993**; *115*; 1822-1829.

monodimensional de 2,2'-bipiridina, l'acoblament és sens dubte antiferromagnètic. Aquest és un exemple més de la clara dependència de la interacció magnètica entre lantànids i metalls de transició respecte del camp cristal·lí del lantànid, tal i com s'ha discutit al Capítol II en base al treball de Rudra et al.²⁴

L'estructura supramolecular amb caràcter tridimensional present en tot aquest conjunt de compostos és possible gràcies a la presència d'interaccions febles de tipus pont d'hidrogen i $\pi-\pi$ a la xarxa cristal·lina. Com ja passava en els compostos dinuclears [LnFe], l'efecte d'aquestes interaccions pot quedar solapat amb el de la interacció intramolecular, en ser, en alguns casos, totes dues de magnitud similar. Per aquesta raó cal ser molt prudent a l'hora d'estudiar la naturalesa de la interacció intramolecular Ln³⁺-Fe³⁺ ja que del contrari se'n podrien treure conclusions equívokes. Un canvi bruscat de pendent en la corba de χ_{MT} vs. T a molt baixa temperatura podria, en alguns casos, ser indicatiu de la presència d'aquestes interaccions.

La presència d'un mínim a la corba de χ_{MT} vs. T amb un posterior creixement de la mateixa pot ser indicatiu de sistemes monodimensionals ferrimagnètics. Aquest és el cas dels compostos ferrimagnètics [GdFebpy]_n, [TbFebpy]_n i [DyFebpy]_n. Podria ser també el cas del compost [SmFebpy]_n encara que, com s'ha comentat a l'inici d'aquest Apartat, no ha estat possible resoldre la naturalesa de la interacció Sm³⁺-Fe³⁺ dins de la cadena. Com major sigui la magnitud de la interacció en valor absolut del parell Ln³⁺-M³⁺, a major temperatura apareixerà el mínim de χ_{MT} . El compost [SmFebpy]_n és el que presenta aquesta temperatura més elevada (15 K) mentre que en els compostos [GdFebpy]_n i [DyFebpy]_n, el mínim no apareix fins a 4 i 4,5 K respectivament. En els dos compostos en els que s'observa una major interacció, les mesures magnètiques a baixa temperatura semblen indicar la presència d'un ordre magnètic d'abast tridimensional. Aquest ordre serà realment destacable per al compost [SmFebpy]_n que presenta una temperatura crítica de 3,5 K i un camp coercitiu de 137 G amb una magnetització remanent de 0,08 N_B a 2 K. La majoria de compostos *3d-4f* de la bibliografia que presenten una fase amb ordre magnètic a baixa temperatura tenen l'ió

²⁴ Rudra, I.; Raghu, C.; Ramasesha, S.; *Physical Rev. B*, **2002**; 65; 224411.

Sm^{3+} com a lantànid. A la Taula III. 10 es mostren els compostos *3d-4f* amb samari(III) que presenten ordre magnètic a baixa temperatura, junt amb la seva dimensionalitat corresponent, la seva temperatura crítica (T_c) i camp coercitiu (H_c).

Taula III. 10. Compostos *3d-4f* de samari(III) amb ordre magnètic a baixa temperatura.

Fórmula molecular	XD	T_c (K)	H_c (G)	Ref.
$[\text{SmFe}(\text{CN})_6]_n$	1D	3,5	137 (a 2K)	*
$[\text{Sm}(\text{DMA})_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1D	3,5	1400 (a 1,8K)	6
$[\text{Sm}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1D	18	600 (a 5,7K)	9
$[\text{Sm}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2D	4,2	100 (a 1,85K)	25
$[\text{SmFe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3D	3,5	5000 (a 1,3K)	10
$[\text{SmCr}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3D	10,5	-	10

* Resultats obtinguts per al compost monodimensional $[\text{SmFe}(\text{CN})_6]_n$ d'aquesta Memòria.

La dimensionalitat del compost és un dels factors amb major influència en el seu ordre magnètic, així per exemple el compost tridimensional $[\text{SmFe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{10}$ és el que presenta el camp coercitiu més elevat amb diferència. Pel que fa al valor de la temperatura crítica, sembla ser que l'ús de metalls de transició com el crom(III) o especialment el manganès(III) dóna millors resultats que l'ús de ferro(III). Destaquen el compost monodimensional $[\text{Sm}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}^9$ i el tridimensional $[\text{SmCr}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{10}$ amb una T_c de 18 i 10,5 K respectivament. El primer dels dos és el compost de base molecular *3d-4f* amb la temperatura crítica més alta preparat fins aquest moment. La substitució de l'ió Sm^{3+} per un altre ió Ln^{3+} dóna lloc a compostos isoestructurals que sovint perden tot tipus d'ordre magnètic que el seu anàleg amb samari(III) sí que presenta. Hi ha algunes excepcions com ara el compost monodimensional $[\text{DyFe}(\text{CN})_6]_n$ descrit en aquest Capítol, tot i que l'ordre magnètic que presenta és molt inferior a l'anàleg de samari(III), o els compostos tridimensionals de Tb^{3+} , $[\text{TbFe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{TbCr}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, amb temperatures crítiques de 5,7 i 11,7

²⁵ Kou, H.Z.; Gao, S.; Jin, X.; *Inorg. Chem.*; **2001**; *40*; 6295.

K respectivament.^{10,11} Alguns compostos de Gd^{3+} també presenten ordre magnètic com es veurà al Capítol IV, encara que sovint seran de menor magnitud.

Experimentalment, tal i com es pot veure a la Taula III. 10, s'ha observat que el compost monodimensional $[SmFe bpy]_n$ presenta el mateix valor de temperatura crítica que el compost tridimensional amb els mateixos ions metàl·lics $Sm[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$. Per tal de comprovar que l'ordre magnètic observat en els compostos $[SmFe bpy]_n$ i $[DyFe bpy]_n$ no fos degut a la presència d'impureses de compostos anàlegs tridimensionals $Ln[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$ publicats per Hulliguer et al.¹⁰, s'ha dut a terme un estudi comparatiu per difracció de raigs X en pols.

S'han enregistrat els difractogrames per als compostos $[SmFe bpy]_n$ i $[DyFe bpy]_n$ i també per als anàlegs $Sm[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$ i $Dy[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$ que coincideixen amb els difractogrames calculats a partir de les dades estructurals de cadascun dels compostos. En la superposició dels difractogrames per parelles amb el mateix ió Ln^{3+} s'observa que en tot el rang de 2θ no apareixen pics coincidents entre ells. Per tant es pot concloure que els compostos tridimensional $Ln[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$ no impurifiquen els compostos monodimensionals $[LnFe bpy]_n$ corresponents. A la Figura III. 43 es mostra gràficament la superposició dels difractogrames dels compostos $[DyFe bpy]_n$ i $Dy[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$ en una mateixa gràfica.

Pel que fa als ajustos de les dades magnètiques de les cadenes $[GdFe bpy]_n$ i *trans*- $[Gd(phen)_2(H_2O)_2(\mu-CN)_2Fe(CN)_4]_n \cdot 2n(phen)^{22}$ mitjançant l'aplicació d'un model per a sistemes monodimensionals amb alternança d'espín clàssic i quàntic, s'obtenen valors baixos de la constant d'interacció magnètica, $J = 0,77 \text{ cm}^{-1}$ i $0 < J < 0,5 \text{ cm}^{-1}$ respectivament, que assenyalen el caràcter antiferromagnètic de la interacció en ambdós casos. La feblesa de la interacció dins de la cadena *trans*- $[Gd(phen)_2(H_2O)_2(\mu-CN)_2Fe(CN)_4]_n \cdot 2n(phen)$ junt, probablement, amb la presència d'interaccions entre cadenes ha fet difícil l'avaluació de la magnitud de la interacció intramolecular.

El parell iònic Gd^{3+} - Fe^{3+} sembla presentar, fins el moment, una interacció antiferromagnètica en tots els casos. A la bibliografia n'apareixen alguns més amb interacció d'igual naturalesa però en tots ells l'estudi magnètic s'ha dut a terme mitjançant una llei de Curie-Weiss.^{2,3,6}

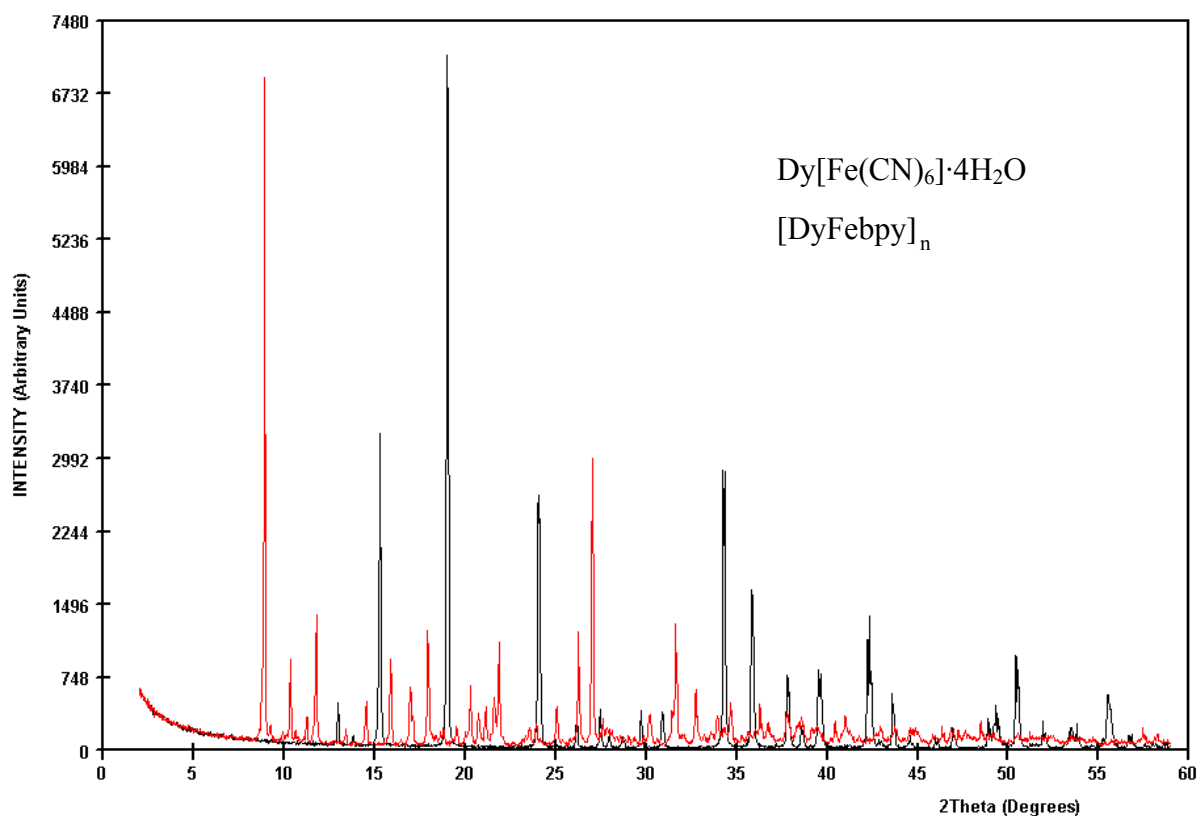
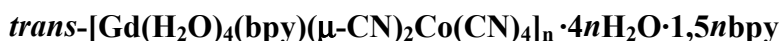
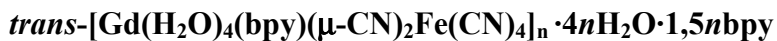


Figura III. 43. Superposició dels difractograms de raigs X de mostres en pols dels compostos $[DyFebpy]_n$ i $Dy[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$.

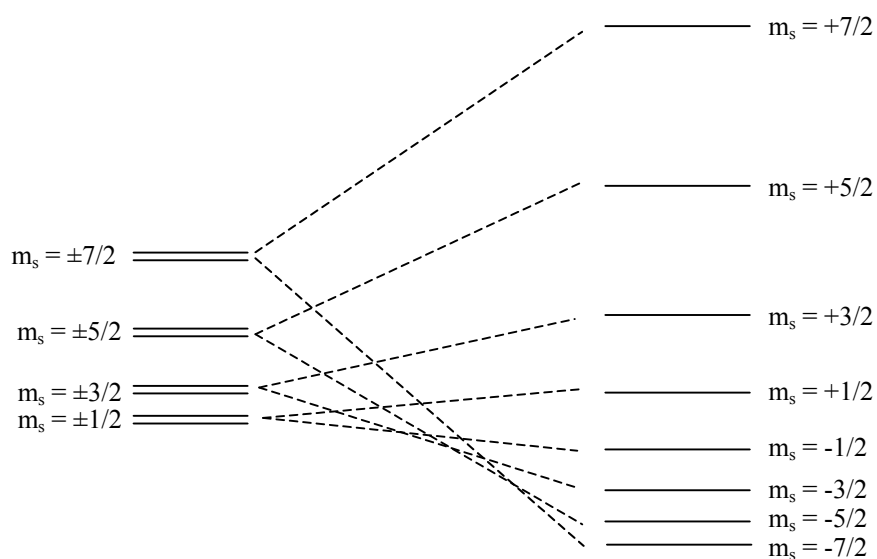
5. Estudis per ressonància paramagnètica electrònica



Només dos compostos han estat estudiats per ressonància d'espín electrònic en aquest Capítol degut a la complexitat que comporta l'estudi de sistemes extesos amb ions metàl·lics amb moment angular orbital de primer ordre. Es tracta dels sistemes

monodimensionals $[\text{GdCobpy}]_n$ i $[\text{GdFebpy}]_n$. Tots els espectres han estat enregistrats a altes freqüències.

A la Figura III. 44 es mostren diferents espectres del compost $[\text{GdCobpy}]_n$ enregistrats a 95 GHz en funció de la temperatura des de 5 fins a 30 K. L'espectre es correspon amb aquell que caldria esperar d'un sistema amb espín 7/2 i amb un paràmetre de desdoblament a camp nul (D) petit. (Esquema III. 1)



Esquema III. 1. Desdoblament dels diferents estats $\pm m_s$ d'un ió amb espín 7/2 i paràmetre $D \neq 0$ en presència d'un camp magnètic extern.

La simulació de l'espectre enregistrat a 10 K es va dur a terme amb el hamiltonià isòtrop següent:

$$\hat{H} = \mu_B H g S + D S_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)$$

i de la simulació se'n van deduir els següents valors del paràmetre g i dels paràmetres d'anisotropia de l'ió Gd^{3+} :

$$g = 1,99 \quad D = 0,093 \text{ cm}^{-1} \quad E = 0,030 \text{ cm}^{-1}$$

La simulació, junt amb l'espectre experimental a 10 K, es mostra a la Figura III. 45. Els valors de D i E obtinguts de la simulació indiquen el caràcter ròmbic de l'anisotropia de l'ió.

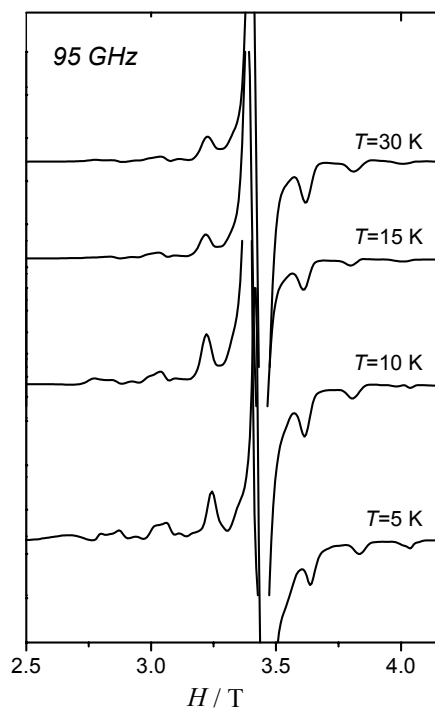


Figura III. 44. Dependència tèrmica de l'espectre de rpe a 95 GHz del compost [GdCobpy]_n.

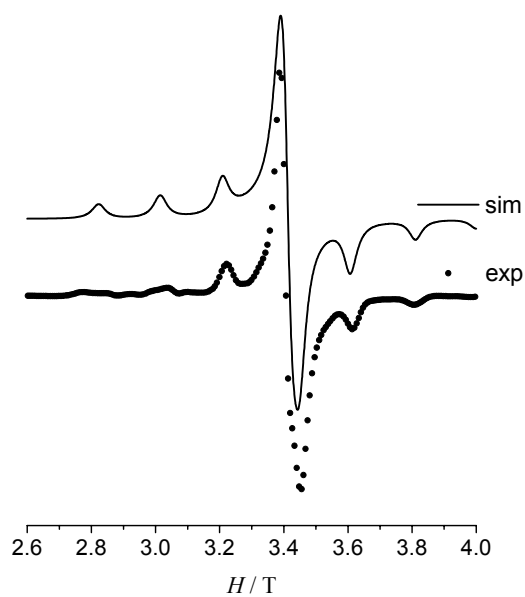


Figura III. 45. Espectre experimental del compost [GdCobpy]_n enregistrat a 10 K i 95 GHz i simulació d'aquest.

Els espectres de rpe a diferents temperatures per al compost monodimensional $[\text{GdFe bpy}]_n$ enregistrats a 190 GHz es mostren a la Figura III. 46.

Al voltant del senyal principal de l'espectre s'observa l'aparició de múltiples satèl·lits asimètrics difícils de justificar. És important mencionar el desplaçament cap a menors i majors camps que pateixen aquests satèl·lits en disminuir la temperatura. Aquest comportament és previsible per a sistemes monodimensionals on tenen lloc efectes de curt abast degut a la presència d'interaccions dipolars entre cadenes.²⁶

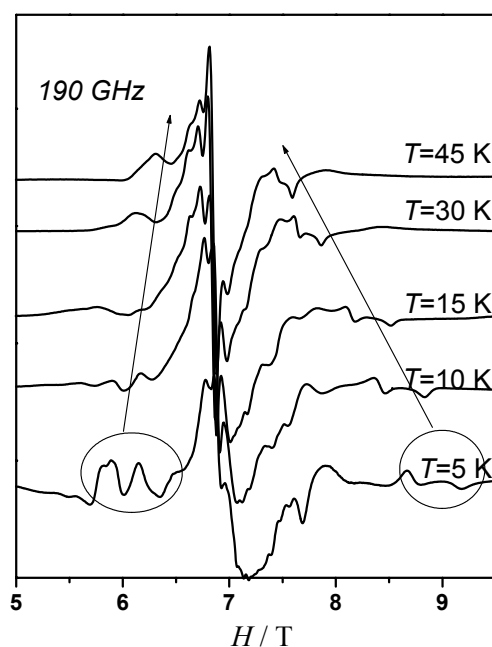


Figura III. 46. Dependència tèrmica de l'espectre de rpe a 190 GHz del compost $[\text{GdFe bpy}]_n$.

Els espectres de ressonància paramagnètica electrònica d'altres sistemes trinuclears $[\text{Ln}_2\text{M bpy}]$ i monodimensionals $[\text{LnM bpy}]_n$ resten pendents d'estudi. La seva interpretació contribuirà a l'anàlisi de les interaccions magnètiques entre ions Ln^{3+} i l'ió Fe^{3+} tal i com succeïa amb els compostos dinuclears $[\text{LnM}]$ del Capítol II.

²⁶ Gatteschi, D.; Bencini, A.; *EPR of Exchanged Coupled Systems*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 1990.

ABSTRACT

This chapter deals with new *3d-4f* cyanide-bridged molecular compounds containing aromatic amines such as 2,2'-bipyridine, 2,2':6',2''-terpyridine and 1,10-phenantroline. The use of these amines leads to higher dimension compounds compared to the discrete species of the previous chapter. This increase of dimensionality can in some cases give rise to extended solid nets that can show magnetic ordered phases at low temperature.

Four different kinds of compounds were prepared: a) trinuclear compounds of formula *trans*-[Ln(H₂O)₄(bpy)₂]₂(μ-CN)₂M(CN)₄[M(CN)₆]·8H₂O where M³⁺ = Fe and Co abbreviated as [Ln₂Mbpy]; b) monodimensional compounds of formula *trans*-[Ln(H₂O)₄(bpy)(μ-CN)₂M(CN)₄]_n·4nH₂O·1.5nbpy where M³⁺ = Fe and Co abbreviated as [LnMbpy]_n; c) monodimensional compounds of formula *trans*-[Ln(H₂O)₄(terpy)(μ-CN)₂M(CN)₄]_n where Ln³⁺ = La and Sm and M³⁺ = Fe and Co abbreviated as [LnMterpy]_n; and d) one monodimensional compound of formula *trans*-[Ce(H₂O)(phen)₃(μ-CN)₂Fe(CN)₄]_n·15nH₂O abbreviated as [CeFephen]_n. The first two kinds of compounds were prepared following the same procedure with all the lanthanide(III) ions, except Pm³⁺, and their characterization by single crystal X-ray diffraction showed a rupture in their structure throughout the series: the compounds with the lightest lanthanides crystallize as trinuclear entities while the ones with the heaviest lanthanides form chain structures, samarium marking the limit between one kind of structure and the other.

The magnetic behaviour of the [Ln₂Febpy], [LnFebpy]_n and [SmFeterpy]_n compounds was studied using the same qualitative approach already used for the dinuclear compounds of Chapter II. The isostructural compounds with diamagnetic Co³⁺ allowed the isolation of every lanthanide crystal-field effect and the compounds [La₂Febpy], [LuFebpy]_n and [LaFeterpy]_n were used in order to isolate the Fe³⁺ magnetic component, maintaining the same crystal environment. The results showed no appreciable magnetic interaction for the [Ce₂Febpy], [Pr₂Febpy], [Nd₂Febpy],

[EuFebpy]_n, [HoFebpy]_n, [ErFebpy]_n, [TmFebpy]_n, [YbFebpy]_n and [SmFeterpy]_n compounds, while an antiferromagnetic interaction was observed for the [GdFebpy]_n, [TbFebpy]_n and [DyFebpy]_n compounds. Comparing these results with the ones obtained for the [LnFe] dinuclear compounds, it is obvious that the magnetic superexchange between both paramagnetic ions diminishes in some cases (Ce, Nd, Ho and Tm). In some other cases, however, it maintains the same trend as in the dinuclear compounds (Pr, Eu, Er and Yb compounds with negligible interaction and Gd and Dy with antiferromagnetic interaction). The Tb compound is the only example of inversion of the nature of the interaction, being ferromagnetic in the previous [TbFe] dinuclear compound and antiferromagnetic in the [TbFebpy]_n monodimensional compound discussed in this chapter. This is a proof of the crucial influence of the crystal-field of the lanthanide ion on their magnetic properties. The nature of the Sm³⁺-Fe³⁺ intrachain magnetic interaction in [SmFebpy]_n could not be solved since the isostructural [SmCobpy]_n compound was not obtained. The lack of anisotropy in the Gd³⁺ ion allowed the fit of the magnetic data of the [GdFebpy]_n compound. A Hamiltonian model for a chain of alternating classic (7/2) and quantum (1/2) spins was used in the fit, which gave a $g_{av} = 2.0$ and $J = 0.77 \text{ cm}^{-1}$, confirming the antiferromagnetic nature of the Gd³⁺-Fe³⁺ interaction.

The samarium and dysprosium chains show a long-range magnetically ordered phase below 3.5 K and 2.5 K, respectively. The hysteresis loop was measured at 2 K for the [SmFebpy]_n showing a coercive field of 137 G and a remnant magnetization of 0.08 N_B. [DyFebpy]_n shows an extremely low out-of-phase signal in the *ac* measurements with a very weak frequency dependence that could be due to a spin-glass behaviour of the magnetically ordered phase. The presence of intermolecular interactions (H-bonding and π - π stacking) could be the cause of this low temperature ordering. The use of the anisotropic lanthanide ion Sm³⁺ together with the high dimensionality of the compound usually favours the formation of this kind of low-temperature magnetic orders, as can be seen in the literature, where some compounds with even higher critical temperatures are described.

ASSOCIATED PUBLICATIONS

Magnetism of cyano-bridged hetero-one-dimensional Ln(III)-M(III) complexes (Ln: Sm(III), Gd(III), Yb(III), M: Fe(III)_{LS}, Co(III)). Albert Figuerola, Carmen Diaz, Joan Ribas, Vassilis Tangoulis, Claudio Sangregorio, Dante Gatteschi, Miguel Maestro, José Mahía; *Inorganic Chemistry*, **2003**, 42(17), 5274-5281.

Magnetism of cyano-bridged Ln³⁺-M³⁺ complexes. Part I: Trinuclear complexes (Ln³⁺ = La, Ce, Pr, Nd, Sm; M³⁺ = Fe_{LS}, Co) with bpy as blocking ligand. Albert Figuerola, Joan Ribas, Miquel Llunell, David Casanova, Miguel Maestro, Santiago Alvarez, Carmen Diaz; *Inorganic Chemistry*, **2005**, 44(20), 6939-6948.

Magnetism of cyano-bridged Ln³⁺-M³⁺ complexes. Part II: One-dimensional complexes (Ln³⁺ = Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm; M³⁺ = Fe_{LS}, Co). Albert Figuerola, Joan Ribas, David Casanovas, Miguel Maestro, Santiago Alvarez, Carmen Diaz; *Inorganic Chemistry*, **2005**, 44(20), 6949-6958.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Inorganica Chimica Acta xxx (2005) xxx–xxx

Inorganica
Chimica Acta

www.elsevier.com/locate/ica

A new cyano-bridged one-dimensional $\text{Gd}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ coordination polymer with *o*-phenanthroline as the blocking ligand: synthesis, structure, and magnetic properties

Rajesh Koner ^a, Michael G.B. Drew ^b, Albert Figuerola ^c,
Carmen Diaz ^{c,*}, Sasankasekhar Mohanta ^{a,*}

^a Department of Chemistry, University of Calcutta, 92 A. P. C. Ray Road, Kolkata 700 009, India

^b School of Chemistry, The University Whiteknights, Reading RG6 6AD, UK

^c Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franques 1-11, 08028-Barcelona, Spain

Received 26 October 2004; accepted 14 March 2005

Abstract

Synthesis, structural characterization, and magnetic properties of a new cyano-bridged one-dimensional iron (III)–gadolinium (III) compound, *trans*-[Gd(*o*-phen)₂(H₂O)₂(μ-CN)₂Fe(CN)₄]_n · 2*n*o-phen (*o*-phen = 1,10-phenanthroline), have been described. The compound crystallizes in the triclinic *P* $\bar{1}$ space group with the following unit cell parameters: *a* = 10.538(14) Å, *b* = 12.004(14) Å, *c* = 20.61(2) Å, α = 92.41(1)°, β = 92.76(1)°, γ = 112.72(1)°, and *Z* = 2. In this complex, each gadolinium (III) is coordinated to two nitrile nitrogens of the CN groups coming from two different ferricyanides, the mutually *trans* cyanides of each of which links another different Gd^{III} to create –NC–Fe(CN)₄–CN–Gd–NC– type 1-D chain structure. The one-dimensional chains are self-assembled in two-dimensions via weak C–H···N hydrogen bonds. Both the variable-temperature (2–300 K, 0.01 T and 0.8 T) and variable-field (0–50 000 Gauss, 2 K) magnetic measurements reveal the existence of very weak interaction in this molecule. The temperature dependence of the susceptibilities has been analyzed using a model for a chain of alternating classic (7/2) and quantum (1/2) spins.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Heterometallates; Cyano-bridged; Magnetic property; Gadolinium (III); Iron (III)

1. Introduction

Pseudohalide-bridged coordination compounds have occupied a dominating position in the area of coordination polymer as well as in molecular magnetism [1–5]. In addition to other pseudohalides, cyanide has been highly utilized as a bridging ligand to construct 3d-bimetallic systems, both of Prussian blue phases and heteroleptic types, during the last two decades [1–5]. By contrast,

vast interest has only recently been developed in cyano-bridged 3d–4f species with the aim of understanding the nature of magnetic interactions mediated through the cyanide group and to produce new magnetic materials that will exhibit spontaneous magnetization [6–15]. Due to the higher coordination number of lanthanides, there are also many possibilities for the formation of varieties of topologies in such systems. In the seventies, structural and magnetic studies of a series of three-dimensional rare earth hexacyanometallates (III) were reported, some of which show low temperature ferromagnetic ordering [16]. Using [M(CN)₄]^{2–} (M = Ni, Pd or Pt), Fe(phen)₂(CN)₂, and [M(CN)₆]^{3–} (M = Fe, Cr or Co) as the precursors of cyano moiety, a few

* Corresponding authors. Tel.: +91 33 23508386; fax: +91 33 23519755.

E-mail addresses: carme.diaz@qi.ub.es (C. Diaz), s_mohanta@hotmail.com (S. Mohanta).

cyanide-bridged lanthanide-transition metal compounds having variable molecular structures including dinuclear or oligonuclear discrete units as well as 1-D and 2-D infinite polymers have been reported [6–15,17,18]. Among these, a few one- and two-dimensional species have been shown to exhibit magnetic phase transitions at very low temperatures [9–12]. In cyanometallate family as well as in other types of systems, as the exchange-coupled compounds with 4f as one of the paramagnetic centers have not been widely explored [7–27], the design of new 3d–4f bimetallic systems remains an important task. Although the reaction conditions may also play a role, the topologies including the bridging patterns of the hexacyanometallates in the heteroleptic compounds are dependent on the nature of the third component, the blocking or bridging organic ligands. Previously, among heterocyclic ligands, bipyrimidine and 2,2'-bipyridine have been employed in the area of cyanobridged 3d–4f systems [7,9,13]. New cyanobridged 3d–4f compounds, evidently, can be obtained by changing these organic blocking or bridging ligands. Herein, we report the synthesis, structure, and magnetic properties of a cyano-bridged one-dimensional $\text{Gd}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ compound, *trans*-[Gd(*o*-phen)₂(H₂O)₂(μ-CN)₂Fe(CN)₄]_n · 2*no*-phen (**1**, *o*-phen = 1,10-phenanthroline).

2. Experimental

2.1. Materials and physical measurements

All the reagents and solvents were purchased from the commercial sources and used as received. Elemental (C, H, and N) analyses were performed on a Perkin–Elmer 2400 II analyzer. IR spectra were recorded in the region 400–4000 cm⁻¹ on a Perkin–Elmer RXIFT spectrophotometer with samples as KBr disks. The magnetic measurements were carried out on polycrystalline samples with a Quantum Design SQUID MPMSXL susceptometer in the temperature range of 2–300 K. The diamagnetic corrections were evaluated from Pascal's constants.

2.2. Synthesis of [Gd(*o*-phen)₂(H₂O)₂(μ-CN)₂Fe(CN)₄]_n · 2*no*-phen (**1**)

An aqueous solution (15 mL) of K₃[Fe(CN)₆] (0.082 g, 0.25 mmol) was slowly added to a mixture of *o*-phenanthroline (0.149 g, 0.75 mmol) and Gd(NO₃)₃ · 6 H₂O (0.113 g, 0.25 mmol) in 20 mL of 1:2 ethanol–water. Almost immediately, a yellow precipitate appeared that was removed by filtration and the clear yellow filtrate was kept at room temperature for slow evaporation. After few days, yellow crystalline compound containing several single crystals were deposited, which were collected by filtration, washed with ethanol–water (1:1) and air-dried. Yield: 0.06 g (28% in terms of

o-phen). *Anal.* Calc. for C₅₄H₃₆N₁₄O₂FeGd: C, 57.59; H, 3.22; N, 17.41. Found: C, 57.75; H, 3.10; N, 17.54%. IR(KBr/cm⁻¹): water-3403s (br); cyanide-2127s, 2118w; *o*-phenanthroline-1628m, 1518m, 1421m, 849w, 775w, 726m.

2.3. Crystal structure determination of [Gd(*o*-phen)₂(H₂O)₂(μ-CN)₂Fe(CN)₄]_n · 2*no*-phen (**1**)

Pertinent crystallographic data are summarized in Table 1. Diffraction data were collected on a Marresearch Image Plate at 293 K using graphite monochromated Mo Kα radiation having λ = 0.71073 Å. A total of 14 018 reflections were collected in the range 2θ = 4.06–51.44° with -12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -25 ≤ l ≤ 24. Data analysis were carried out with the XDS program [28] to provide 8277 independent reflections (R_{int} = 0.0405). The structure was solved by direct and Fourier methods and refined by full-matrix least-squares methods based on F² using the programs SHELXS-86 and SHELXL-93 [29,30]. An empirical absorption correction was applied using DIFABS [31]. All non-hydrogen atoms were readily located and refined by anisotropic thermal parameters. The final least-squares refinements (R₁) based on I > 2σ(I) converged to 0.0922.

3. Results and discussion

3.1. Description of the structure of [Gd(*o*-phen)₂(H₂O)₂(μ-CN)₂Fe(CN)₄]_n · 2*no*-phen (**1**)

The crystal structure of **1** is shown in Fig. 1, while the selected bond lengths and angles are listed in Table 2.

Table 1
Crystallographic data for [Gd(*o*-phen)₂(H₂O)₂(μ-CN)₂Fe(CN)₄]_n · 2*no*-phen (**1**)

Empirical formula	C ₅₄ H ₃₆ N ₁₄ O ₂ FeGd
Fw	1126.07
Crystal system	triclinic
Space group	P $\bar{1}$
<i>Unit cell dimensions</i>	
<i>a</i> (Å)	10.538(14)
<i>b</i> (Å)	12.004(14)
<i>c</i> (Å)	20.61(2)
α (°)	92.41(1)
β (°)	92.76(1)
γ (°)	112.72(1)
<i>V</i> (Å ³)	2397(5)
<i>Z</i>	2
<i>T</i> (K)	293(2)
λ(Mo Kα) (Å)	0.71073
ρ _{calc.} (g cm ⁻³)	1.560
<i>F</i> (0 0 0)	1128
μ (mm ⁻¹)	1.733
R ₁ ^a (I > 2σ(I))	0.0922
wR ₂ ^b (all data)	0.2189

$$^a R_1 = [\sum \|F_o\| - |F_c|] / \sum \|F_o\|$$

$$^b wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

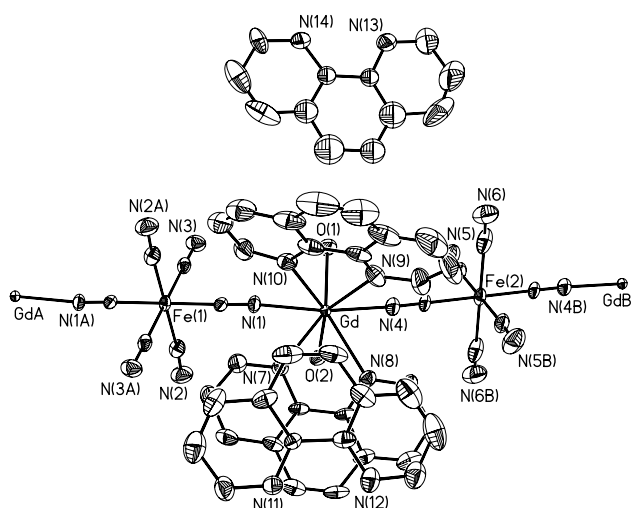


Fig. 1. ORTEP (30% probability ellipsoids) of **1** with atom labelling scheme to show the coordination environments and formation of one-dimensional infinite chain. Symmetry: Gd: x, y, z ; GdA: $-x, 1 - y, 1 - z$; GdB: $-x, 1 - y, -z$.

The structure reveals that the title compound is a one-dimensional chain polymer with alternate Gd^{III} and Fe^{III} units in *trans* geometry with respect to the Fe^{III} centers. Among the six cyanides of the hexacyanoferrate

Table 2
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for [Gd(*o*-phen)₂(H₂O)₂-(μ-CN)₂Fe(CN)₄]_n · 2*no*-phen (**1**)

Gd–N(1)	2.468(11)	N(8)–Gd–N(10)	116.1(4)
Gd–N(4)	2.509(12)	N(9)–Gd–N(10)	63.1(5)
Gd–N(7)	2.640(11)	N(1)–Gd–N(7)	76.2(4)
Gd–N(8)	2.638(11)	N(1)–Gd–N(8)	130.5(4)
Gd–N(9)	2.596(13)	N(1)–Gd–N(9)	139.8(4)
Gd–N(10)	2.616(12)	N(1)–Gd–N(10)	77.7(4)
Gd–O(1)	2.339(10)	O(1)–Gd–N(7)	148.1(4)
Gd–O(2)	2.347(10)	O(1)–Gd–N(8)	148.8(4)
Fe(1)–C(1)	1.934(13)	O(1)–Gd–N(9)	87.9(4)
Fe(1)–C(2)	1.954(15)	O(1)–Gd–N(10)	80.9(4)
Fe(1)–C(3)	1.968(14)	O(2)–Gd–N(7)	85.0(3)
Fe(1)–C(4)	1.936(13)	O(2)–Gd–N(8)	77.9(4)
Fe(1)–C(5)	1.941(16)	O(2)–Gd–N(9)	148.6(4)
Fe(1)–C(6)	2.05(2)	O(2)–Gd–N(10)	147.4(4)
C(1)–N(1)	1.168(17)	N(4)–Gd–N(7)	139.3(4)
C(2)–N(2)	1.17(2)	N(4)–Gd–N(8)	78.2(4)
C(3)–N(3)	1.179(18)	N(4)–Gd–N(9)	80.1(5)
C(4)–N(4)	1.152(17)	N(4)–Gd–N(10)	134.7(4)
C(5)–N(5)	1.16(2)	Fe(1)–C(1)–N(1)	175.7(12)
C(6)–N(6)	1.08(2)	Fe(1)–C(2)–N(2)	175.9(15)
N(1)–Gd–O(1)	76.7(4)	Fe(1)–C(3)–N(3)	177.6(13)
N(1)–Gd–O(2)	71.5(4)	Fe(2)–C(4)–N(4)	174.7(14)
N(1)–Gd–N(4)	127.4(4)	Fe(2)–C(5)–N(5)	176.5(17)
O(1)–Gd–O(2)	102.0(4)	Fe(2)–C(6)–N(6)	169(2)
O(1)–Gd–N(4)	71.9(4)	<i>cis</i> C–Fe1–C	88.6(5)–91.4(5)
O(2)–Gd–N(4)	75.1(4)	<i>trans</i> C–Fe1–C	180
N(7)–Gd–N(8)	62.9(4)	<i>cis</i> C–Fe2–C	88.2(6)–92.3(8)
N(7)–Gd–N(9)	102.2(4)	<i>trans</i> C–Fe2–C	180
N(7)–Gd–N(10)	77.2(4)	C(1)–N(1)–Gd	174.6(10)
N(8)–Gd–N(9)	78.4(4)	C(4)–N(4)–Gd	171.2(13)

(III), two act as bridging ligands to the gadolinium atom, while the remaining four are terminal. Each gadolinium (III) is coordinated to two nitrile nitrogens of the CN groups coming from two different ferricyanides, the mutually *trans* cyanides of each of which link another different Gd to create –NC–Fe(CN)₄–CN–Gd–NC– type 1-D chain structure.

The Gd^{III} center in **1** is 10-coordinated. The remaining six positions are occupied by nitrogens of two *o*-phen ligands and oxygens from two water molecules. The geometry around the Gd^{III} is a distorted square antiprism (Fig. 2). The two opposite square planes are defined by N(1)O(1)N(4)O(2) and N(7)N(8)N(9)N(10). The atoms are alternatively displaced up and down from the two least-squares planes by an average deviation of 0.19 and 0.13 Å, respectively. The internal angles (85.9–93.8°) of the planes are close to 90°, while the dihedral angle between the two planes is 1.8°. The Gd–N(cyanides) [Gd–N(1) = 2.468(11) Å, Gd–N(4) = 2.509(12) Å], the Gd–N(*o*-phen) [Gd–N(7) = 2.640(11) Å, Gd–N(8) = 2.638(11) Å, Gd–N(9) = 2.596(13) Å, Gd–N(10) = 2.616(12) Å], Gd–O(H₂O) [Gd–O(1) = 2.339(10) Å, Gd–O(2) = 2.347(10) Å] bond distances are all in the range observed in similar type of systems [7,9].

There are two crystallographically different Fe^{III} centers (Table 1), Fe(1) and Fe(2), both situated on crystallographic centers of symmetry. The geometry around both the Fe^{III} is almost octahedral with the *transoid* angles being perfect 180.0° and the *cisoid* angles ranging from 88.2(6) to 92.3(8)°. The average Fe–C and C–N distances are 1.963 and 1.151 Å, respectively. The Fe–C–N moieties are very close to linearity with the Fe–C–N angles ranging between 175.7(12)° and 177.6(13)°.

The linkings of the cyanides to Gd^{III} are approximately linear [C(1)–N(1)–Gd = 174.6(10)°, C(4)–N(4)–Gd = 171.2(13)°]. Both the Gd···Fe(1)···Gd and

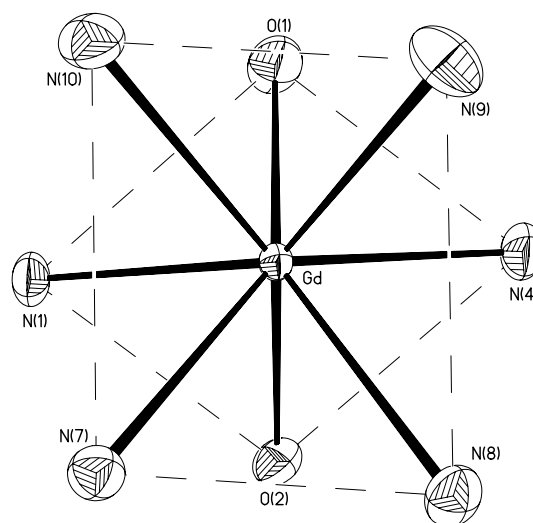


Fig. 2. Square-antiprismatic coordination environment of the gadolinium center in **1**.

Gd...Fe(2)...Gd angles are 180° , indicating the exactly *trans* geometry of the bridging network with respect to the Fe^{III} centers. However, the N(1)–Gd–N(4) angle of $127.4(4)^\circ$ as well as the Fe(1)...Gd...Fe(2) angle of 135.8° reflects that the bridging of ferricyanides from two sides to the Gd^{III} results in a zigzag chain. It will be relevant to compare the extent of twisting of the bridging network in **1** with other cyano-bridged *trans* one-dimensional 3d–4f polymers. In the 1-D Fe^{III}Gd^{III} system derived from betaine, although the NC–Fe–CN angle is 177.4° , the bridging network is appreciably zigzag due to the smaller CN–Gd–NC angle (99.9°) [8]. Again, in the Gd^{III}Cr^{III} compound [7] with 2,2'-bipyridine as the blocking ligand, although the CN–Gd–NC angle (145.06°) is almost similar to that found in **1**, the Gd...Cr...Gd angle (159.3°) deviates appreciably from the 180° found in the current structure. In the recently reported analogous Fe^{III}Gd^{III} compound, both the Fe...Gd...Fe and Gd...Fe...Gd angles are 159.4° [9].

As shown in Fig. 1, two *o*-phenanthroline molecules are cocrystallized with the one-dimensional infinite chain. The cocrystallization of *o*-phenanthroline in the title compound is not an unusual phenomenon; there are several examples of the existences of the organic ligands as only cocrystals or as simultaneously blocking ligands and cocrystals [9,32–34]. Probably, this phenomenon is dependent on the stoichiometric ratio of the reactants as well as on other reaction conditions. The cocrystallized *o*-phenanthrolines in **1** are attached to the one-dimensional chains through strong O–H...N hydrogen bonds with the coordinated water oxygens (Fig. 3). While the hydrogen atoms bonded to the water molecules were not located, the short O...N distances establish the presence of hydrogen bonds. Thus, the water molecule O(1) forms hydrogen bonds with two nitrogens of one phenanthroline (O(1)...N(11) = 2.709 Å, O(1)...N(12) = 2.834 Å) and the water molecule O(2) with the other phenanthroline (O(2)...N(13) = 2.683 Å, O(2)...N(14) = 2.742 Å). As N(11)...O(1)...N(12) and N(13)...O(2)...N(14) angles are, respectively, 60.3° and 61.7° , it is possible that one hydrogen atom forms two hydrogen bonds but it seems more likely that both hydrogen atoms in each water molecule are involved.

In addition to the O–H...N hydrogen bonds between coordinated water and cocrystallized *o*-phenanthrolines, there exist interchain weak hydrogen bonding interactions between the cyanide nitrogens and hydrogens of one coordinated *o*-phenanthroline (Fig. 3). As illustrated in Fig. 3, two hydrogen atoms linked to C(9) and C(14) of *o*-phenanthroline coordinated to Gd^{III} in one chain along the crystallographic *c*-axis form weak hydrogen bonds along the crystallographic *b*-axis with, respectively, N(3D) and N(5D) (H(9)...N(3D) = 2.619 Å, C(9)...N(3D) = 3.526 Å, C(9)...H(9)...N(3D) = 165.3° , H(14)...N(5D) = 2.58 Å, C(14)...N(5D) =

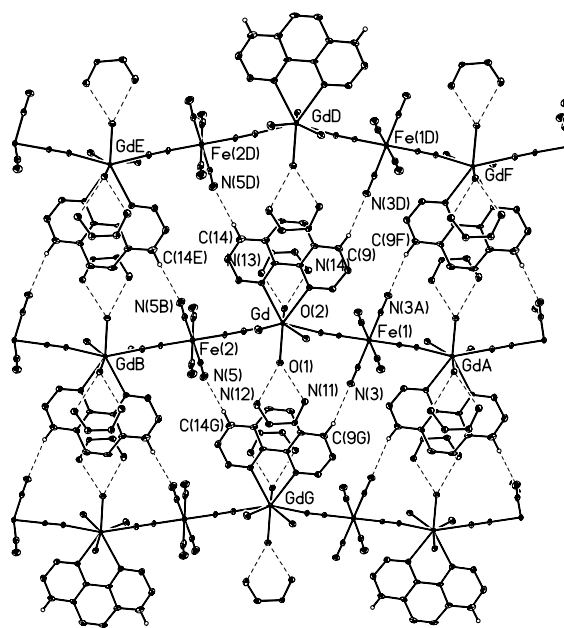


Fig. 3. Perspective view along *a* direction to demonstrate the hydrogen bonding interactions and formation of self-assembled two-dimensional structure in **1**. For one of the two coordinated *o*-phenanthrolines, other atoms except the two donor centers are deleted. For the two cocrystallized *o*-phenanthrolines, only nitrogen atoms and two carbon atoms attached to nitrogens are shown for clear visualization of the weak interactions and formation of two-dimension. Symmetry: Gd: *x*, *y*, *z*; GdA: $-x$, $1-y$, $1-z$; GdB: $-x$, $1-y$, $-z$; GdD: x , $y-1$, z ; GdE: $-x$, $-y$, $-z$; GdF: $-x$, $-y$, $1-z$; GdG: x , $1+y$, z .

3.451 \AA , C(9)...H(9)...N(3D) = 156.2°) of the next one-dimensional chain to create the self-assembled two-dimensional structure. As the H...N distances are within the sum of the van der Waals radii of H and N (2.75 Å) and the C–H...N angles do not deviate much from linearity, there is no doubt, according to the established concepts, of identifying C–H...N hydrogen bonds in **1** [35–37]. The shortest intra- and interchain separations between the gadolinium (III) ions are, respectively, 11.1 and 12.0 Å.

3.2. Magnetic properties of $[Gd(o\text{-phen})_2(H_2O)_2(\mu\text{-CN})_2\text{-Fe}(\text{CN})_4]_n \cdot 2no\text{-phen}$ (**1**)

Variable-temperature (2–300 K) magnetic behavior at two fixed field strengths, 0.8 T and 0.01 T, of the title compound is shown in Fig. 4 in the form of $\chi_M T$ versus *T* plots. The $\chi_M T$ value at 300 K is $8.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, which is slightly higher than the calculated value ($8.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, $g_{av} = 2$) of two uncoupled spins of $S_1 = 5/2$ and $S_2 = 1/2$. The $\chi_M T$ versus *T* plots at the two magnetic fields are practically superimposable in the temperature range 300–14 K. However, considerable difference could be noted (Fig. 4) in the lower temperature region for the two magnetic fields. On lowering of temperatures from 300 to 14 K, for both the fields,

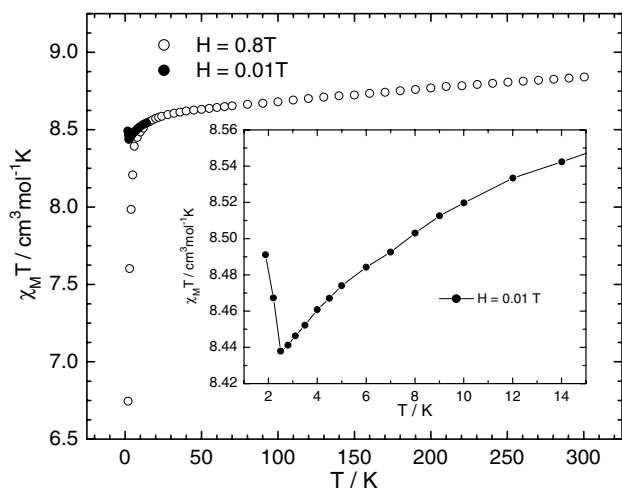


Fig. 4. Plot of the $\chi_M T$ vs T in the range 2–300 K for **1** at 0.8 T and 0.01 T. Inset: plot of the $\chi_M T$ vs T in the range 2–14 K for **1** at 0.01 T.

$\chi_M T$ decreases slowly from 8.80 to 8.54 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. On further lowering of the temperatures, $\chi_M T$ decreases very sharply at high field (0.8 T) due to field saturation and/or zero field splitting. In contrast, as shown in the inset of Fig. 4, the $\chi_M T$ at low field (0.01 T) decreases very slowly to 8.40 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ at 2.5 K and then rises to 8.49 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ at 1.8 K. Such field-dependent difference in $\chi_M T$ at lower temperature region has also been observed in the 2,2'-bipyridine based cyano-bridged related compound [9]. The profiles indicate that there may exist weak interaction between the spin carriers.

As mentioned earlier, the magnetic properties of 3d–4f bimetallic assemblies are not widely explored. Most of the lanthanides, except gadolinium (III), are associated with first order orbital angular momentum which makes the understanding of 3d–4f interactions complicated [25,26]. In contrast, due to the isotropic nature of gadolinium (III), the nature of interaction can be understood from the profiles of the variable-temperature or variable-field susceptibility data and the analytical expression can be derived for the exchange-coupled 3d–4f compounds containing gadolinium (III) [19–27].

In order to evaluate the magnitude of interaction, a simulation of the data at 0.01 T was performed using a model (Eq. (1)) [38] for a chain of alternating classic (7/2) and quantum (1/2) spins fixing the value of g_{av} at 2.05 and varying the values of J in the small range of -1 to 1 cm^{-1} . The value of g_{av} was fixed to 2.05 because in the whole temperature range the coincidence between experimental and calculated $\chi_M T$ values is the best.

$$\mathbf{H} \sum_{i=1}^{N-1} -J \Sigma [\mathbf{S}_{(i)} + \mathbf{S}_{(i+1)}] \mathbf{s}_{(i)}, \quad (1)$$

where $\mathbf{S}_{(i)} = 7/2$ and $\mathbf{s}_{(i)} = 1/2$.

As expected, with small J values the variation of $\chi_M T$ versus T is manifested only at low temperatures (Fig. 5).

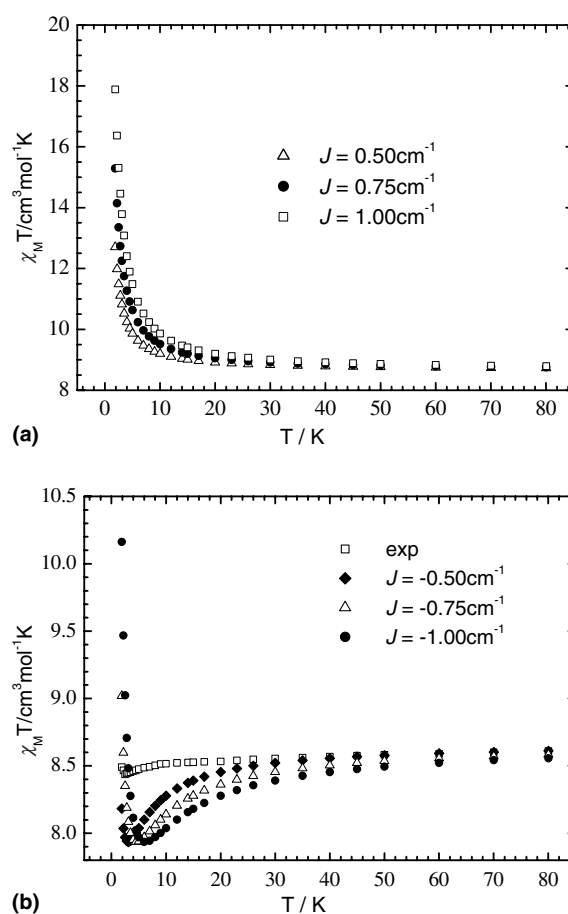


Fig. 5. Theoretical curves (2–80 K) obtained by simulation (see text) for different J values. (a) Ferromagnetic coupling. (b) Antiferromagnetic coupling and experimental curve (2–80 K) at 0.01 T for **1**. In all cases, g_{av} was fixed at 2.05.

If the interaction is ferromagnetic ($J > 0$), the calculated $\chi_M T$ increases sharply at low temperatures. In contrast, for antiferromagnetic coupling ($J < 0$), the calculated $\chi_M T$ reaches a minimum at low temperatures and then increases on further lowering of temperatures. This is typical of weak antiferromagnetic interaction that conduces to ferrimagnetic intrachain behavior. Although the calculated susceptibilities are not matched well with the observed values below 40 K, the trends of the theoretical profiles (Fig. 5 inset), particularly the observation of minima at low temperatures with negative J values, indicate that there exists very weak antiferromagnetic interaction between the metal ions. In the analogous complex $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 1.5n\text{bpy}$ reported by some of the authors, [9] an antiferromagnetic coupling with J value of -0.77 cm^{-1} was observed. The profile of the $\chi_M T$ versus T curve is very similar to complex **1** but the minimum, which is characteristic of the antiferromagnetic coupling, appeared at a higher temperature indicating stronger exchange interaction. It should be noted that the anisotropy of the $\text{Fe}^{3+}_{\text{LS}}$ was not taken into consideration in the above

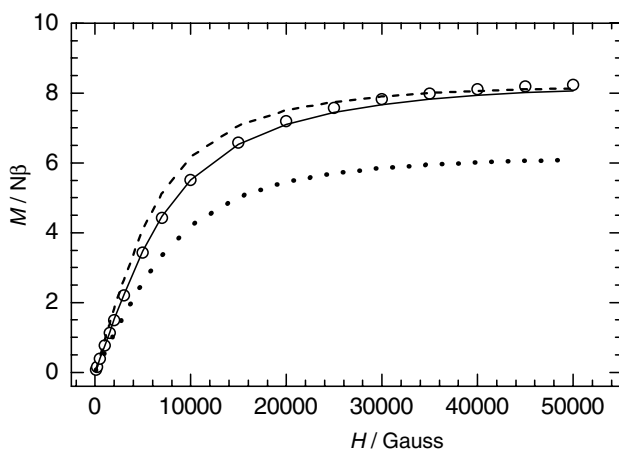


Fig. 6. Field dependence of the magnetization (o) at 2 K for **1**. The solid, dashed, and dotted lines correspond, respectively, to the Brillouin function for noncorrelated spin system, $S_T = 4$ spin state, and $S_T = 3$ spin state with $g_{av} = 2.05$ in all the three cases.

Hamiltonian and so the above model is an approximation. Again, as the interaction is very weak and the one-dimensional chains are interlinked by weak hydrogen bonds involving C–H group far away from the gadolinium (III) center, the interchain interaction has also not been considered for simulation of the susceptibility data.

From the profile of variable-temperature susceptibility measurements as well as the above mentioned simulation, it is clear that there exists only weak antiferromagnetic interaction between the metal ions. The weak interaction is also revealed from the variable-field measurements. As demonstrated in Fig. 6, the observed magnetizations differs much from the theoretical magnetizations of $S_T = 3$ or $S_T = 4$ total spin states with $g_{av} = 2.05$. On the other hand, the observed magnetizations are not very different from the calculated values for the noncorrelated spins with $g_{av} = 2.05$ indicating only weak interaction.

Regarding the cyano-bridged systems, only weak antiferromagnetic interactions have been observed in all the previously reported $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Gd}^{\text{III}}$ and $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}$ compounds [7–9,14]. Thus, the observation of weak antiferromagnetic coupling in **1** is in parallel with the reported examples.

4. Conclusion

A new cyano-bridged one-dimensional 3d–4f coordination polymer has been synthesized and structurally characterized. Magnetic studies of the title compound and other reported compounds reveal that cyanide can mediate only feeble interaction between 3d and 4f ions. This is in sharp contrast with the observations of strong interactions in cyanide-bridged 3d-bimetallic systems. Unlike in many 3d-bimetallic systems [39–41] as well

as in phenoxo- or carboxylato-bridged 3d–4f compounds [19,22], due to very weak interactions in **1** or related compounds, the explanation of the magnetic behaviors as function of the structural parameters (e.g., $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ distance) or the nature of 4f and 3d metal ions is not possible. Isolation of new compounds with little higher interactions may fill this gap.

5. Supplementary data

Crystallographic informations are available (CCDC no. 248245) from the Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Acknowledgement

Financial supports from the Department of Science and Technology, Government of India (SR/S1/IC-27/2002), EPSRC, University of Reading, UK, and Spanish Government (Grant BQU2003-00539) are gratefully acknowledged. We also thank Nicola Lima, Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze, for providing us the program based on [38] to fit the susceptibility data of complex **1**.

References

- [1] M. Verdagner, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scullier, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.* 190–192 (1999) 1023.
- [2] M. Ohba, H. Ôkawa, *Coord. Chem. Rev.* 198 (2000) 313.
- [3] J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort, R. Vicente, R. Cortés, L. Lezama, T. Rojo, *Coord. Chem. Rev.* 193–195 (1999) 1027.
- [4] A. Escuer, R. Vicente, F.A. Mautner, M.A.S. Goher, M.A.M. Abu-Youssef, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (2002) 64.
- [5] H.-H. Lin, S. Mohanta, C.-J. Lee, H.-H. Wei, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 1584.
- [6] B. Du, E.A. Meyers, S.G. Shore, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 4639, and references therein.
- [7] A. Figuerola, C. Diaz, M.S. EI Fallah, J. Ribas, M. Maestro, J. Mahia, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (2001) 1204.
- [8] B. Yan, H.-D. Wang, Z.-D. Chen, *Inorg. Chem. Commun.* 3 (2000) 653.
- [9] A. Figuerola, C. Diaz, J. Ribas, V. Tangoulis, C. Sangregorio, D. Gatteschi, M. Maestro, J. Mahia, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 5274.
- [10] H.-Z. Kou, S. Gao, B.-W. Sun, J. Zhang, *Chem. Mater.* 13 (2001) 1431.
- [11] H.-Z. Kou, S. Gao, X. Jin, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 6295.
- [12] B. Yan, Z. Chen, S. Wang, S. Gao, *Chem. Lett.* (2001) 350.
- [13] B.-Q. Ma, S. Gao, G. Su, G.-X. Xu, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 40 (2001) 434.
- [14] A. Figuerola, C. Diaz, J. Ribas, V. Tangoulis, J. Granell, F. Lloret, J. Mahia, M. Maestro, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 641.
- [15] R. Gheorghie, M. Andruh, J.-P. Costes, B. Donnadieu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (2003) 2778.
- [16] F. Huliger, M. Landolt, H. Vetsch, *J. Solid State Chem.* 18 (1976) 307.

- [17] K. Harada, J. Yuzurihara, Y. Ishii, N. Sato, H. Kambayashi, Y. Fukuda, *Chem. Lett.* (1995) 887.
- [18] T. Yi, S. Gao, X.-W. Chen, C.-H. Yan, B.-G. Li, *Acta Crystallogr. C* 54 (1998) 41.
- [19] R.E.P. Winpenny, *Chem. Soc. Rev.* (1998) 447.
- [20] A. Bencini, C. Benelli, A. Caneschi, R.L. Carlin, A. Dei, D. Gatteschi, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8128.
- [21] A.J. Blake, P.E.Y. Milne, P. Thornton, R.E.P. Winpenny, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 1139.
- [22] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 165, and references therein.
- [23] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J.-P. Laurent, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 169.
- [24] J.-P. Costes, F. Dahan, B. Donnadieu, J. Garcia-Tojal, J.-P. Laurent, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 363.
- [25] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J.-P. Laurent, *Chem. – Eur. J.* 4 (1998) 1616.
- [26] M.L. Kahn, J.-P. Sutter, S. Golhen, P. Guionneau, L. Ouahab, O. Kahn, D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 3413.
- [27] S. Mohanta, H.-H. Lin, C.-J. Lee, H.-H. Wei, *Inorg. Chem. Commun.* 5 (2002) 585.
- [28] W. Kabsch, *J. Appl. Cryst.* 21 (1988) 916.
- [29] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86*, A Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Germany, 1993.
- [30] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93*, A Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1993.
- [31] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* A39 (1983) 158.
- [32] A.M. Kutasi, S.R. Batten, B. Maobaraki, K.S. Murray, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 819.
- [33] S.R. Batten, A.R. Harris, P. Jensen, K.S. Murray, A. Ziebell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3829.
- [34] I. Dasna, S. Golhen, L. Ouahab, O. Peña, J. Guillevic, M. Fettouhi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 129.
- [35] M. Mascal, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1998) 303.
- [36] T. Steiner, B. Lutz, J. van der Maas, A.M.M. Schreurs, J. Kroon, M. Tamm, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1998) 171.
- [37] L. Brammer, E.A. Bruton, P. Sherwood, *Crystal Growth Des.* 1 (2001) 277.
- [38] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1986 (Chapter 14.4).
- [39] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publications, New York, 1993, and references therein.
- [40] Y.-C. Chou, S.-F. Huang, R. Koner, G.-H. Lee, Y. Wang, S. Mohanta, H.-H. Wei, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2759.
- [41] S. Mohanta, K.K. Nanda, L.K. Thompson, U. Flörke, K. Nag, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 1465.