

Tesi doctoral presentada per En/Na

Marta ESTRADER BOFARULL

amb el títol

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

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

QUÍMICA

Barcelona, 20 de juny de 2008

Facultat de Química
Departament de Química Inorgànica



UNIVERSITAT DE BARCELONA



CAPÍTOL V

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

1. S'han preparat i caracteritzat 28 compostos mixtos *d-f* amb $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ i lligands 2,2'-bipiridina o *N,N'*-dimetilformamida com a lligands bloquejants de l'ió Ln^{3+} . Per a tots ells s'ha resolt l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X de monocristall.

- 4 compostos monodimensionals de fórmula *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{bpy})_2]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 3,5n\text{bpy}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ i Nd), abreujats com $[\text{LnCr}(\text{bpy})_2]_n$.
- 10 compostos monodimensionals de fórmula *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})_n]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5n\text{bpy}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ i Lu), abreujats com $[\text{LnCr}(\text{bpy})_n]_n$.
- 12 compostos monodimensionals de fórmula *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ i Lu), abreujats com $[\text{LnCr}(\text{dmf})_n]_n$.
- 2 compostos dinuclears de fórmula $[\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Cr}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$ i Ho), abreujats com $[\text{LnCr}]$.

2. La síntesi de tots els compostos anteriors consisteix en la mescla dels reactius $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ en dissolució aquosa emprant 2,2'-bipiridina o *N,N'*-dimetilformamida com a lligands bloquejants de l'ió Ln^{3+} . El lligand 2,2'-bipiridina s'introdueix en el medi de reacció en solució etanòlica.

3. S'han obtingut dues famílies de compostos monodimensionals de diferent estructura sota les mateixes condicions de síntesi en utilitzar 2,2'-bipiridina com a lligand bloquejant de l'ió Ln^{3+} . Així, pels ions Ln^{3+} més lleugers s'obté el sistema $[\text{LnCr}(\text{bpy})_2]_n$ mentre que pels ions Ln^{3+} més pesats el sistema $[\text{LnCr}(\text{bpy})_n]_n$. L'ió Nd^{3+} dóna lloc als dos tipus de compostos, determinant així el límit entre un tipus d'estructura i l'altra.

4. En utilitzar *N,N'*-dimetilformamida com a lligand bloquejant de l'ió Ln^{3+} s'obtenen dos tipus d'estructures ($[\text{LnCrdfm}]_n$ i $[\text{LnCr}]$) però no existeix un ió Ln^{3+} que marqui clarament el canvi.

5. La diferència entre les fórmules empíriques dels sistemes $[\text{LnCrdfm}]_n$ i $[\text{LnCr}]$ és d'una molècula d'aigua. Aquesta variació és inapreciable en les anàlisis elementals de les corresponents mostres cristal·lines, de tal manera que per poder-ne comprovar la puresa es va realitzar la DRX de raig X en pols de cadascuna d'elles. L'estudi dels difractogrames va determinar com a mostres pures les corresponents als sistemes $[\text{LnCrdfm}]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$ i Yb).

6. Pels compostos: $[\text{LnCr}(\text{bpy})_2]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ i Nd), $[\text{LnCr}(\text{bpy})]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ i Lu) i $[\text{LnCrdfm}]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$ i Yb) s'ha mesurat la susceptibilitat molar en l'interval de temperatures entre 2 i 300 K i la magnetització enfront del camp magnètic aplicat a 2 K. En els compostos amb major interès magnètic s'han realitzat mesures suplementàries a baixa temperatura: mesures de susceptibilitat molar enfront de la temperatura a diferents camps magnètics de poca intensitat, mesures de ZFC-FC, mesures d'histeresi i mesures de corrent altern (*ac*). Per a la resta de complexos les mesures magnètiques no s'han realitzat degut a la baixa puresa de la mostra cristal·lina obtinguda.

7. L'anàlisi de la interacció magnètica entre ions Ln^{3+} amb acoblament espín-òrbita de primer ordre i l'ió Cr^{3+} s'ha dut a terme mitjançant un mètode qualitatiu, que ha permès, en alguns casos, determinar la naturalesa de l'acoblament. Els resultats obtinguts dels compostos mencionats anteriorment es mostren a la taula següent:

Taula V.1. Naturalesa de l'acoblament magnètic Ln³⁺-Cr³⁺ en les famílies de compostos [LnCrbpy] i [LnCrdfm]. AF = interacció antiferromagnètica, F = interacció ferromagnètica, IN = interacció negligible, ? = interacció no resolta, a = ordre magnètic tridimensional.

	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
[LnCrbpy]	F	?	F	? ^a	IN	AF ¹	AF	AF	AF	AF	AF	IN
[LnCrdfm]	?	?	F	? ²	IN	AF ¹	AF ^a	?	AF	?	?	AF

8. Els sistemes [SmCrbpy] i [TbCrdfm] presenten ordenament magnètic per sota de 2 i 11,9 K, respectivament, probablement degut a l'existència d'interaccions de pont d'hidrogen. En el compost [SmCrbpy] hi participen també les interaccions tipus π - π . Pel sistema [TbCrdfm] no existeix cicle d'histèresi i la susceptibilitat molar en fora de fase en corrent altern (χ_M'') és independent de la freqüència del camp magnètic aplicat.

9. Els espectres de rpe en banda X a baixa temperatura de mostres en pols dels compostos monodimensionals: [ErCrbpy]_n, [ErCobpy]_n, [LuCrbpy]_n, [YbCrbpy]_n, i [YbCobpy]_n, indiquen la presència d'acoblament magnètic entre els ions Er³⁺ i Cr³⁺ en el compost [ErCrbpy]_n, i entre els ions Yb³⁺ i Cr³⁺ en el compost [YbCrbpy]_n. La simulació dels espectres en mode perpendicular i paral·lel dels complexos [ErCrbpy]_n i [YbCrbpy]_n juntament amb l'ajust de les corresponents mesures magnètiques, ha permès obtenir el límit del valor de la constant d'intercanvi magnètic isòtrop (J). Pels sistemes [ErCrbpy]_n i [YbCrbpy]_n s'obté $J < 7$ i $J < 0,1 \text{ cm}^{-1}$, respectivament, indicant interacció antiferromagnètica entre els dos ions metàl·lics.

¹ Figuerola, A.; Diaz, C.; Mohamed, S. El Fallah.; Ribas, J.; Maestro, M.; Mahía, J.; *Chem. Commun.*; **2001**, 1204.

² Kou, H. Z.; Gao, S.; Jin, X.; *Inorg. Chem.*; **2001**, 40, 6295-6300.

10. S'han preparat i caracteritzat 7 compostos de Cu^{2+} amb lligands aminoàcids. Per a tots ells s'ha resolt l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X de monocristall.

- 5 compostos monodimensionals amb fórmules: $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ (**1**), $[\text{Cu}(\mu\text{-phe})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ (**2**), $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]_n$ (**3**), $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ (**4**), $[\text{Cu}(\mu\text{-pro})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ (**5**).
- 1 un bidimensional de fórmula $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{pz})(\mu\text{-ClO}_4)]$ (**6**).
- 1 compost pentanuclear de fórmula $[\text{Cu}_5(\mu\text{-ala})_6(\mu_3\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**7**).

11. En els compostos monodimensionals **1-5**, l'ió Cu^{2+} és pentacoordinat amb una geometria de piràmide de base quadrada lleugerament distorsionada, i el lligand pont carboxilat adopta el mode de coordinació *syn-anti* i l'orientació basal-basal. Aquestes característiques estructurals donen lloc a un conjunt de valors de J que es troben en un rang de $1,46\text{-}2,73\text{ cm}^{-1}$, els quals estan d'acord amb els descrits a la bibliografia. Les correlacions magneto-estructurals indiquen la influència de paràmetres estructurals com: l'angle β , el paràmetre τ , distàncies i angles.

12. En el compost bidimensional **6**, l'ió Cu^{2+} és hexacoordinat i el lligand pont carboxilat adopta el mode de coordinació *syn-anti*, a través del qual es transmet la interacció magnètica entre els ions Cu^{2+} donant lloc a una constant d'acoblament ferromagnètica de $1,79\text{ cm}^{-1}$.

13. El complex pentanuclear **7** presenta un centre d'inversió ocupat per una àtom de coure(II) hexacoordinat, els altres quatre ions Cu^{2+} són pentacoordinats i presenten una geometria de piràmide de base quadrada lleugerament distorsionada. Els ions Cu^{2+} s'uneixen entre ells a través de lligands pont carboxilat que adopten el mode de coordinació *syn-syn* i a través de dos lligands

μ_3 -OH. L'estudi magnètic no s'ha dut a terme ja que no s'ha obtingut una mostra de cristalls suficientment pura.

14. S'han preparat i caracteritzat 3 compostos mixtos Cu^{2+} - Ln^{3+} amb lligands aminoàcids. Per a tots ells s'ha resolt l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X de monocristall.

- 2 compostos monodimensionals de fórmula $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})_5\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{ClO}_4)_{5n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Lu}$ i Ho) (**8**) i (**9**), abreujats com $[\text{LnCu gly}]_n$. S'ha sintetitzat el compost dinuclear de fórmula $[\text{Ho}_2(\mu\text{-ala})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$ (**10**), abreujat com $[\text{Ho}_2\text{ala}]$, degut a la seva utilitat en l'estudi magnètic del complex **9**. S'ha resolt la seva estructura mitjançant la difracció de raigs X de monocristall.
- 1 compost tetranuclear de fórmula $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ala})_8\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**11**).

15. En els compostos monodimensionals isoestructurals **8** i **9** ($[\text{LuCu gly}]_n$ i $[\text{HoCu gly}]_n$), l'ió Cu^{2+} és pentacoordinat amb una geometria de piràmide de base quadrada lleugerament distorsionada, i per l'ió Ln^{3+} el nombre de coordinació és vuit. L'enllaç Cu^{2+} - Ln^{3+} i Ln^{3+} - Ln^{3+} és a través de lligands pont carboxilat que adopten el mode de coordinació *syn-syn* distorsionat, i l'enllaç Cu^{2+} - Cu^{2+} es produeix a través de dos àtoms d'oxigen pertanyents a dos lligands carboxilat pont que actuen de forma μ_2 -O. En el complex dinuclear **10** ($[\text{Ho}_2\text{ala}]$), els ions Ho^{3+} són octacoordinats i s'uneixen entre ells mitjançant quatre lligands pont carboxilat que adopten el mode de coordinació *syn-syn* distorsionat.

16. L'estudi magnètic del compost **9** s'ha realitzat mitjançant el mètode qualitatiu descrit al Capítol I, en el qual les mesures magnètiques dels complexos **8** i **10** han permès determinar que la interacció magnètica es produeix entre els ions Cu^{2+} i és ferromagnètica. El valor de la constant d'acoblament d'aquesta interacció magnètica s'obté a partir de l'ajust de les mesures magnètiques del complex

[LuCu gly]_n, essent de 1,89 cm⁻¹. La simulació de l'espectre de rpe a baixa temperatura d'aquest compost permet corroborar l'existència d'interacció ferromagnètica entre els ions de Cu²⁺ i descarta les interaccions Cu²⁺-Ln³⁺ i Ln³⁺-Ln³⁺, fet que es comprova amb la inexistència de senyals nous en la seqüència d'espectres de rpe a diferents temperatures del compost [HoCu gly]_n.

17. En el compost teranuclear **11**, els ions Cu²⁺ presenten una geometria de piràmide de base quadrada dèbilment distorsionada i l'esfera de coordinació dels ions Gd³⁺ consta de nou àtoms d'oxigen. L'enllaç Cu²⁺-Gd³⁺ és a través de lligands pont carboxilat que adopten el mode de coordinació *syn-syn* distorsionat, i l'enllaç Cu²⁺-Cu²⁺ es produeix a través de dos àtoms d'oxigen pertanyents a dos lligands carboxilat pont que actuen de forma μ₂-O. L'estudi magnètic no s'ha dut a terme ja que no s'ha obtingut una mostra de cristalls suficientment pura.

18. En els compostos **7-11** els lligands aminoàcids adopten la forma zwitteriònica. La protonació dels grups amino impedeix la formació de clústers o estructures de major dimensionalitat i afavoreix la creació d'interaccions ponts d'hidrogen amb els àtoms d'oxigen dels anions perclorat, donant lloc a xarxes supramoleculares tridimensionals, excepte en el complex **11**.

19. S'han preparat i caracteritzat 7 compostos mixtos *d-f* amb lligand piridiloxima. Per a tots ells s'ha resolt l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X de monocristall.

- 3 compostos dinuclears de fórmules: [Ni(mpao)₂(mpaoH)Ln(NO₃)₃] (Ln³⁺ = Tb i Y) (**1**) i (**2**), i [Ni(mpao)₃Y(NO₃)₂(H₂O)]·MeCN (**3**).
- 3 compostos trinuclears de fórmules: [Ni₂Tb(mpao)₆]NO₃ (**4**) i [Co^{III}₂(mpao)₆Ln(MeOH)(NO₃)](ClO₄)₂·2MeOH·2/3H₂O (Ln³⁺ = Pr i Sm) (**5**) i (**6**).
- 1 compost tetranuclear de fórmula [Ni₂(mpao)₆Tb₂(NO₃)₄]·2MeCN·4H₂O (**7**).

20. En els compostos discrets heterometàl·lics $M^{n+}-Ln^{3+}$, **1-7**, l'ió $M^{n+} = Ni^{2+}$ i Co^{3+} és hexacoordinat i els ions Ln^{3+} presenten nombres de coordinació de 6, 8 o 9. L'enllaç entre els ions M^{n+} i Ln^{3+} és a través del grup oxima dels lligands [(py)C(Me)NOH]. L'estudi de la naturalesa de la interacció entre els ions Ni^{2+} i Tb^{3+} no s'ha pogut realitzar degut a la falta d'alguns compostos isoestructurals amb els corresponents ions diamagnètics. La síntesi d'aquests complexos amb ions diamagnètics juntament amb d'altres amb la resta d'ions lantànid(III) constitueix l'objectiu més proper a assolir.

CONCLUSIONS

(in English)

1. Twenty eight mixed *d-f* compounds with $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ and 2,2'-bipyridine or *N,N'*-dimethylformamide as Ln^{3+} blocking ligands were synthesized and characterized. The crystal structure for all of them has been solved by single crystal X-ray diffraction.

- 4 monodimensional compounds of formula *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{bpy})_2]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 3,5n\text{bpy}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$), abbreviated as $[\text{LnCr}(\text{bpy})_2]_n$.
- 10 monodimensional compounds of formula *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5n\text{bpy}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$), abbreviated as $[\text{LnCr}(\text{bpy})]_n$.
- 12 monodimensional compounds of formula *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{dmf})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$), abbreviated as $[\text{LnCr}(\text{dmf})]_n$.
- 2 dinuclear compounds of formula $[\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Cr}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$ i Ho), abbreviated as $[\text{LnCr}]$.

2. The synthesis of all these compounds consists on the mixture of the $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ reactants in aqueous solution using 2,2'-bipyridine or *N,N'*-dimethylformamide as blocking ligands of the Ln^{3+} ions. The 2,2'-bipyridine is introduced in the reaction medium in ethanolic solution.

3. Two families of monodimensional compounds with different structure were obtained using 2,2'-bipyridine as blocking ligand of the Ln^{3+} ions under the same synthetic conditions. For the lightest lanthanide(III) ions the system $[\text{LnCr}(\text{bpy})_2]_n$ was obtained while for the heaviest lanthanide(III) ions the system

was $[\text{LnCrbpy}]_n$. The Nd^{3+} ion gives rise to the two kinds of compounds, establishing that way the limit between the both structural types.

4. Using *N,N'*-dimethylformamide as blocking ligand of the Ln^{3+} ions two types of structures are obtained, $[\text{LnCrdfm}]_n$ and $[\text{LnCr}]$, but any lanthanide(III) ion delimits clearly the change.

5. One water molecule is the only difference between the empirical formulas of the systems $[\text{LnCrdfm}]_n$ and $[\text{LnCr}]$, for this reason the elemental analysis of the corresponding crystalline samples does not allow to distinguish between both structural types. Powder X-ray diffraction measurements were carried out in order to verify the crystalline samples purity. The X-ray diffraction data studies determined as pure samples the corresponding to $[\text{LnCrdfm}]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$ and Yb) systems.

6. The molar susceptibility in the temperature range 2-300 K and the magnetization with the applied magnetic field at 2 K were measured for the following compounds: $[\text{LnCr}(\text{bpy})_2]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ and Nd), $[\text{LnCrbpy}]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ and Lu) and $[\text{LnCrdfm}]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$ and Yb). For the compounds with higher magnetic interest, supplementary low temperature magnetic measurements were performed: molar susceptibility measurements with temperature at different low intensity magnetic fields, ZFC-FC measurements, hysteresis measurements and *ac* measurements. For the rest of compounds the magnetic data are not presented due to the low samples purity.

7. The analysis of the magnetic interaction between Ln^{3+} ions with first order spin-orbit coupling and the Cr^{3+} ion was carried out using a qualitative method which allowed, in some cases, the determination of the coupling nature. The results obtained for the compounds mentioned above are shown in the following table:

Table V.2. Nature of the magnetic interaction between Ln^{3+} and Cr^{3+} in the compounds families $[\text{LnCrbpy}]$ and $[\text{LnCrdfm}]$. AF = antiferromagnetic interaction, F = ferromagnetic interaction, IN = negligible interaction, ? = unresolved interaction, a = magnetic 3D ordering.

	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
$[\text{LnCrbpy}]$	F	?	F	? ^a	IN	AF ¹	AF	AF	AF	AF	AF	IN
$[\text{LnCrdfm}]$?	?	F	? ²	IN	AF ¹	AF ^a	?	AF	?	?	AF

8. The magnetic measurements for $[\text{SmCrbpy}]$ and $[\text{TbCrdfm}]$ monodimensional compounds show the existence of a long range magnetic ordering below 2 and 11.9 K, respectively, possibly due to interchain interactions mediated by hydrogen bonds. In $[\text{SmCrbpy}]$ compound, π - π stacking interactions probably also participate in the cooperation between the chains in the crystal.

9. The low temperature X-band EPR spectra of powdered samples of: $[\text{ErCrbpy}]_n$, $[\text{ErCobpy}]_n$, $[\text{LuCrbpy}]_n$, $[\text{YbCrbpy}]$, and $[\text{YbCobpy}]_n$ monodimensional compounds, show the appearance of magnetic coupling between Er^{3+} and Cr^{3+} ions in $[\text{ErCrbpy}]_n$ compound, and between Yb^{3+} and Cr^{3+} ions in $[\text{YbCrbpy}]_n$ compound. The simulations of the $[\text{ErCrbpy}]_n$ and $[\text{YbCrbpy}]$ EPR spectra in perpendicular and parallel modes together with the fit of magnetic data, allowed us to obtain the limit for the isotropic magnetic exchange interaction (J). A value of $J < 7 \text{ cm}^{-1}$ was found for the system $[\text{ErCrbpy}]_n$ and $J < 0.1 \text{ cm}^{-1}$ for the $[\text{YbCrbpy}]$ compound, indicating antiferromagnetic interaction in both cases between the metal ions.

10. Seven homometallic Cu^{2+} compounds with amino acid ligands were prepared and characterized. The crystal structure for all of them has been solved by single crystal X-ray diffraction.

- 5 monodimensional compounds of formulas: $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ (**1**), $[\text{Cu}(\mu\text{-phe})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ (**2**), $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]_n$ (**3**), $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ (**4**) and $[\text{Cu}(\mu\text{-pro})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ (**5**).
- 1 bidimensional compound of formula $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{pz})(\mu\text{-ClO}_4)]$ (**6**).
- 1 pentanuclear compound of formula $[\text{Cu}_5(\mu\text{-ala})_6(\mu_3\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**7**).

11. In the monodimensional compounds **1-5**, the Cu^{2+} ions have [4+1] coordination and the carboxylate bridging ligand adopts the *syn-anti* coordination mode which links equatorial (basal) positions at the copper(II) centres. This magnetic exchange pathway gives rise to a magnetic coupling values in the range of $1.46\text{-}2.73\text{ cm}^{-1}$, which are in agreement with the literature. The magneto-structural correlations show the influence of other structural parameters such as: β angle, τ parameter, distances and angles.

12. In the bidimensional compound **6**, the Cu^{2+} ion has an elongated distorted octahedral coordination and the carboxylate bridging ligand adopts the *syn-anti* coordination mode, through which is transmitted the ferromagnetic interaction between Cu^{2+} ions with a coupling constant of 1.79 cm^{-1} .

13. The pentanuclear complex **7** has an inversion centre occupied by one six-coordinated copper(II) atom. The other two Cu^{2+} ions have [4+1] coordination. The Cu^{2+} ions are linked through carboxylate bridging ligands that adopt the *syn-syn* coordination mode and through two $\mu_3\text{-OH}$ bridging ligands. The magnetic study was not carried out since, up to now, a pure sample of this compound has not been obtained.

14. Three mixed $\text{Cu}^{2+}\text{-Ln}^{3+}$ compounds with amino acid ligands were synthesized and characterized. The crystal structure for all of them has been solved by single crystal X-ray diffraction.

- 2 monodimensional compounds of formula $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})_5\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{ClO}_4)_{5n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Lu}$ and Ho) (**8**) and (**9**), abbreviated as $[\text{LnCu gly}]_n$. A dinuclear compound of formula $[\text{Ho}_2(\mu\text{-ala})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$ (**10**) abbreviated as $[\text{Ho}_2\text{ala}]$, was prepared in order to study the magnetic behaviour of complex **9**. Its crystal structure was solved by single crystal X-ray diffraction.
- 1 tetranuclear compound of formula $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ala})_8\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**11**).

15. In the monodimensional compounds **8** and **9** ($[\text{LuCu gly}]_n$ and $[\text{HoCu gly}]_n$), the Cu^{2+} ions have [4+1] coordination and the Ln^{3+} ions are eight-coordinated. The linkage $\text{Cu}^{2+}\text{-Ln}^{3+}$ and $\text{Ln}^{3+}\text{-Ln}^{3+}$ is through carboxylate bridging ligands that adopt the *syn-syn* slightly distorted coordination mode. The linkage $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ takes place through two $\mu_2\text{-O}$ bridging ligands which belong to two carboxylate ligands. In the dinuclear compound **10** ($[\text{Ho}_2\text{ala}]$), the holmium(III) ions are eight-coordinated and they are linked through carboxylate bridging ligands that adopt the *syn-syn* slightly distorted coordination mode.

16. The magnetic study of compound **9** was carried out using the qualitative method described in Chapter I, by performing the magnetic measurements for complexes **8** and **10**. This allowed us to determine that the magnetic interaction takes place between the Cu^{2+} ions and that it is ferromagnetic. The fit of the $[\text{LuCu gly}]_n$ magnetic data gives a value of the coupling constant between the Cu^{2+} ions of 1.89 cm^{-1} . This value is corroborated with the simulation of the $[\text{LuCu gly}]_n$ EPR spectra, which rejects the existence of the interactions $\text{Cu}^{2+}\text{-Ln}^{3+}$ and $\text{Ln}^{3+}\text{-Ln}^{3+}$. The absence of new signals in the sequence at different low temperatures EPR spectra of $[\text{HoCu gly}]_n$ compound, confirms the non-existence of $\text{Cu}^{2+}\text{-Ln}^{3+}$ and $\text{Ln}^{3+}\text{-Ln}^{3+}$ interactions.

17. In the tetranuclear compound **11**, the Cu^{2+} ions have [4+1] coordination and the Gd^{3+} ions are nine-coordinated. The linkage $\text{Cu}^{2+}\text{-Ln}^{3+}$ is through carboxylate

bridging ligands that adopt the *syn-syn* slightly distorted coordination mode and the linkage $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ takes place through two $\mu_2\text{-O}$ bridging ligands which belong to two carboxylate ligands. The magnetic study was not carried out since, up to now, a pure sample of this compound has not been obtained.

18. In the compounds **7-11** amino acid ligands adopt the zwitterionic form. The protonation of the amino group avoids the formation of cluster complexes and structures with higher dimensionality and favours the creation of hydrogen bonds with perchlorate oxygen atoms, giving rise to tridimensional supramolecular structures, except in complex **11**.

19. Seven heterometallic *d-f* compounds with pyridyl oxime ligand were prepared and characterized. The crystal structure for all of them has been solved by single crystal X-ray diffraction.

- 3 dinuclears compounds of formulas: $[\text{Ni}(\text{mpao})_2(\text{mpaoH})\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}$ i Y) (**1**) and (**2**), and $[\text{Ni}(\text{mpao})_3\text{Y}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeCN}$ (**3**).
- 3 trinuclears compounds of formulas: $[\text{Ni}_2\text{Tb}(\text{mpao})_6]\text{NO}_3$ (**4**) and $[\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{mpao})_6\text{Ln}(\text{MeOH})(\text{NO}_3)](\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{MeOH}\cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}$ and Sm) (**5**) and (**6**).
- 1 tetranuclear compound of formula $[\text{Ni}_2(\text{mpao})_6\text{Tb}_2(\text{NO}_3)_4]\cdot 2\text{MeCN}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**7**).

20. In the discrete heterometallics $\text{M}^{\text{n}+}\text{-Ln}^{3+}$ compounds, **1-7**, the $\text{M}^{\text{n}+} = \text{Ni}^{2+}$ and Co^{3+} ions are six-coordinated and Ln^{3+} ions have coordination numbers of 6, 8 or 9. The $\text{M}^{\text{n}+}$ and Ln^{3+} ions are linked through oxime groups which belong to $[(\text{py})\text{C}(\text{Me})\text{NOH}]$ ligands. The study of the interaction nature between the Ni^{2+} and Tb^{3+} ions has not been performed because of the lack of some isomorphous compounds with the corresponding diamagnetic ions. The synthesis of these complexes together with other ones with the rest of the lanthanide(III) ions is one of the next goals to achieve.

