
CAPÍTOL IV

COMPOSTOS MONODIMENSIONALS

MIXTOS *d-f* AMB $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$

CONTINGUTS

1. Antecedents bibliogràfics	323
2. Síntesi de compostos monodimensionals mixtos <i>d-f</i> amb $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	326
2.1. Compostos monodimensionals amb <i>N,N'</i> -dimetilformamida	326
2.2. Compostos monodimensionals amb 2,2'-bipiridina	327
3. Caracterització dels productes	328
3.1. Espectroscòpia d'infraroig	328
3.1.1. Compostos monodimensionals amb <i>N,N'</i> -dimetilformamida	328
3.1.2. Compostos monodimensionals amb 2,2'-bipiridina	329
3.2. Difracció de raigs X de monocristall	329
3.2.1. Compostos monodimensionals amb <i>N,N'</i> -dimetilformamida	329
3.2.2. Compostos monodimensionals amb 2,2'-bipiridina	333
4. Estudi magnètic de compostos monodimensionals mixtos <i>d-f</i> isòtrops amb $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	334
ABSTRACT and Publication (in English)	339

CAPÍTOL IV

COMPOSTOS MONODIMENSIONALS

MIXTOS *d-f* AMB $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$

1. Antecedents bibliogràfics

Tal i com s'ha anat comentant en diverses ocasions al llarg de la Memòria, la principal característica dels ions lantànid(III) a nivell magnètic és la presència de moment angular orbital que acoblat al moment angular d'espín del mateix ió, i sota l'efecte del camp cristal·lí d'aquest, dona lloc a sistemes altament anisòtrops. Aquesta anisotropia, tot i ser d'un elevat interès magnètic, dificulta enormement l'estudi de la interacció magnètica entre ions. Tan sols un dels ions Ln^{3+} paramagnètics presenta un moment angular orbital igual a zero degut a la seva configuració electrònica: es tracta de l'ió Gd^{3+} que en tenir els orbitals magnètics semiplens ($4f^7$) disposa d'un terme fonamental simètric ($^8S_{7/2}$) dependent única i exclusivament del seu moment d'espín.

L'associació de l'ió Gd^{3+} amb un ió de transició sense terme fonamental orbitalment degenerat donarà lloc, lògicament, a sistemes $3d-4f$ sense acoblament espín-òrbita de primer ordre. A la literatura es poden trobar nombrosos exemples de compostos $3d-4f$ d'aquest tipus; la majoria d'ells són sistemes $\text{Gd}^{3+}-\text{Cu}^{2+}$ ¹ però existeixen alguns exemples de compostos amb Cr^{3+} amb lligands pont diferents del cianur.² La recerca bibliogràfica es limitarà tan sols a compostos amb unitats $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, que és el tema que ens ocupa en aquest Capítol. Un exemple d'aquest tipus de sistemes s'apuntava ja a

¹ Bencini, A.; Benelli, C.; Caneschi, A.; Carlin, R.L.; Dei, A.; Gatteschi, D.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1985**; *107*; 8128 / Costes, J.P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Laurent, J.P.; *Inorg. Chem.*; **1996**; *35*; 2400 / Ramade, I.; Kahn, O.; Jeannin, Y.; Robert, F.; *Inorg. Chem.*; **1997**; *36*; 930 / Blake, A.J.; Milne, P.E.Y.; Thornton, P.; Winpenney, R.E.P.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*; **1991**; *30*; 1139.

² Sanada, T.; Suzuki, T.; Yoshida, T.; Kaizaki, S.; *Inorg. Chem.*; **1998**; *37*; 4712-4717 / Hodgson, D.J.; Michelsen, K.; Pedersen, E.; *Chem. Comm.*; **1988**; *23*; 1558-1559 / Zhang, X.; Cui, Y.; Zheng, F.; Huang, J.; *Chem. Letters*; **1999**; *10*; 1111-1112.

l'Apartat 1 del Capítol III. Es tracta d'un compost monodimensional triheterometàl·lic amb Gd^{3+} , Cu^{2+} i Cr^{3+} de fórmula $[\{\text{CuL}\}_2\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ on $L^2 = 1,4,8,11$ -tetraazaciclotradecan-2,3-diona,³ amb grup espacial $C2/c$. La seva estructura en cadenes consisteix en l'alternança d'ions Gd^{3+} i Cr^{3+} units mitjançant ponts cianur en disposició *trans* respecte de l'àtom de Cr^{3+} . Cada ió Gd^{3+} està coordinat a dues unitats $\{\text{CuL}\}$ terminals, les quals interaccionen molt dèbilment i a distància amb els fragments $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ de la cadena. El seu estudi magnètic indica que la interacció magnètica predominant és la que s'estableix entre els ions Gd^{3+} i Cr^{3+} que és de naturalesa antiferromagnètica ($g_{\text{mitjana}} = 2,12$; $J = 0,35 \text{ cm}^{-1}$). Aquest mateix grup també va publicar, amb el mateix lligand orgànic, un altre compost de característiques molt similars a l'anterior: aquesta vegada es tracta d'un sistema bidimensional amb fórmula $[\text{Gd}(\text{CuL})_4\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_{\infty}$,⁴ pertanyent al sistema cristal·lí triclínic i amb grup espacial *P-1*. En aquest compost cada àtom de gadolini està envoltat de quatre unitats (CuL) cadascuna de les quals es coordina simultàniament a una unitat $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ amb un dels seus lligands cianur. Els quatre lligands cianur equatorials de l'àtom de crom actuen com a pont entre aquest i quatre àtoms de coure. Tot aquest entremat té com a resultat la formació de capes en les que tant la interacció Cu^{2+} - Cr^{3+} com Cu^{2+} - Gd^{3+} és ferromagnètica.

Un altre exemple de sistemes *3d-4f* sense espín-òrbita de primer ordre és el d'un compost amb estructura bidimensional de Gd^{3+} i Cr^{3+} amb fórmula $[\text{Gd}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}^5$ pertanyent al sistema triclínic amb grup espacial *P-1* on la interacció entre tots dos ions és antiferromagnètica i es transmet gràcies a la funció de tres dels sis lligands cianur (disposició *mer*) del metall de transició com a pont d'unió amb tres ions Gd^{3+} . A més, aquest sistema bidimensional presenta un dèbil ordre magnètic de llarg abast per sota de 3,5 K amb un camp coercitiu de l'ordre de 10 G a 1,8 K.

³ Kou, H.-Z.; Zhou, B.C.; Wang, R.-J.; *Inorg. Chem.*; **2003**; *42*; 7658-7665.

⁴ Kou, H.-Z.; Zhou, B.-C.; Gao, S.; Wang, R.-J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2003**; *42*; 3288-3291.

⁵ Kou, H.-Z.; Gao, S.; Sun, B.-W.; Zhang, J.; *Chem. of Materials*; **2001**; *13*; No.5; 1431-1433.

Un altre compost, aquesta vegada discret, va ser publicat un any més tard pel mateix autor. Es tracta del compost $[\text{Gd}(\text{urea})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ (sistema triclínic; *P-1*) que forma estructures tetranuclears emprant dos lligands cianur en disposició *cis* com a pont entre els ions. L'ajust de les dades magnètiques d'aquest compost amb un hamiltonià d'espín isòtrop amb una única constant d'acoblament J , indica que l'acoblament Gd^{3+} - Cr^{3+} és antiferromagnètic i proporciona els següents valors: $g_{\text{mitjana}} = 2,00$; $J = 0,36 \text{ cm}^{-1}$. Al mateix treball es publica un compost monodimensional que cristal·litza en el sistema monoclínic amb grup espacial $P2_1/n$ i de fórmula $\{[\text{Gd}(\text{capro})_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ on capro = caprolactam⁶. Els lligands cianur pont estan situats en *trans* i transmeten un acoblament antiferromagnètic amb una constant d'interacció magnètica (J) de $0,33 \text{ cm}^{-1}$, calculada mitjançant un programa iteratiu que pren, com a model de la cadena, una unitat cíclica tetranuclear Gd_2Cr_2 amb un paràmetre g_{mitjana} de 2,02. El seu producte de deshidratació dóna lloc a un nou compost del qual no se n'ha determinat encara l'estructura per difracció de raigs X de monocristall però el seu estudi magnètic mostra la presència d'un ordre ferrimagnètic per sota de 2,1 K amb un camp coercitiu molt petit (10 G aproximadament).

Gao et al. havien treballat ja anteriorment amb el grup $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ però coordinat a l'ió Sm^{3+} . Observaren que el dissolvent era un factor clau en el grau de dimensionalitat de l'estructura del cristall:⁷ la mescla 1:1 de Sm^{3+} i Cr^{3+} en un medi de *N,N'*-dimetilformamida i metanol dóna lloc a cadenes en ziga-zaga de fórmula *cis*- $[\text{Sm}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (sistema monoclínic; $P2_1/c$) on les cadenes es propaguen gràcies a la presència de dos lligands cianur en disposició *cis* respecte de l'àtom de crom que permeten alternar els dos ions metàl·lics de diferent naturalesa. Aquest compost és isoestructural amb els compostos *cis*- $[\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-CN})_2\text{Cr}(\text{CN})_4]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, on $\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}$ i Yb , preparats i caracteritzats en aquest Capítol. Per altra banda si es duu a terme la reacció en medi aquós on només s'afegeixen 2 equivalents de *N,N'*-dimetilformamida per cada equivalent de Cr^{3+} , s'obté una estructura bidimensional de fórmula $[\text{Sm}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (sistema triclínic; *P-1*) on tres dels cianurs

⁶ Kou, H.-Z.; Gao, S.; Li, C.-H.; Liao, D.-Z.; Zhou, B.-C.; Wang, R.-J.; Li, Y.; *Inorg. Chem.*; **2002**; *41*; 4756-4762.

⁷ Kou, H.-Z.; Gao, S.; Jin, X.; *Inorg. Chem.*; **2001**; *40*; 6295-6300.

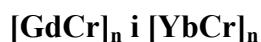
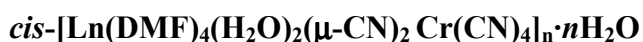
en disposició *mer* de l'octàedre es coordinen cadascun a un ió Sm^{3+} diferent. Aquest compost presenta un ordre magnètic de llarg abast perceptible a temperatures inferiors a 4,2 K i amb un camp coercitiu de 100 G a 1,85 K.

L'aparició d'ordre magnètic en aquest últim compost bidimensional $[\text{Sm}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}^7$ pot ser deguda a dos factors: i) l'augment de dimensionalitat respecte del compost monodimensional *cis*- $[\text{Sm}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ de la mateixa referència, ii) la substitució, en el compost bidimensional isoestructural $[\text{Gd}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$,⁵ de l'ió Gd^{3+} isòtrop per l'ió Sm^{3+} anisòtrop, el qual ha fet augmentar el valor del camp coercitiu en un ordre de 10 respecte del derivat de Gd^{3+} a la mateixa temperatura.

Per últim es pot observar també l'efecte de l'augment de dimensionalitat en els compostos tridimensionals publicats per Hulliger et al.⁸ on augmenten considerablement les temperatures crítiques: per al compost $\text{Gd}[\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $T_c = 10,2$ K; per al compost $\text{Sm}[\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $T_c = 10,5$ K.

2. Síntesi de compostos monodimensionals mixtos *d-f* amb $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$

2.1. Compostos monodimensionals amb *N,N'*-dimetilformamida

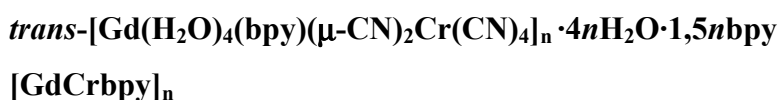


L'estratègia sintètica emprada per a l'obtenció d'aquestes espècies monodimensionals de $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ha estat la mateixa que per als compostos dinuclears $[\text{LnM}]$ descrits al Capítol II. En aquest cas s'han preparat els compostos amb Gd^{3+} i Yb^{3+} i s'ha utilitzat el $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ corresponent i el $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ com a reactius de partida.

⁸ Hulliger, F.; Landolt, M.; Vetsch, H.; *J. of Solid State Chem.*; **1976**; *18*; 283-291.

Els compostos obtinguts són molt més solubles que els compostos dinuclears de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ o $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ i això fa necessària la preparació de solucions més concentrades. Es dissolen 2,2 mmol del nitrat de lantànid corresponent en 20 ml de *N,N'*-dimetilformamida i 2,2 mmol de $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ en 30 ml d'aigua. Es mesclen les dues dissolucions, s'agita durant 20 minuts, es filtra per eliminar la possible terbolesa apareguda i es deixa reposar la dissolució a temperatura ambient. En qüestió de 4 o 5 dies comencen a aparèixer els primers cristalls que, a diferència dels obtinguts amb $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ i amb $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, no corresponen a espècies dinuclears sinó a cadenes. S'han obtingut monocristalls per a tots dos compostos i s'han resolt les seves estructures a baixa temperatura, donat que són inestables fora de la solució, per difracció de raigs X de monocristall. El rendiment calculat en la síntesi d'aquests productes està comprès entre el 60 i el 70%. Els resultats de les anàlisis elementals de C, H i N dels dos productes junt amb els percentatges teòrics d'aquests elements es mostren a l'Annex 1 de la Memòria. Aquests compostos s'abreviaran segons la nomenclatura $[\text{LnCr}]_n$.

2.2. Compost monodimensional amb 2,2'-bipiridina



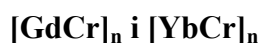
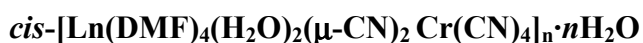
La síntesi d'aquest compost monodimensional amb $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ i 2,2'-bipiridina és idèntica a la dels sistemes monodimensionals $[\text{LnMbpy}]_n$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}; \text{Co}$) descrita a l'Apartat 2.2 del Capítol III. En la síntesi d'aquest producte s'utilitzarà $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ enlloc dels seus anàlegs $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ o $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$.

S'han obtingut monocristalls aptes per a difracció de raigs X de monocristall per al compost preparat amb Gd^{3+} i s'ha resolt la seva estructura mitjançant l'ús d'aquesta tècnica. El rendiment calculat en la síntesi d'aquest producte està comprès entre el 50 i el 65%. Els resultats de les anàlisis elementals de C, H i N d'aquest producte junt amb els percentatges teòrics d'aquests elements es mostren a l'Annex 1 de la Memòria. Aquest compost s'abreviarà segons la nomenclatura $[\text{GdCrbpy}]_n$.

3. Caracterització dels productes

3.1. Espectroscòpia d'infraroig

3.1.1. Compostos monodimensionals amb *N,N'*-dimetilformamida



Tot i tractar-se de compostos estructuralment no equivalents als compostos dinuclears amb $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ i $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ja descrits, en tots dos casos els espectres enregistrats tenen el mateix perfil ja discutit a l'Apartat 3.1 del Capítol II. A la Figura IV. 1 es mostra com a exemple l'espectre d'infraroig del compost $[\text{GdCr}]_n$.

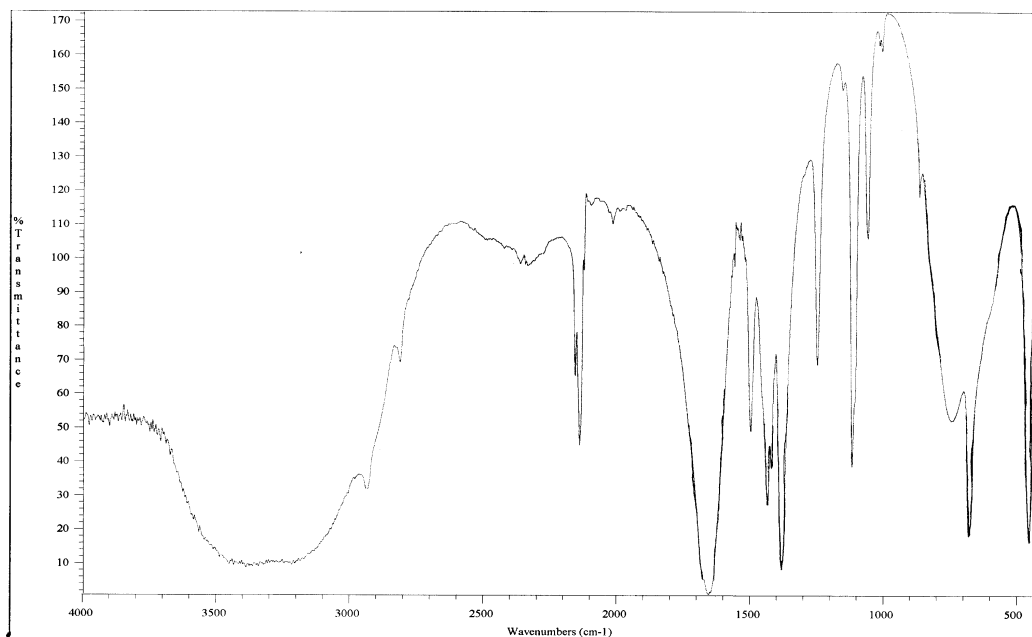
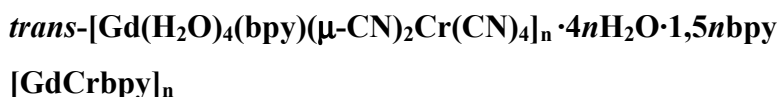


Figura IV. 1. Espectre d'infraroig del compost monodimensional $[\text{GdCr}]_n$ des de 400 fins a 2500 cm^{-1} .

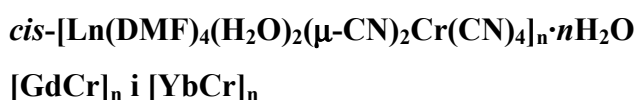
3.1.2. Compost monodimensional amb 2,2'-bipiridina



La isoestructuralitat d'aquest compost amb els compostos monodimensionals $[\text{LnMbpy}]_n$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}; \text{Co}$) del Capítol III fa que el seu espectre d'infraroig també sigui igual. Aquest espectre s'ha comentat ja a l'Apartat 3.1.1 del Capítol III.

3.2. Difracció de raigs X de monocristall

3.2.1. Compostos monodimensionals amb *N,N'*-dimetilformamida



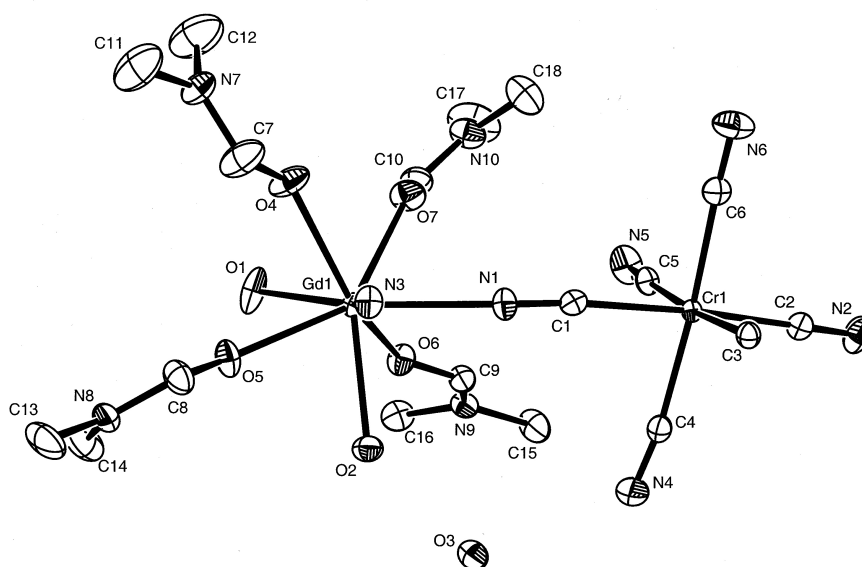
S'ha dut a terme la resolució de les estructures dels compostos monodimensionals $[\text{GdCr}]_n$ i $[\text{YbCr}]_n$ mitjançant la tècnica de difracció de raigs X de monocristall a baixa temperatura donat que els cristalls són inestables fora de la dissolució. L'anàlisi cristal·logràfica ha revelat que es tracta de dos compostos isoestructurals de fórmula $\textit{cis}-[\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-CN})_2\text{Cr}(\text{CN})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, on $\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}$ i Yb , l'estructura dels quals pertany al sistema monoclínic amb grup espacial $P2_1/n$. Les dades cristal·logràfiques referents a aquestes estructures estan recollides a la Taula IV. 1.

La unitat estructural bàsica d'aquests sistemes monodimensionals consisteix en l'associació de fragments $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ i $[\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}, \text{Yb}$) units per un lligand cianur. L'ió crom(III) disposa d'un altre lligand cianur en posició *cis* respecte del primer que també actua com a pont amb l'ió Ln^{3+} següent. Una representació gràfica d'aquesta unitat per al compost $[\text{GdCr}]_n$ es mostra a la Figura IV. 2.

Taula IV. 1. Dades cristal·logràfiques dels compostos monodimensionals $[\text{LnCr}]_n$.

	$[\text{GdCr}]_n$	$[\text{YbCr}]_n$
Fórmula empírica	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{CrGdN}_{10}\text{O}_7$	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{CrN}_{10}\text{O}_7\text{Yb}$
Pes molecular	711,80	727,59
Sistema cristal·lí	Monoclínic	Monoclínic
Grup espacial	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Z	4	4
a (Å)	13,1592(2)	13,027
b (Å)	12,8779(2)	12,7321(2)
c (Å)	18,9782(2)	18,9818(2)
α (°)	90	90
β (°)	109,83	110,0190(10)
γ (°)	90	90
V (Å³)	3025,30(7)	2958,05(6)
Radiació (Mo Kα), Å	0,71073	0,71073
ρ (calc) (g/cm³)	1,563	1,634
μ_{calc} (mm⁻¹)	2,582	3,561
T (K)	173(2)	173(2)
F(000)	1424	1448
Interval de Θ (recol·lecció dades)	1,65-28,28°	1,66-28,33°
Total reflexes mesurats	20152	19948
Reflexes independents [R(int)]	7471 [0,0321]	7309 [0,0438]
Assoliment de Θ_{max} (°)	99,2	99,1
Afin. paràmetres, restriccions	342, 0	342, 0
Índex R finals^a [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0263 wR2 = 0,0661	R1 = 0,0350 wR2 = 0,0855
Índex R totals^a	R1 = 0,0307 wR2 = 0,0678	R1 = 0,0400 wR2 = 0,0875
Goodness-of-fit on F²	1,016	1,014

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

Figura IV. 2. Unitat estructural bàsica del compost monodimensional $[\text{GdCr}]_n$.

L'ió Ln^{3+} presenta un nombre de coordinació 8. Sis àtoms d'oxigen (dues molècules d'aigua i quatre de *N,N'*-dimetilformamida) i dos àtoms de nitrogen dels lligands pont cianur formen la seva esfera de coordinació. Les distàncies Ln-O es mouen entre 2,355 i 2,403 Å per al compost $[\text{GdCr}]_n$ i entre 2,279 i 2,327 Å per al compost $[\text{YbCr}]_n$, de les quals, la distància mínima i màxima en tots dos casos corresponen a les molècules d'aigua coordinades a l'ió. Les distàncies Ln-lligand més llargues corresponen als àtoms de nitrogen dels lligands cianur pont: 2,517 i 2,521 Å per al compost de Gd^{3+} i 2,424 i 2,443 Å per al d' Yb^{3+} . Els valors estan en consonància amb la variació del radi atòmic dels lantànids.

L'entorn de l'ió Cr^{3+} consta de sis lligands cianur disposats geomètricament formant un octàedre irregular. Els valors de les distàncies Cr-C se situen entre els 2,062 i 2,095 Å.

Els dos cianurs que actuen com a pont entre l'ió Cr^{3+} i els dos ions Ln^{3+} veïns a la cadena es troben aquesta vegada en posició *cis* respecte de l'àtom de crom: l'angle CCrC format pels dos àtoms de carboni dels dos lligands cianur pont és de 94,63° per al compost $[\text{GdCr}]_n$ i de 94,94° per al compost $[\text{YbCr}]_n$. Per altra banda, l'angle NLnN format pels dos àtoms de nitrogen dels lligands cianur pont coordinats al lantànid i aquest mateix ió Ln^{3+} presenta un valor de 74,80° per al compost $[\text{GdCr}]_n$ i de 74,98° per al compost $[\text{YbCr}]_n$. Una vista de la cadena es mostra a la Figura IV. 3 per al compost $[\text{GdCr}]_n$.

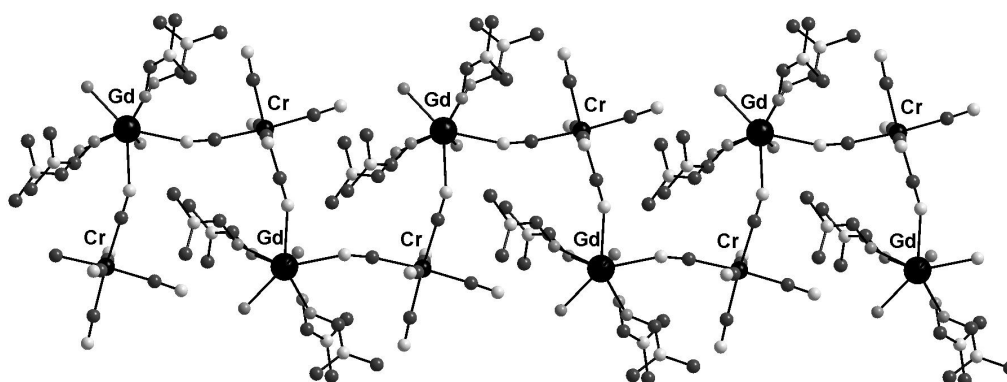


Figura IV. 3. Vista de la cadena $[\text{GdCr}]_n$.

L'angle CrLnCr és de $98,43^\circ$ i $98,59^\circ$ per als compostos $[\text{GdCr}]_n$ i $[\text{YbCr}]_n$ respectivament i l'angle LnCrLn presenta uns valors de $98,20^\circ$ i $98,48^\circ$ per als mateixos compostos. Existeixen dues distàncies M-Ln (o Ln-M) intramoleculares pràcticament idèntiques entre elles: la mitjana dels valors és de $5,652$ i $5,570 \text{ \AA}$ per als compostos $[\text{GdCr}]_n$ i $[\text{YbCr}]_n$ respectivament.

La projecció de l'estructura en el pla perpendicular a l'eix *a* del cristall per al compost $[\text{GdCr}]_n$ (Figura IV. 4) mostra com les cadenes creixen al llarg de l'eix *b* i s'empaqueten de forma paral·lela al llarg de l'eix *c* les unes lleugerament desplaçades respecte de les altres.

A la Figura IV. 5 es pot veure una projecció parcial de la xarxa cristal·lina sobre el pla perpendicular a l'eix *c* del cristall per al compost $[\text{GdCr}]_n$. Aquesta projecció correspon només al conjunt de cadenes representades per una sola de les quatre fileres presents a la Figura IV. 4. Les cadenes se situen de forma completament paral·lela al llarg de l'eix *a*. La capa superior o inferior de cadenes projectades en el mateix pla, pateix una translació tant al llarg de l'eix *a* com també del *b* respecte de la capa que es mostra a la Figura IV. 5.

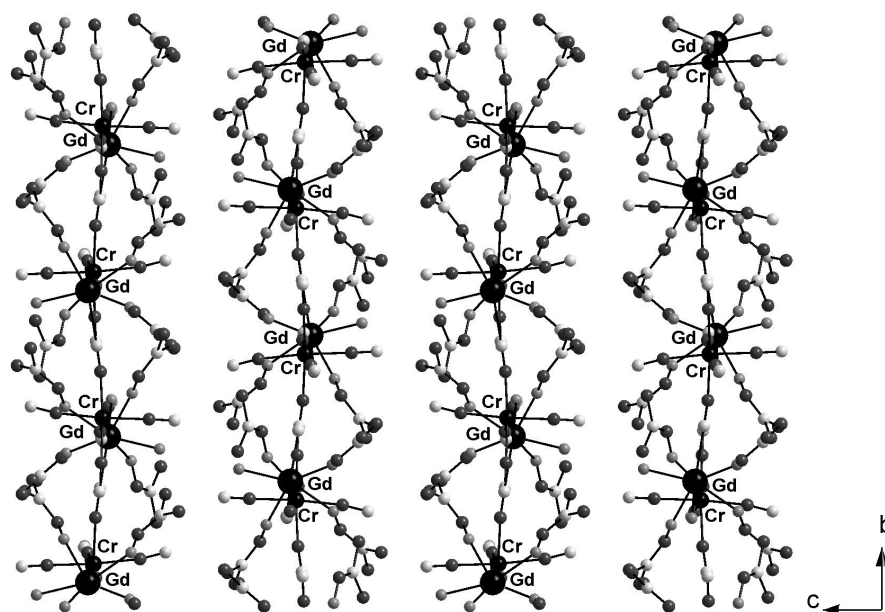


Figura IV. 4. Projecció de l'empaquetament cristal·lí en el pla *bc* per al compost $[\text{GdCr}]_n$.

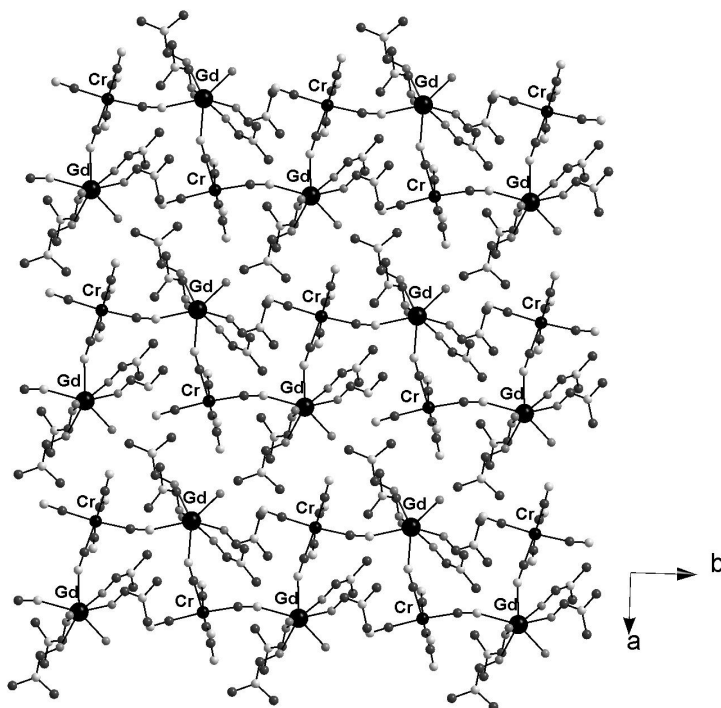
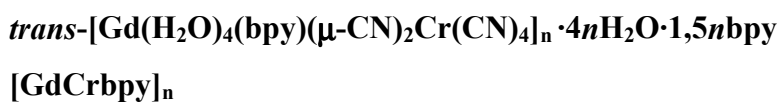


Figura IV. 5. Projecció parcial de l'empaquetament cristal·lí en el pla *ab* per al compost $[\text{GdCr}]_n$.

Les diferents cadenes s'enllacen entre elles mitjançant ponts d'hidrogen formant una xarxa supramolecular d'abast tridimensional. Els ponts d'hidrogen s'estableixen entre els quatre cianurs terminals del fragment $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, les dues molècules d'aigua del fragment $[\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ i la molècula d'aigua de cristal·lització. Les distàncies de entre l'àtom d'hidrogen i l'àtom acceptor del pont se situen entre 1,8 i 2,2 Å.

3.2.2. Compost monodimensional amb 2,2'-bipiridina



S'ha dut a terme la resolució de l'estructura del compost monodimensional $[\text{GdCrbpy}]_n$ mitjançant la tècnica de difracció de raigs X de monocristall. La resolució cristal·logràfica s'ha realitzat a baixa temperatura. L'anàlisi cristal·logràfica ha revelat que es tracta d'un compost de fórmula $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})(\mu\text{-CN})_2\text{Cr}(\text{CN})_4]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5n\text{bpy}$, l'estructura del qual pertany al sistema triclínic amb grup espacial *P-1*. Les

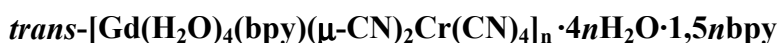
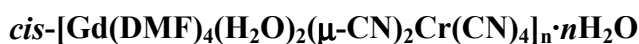
dades cristal·logràfiques referents a aquesta estructura estan recollides a la Taula IV. 2. Aquest compost és isoestructural amb els compostos $[\text{LnMbpy}]_n$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}; \text{Co}$) l'estructura dels quals s'ha comentat ja a l'Apartat 3.2.2 del Capítol III.

Taula IV. 2. Dades cristal·logràfiques del compost monodimensional $[\text{GdCrbpy}]_n$.

	$[\text{GdCrbpy}]_n$
Fórmula empírica	$\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{CrGdN}_{11}\text{O}_8$
Pes molecular	899,96
Sistema cristal·lí	Triclínic
Grup espacial	<i>P-1</i>
Z	2
a (Å)	9,8152(3)
b (Å)	10,7725(3)
c (Å)	19,7038(6)
α (°)	83,55
β (°)	83,7750(10)
γ (°)	65,0920(10)
V (Å³)	1873,30(10)
Radiació (Mo K_{α}), Å	0,71073
ρ (calc) (g/cm³)	1,595
μ_{calc} (mm⁻¹)	2,107
T (K)	173(2)
F(000)	902
Interval de Θ(recol·lecció dades)	2,09-28,31°
Total reflexes mesurats	12920
Reflexes independents [R(int)]	8824 [0,0308]
Assoliment de Θ_{max} (%)	94,7
Afin. paràmetres, restriccions	488, 0
Índex R finals^a [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0339
	wR2 = 0,0791
Índex R totals^a	R1 = 0,0392
	wR2 = 0,0810
Goodness-of-fit on F²	1,017

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

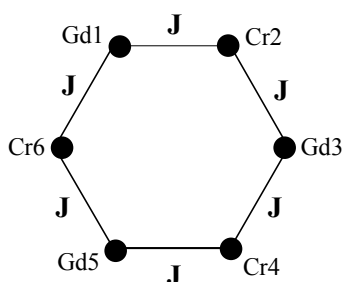
4. Estudi magnètic de compostos monodimensionals mixtos *d-f* amb ions Gd^{3+} i $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$



En aquest Apartat s'ha estudiat el comportament magnètic de compostos mixtos *3d-4f* sense acoblament espín-òrbita de primer ordre. S'han realitzat mesures de susceptibilitat

enfront de la temperatura amb l'aplicació d'un camp magnètic de 1000 G per a dos compostos de Gd^{3+} i Cr^{3+} . El primer d'ells és el compost monodimensional $[\text{GdCr}]_n$ amb fórmula *cis*- $[\text{Gd}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-CN})_2\text{Cr}(\text{CN})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$. El segon sistema també monodimensional estudiat en aquest Apartat és el compost $[\text{GdCrbpy}]_n$, de fórmula *trans*- $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})(\mu\text{-CN})_2\text{Cr}(\text{CN})_4]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5nbpy$.

Actualment no existeixen expressions matemàtiques que permetin ajustar les dades magnètiques de sistemes monodimensionals infinits amb espín $S = 7/2$ i $3/2$ alternats. Per tal de poder analitzar aquestes dades a partir del seu ajust es va considerar un sistema en forma d'anell de sis àtoms metàl·lics (tres ions Gd^{3+} i tres ions Cr^{3+} alternats) que, de forma aproximada, descriuria el comportament magnètic de les cadenes reals suposant un valor petit de la constant d'acoblament magnètic J . L'Esquema IV. 1 és una representació del model anular emprat en l'ajust d'aquestes dues cadenes.



Esquema IV. 1. Model hexagonal, format per tres ions Gd^{3+} i tres ions Cr^{3+} alternats, emprat en l'ajust de les dades magnètiques dels dos sistemes monodimensionals $[\text{GdCr}]_n$ i $[\text{GdCrbpy}]_n$.

L'ajust d'ambdós conjunts de dades es va fer d'acord amb el hamiltonià isòtrop d'interacció següent:

$$H = J(S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_4 + S_4S_5 + S_5S_6 + S_6S_1)$$

Els dos paràmetres lliures en l'ajust són $g_{mitjana}$ i J , i l'ajust mitjançant el formalisme dels operadors tensorials irreductibles (ITO) utilitzant el programa CLUMAG⁹ va proporcionar els següents resultats: per al compost $[\text{GdCr}]_n$,

⁹ Gatteschi, D.; Pardi, L.; *Gazz. Chim. Ital.*; **1993**; *123*; 231.

$$g_{\text{mitjana}} = 2,01; J = 0,52 \text{ cm}^{-1}; R = 2,07 \times 10^{-5}$$

i per al compost $[\text{GdCrbpy}]_n$,

$$g_{\text{mitjana}} = 2,05; J = 1,06 \text{ cm}^{-1}; R = 2,137 \times 10^{-4}.$$

Tots dos compostos presenten una dèbil interacció antiferromagnètica entre ions de diferent naturalesa i, degut a la no compensació d'espins, donen lloc a cadenes ferrimagnètiques. Les corbes experimentals $\chi_M T$ en funció de la temperatura i les teòriques derivades de l'ajust per als compostos $[\text{GdCr}]_n$ i $[\text{GdCrbpy}]_n$ es mostren a la Figura IV. 6.

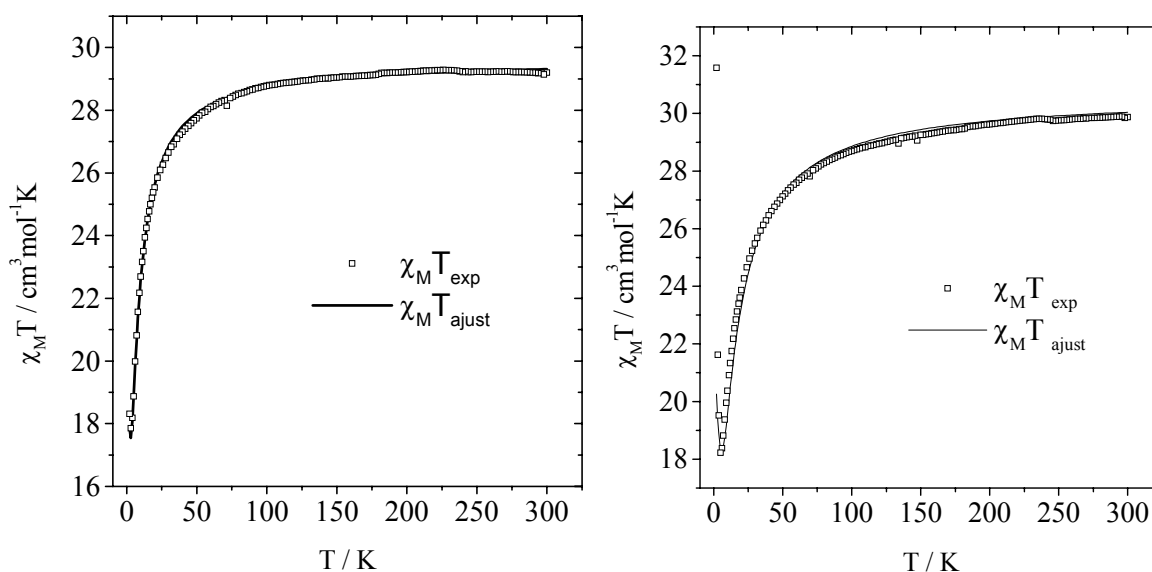
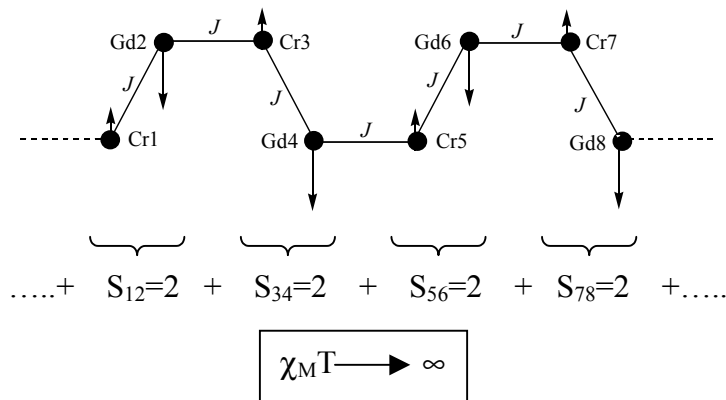


Figura IV. 6. Dependència tèrmica a 0,1 T de $\chi_M T$ per al compost $[\text{GdCr}]_n$ (esquerra) i $[\text{GdCrbpy}]_n$ (dreta) i ajust de la corbes amb un hamiltonià d'espín isòtrop.

El model hexagonal adoptat per a l'ajust de les dades magnètiques d'aquestes cadenes presenta un límit numèric associat a la quantitat d'ions existents en el model. El valor màxim de $\chi_M T$ que es pot assolir amb aquest model és de $21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ corresponent a un valor d'espín $S_T = 6$, que resulta de la suma dels espins residuals dels tres parells $\text{Gd}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ de l'anell ($S_{\text{parell}} = 7/2 - 3/2 = 2$). Lògicament, en el sistema monodimensional

real, el nombre infinit de parells $\text{Gd}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ fa que la corba de $\chi_M T$ també tendeixi a infinit a baixa temperatura tal i com s'indica a l'Esquema IV. 2.



Esquema IV. 2. Esquema de la topologia dels espins en un sistema monodimensional assumint interacció antiferromagnètica entre ions continus.

S'han dut a terme diverses simulacions de $\chi_M T$ vs. T utilitzant el mateix model i el mateix mètode i fixant el valor de $g_{mitjana} = 2,00$ però variant el valor de J des de 0 fins a 2 cm^{-1} . Aquestes simulacions es mostren a la Figura IV. 7. Tal i com era de preveure, com més positiu és el valor de J , i per tant més antiferromagnètic l'acoblament, el mínim de $\chi_M T$ pateix un desplaçament cap a temperatures superiors.

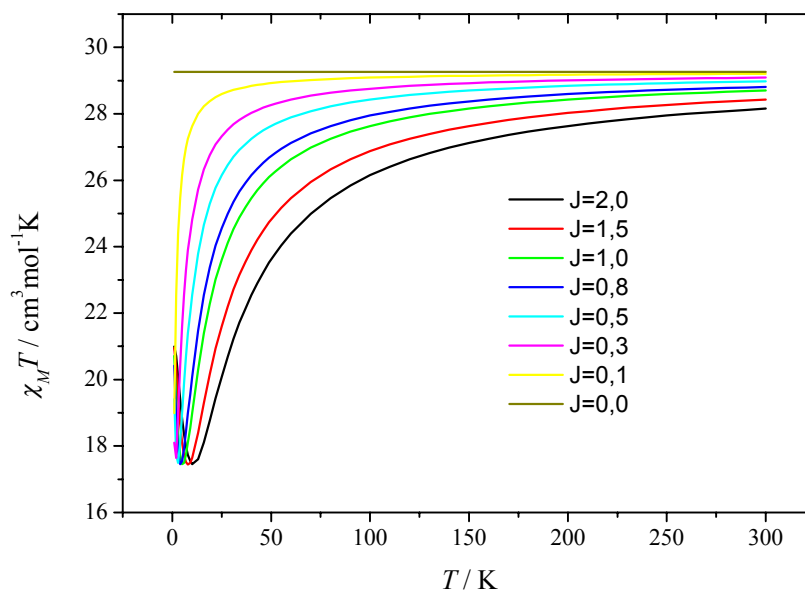


Figura IV. 7. Simulacions de la corba de $\chi_M T$ enfront la temperatura amb un valor fix de $g_{mitjana} = 2,00$ i diferents valors de J des de 0 fins a 2 cm^{-1} .

La interacció entre ions Gd^{3+} i Cr^{3+} sembla ser típicament antiferromagnètica. En tots els exemples bibliogràfics trobats i comentats a l'Apartat 1 d'aquest Capítol, la magnitud de la constant d'acoblament J és de l'ordre de $0,35 \text{ cm}^{-1}$ amb un paràmetre g molt proper a 2,00.^{3,5,6} Els valors de g_{mitjana} i J obtinguts en els ajustos de les dades magnètiques dels productes presentats en aquest Capítol confirmen també en aquest cas el caràcter antiferromagnètic de la interacció tot i que amb valors de J lleugerament més alts que els trobats fins ara. Es tracta d'un valor de $J = 0,52 \text{ cm}^{-1}$ per a la cadena $[\text{GdCr}]_n$ i d'aproximadament el doble, $J = 1,06 \text{ cm}^{-1}$, per a la cadena $[\text{GdCr bpy}]_n$. Es desconeix pel moment el factor o factors estructurals capaços de modificar la magnitud de la interacció.

ABSTRACT

The aim of this chapter is to synthesize and characterize new *3d-4f* molecule-based compounds without first order spin-orbit coupling. Therefore, lanthanide ions as well as transition metal ions with no orbital angular momentum were used in the synthesis. In this case, the magnetic properties of a free ion depend only on its spin angular momentum and no intrinsic anisotropy will be observed. The Gd^{3+} ion, with its symmetric $^8\text{S}_{7/2}$ ground term, is the only Ln^{3+} ion without orbital angular momentum. Regarding the transition metal, Cr^{3+} it is also a good candidate to obtain this kind of compounds.

The preparation of two different kinds of compounds is described in this chapter: a) monodimensional compounds of formula *cis*- $[\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-CN})_2\text{Cr}(\text{CN})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}$ and Yb ; DMF = *N,N'*-dimethylformamide) abbreviated as $[\text{LnCr}]_n$ and b) one monodimensional compound of formula *trans*- $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})(\mu\text{-CN})_2\text{Cr}(\text{CN})_4]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 1.5nbpy$ abbreviated as $[\text{GdCrbpy}]_n$. Type b) compound is isostructural with the $[\text{LnMbpy}]_n$ one-dimensional compounds prepared with $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ and $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ and with 2,2'-bipyridine as described in Chapter III.

Because of the particular characteristics of compounds with Gd^{3+} ions, only $[\text{GdCr}]_n$ and $[\text{GdCrbpy}]_n$ systems were studied from a magnetic point of view. In order to fit the magnetic data of both compounds, an isotropic spin Hamiltonian was used and applied to a 6-membered ring model in which six metal atoms occupy the apices of the hexagon. They are three Gd^{3+} ions and three Cr^{3+} ions disposed in an alternated way, simulating approximately empirical infinite chains with a unique exchange constant value (J) for each compound.

The $\chi_M T$ vs. T curves for both compounds were satisfactorily fitted and the results are the following: $g_{av} = 2.01$ and $J = 0.52 \text{ cm}^{-1}$ for the $[\text{GdCr}]_n$ and $g_{av} = 2.05$ and $J = 1.06 \text{ cm}^{-1}$ for the $[\text{GdCrbpy}]_n$. The fits show the weak ferrimagnetic character of these one-

dimensional systems, which is in accordance with other similar systems already published.

ASSOCIATED PUBLICATIONS

Structure and Magnetism of the First Cyano-Bridged Hetero-One Dimensional Gd(III)-Cr(III) Complexes. Albert Figuerola, Carmen Diaz, Mohamed S. El Fallah, Joan Ribas, Miguel Maestro and José Mahía; *Chem. Commun.*, **2001**, 1204.