



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Compostos de coordinació magnètics i/o luminescents derivats d'elements 3d o 4f: Cercant sistemes multipropietat

Berta Casanovas Bayo

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

“Compostos de coordinació magnètics i/o luminescents derivats d'elements 3d o 4f: Cercant sistemes multipropietat”

Programa de doctorat: Nanociències

Autora: Berta Casanovas Bayo

Directors: Ramon Vicente Castillo

Mohamed Salah El Fallah El Boufrahi

Tutor: Ramon Vicente Castillo

Departament de Química Inorgànica i Orgànica,

Secció de Química Inorgànica

Facultat de Química



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

A la meua família.

A l'Arturo.

Índex

1. Introducció.....	1
1.1. Materials Moleculars.....	3
1.2. Magnetisme Molecular.....	4
1.2.1. Magnetisme de la matèria.....	7
1.2.2. Llei de Curie.....	9
1.2.3. Equació de Van Vleck.....	11
1.2.4. Comportament d'imant molecular.....	12
1.2.5. Estudis de la susceptibilitat magnètica sota corrent altern.....	14
1.3. Luminescència.....	20
1.3.1. Sensibilització (o efecte antena).....	25
1.3.2. Solvatocromisme.....	27
1.3.3. Rendiment quàntic.....	28
1.3.4. Temps de vida.....	29
1.3.5. Espectres d'emissió dels Ln(III).....	31
1.4. Quiralitat.....	33
1.5. Objectius.....	36
1.6. Bibliografia.....	37
2. Compostos de Manganès derivats de l'ús de lligands R-salicilaldoxima...	41
2.1. Introducció i antecedents.....	43
2.2. Compost de Manganès amb lligands salicilaldoxima i azidur.....	46
2.2.1. Procediment experimental.....	47
2.2.2. Estudi estructural.....	48
2.2.3. Estudi magnètic.....	52
2.3. Compostos de Manganès amb lligands salicilaldoxima i 9-antracecarboxilat.....	60

2.3.1. Procediment experimental.....	62
2.3.2. Estudi estructural.....	64
2.3.3. Estudi magnètic.....	81
2.3.4. Estudi foto-físic.....	87
2.4. Bibliografia.....	88
3. Compostos amb Ln(III) i lligands carboxilat.....	91
3.1. Introducció i antecedents.....	93
3.2. Compostos derivats de l'àcid 9-antracecarboxílic.....	97
3.2.1. Compostos amb 9-antracecarboxilat i 2, 2'-bipiridina.....	98
3.2.1.1. Procediment experimental.....	98
3.2.1.2. Estudi estructural.....	100
3.2.1.3. Estudi magnètic.....	103
3.2.1.4. Estudi de la luminescència.....	108
3.2.2. Compostos amb 9-antracecarboxilat i 1,10-fenantrolina.....	111
3.2.2.1. Procediment experimental.....	112
3.2.2.2. Estudi estructural.....	113
3.2.2.3. Estudi magnètic.....	116
3.2.2.4. Estudi de la luminescència.....	120
3.2.3. Compostos amb 9-antracecarboxilat i 2,2':6':2''-terpiridina.....	122
3.2.3.1. Procediment experimental.....	122
3.2.3.2. Estudi estructural.....	124
3.2.3.3. Estudi magnètic.....	131
3.2.3.4. Estudi de la luminescència.....	135
3.3. Compostos derivats de l'àcid 2-fluorobenzoic.....	138
3.3.1. Compostos amb 2-fluorobenzoat i 1,10-fenantrolina.....	138
3.3.1.1. Procediment experimental.....	139
3.3.1.2. Estudi estructural.....	140
3.3.1.3. Estudi magnètic.....	148
3.3.1.4. Estudi de la luminescència.....	152
3.3.2. Compostos amb 2-fluorobenzoat i 2,2':6',2''-terpiridina.....	155
3.3.2.1. Procediment experimental.....	155
3.3.2.2. Estudi estructural.....	157
3.3.2.3. Estudi magnètic.....	163
3.3.2.4. Estudi de la luminescència.....	167

3.4. Compostos derivats dels àcids (R)-(-)- o (S)-(+)-2-(6-metoxi-2-naftil)propioníc.....	171
3.4.1. Procediment experimental.....	173
3.4.2. Estudi estructural.....	176
3.4.3. Estudi magnètic.....	183
3.4.4. Estudi de les propietats foto-físiques.....	186
3.5. Compostos derivats de l'àcid (S)- o (R)-(\pm)-2-fenilpropioníc.....	192
3.5.1. Procediment experimental.....	193
3.5.2. Estudi estructural.....	195
3.5.3. Estudi magnètic.....	206
3.5.4. Estudi foto-físic.....	210
3.6. Discussió general dels compostos amb Ln(III) i lligands carboxilat obtinguts.....	217
4. Resum.....	231
5. Conclusions.....	239
Annexos.....	245
Treballs publicats.....	271

Abreviacions

H₂-Salox	Salicilaldoxima
Pr₄N	tetrapropilamoni
H-9-AC	Àcid 9-antracecarboxílic
H-2-FBz	Àcid 2-florobenzoic
R- o S-HL₁	Àcid (R)- o (S)-(±)-2-(6-metoxi-2-naftil)propioníc
R- o S-HL₂	Àcid (R)- o (S)-(±)-2-fenilpropioníc
bpy	2,2'-bipiridina
phen	1,10-fenantrolina
terpy	2,2':6',2''-terpiridina
py	piridina
DMF	dimetilformamida
IR	Infra-Roig
SMM	<i>Single Molecule magnet</i>
BVS	<i>Bond Valence Sum</i>
DC	Dicroisme Circular
CPL	Luminescència Circularment Polaritzada
QTM	efecte túnel de la magnetització

1. Introducció

1.1. Materials Moleculars

Els materials moleculars es defineixen com molècules discretes que presenten propietats físiques interessants derivades de la pròpia espècie aïllada o bé de la cooperació molecular. Degut a que aquestes molècules poden presentar propietats magnètiques, elèctriques i òptiques, tradicionalment atribuïdes només a materials metàl·lics, aliatges o òxids, les molècules funcionals es presenten com a fermes candidates per a substituir els materials convencionals utilitzats per aplicacions tecnològiques o biomèdiques.^[1]

Així doncs, un canvi estructural controlat de la molècula pot arribar a modificar dràsticament les propietats físiques del material i, per tant, el disseny de la síntesi, l'estudi estructural i la correlació entre l'estructura i les propietats observades són peces clau en l'estudi d'aquests tipus de materials. A més, el plantejament del disseny sintètic permet controlar la mida, la forma, la nuclearitat, la càrrega, la polaritat i la reactivitat de la molècula obtinguda, entre d'altres.

Típicament per a l'obtenció de molècules funcionals s'utilitzen rutes sintètiques relativament senzilles fent ús de la química de coordinació, la química supramolecular i la química orgànica. Entre aquestes, la química de coordinació, que implica la presència d'almenys un metall coordinat a lligands orgànics, ofereix un ventall de possibilitats gairebé infinit per a l'obtenció de possibles materials moleculars, ja que les propietats físiques poden derivar del metall, dels lligands presents o bé de la interacció entre aquestes dues variables.

La recerca de materials moleculars amb propietats tecnològiques interessants va començar fa més de 70 anys amb el descobriment dels primers compostos de fórmula $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{NCR}_2)_3]$ ^[2] que presentaven transicions d'espín aplicables en electrònica molecular.^[3] Des d'aleshores, s'han descobert altres materials

moleculars que actuen com a conductors, semiconductors o superconductors,^[4] ferriimants, ferroimants^[5] o emissors en el rang del visible i l'infra-roig (IR) proper basats en cations lantani trivalents (Ln(III)) amb lligands policonjugats, entre d'altres.^[6]

Degut a la seva versatilitat i les seves propietats òptiques, magnètiques o conductores, els materials moleculars es postulen per a ser aplicats en la futura electrònica i espintrònica molecular i en biomedicina.^[6,7]

Recentment, la investigació el camp dels materials moleculars s'ha centrat en l'obtenció de compostos multifuncionals, és a dir, molècules que presenten dues o més propietats físiques que coexisteixen o interaccionen entre elles, com per exemple molècules amb propietats magnètiques i conductores,^[8-10] magnètiques i quirals,^[11-13] amb propietats conductores i transició d'espín^[14] o amb propietats magnètiques i luminescents.^[15]

El ventall de possibilitats que ofereix la síntesi molecular no té precedents i permet obtenir compostos amb propietats físiques interessants i prometedores que es poden adaptar en funció de les aplicacions desitjades.

A continuació es presenten breument els principals conceptes fonamentals relacionats amb les propietats magnètiques, luminescents i quirals, observades en els compostos de coordinació obtinguts al llarg d'aquest treball.

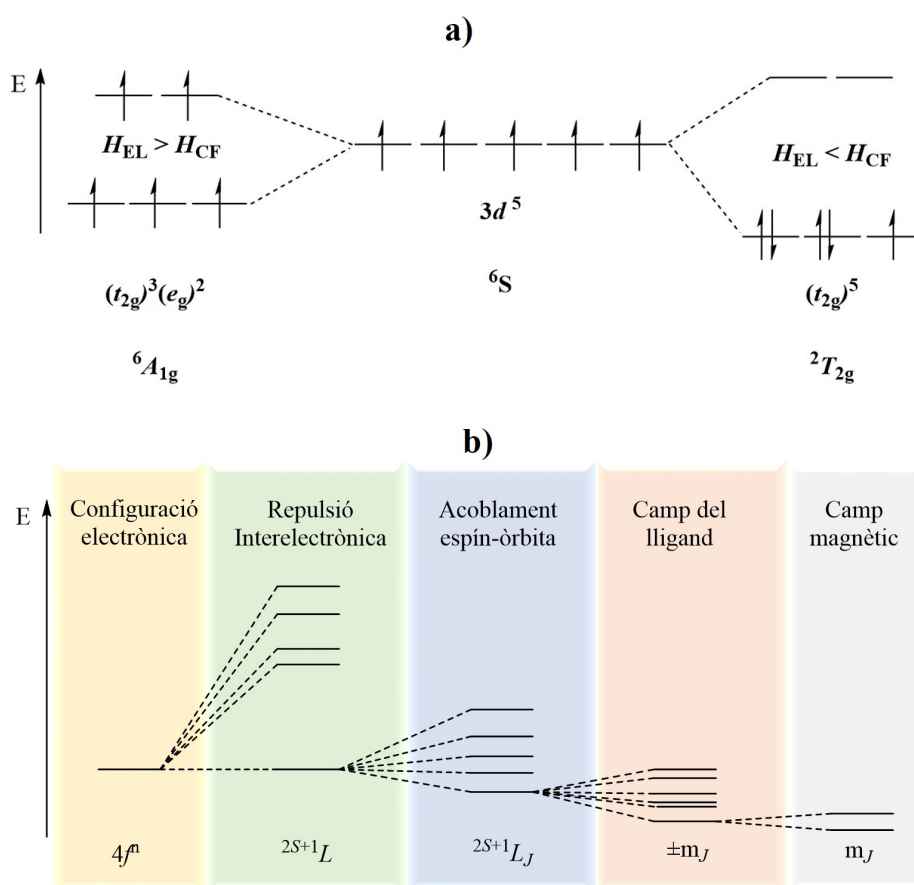
1.2. Magnetisme Molecular

Tal i com es descriurà en el capítol de resultats, en aquesta tesi doctoral s'ha treballat, per una banda, amb cations de metalls de transició (3d) i, per l'altra, amb cations trivalents de metalls lantànids (4f). Per tal d'entendre les propietats magnètiques dels complexos obtinguts és necessari explicar breument les diferències entre les estructures electròniques d'aquests dos tipus d'elements.

Quan un metall polieletrònic amb electrons desaparellats es troba en un entorn de coordinació, existeixen diferents pertorbacions que modifiquen l'energia del conjunt d'electrons respecte a l'energia de la configuració electrònica de l'ió lliure, generant els anomenats termes energètics o espectroscòpics. En el cas dels metalls de transició, les pertorbacions més importants degut a la naturalesa dels orbitals d , són conseqüència de les repulsions interelectròniques dels electrons (H_{EL}) i de l'acció del camp cristal·lí generat pels lligands que envolten al catió (H_{CF}). L'ordre relatiu entre aquests dos efectes variarà segons si ens trobem davant d'un ió de camp feble ($H_{EL} > H_{CF}$) o de camp fort ($H_{EL} < H_{CF}$) tal i com es mostra a l'Esquema 1.1.a.^[16] En ambdós casos el moment angular orbital dels electrons (L) es veu modificat pel camp dels lligands i es pot considerar nul. Posteriorment els termes espectroscòpics formats es veuen afectats per altres pertorbacions de menor energia com pot ser l'acoblament espín-òrbita, el desdoblament a camp zero o l'efecte Zeeman, que provoquen el desdoblament dels termes en nivells i subnivells.

En canvi, els ions trivalents de metalls lantànids presenten els orbitals $4f$ molt ben protegits pels orbitals totalment ocupats $5s$ i $5p$. Quan aquests ions formen part d'un complex de coordinació i, per tant, es troben sota l'acció del corresponent camp dels lligands, la configuració electrònica no es veu gaire afectada en comparació a la de l'ió lliure.^[17] En conseqüència, per a aquesta sèrie d'àtoms, el moment orbital dels electrons no es pot considerar negligible ($L \neq 0$). En aquests ions l'estructura electrònica ve determinada per la repulsió interelectrònica seguida per l'efecte de l'acoblament espín-òrbita o de Russell-Saunders (Esquema 1.1.b). El desdoblament dels estats electrònics és, per tant, gairebé independent de l'entorn químic de l'ió Ln(III). Degut a la importància tant del moment angular d'espín (S) com del moment angular orbital, per tal de descriure els termes derivats del desdoblament causat per l'acoblament espín-òrbita és necessari definir el nombre quàntic J . Així, $J = S - L$ per a ions amb nombre d'electrons f menor de 7, mentre que si el nombre és més gran de 7 aleshores $J = S + L$. L'ordenació energètica resultant dels estats electrònics dels ions Ln(III) es troba representada a la Figura 1.1. És necessari remarcar que en el cas de l'ió Gd(III), amb configuració electrònica $4f^7$, el moment orbital és nul ($L = 0$) i, per

tant, aquest ió no experimenta la pertorbació derivada de l'acoblament espín-òrbita. Per altra banda, en el cas de l'ió Eu(III) amb configuració $4f^6$ el moment d'espín ($S = 3$) es compensa amb el moment orbital ($L = 3$), provocant que la constant d'acoblament espín-òrbita (J) sigui nul·la en l'estat electrònic fonamental. Tot i així, tal i com es veurà més endavant, l'Eu(III) presenta nivells electrònics excitats molt pròxims en energia al fonamental que, fins i tot a temperatures no gaire elevades, s'hi troben poblats.



Esquema 1.1. a) Estructura electrònica per a un ió d^5 en entorn de camp feble ($H_{EL} > H_{CF}$) i de camp fort ($H_{EL} < H_{CF}$). b) Desdoblament del diagrama d'energies de l'estructura electrònica dels ions Ln(III) polinuclears sota diferents pertorbacions.

Per a ions Ln(III) cada multiplet J es troba degenerat en $2J + 1$ estats. Posteriorment, el desdoblament de l'energia d'aquests estats $\pm m_J$ si que depèn de la pertorbació del camp cristal·lí (Esquema 1.1.b). L'ordre d'energies dels estats resultants es pot estudiar a partir dels formalismes de Stevens o de Wybourne.^[18,19] Ara bé, el càlcul és summament complicat degut a la gran

parametrització, sobretot si l'ió Ln(III) presenta un entorn de coordinació de baixa simetria com és el cas dels compostos de coordinació amb lantànids obtinguts al llarg d'aquesta recerca.

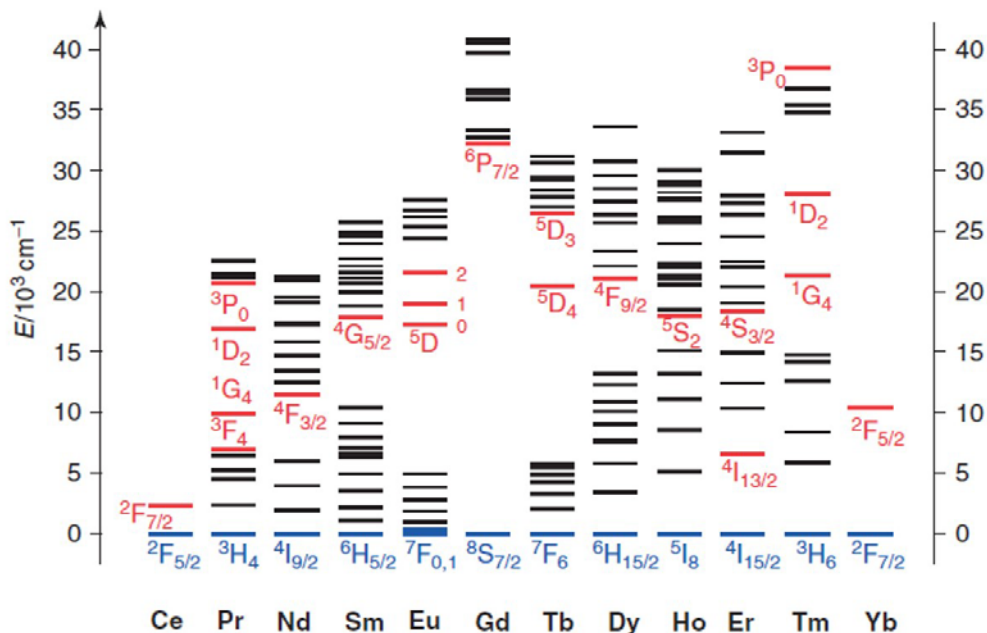


Figura 1.1. Diagrama d'energies dels estats electrònics dels ions Ln(III).

1.2.1. Magnetisme de la matèria

El magnetisme molecular estudia l'efecte d'un camp magnètic extern sobre els nivells energètics d'un ió o metall per formar els anomenats estats, descrits pel hamiltonià de Zeeman.^[16] Normalment, es treballa amb camps magnètics amb energia de l'ordre dels cm^{-1} , per tant, només s'estudiaran els estats derivats del terme electrònic fonamental. La població d'aquests estats dependrà de la temperatura i de la distribució de Boltzmann.

Quan una substància amb electrons desaparellats és sotmesa a un camp magnètic extern (\vec{H}), s'observa que el camp magnètic mesurat a l'interior d'aquesta, paràmetre conegut com a inducció magnètica (\vec{B}), té un valor diferent al del camp lliure:

$$\vec{B} = \vec{H} + \Delta\vec{H} \quad 1.1$$

Aquesta variació de \vec{H} és produïda per la magnetització (\vec{M}) de la mostra, és a dir, per la densitat de moments magnètics (μ) orientats en funció de \vec{H} . La completa orientació dels μ de la molècula podrà ser observable, en alguns casos, a baixes temperatures ja que a elevades temperatures l'energia tèrmica tendeix a contrarestar la coherència entre les orientacions dels μ .

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad 1.2$$

Un compost diamagnètic, on tots els electrons es troben aparellats, repel·leix el camp magnètic extern i, per tant, s'observa que $\vec{B} < \vec{H}$. En canvi, un compost paramagnètic, amb electrons desaparellats, és atret per un camp magnètic extern, ja que aquests s'orienten de manera paral·lela i en el mateix sentit que \vec{H} , provocant que $\vec{B} > \vec{H}$.

En magnetisme molecular es treballa habitualment amb el paràmetre de susceptibilitat magnètica (χ) que relaciona la variació de la magnetització de la mostra en funció del camp magnètic aplicat. Sota condicions de camps magnètics no massa elevats i baixes temperatures es pot definir χ com:

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad 1.3$$

La susceptibilitat magnètica és adimensional, però normalment es treballa amb la susceptibilitat magnètica molar (χ_M) definida per l'expressió 1.4:

$$\chi_M = \chi \frac{W_M}{\rho} \quad 1.4$$

On W_M representa el pes molecular del sòlid (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) i ρ la densitat (en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Per tant χ_M té unitats de $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

Degut als electrons aparellats de les capes internes dels àtoms, una mostra amb electrons desaparellats presenta cert caràcter diamagnètic. Així, la susceptibilitat total mesurada (χ_{Mes}) correspon a la suma de les contribucions diamagnètiques (χ_{Dia}) i paramagnètiques (χ_{Para}). L'aportació diamagnètica presenta sempre un valor negatiu, mentre que la paramagnètica implica valors positius. És per això

que en el càlcul de la susceptibilitat total d'una mostra paramagnètica, s'ha d'eliminar la component diamagnètica:

$$\chi_{Para} = \chi_{Mes} - \chi_{Dia} \quad 1.5$$

La contribució diamagnètica es pot calcular a partir de les taules de Pascal o bé, de forma aproximada, fent ús de l'equació 1.6.^[20]

$$\chi_{Dia} = -\frac{W_M}{2} \cdot 10^{-6} \quad 1.6$$

1.2.2. Llei de Curie

La llei de Curie ens permet calcular el valor de susceptibilitat magnètica per a un electró aïllat sota un camp magnètic (\vec{H}) a temperatures relativament altes. Es pot definir la susceptibilitat magnètica (χ_M) amb l'equació de Curie, que correspon a la següent igualtat:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{Ng^2\mu_\beta^2}{4k_B T} \quad 1.7$$

I, per tant:

$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu_\beta^2}{4k_B T} \cdot \frac{W_M}{\rho} \quad 1.8$$

On N fa referència al nombre d'Avogadro, μ_β representa el magnetó de Bohr, és a dir, el moment magnètic de l'electró lliure, i k_B és la constant de Boltzmann, igual a $0.695 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Generalment es treballa amb el producte $\chi_M T$, així la llei de Curie es defineix com:

$$\chi_M T = \frac{Ng^2\beta^2}{4k_B} \cdot \frac{W_M}{\rho} \quad 1.9$$

Aquest valor de $\chi_M T$ es pot aplicar, tenint en compte la definició de la magnetització de la fórmula de Brillouin, a compostos amb metalls de transició que presentin un terme energètic amb component orbital nul·la on el moment magnètic queda descrit per la component d'espín (S) de la molècula:

$$\chi_M T = \frac{N g^2 \beta^2}{3k_B} \cdot \frac{W_M}{\rho} \cdot S(S+1) \quad 1.10$$

Per contra, el magnetisme en ions lantànid es veu influenciat tant pel moment magnètic d'espín (S) com pel moment magnètic orbital ($L \neq 0$), l'acoblament dels quals queda palès en el nombre quàntic J . Així, En el cas d'ions Ln(III) lliures la llei de Curie pren la següent forma:

$$\chi_M T = \frac{N g_J^2 \beta^2}{3k_B} \cdot \frac{W_M}{\rho} J(J+1) \quad 1.11$$

On el factor de Landé (g_J) és igual a:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad 1.12$$

Utilitzant les fórmules anteriors s'obtenen els valors de $\chi_M T$ i g_J per als diferents Ln(III) recollits a la Taula 1.1. Com ja s'ha comentat anteriorment, l'efecte del camp dels lligands sobre els ions Ln(III) pertorba feblement les energies dels estats electrònics fonamentals de l'ió. Així, la contribució de l'acció dels lligands a les propietats magnètiques estàtiques dels compostos amb lantànids serà només observable a baixes temperatures, quan l'energia tèrmica disminueixi i no es poblin els estats excitats. A temperatura ambient els valors de $\chi_M T$ experimentals dels compostos de coordinació acostumen a coincidir amb els tabulats, ja que els estats excitats m_J es troben poblats i es pot tractar l'ió Ln(III) com si estigués aïllat dels lligands coordinats.

És necessari remarcar que la raó per la qual els compostos amb Eu(III), amb estat fonamental $J = 0$, presenten valors no nuls de $\chi_M T$ a temperatura ambient és perquè existeixen estats excitats a energies molt properes (que sí presenten acoblament espín òrbita) i que es poblin a aquesta temperatura.

Taula 1.1. Configuració electrònica, terme energètic fonamental, valors de g_J , $\chi_M T_{\text{cal}}$ i $\chi_M T_{\text{exp}}$ per als diferents ions Ln (III). Els valors de g_J s'han calculat a partir de l'equació 1.12, mentre que els $\chi_M T_{\text{cal}}$ s'han calculat amb la llei de Curie (equació 1.11).^[21]

Ln (III)	Configuració	Estat fonamental	g_J	$\chi_M T_{\text{cal}}(\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K})$	$\chi_M T_{\text{exp}}(\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K})$
Ce	f^1	$^2F_{5/2}$	6/7	0.80	0.66 - 0.78
Pr	f^2	3H_4	4/5	1.60	1.45 - 1.62
Nd	f^3	$^4I_{9/2}$	8/11	1.64	1.45 - 1.53
Pm	f^4	5I_4	2/5	0.90	1.05
Sm	f^5	$^6H_{5/2}$	2/7	0.09	0.32
Eu	f^6	7F_0	-	-	1.53
Gd	f^7	$^8S_{7/2}$	2	7.88	7.61 - 7.80
Tb	f^8	7F_6	3/2	11.82	11.76 - 12.01
Dy	f^9	$^6H_{15/2}$	4/3	14.17	13.01 - 14.05
Ho	f^{10}	5I_8	5/4	14.07	13.26 - 13.78
Er	f^{11}	$^4I_{15/2}$	6/5	11.48	11.05 - 11.28
Tm	f^{12}	3H_6	7/6	7.15	7.03
Yb	f^{13}	$^2F_{7/2}$	8/7	2.57	2.53

1.2.3. Equació de Van Vleck

John Hasbrouck Van Vleck va resoldre l'equació de la susceptibilitat molar en funció de la temperatura, suposant que es treballa a camps magnètics baixos i a baixes temperatures (equació 1.3).^[22] Per descriure aquesta dependència va utilitzar el mètode pertorbacional, que descompon l'energia del sistema en funció de les pertorbacions afegides:

$$E_n = E_n^0 + H E_n^{(1)} + H^2 E_n^{(2)} + \dots \quad 1.13$$

On E_n és l'energia total que presenta el sistema pertorbat; E_n^0 és l'energia inicial del sistema abans de la pertorbació; $E_n^{(1)}$ i $E_n^{(2)}$ són la pertorbació de Zeeman de primer ordre i segon ordre, respectivament. Suposant camps magnètics no gaire grans i temperatures no gaire elevades s'arriba a la següent equació 1.14:

$$\chi_M = N \frac{\sum_n \left(\frac{(E_n^{(1)})^2}{k_B T} - 2E_n^{(2)} \right) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right)} \quad 1.14$$

Aquesta equació es pot simplificar si es té en compte que el Hamiltonià Zeeman de primer ordre és el responsable del paramagnetisme i aplicant l'estadística de Maxwell-Boltzmann, que distribueix un conjunt de partícules en funció dels possibles valors d'energia a cada un dels estats energètics, per a compostos mono o polinuclears amb metalls sense contribució orbital ($E_n^{(2)} = 0$) s'obté:

$$\chi_M = \frac{Ng^2 \beta^2 \sum_n S(S+1)(2S+1) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right)}{3k_B T \sum_n (2S+1) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right)} \quad 1.15$$

Aquesta relació permet calcular la susceptibilitat magnètica molar en funció de la temperatura en compostos amb metalls de transició.

L'aplicació de l'equació de Van Vleck a ions Ln(III) és complexa ja que, com s'ha comentat anteriorment, el càlcul de l'energia de la pertorbació deguda a l'acoblament espín-òrbita i la del posterior efecte del camp del lligand requereix una gran parametrització. És per això que en aquest treball, a excepció dels compostos de Gd(III) (que no presenten acoblament espín-òrbita), la corba de $\chi_M T$ enfront la temperatura dels compostos amb metalls 4f no ha estat ajustada.

1.2.4. Comportament d'imant molecular (*Single Molecule Magnet, SMM*)

Els compostos amb caràcter d'imant molecular (SMM) són aquells que, presentant un estat magnètic fonamental amb dues possibles orientacions α i β d'igual energia separades per una barrera energètica (U_{eff}), orienten el seus moments magnètics en la direcció d'un dels dos estats biestables quan es sotmeten a l'aplicació d'un camp magnètic extern. En eliminar el camp i sota

temperatures suficientment baixes, el moment magnètic d'aquests compostos manté temporalment l'orientació adquirida, degut a que la barrera energètica existent dificulta la reorientació en la direcció de l'altre estat biestable per tal d'arribar a la situació d'equilibri. És important tenir en compte que el comportament tipus SMM és purament intrínsec de la molècula i no és conseqüència de factors relacionats amb el seu entorn. La cerca d'aquests tipus de compostos és interessant per a les seves possibles aplicacions en computació quàntica,^[23] memòries d'alta densitat^[24] o en espintrònica,^[7] entre d'altres, ja que una sola molècula pot funcionar com a un o més bits.

Per a que una molècula amb metalls de transició es comporti com un imant, és a dir que presenti una barrera energètica alta entre les configuracions fonamentals α i β de l'espín, són necessaris dos requisits: que la molècula contingui un moment magnètic d'espín (S) de gran magnitud i que presenti una important anisotropia magnètica axial, que es representa amb el paràmetre de desdoblament a camp zero (D). En aquest context, per tal de calcular la barrera energètica es poden aplicar les equacions 1.16 i 1.17 segons si l'espín total del compost és un nombre sencer o no sencer, respectivament.

$$U_{eff} = |D|S^2 \quad 1.16$$

$$U_{eff} = |D|(S^2 - 1/4) \quad 1.17$$

La primera molècula on es va observar comportament tipus imant molecular va ser el compost de coordinació $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}](\text{H}_2\text{O})_4$, descobert a finals del segle XX i conegut, dins de la comunitat del Magnetisme Molecular, com a Mn_{12} .^[25] Aquesta molècula presenta un valor de $U_{eff} = 51 \text{ cm}^{-1}$ entre els dos estats d'espín fonamental $S = 10$ amb un paràmetre de desdoblament a camp nul de $D = -0.51 \text{ cm}^{-1}$. Amb aquest punt de partida, en les últimes tres dècades la recerca de noves molècules amb propietats SMM s'ha expandit i s'han descobert nombrosos complexos amb aquesta propietat magnètica basats en altres metalls de transició com ara ions vanadi, ions ferro, ions cobalt o ions níquel, a part de nombrosos complexos amb ions manganès.^[26]

Al contrari que per als metalls $3d$, els ions lantànid trivalents presenten una anisotropia magnètica intrínseca de l'ió. Aquest fet els fa millors candidats per a

la obtenció de SMMs i permet, fins i tot, observar comportament tipus imant en molècules amb un sol ió Ln(III), anomenades en anglès *Single Ion Magnets* (SIM).^[27]

Dins de la sèrie dels ions trivalents 4f, els cations Tb(III), Dy(III) i Er(III) han sigut els més utilitzats per a l'obtenció de compostos tipus SMM degut al gran moment magnètic i l'anisotropia magnètica del seu estat fonamental.^[21,28-32] Tot i així, cal destacar el treball recentment publicat per Pointillart i col·laboradors, on es remarquen les possibilitats dels ions lantànid Ce(III), Nd(III), Ho(III), Tm(III) i Yb(III) per obtenir compostos amb relaxació lenta de la magnetització.^[33]

Experimentalment, el comportament SMM a baixes temperatures és observable a través de diferents procediments de mesura. Una possible evidència és la divergència entre les mesures de magnetització *zero-field-cooled* (ZFC) i *field-cooled* (FC). Per altra banda, també és necessària l'observació de cicle d'histèresi en la resposta de la magnetització enfront del camp magnètic extern. A més, les molècules imant també presenten dependència de la freqüència i de la temperatura de les components en fase (χ_M') i fora de fase (χ_M'') de la susceptibilitat magnètica mesurada sota corrent altern (*ac*), ja que, a baixes temperatures, la magnetització de la molècula no és capaç de romandre en fase amb el camp magnètic oscil·lant.

A nivell instrumental, el darrer mètode descrit és el més senzill i comú per tal d'avaluar i estudiar molècules amb relaxació lenta de la magnetització i, per tant, possibles candidates a ser considerades com a molècules imant.

1.2.5. Estudis de la susceptibilitat magnètica sota corrent altern

Tal i com s'ha explicat, els estudis de la susceptibilitat magnètica *ac* serveixen per a estudiar la relaxació de la magnetització en molècules amb comportament d'imant unimolecular. Aquest estudi consisteix en aplicar a la mostra un camp magnètic de corrent altern (*ac*) oscil·lant a diferents freqüències i a diferents

temperatures. Generalment a baixes temperatures, la velocitat de gir des de l'espín α a l'espín β de les molècules imant s'aproxima o coincideix amb la freqüència del camp magnètic *ac* aplicat i, com a conseqüència, s'observa un màxim en el senyal de la component fora de fase de la susceptibilitat (χ_M'' , Figura 1.2). Aquest màxim es desplaçarà a majors temperatures quan la freqüència del camp magnètic *ac* sigui major. La velocitat de gir de la magnetització de les molècules que no presenten comportament d'imant molecular es dona a una freqüència al voltant dels 10^9 Hz i, per tant, als experiments *ac*, on normalment es varia la freqüència entre 1-1500 Hz, no s'observa cap senyal.

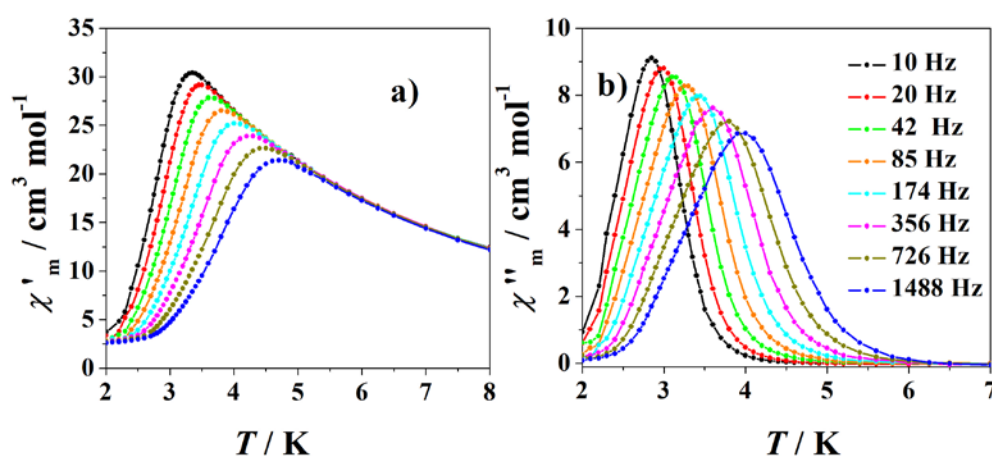


Figura 1.2. Mesures de la susceptibilitat *ac* del compost **1**, que presenta relaxació lenta de la magnetització. A la figura es mostra la dependència de la component χ_M' (a) i χ_M'' (b) en funció de la temperatura a diferents freqüències del camp *ac*.

Sota l'acció d'un camp magnètic oscil·lant, la molècula imant pot experimentar diversos mecanismes de relaxació per tal de recuperar l'equilibri i passar de l'estat d'espín α al β . Per una banda, el moment magnètic es pot relaxar via bescanvis d'energia entre els moviments dels electrons dels ions paramagnètics i les vibracions de la xarxa estructural a la qual es troben sotmesos, el que es coneix com a teoria de la relaxació espín-xarxa.^[34] Per a entendre aquesta interacció s'ha de considerar que el sistema magnètic està format per un sistema d'espín i un sistema de radiacions de fonons degut a la vibració de la xarxa que, generalment, es troben en equilibri tèrmic. En aplicar a la mostra un camp magnètic oscil·lant (*ac*) es donen bescanvis d'energia entre els sistemes espín-xarxa permetent

diferents mecanismes de relaxació magnètica que afecten als temps de relaxació (τ) de la molècula imant descrits a continuació i representats a la Figura 1.3:

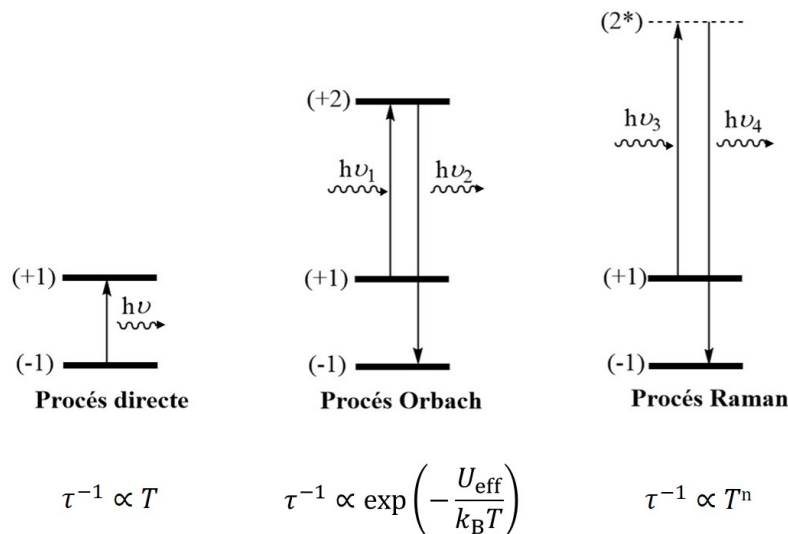


Figura 1.3. Representació dels diferents processos de relaxació de la magnetització d'una molècula imant a través de la interacció espín-xarxa.

- Procés directe: el sistema d'espín emet o absorbeix un fonó que presenta la mateixa energia que la ressonància magnètica quàntica entre els estats α i β , permetent que l'espín canviï la seva configuració sense necessitat de travessar la barrera energètica entre els estats. La velocitat del temps de relaxació derivada d'aquest mecanisme, depenent del camp magnètic dc aplicat (H) i de la temperatura (T), es defineix segons l'equació 1.18:

$$\tau^{-1} = AH^m T \approx AT \quad 1.18$$

On A representa un valor constant, característic de cada sistema i $m = 2$ i 4 en funció de si l'ió paramagnètic és Kramers (amb nombre imparell d'electrons desaparellats) o no Kramers, respectivament.

- Procés Orbach: aquest mecanisme de relaxació involucra dos fonons. L'absorció d'un fonó provoca que el moment magnètic arribi a un estat intermedi real des del qual emet un segon fonó que permet la relaxació cap a l'estat fonamental d'espín. La diferència d'energies entre el fonó

absorbit i l'emès equival a la barrera energètica entre els dos estats d'espín fonamentals, assolida mitjançant un procés activat tèrmicament que segueix la llei d'Arrhenius, tal i com es mostra a l'expressió 1.19:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{U_{\text{eff}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad 1.19$$

On τ_0 correspon al temps de relaxació de la magnetització a T infinites, és a dir, com si no existís barrera energètica entre els dos estats fonamentals, i U_{eff} és la barrera energètica efectiva entre els dos estats d'espín i que definiria la barrera d'anisotropia característica de l'imant molecular estudiat.

- Procés Raman: procés de dos fonons on la relaxació del moment magnètic té lloc des d'un estat superior cap a un inferior per l'absorció d'un fonó, el que correspondria a una transició virtual de l'espín cap a un nivell intermedi i la posterior emissió d'un altre fonó que permet la transició de l'espín cap al nivell fonamental. Aquest mecanisme depèn fortament de la temperatura, i afecta a τ^{-1} segons l'expressió 1.20:

$$\tau^{-1} = CT^n \quad 1.20$$

On C és un valor constant i es pot definir $n = 9$ per a ions Kramer i $n = 7$ per a ions no Kramer, tot i que en realitat aquest paràmetre depèn de les energies exactes dels doblets fonamentals.

Per altra banda el moment magnètic d'un imant molecular després de ser sotmès a un camp magnètic es pot relaxar també per l'efecte túnel de la magnetització (o QTM per les sigles en anglès de *Quantum Tunneling of the Magnetization*) degut a transicions entre els estats fonamentals biestables com a resultat d'una anisotropia transversal causada per distorsions de la simetria axial de l'ió. Aquest mecanisme de relaxació es pot donar també entre estats no fonamentals d'igual energia, dins el procés anomenat QTM d'activació tèrmica. L'efecte túnel és independent de la temperatura però fortament dependent dels camps dc aplicats,

ja que aquests camps poden trencar la degeneració energètica dels doblets, impedint així la relaxació quàntica del moment magnètic. L'efecte QTM és molt freqüent en ions Ln(III) però poc important en metalls de transició.^[28]

Els processos directe, Raman i QTM són importants a baixes temperatures i contraresten el mecanisme Orbach, provocant una disminució de la barrera energètica efectiva per a la inversió de l'orientació del moment magnètic del compost SMM. Així, si es vol obtenir un SMM amb una gran barrera energètica efectiva s'ha de procurar suprimir-los, fet que es pot assolir, en més o menys mesura, proveint l'ió Ln(III) amb un camp del lligand adequat per a estabilitzar el doblet m_J de major magnitud com a fonamental, aplicant un camp magnètic *dc* o diluint la mostra.^[28]

Tot i així, l'origen dels mecanismes dels processos de relaxació dels compostos imant amb Ln(III) no és clar. Les propietats magnètiques dinàmiques en ions Ln(III) estan menys estudiades que les corresponents en compostos amb metalls de transició degut a que, com s'ha esmentat anteriorment, el càlcul de l'ordenació d'energies del desdoblament dels multiplets fonamentals, pertorbats per l'acció del camp del lligand, implica una gran parametrització, sobretot en ions amb entorn de baixa simetria.^[35]

Per al tractament de les dades sota corrent altern es pot utilitzar el model de Debye que permet estudiar la dependència de la susceptibilitat *ac* en funció de la freqüència (ω) d'un sol procés de relaxació de la molècula per a valors fixats de *H* i *T* a partir de la següent equació:^[36]

$$\chi_{ac}(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + i\omega\tau} \quad 1.21$$

On χ_T s'anomena susceptibilitat isotèrmica i és la susceptibilitat diferencial a freqüències de camp *ac* més baixes, on s'observa l'equilibri tèrmic del sistema. χ_S és la susceptibilitat adiabàtica, sempre menor a χ_T , observable quan la freqüència del camp magnètic *ac* és molt ràpida comparada amb la constant de temps de relaxació del moment magnètic del sistema. Recordem que τ fa referència al temps de relaxació de la magnetització.

Mitjançant els anomenats diagrames Cole-Cole o Argand, representats a la Figura 1.4, és possible observar gràficament la dependència de les components de la susceptibilitat ac en funció de la freqüència i de la temperatura.^[35] En aquests diagrames, les mesures de susceptibilitat ac en funció de la freqüència es representen descomposades en la component imaginària o fora de fase (χ_M'') en l'eix d'ordenades i en la component real o en fase (χ_M') en l'eix d'abscisses per a valors fixats de camp magnètic i temperatura. Per tant, en aquests gràfics es representa el pla de la susceptibilitat ac a camps magnètics i temperatures constants i a freqüències variables, que augmenten de dreta a esquerra en l'eix x . Aquestes representacions són útils per quantificar els temps de relaxació, observar l'amplada de la distribució d'aquests i deduir, per tant, si existeix més d'un procés de relaxació.

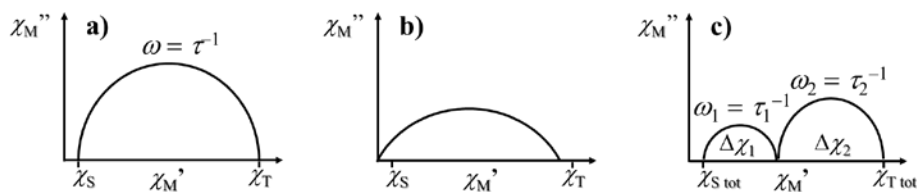


Figura 1.4. Diagrames Cole-Cole o Argand per a les mesures de susceptibilitat magnètica ac en funció de la freqüència. a) Un sol sistema de relaxació amb una sola constant de temps τ estudiat amb el model de Debye. b) Sistema amb distribució de constants de temps estudiat amb el model de Debye generalitzat. c) Dos processos de relaxació amb dues constants de temps τ_1 i τ_2 diferents estudiats a partir de la suma de dues funcions de Debye generalitzades.

Si tot el sistema relaxa la magnetització en un sol temps, el diagrama Cole-Cole presenta una forma de semicercle perfecte, amb el centre de la semicircumferència centrat en l'eix χ_M' (Figura 1.4.a). La freqüència angular a la qual la susceptibilitat presenta el valor màxim [$\chi_{\text{màx}} = 1/2 (\chi_T - \chi_S)$] determina el temps de relaxació del procés ($\omega = \tau^{-1}$).

Si el gràfic Cole-Cole presenta una forma de semicercle aixafat (Figura 1.4.b), vol dir que existeix una distribució del temps de relaxació de la magnetització. En aquests casos, s'aplicarà el model de Debye generalitzat amb l'equació Cole-Cole:

$$\chi_{ac}(\omega) = \chi_s + \frac{\chi_T - \chi_s}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad 1.22$$

En aquesta expressió α pot prendre valors des de 0 fins a 1. Si $\alpha = 0$ vol dir que hi ha relaxació amb un sol temps de relaxació (procés Debye, Figura 1.4.a) mentre que si el valor de α augmenta significa que hi ha distribució de temps a les temperatures estudiades.

En els casos en que la magnetització relaxa mitjançant diferents processos amb temps molt diferenciats, els diagrames Cole-Cole presentaran més d'un semicercle (Figura 1.4.c), més o menys mesclats depenent de la relació de magnitud entre els diferents temps de relaxació de cada procés. Donat un diagrama amb dos semicercles, les mesures de susceptibilitat s'hauran de descriure aleshores a partir de la suma de dues funcions de Debye generalitzades:

$$\chi_{ac}(\omega) = \chi_{S1} + \chi_{S2} + \frac{\chi_{T1} - \chi_{S1}}{1 + (i\omega\tau_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{\chi_{T2} - \chi_{S2}}{1 + (i\omega\tau_2)^{1-\alpha_2}} \quad 1.23$$

Si es defineix $\chi_{S,tot} = \chi_{S1} + \chi_{S2}$, $\Delta\chi_1 = \chi_{T1} - \chi_{S1}$ i $\Delta\chi_2 = \chi_{T2} - \chi_{S2}$ la dependència en funció de la freqüència de la susceptibilitat ac per a més d'un sistema de relaxació es modelarà segons la següent equació:

$$\chi_{ac}(\omega) = \chi_{S,tot} + \frac{\Delta\chi_1}{1 + (i\omega\tau_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{\Delta\chi_2}{1 + (i\omega\tau_2)^{1-\alpha_2}} \quad 1.24$$

1.3. Luminescència

Un altre procediment que permet estudiar l'estructura electrònica dels compostos és l'estudi de la seva luminescència. Donats dos estats electrònics amb diferent energia, un electró que es trobi a l'estat energètic menor, com per exemple el fonamental, pot absorbir energia de certa longitud d'ona de la llum i promoure's cap a l'estat electrònic de major energia, anomenat excitat. Per a que aquest procés tingui lloc l'energia incident ha de coincidir amb la diferència

energètica existent entre els dos estats electrònics. Posteriorment, l'electró excitat tendeix a relaxar-se per tal de tornar a l'estat de baixa energia.

Els processos de relaxació poden ser de tipus no radiatiu, és a dir, sense emissió de fotons, o bé de tipus radiatiu amb emissió de fotons. Dins dels processos no radiatius existeixen diferents mecanismes com ara la col·lisió entre partícules, que disminueixen l'energia del sistema, o les conversions internes, que transformen les transicions electròniques en vibracionals per a decaure a un subnivell vibracional excitat dins de l'estat electrònic fonamental. La desactivació no radiativa es pot donar també a través de processos tipus *quenching*, és a dir, pels solapaments d'estats electrònics d'un altre àtom o molècula, a la que anomenarem *quencher*.

Per altra banda, la relaxació energètica radiativa es pot donar via processos com la fotoluminescència (o luminescència) que engloba els processos de fosforescència i fluorescència. Per tal de diferenciar aquests dos mecanismes, és útil exemplificar-los en els casos concrets d'estudi d'espècies orgàniques. S'anomena cromòfor a la molècula orgànica o part d'aquesta que absorbeix llum, normalment d'energia UV o visible. El procés d'absorció de fotons en aquestes molècules té lloc via els orbitals moleculars, normalment des del HOMO cap al LUMO. Posteriorment a l'absorció, l'estat excitat del cromòfor presenta un electró a l'orbital HOMO (π) que té multiplicitat singlet (S_0) i un electró a l'orbital LUMO (π^*) que pot tenir multiplicitat singlet (S_1) o triplet (T_1). L'estat T_1 és degut a la inversió de l'espín de l'electró, procés conegut com a creuament intersistema. La diferència entre els dos processos de desactivació radiativa fotoluminescent rau en que la fluorescència es dona entre els estats singlets S_1 i S_0 dels cromòfors, mentre que la fosforescència es dona quan la relaxació té lloc des de l'estat triplet T_1 a l'estat singlet S_0 . A la Figura 1.5. es troben representats aquests processos per a un cromòfor orgànic amb l'anomenat diagrama de Jablonski.

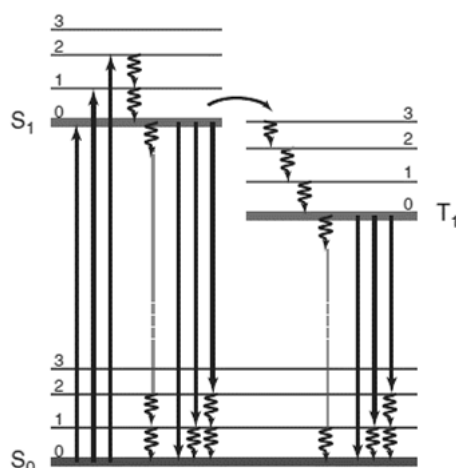


Figura 1.5. Diagrama de Jablonski per a un cromòfor orgànic. Es mostren els estats singlet i triplet excitats (S_1 i T_1 , respectivament) i l'estat singlet fonamental (S_0). Els processos d'absorció i de relaxació tipus radiatius es representen amb fletxes rectes, mentre que els no radiatius es representen amb fletxes ondulades. El creuament intersistema es representa amb una fletxa ondulada.

Les absorcions electròniques de molècules orgàniques acostumen a presentar bandes amples degut a un important acoblament vibrònic, el que es coneix com a principi Frank-Condon, relacionat amb el moviment dels enllaços quan l'espècie es troba excitada respecte a l'espècie inicial.

Per altra banda, els ions lantànids trivalents presenten propietats luminescents molt interessants. De fet, aquestes van ser crucials per tal d'extreure i caracteritzar cada element d'aquesta sèrie, ja que presenten propietats químiques molt similars entre ells però emissions úniques i característiques per a cada element que es donen des de la zona del UV fins a l'IR proper.^[21] Aquest fet també és degut a que l'apantallament de les capes totalment ocupades $5s$ i $5p$ provoca que les energies dels estats electrònics siguin pràcticament independents de l'entorn químic de l'ió. Per tant, encara que els ions Ln(III) formin part d'un compost de coordinació, les bandes corresponents a les transicions electròniques dels Ln(III) es donen sempre a les mateixes energies. A més, els senyals corresponents als processos d'absorció per a aquests ions apareixen clarament a longituds d'ona menors que les de les bandes d'emissió, fenomen que es coneix com a desplaçament de Stokes, al contrari que pels cromòfors orgànics on, generalment, existeix solapament entre les bandes d'emissió i d'excitació. En

compostos amb Ln(III) l'efecte Frank-Condon es pot considerar negligible, ja que les vibracions dels enllaços Ln(III)-ligand són de baixa energia i, per tant, presenten bandes d'absorció estretes.

Com que els estats vibracionals dels nivells espectroscòpics dels Ln(III) es poden considerar negligibles, les desactivacions no radiatives no es poden donar per processos de conversió interna però sí per l'acció de *quenchers*. Tot i així, aquest tipus de desactivació és important en l'emissió de compostos de Ln(III) amb baixa separació energètica entre els estats electrònics excitats i fonamentals com ara Nd(III), l'Er(III) i l'Yb(III) i que, per tant, emeten a l'IR proper.^[37]

Independentment de la naturalesa del sistema fotoluminescent d'un compost, existeixen diferents regles de selecció que condicionen la intensitat de les bandes relacionades tant amb els processos d'emissió com amb els d'absorció. Per començar, l'electró promogut no pot canviar el seu espín durant la transició, això vol dir que, per exemple, les transicions S_0-T_1 en lligands orgànics, és a dir, les que tenen lloc entre els estats singlet-triplet, estan prohibides. A més a més, les transicions dins la mateixa subcapa (o orbitals d'igual simetria), com ara les transicions $f-f$, tampoc són permeses. Aquesta darrera restricció es coneix com a regla de Laporte.

Les transicions orgàniques $\pi-\pi^*$ tipus S_0-S_1 estan permeses tant per espín com per Laporte. És per això que les transicions de major intensitat dels cromòfors s'atribueixen a aquestes absorcions.

Tot i així, les regles de selecció no són del tot estrictes. Per a un cromòfor orgànic, el mecanisme de fosforescència, que implica la migració de l'electró promogut des de l'estat excitat singlet cap a un estat amb multiplicitat d'espín triplet, es veu afavorit per la regla de Hund, que estableix que una major multiplicitat d'espín comporta un estat de menor energia.

En el cas dels Ln(III), les transicions $f-f$ observades poden implicar també un canvi de l'espín total de la molècula, excepte aquelles que tenen lloc a la zona de l'IR proper. Tot i no estar permeses ni per espín ni per Laporte, aquestes transicions són comunament observades degut a que la simetria esfèrica de l'ió lliure es veu

distorsionada quan el metall es troba envoltat pels lligands i, per tant, la simetria dels estats es veu modificada. És comú que aquests ions presentin alhora els fenòmens de fluorescència i fosforescència per això, en aquesta sèrie d'elements trivalents és més acurat parlar de luminescència que no pas de fluorescència o fosforescència.

El compliment o no de les regles de selecció es veu reflectit també en els temps de vida de les emissions. En el fenomen de la fluorescència, en no haver-hi un canvi en l'espín total de la molècula, les transicions ocorren en un interval de temps de l'ordre dels 10^{-9} s. Per contra, la fosforescència implica un canvi de l'espín total de la molècula, desobeint així la regla d'espín, fet que provoca que la transició sigui més lenta, de l'ordre dels 10^{-6} s.

Com que les transicions $f-f$ són prohibides per Laporte, acostumen a donar-se en uns 10^{-3} s. Els llargs temps de vida i les emissions estretes i característiques fan que els ions Ln(III) siguin bons candidats per ser emprats com a sensors biomèdics per a imatge i sensibilització biomèdica,^[38] en aplicacions bioanalítiques,^[39] en dispositius electroluminescents,^[40-42] en fotovoltaica,^[43] en telecomunicacions^[44] o en tintes i marcatges de seguretat,^[45] entre d'altres.

Per altra banda, les transicions electròniques poden ser de tipus dipol elèctric (DE) a causa de la interacció entre el camp magnètic oscil·lant de la llum incidida amb els moments dipolars elèctrics de la molècula, o bé de tipus dipol magnètic (DM) produïdes per la interacció entre el camp magnètic de la radiació electromagnètica amb els moments dipolars magnètics de la molècula.

Les transicions DM no acostumen a ser observables en lligands orgànics ja que aquests presenten transicions purament del tipus DE, però si en la luminescència dels Ln(III).

Les regles de selecció per a les transicions DM són diferents que per a les purament DE. En el primer cas les transicions dins de la mateixa subcapa (com les $f-f$) són permeses, ja que estan relacionades amb els moviments rotacionals dels electrons produïts pel camp magnètic de la llum i, per tant, són independents de la simetria del camp del lligand al qual es troba sotmès l'ió. Tot i així, les

transicions $f-f$ tipus DM acostumen a ser molt menys intenses que les DE, excepte quan la simetria al voltant del Ln(III) és molt alta i per tant s'accentua la prohibició de les transicions tipus DE.

Pel que fa a l'eficiència de la luminescència d'un compost, aquesta depèn de la cinètica dels processos de desactivació, més concretament de la relació entre els processos radiatius respecte els no radiatius. Si les desactivacions radiatives són més ràpides que les no radiatives s'entén que la luminescència del compost és eficient.

1.3.1. Sensibilització (o efecte antena)

L'absorció directa de llum entre dos estats espectroscòpics d'una transició $f-f$ d'un Ln(III) no és viable per raons de simetria i moltes vegades també per canvis en l'espín total dels estats, el que resulta en uns baixos coeficients d'extinció ($\epsilon\lambda$). Així, és necessària la presència d'absorbents forts com ara cromòfors orgànics de lligands coordinats als ions Ln(III) que absorbeixin llum de manera eficient, s'excitin i transfereixin l'energia a un estat excitat del Ln(III). Aquest fenomen s'anomena fotosensibilització, sensibilització o bé efecte antena i es troba esquematitzat a la Figura 1.5. Generalment la transferència es dona des de l'estat excitat triplet del lligand cap a l'estat excitat del metall.^[21] Tot i així en alguns casos es poden donar també processos de transferència de càrrega (CT per les corresponents sigles en anglès) des del lligand cap al metall Ln(III) (LMCT). El procés de transferència de càrrega des del Ln(III) cap al lligand (MLCT) és poc habitual degut a les grans energies d'ionització dels ions lantànid trivalents. En lligands amb més d'un grup cromòfor es poden donar processos CT intra-ligands (ILCT) i en el cas de la presència de dos lligands amb grups cromòfors diferents en un mateix complex de coordinació, es poden donar transferències de càrrega entre lligands (LLCT). Generalment el reconeixement d'aquests tipus de processos no és senzill, i existeix certa confusió a la bibliografia.^[21]

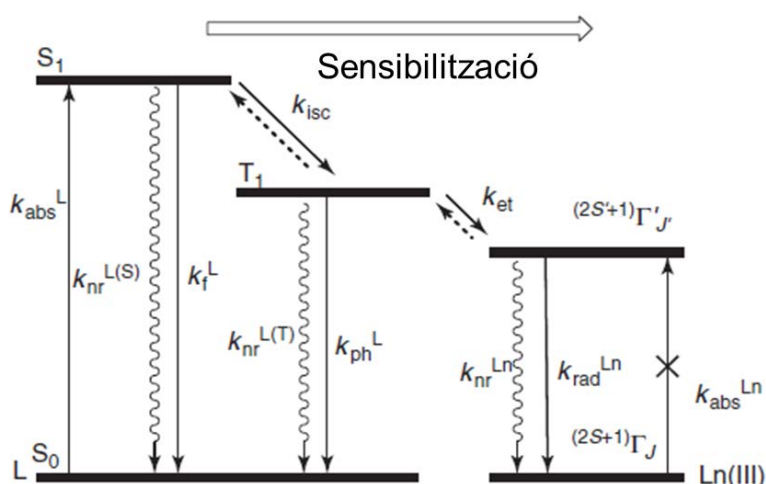


Figura 1.6. Representació dels diferents bescanvis energètics en el procés de sensibilització entre els lligands orgànics i un ió Ln(III). En aquest esquema les absorcions i les emissions radiatives es representen amb fletxes verticals sòlides, mentre que les emissions es simbolitzen amb fletxes ondulades verticals.

Tal i com es veu a la Figura 1.6 s'han de donar certes condicions per a sensibilitzar les transicions $f-f$. Primer de tot, l'estat excitat del lligand ha de tenir una energia superior però pròxima a l'energia de l'estat excitat del Ln(III) per a que es pugui produir la transferència energètica. Tot i així, en aquest procés es poden donar també mecanismes de desactivació no radiativa tant per les raons explicades anteriorment com per la retro-transferència energètica del metall cap al lligand si els estats energètics excitats tenen energies comparables.

Per a obtenir compostos de Ln(III) amb emissions $f-f$ eficients, és important l'elecció del o dels lligands antena utilitzats. És important tenir en compte que l'elecció d'aquest ve condicionada tant pel cromòfor que contingui com pel grup coordinant que permetrà la seva interacció amb l'ió Ln(III). Els grups coordinants més habituals dels lligands orgànics són els fosfonats, els carboxilats i àtoms de nitrogen que formen part de sistemes aromàtics. Per a que hi hagi una bona eficiència el lligand ha d'estar fortament unit al metall i el cromòfor ha de tenir un alt coeficient d'extinció que asseguri l'absorció de llum. Si el cromòfor forma part del grup coordinant i, per tant, es troba directament unit al Ln(III), l'eficiència de la transmissió energètica és major. Tot i així aquests tipus de

l·ligands acostumen a ser menys flexibles, dificultant la coordinació amb els ions Ln(III) i reduint les possibilitats sintètiques.^[21] L'eficiència de la transferència energètica també es veu afavorida quan en el complex els ions Ln(III) presenten nombres de coordinació majors a vuit, ja que així s'eviten possibles coordinacions de molècules de dissolvent desactivants. S'han d'evitar també l·ligands amb enllaços O-H o N-H d'alta vibració i, per tant, desactivants sobretot en compostos emissors a l'IR proper. Per pal·liar aquest efecte una alternativa és utilitzar l·ligands amb enllaços C-F amb baixa energia oscil·lant.^[37]

La presència de més d'un grup cromòfor en el compost estudiat pot derivar en múltiples sensibilitzacions a diferents longitud d'ona d'excitació en funció del l·ligand, augmentant així el rang de longituds d'ona d'absorció.^[46]

1.3.2. Solvatocromisme

Els fragments cromòfors en dissolució acostumen a trobar-se envoltats per molècules de dissolvent i existeix una orientació relativa entre els moments dipolars elèctrics de les espècies en contacte. Quan el cromòfor s'excita, la distribució de càrregues canvia i les molècules de dissolvent s'han de reestructurar en l'espai per tal de minimitzar l'energia del nou estat. Tot i així, el moviment de la reestructuració és més lent que la transició i, per tant, després de l'excitació el cromòfor es troba en un estat de solvatació de major energia i posteriorment les molècules de dissolvent es reorganitzen.

Per tant, els espectres d'emissió i absorció en solució poden variar segons el dissolvent utilitzat, és a dir, poden presentar solvatocromisme. Si aquest efecte és important, es pot observar un desplaçament de Stokes considerable entre les bandes d'emissió i les d'absorció. Segons la viscositat del dissolvent, l'estabilització de l'estat excitat varia, podent estabilitzar-lo (efecte batocròmic) o desestabilitzar-lo (efecte hipsocròmic).^[21]

1.3.3. Rendiment quàntic

Per tal d'avaluar i quantificar si un compost és bon emissor s'ha d'estudiar la relació entre les desactivacions radiatives i les no radiatives. El paràmetre que avalua l'eficiència de l'emissió del compost és el rendiment quàntic (Φ_{em}) on es relacionen el nombre de fotons emesos (N_{em}) respecte els absorbits (N_{abs}) tal i com es descriu a l'equació 1.25:

$$\Phi_{em} = \frac{N_{em}}{N_{abs}} \quad 1.25$$

Per tant, un rendiment quàntic igual a la unitat significaria que tots els processos de relaxació de l'excitació serien de tipus radiatiu, mentre que un rendiment quàntic nul implicaria processos de desactivació completament no radiatius.

Per als compostos de Ln(III), on la luminescència és deguda a l'efecte antena del lligand, es defineixen els paràmetres anomenats rendiment quàntic de la sensibilització del lligand (Φ_L^{Ln}), que relaciona els fotons absorbits pel lligand amb els fotons emesos pel Ln(III), i el rendiment quàntic intrínsec del metall (Φ_{Ln}^{Ln}) que quantifica els fotons emesos per l'ió respecte als absorbits per ell mateix. Els dos tipus de rendiments quàntics es relacionen segons l'equació 1.26:

$$\Phi_L^{Ln} = \eta_{sens} \cdot \Phi_{Ln}^{Ln} \quad 1.26$$

On η_{sens} és el paràmetre d'eficiència de sensibilització, simbolitzant el percentatge de fotons absorbits pel lligand que faciliten la transferència d'energia cap al metall. Aquest és resultat del producte entre l'eficiència del creuament intersistema (η_{cis}) entre l'estat singlet i el triplet del lligand i de l'eficiència de la transferència energètica (η_{te}) entre el lligand i el metall (equació 1.27):

$$\eta_{sens} = \eta_{cis} \cdot \eta_{te} \quad 1.27$$

En compostos de Ln(III) els rendiments quàntics més elevats s'han trobat en compostos d'Eu(III) i de Tb(III) on s'ha arribat a observar compostos amb un Φ_L^{Ln}

igual al 98%.^[47] Per altra banda en emissors a l'IR proper, els compostos d'Yb(III) són, fins al moment, els més eficients amb Φ_L^{Ln} màxims del 4%.^[48]

1.3.4. Temps de vida

En compostos luminescents, les mesures de luminescència en funció del temps revelen que la intensitat de l'emissió disminueix al llarg del temps de manera monoexponencial degut a la desactivació de l'estat excitat, seguint una constant de velocitat observable k_{obs} (s^{-1}). Aquesta constant és igual a la suma de les constants de desactivacions radiatives (k_{rad}) i les de desactivacions no radiatives (k_{nr}):

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{rad}} + k_{\text{nr}} \quad 1.28$$

Normalment aquestes constants de velocitat s'expressen en forma de temps de vida (τ) (equació 1.29).

$$\tau = \frac{1}{k} = [\text{s}] \quad 1.29$$

Les constants de velocitat radiatives (k_{rad}) i les observades (k_{obs}) i, per tant, els corresponents temps de vida, es poden relacionar amb el rendiment quàntic (Φ_{em}) segons la següent igualtat 1.30:

$$\Phi_{\text{em}} = \frac{N_{\text{em}}}{N_{\text{abs}}} = \frac{k_{\text{rad}}}{k_{\text{obs}}} = \frac{\tau_{\text{obs}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad 1.30$$

Per tant, si es mesura el rendiment quàntic del compost i el temps de vida observat, es pot obtenir el temps de vida radiatiu d'aquest.

Cal dir que en el cas de compostos amb Ln(III) emissors, el temps de vida observat (k_{obs}) depèn de la temperatura i de l'entorn químic de l'ió, però és independent de la longitud d'ona d'excitació a la qual es mesura dins les zones energètiques d'absorbància del sistema luminescent estudiat.

Per a aquests tipus de complexos es pot relacionar el rendiment quàntic intrínsec del metall (Φ_{Ln}^{Ln}) amb els temps de vida radiatiu i observable, tal i com s'indica a l'equació 1.31:

$$\Phi_{Ln}^{Ln} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}} \quad \mathbf{1.31}$$

Així, l'eficiència del procés de transferència energètica lligand-metall (η_{sens}) es pot calcular a partir de les mesures del rendiment quàntic de la sensibilització (Φ_L^{Ln}), del rendiment quàntic intrínsec del Ln(III) (Φ_{Ln}^{Ln}) i del temps de vida observat (τ_{obs}) combinant les equacions 1.26 i 1.31.

Com que el rendiment quàntic intrínsec (Φ_{Ln}^{Ln}) acostuma a ser difícil de mesurar, normalment l'emissió dels compostos amb Ln(III) es quantifica amb els temps de vida radiatiu (τ_{rad}), tot i que aquest paràmetre també és fràgil de ser mesurat. Per a l'ió Eu(III) però, existeixen diferents aproximacions que permeten calcular el τ_{rad} de manera relativament senzilla partint simplement de l'espectre d'emissió del metall. Això és conseqüència de que aquest metall trivalent conté la transició ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ purament del tipus dipol magnètic (DM) i per tant és gairebé totalment independent de l'entorn de l'ió. Per calcular el temps de vida radiatiu en aquest cas es pot utilitzar l'expressió 1.32:

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = A_{DM,0} \cdot n^3 \cdot \left(\frac{I_{tot}}{I_{DM}} \right) \quad \mathbf{1.32}$$

On:

- $A_{DM,0} = 14.65 \text{ s}^{-1}$ i és el paràmetre que defineix la *força* de la transició ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.
- n representa l'índex de refracció del medi en el qual té lloc la mesura d'emissió.
- I_{tot} és la intensitat d'emissió total de l'Eu(III).
- I_{DM} és la intensitat de la banda d'emissió de la transició ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

Per tant, tenint en compte els paràmetres comentats, per tal d'obtenir compostos de Ln(III) luminescents eficients, s'ha de tenir en compte l'entorn del metall, l'energia dels nivells excitats dels lligands i la presència d'elements desactivants

que formin part del propi lligand, com ara enllaços C-H, o de bé molècules de dissolvent coordinades amb enllaços d'alta vibració.

1.3.5. Espectres d'emissió dels Ln(III)

Les emissions dels cations lantànid trivalents es donen en un rang d'energies molt ampli que engloba emissions dins el rang de l'UV, el visible o l'IR proper i, com ja s'ha comentat, presenten pics característics de forma estreta.

Dins de la sèrie $4f$ els ions que poden presentar luminescència són el Ce(III), el Pr(III), el Nd(III), el Sm(III), l'Eu(III), el Tb(III), el Dy(III), l'Ho(III), l'Er(III), el Tm(III) i l'Yb(III). Els cations La(III) i Lu(III), amb ocupació electrònica dels orbitals f nul·la i completa respectivament, no presenten luminescència. L'ió Gd(III), amb la capa $4f$ semiplena ocupada per 7 electrons, presenta la major diferència energètica entre el primer estat electrònic excitat (${}^6P_{7/2}$) i l'estat fonamental (${}^8S_{7/2}$) de tota la sèrie Ln(III) (veure Figura 1.1). Per aquesta raó, tal i com es comentarà a continuació, la sensibilització de les emissions $f-f$ del Gd(III) no s'acostuma a donar amb els lligands orgànics convencionals, ja que l'estat excitat d'aquests és de menor energia que el corresponent pel Gd(III).

A la Figura 1.7 es mostren les emissions $f-f$ dels lantànids trivalents que poden presentar luminescència. Tal i com es pot observar, els ions amb luminescència purament a la zona del visible són els cations Tb(III) i Eu(III) que emeten llum verda i vermella, respectivament. Els ions Pr(III), Sm(III), Dy(III), Ho(III) i Tm(III) presenten transicions tant en el rang del visible com el de l'IR proper, tot i que és poc habitual trobar compostos emissors de Pr(III) i de Tm(III). Per altra banda, els cations Nd(III), Er(III) i Yb(III) emeten únicament a la zona de l'IR proper.

A baixes temperatures és possible arribar a observar les estructures hiperfines de les bandes d'emissió degudes al desdoblament intern $2J+1$ dels nivells espectroscòpics dels Ln(III) per l'acció del camp dels lligands. A més, algunes transicions $f-f$, anomenades hipersensitives, varien la forma i intensitat del pic d'emissió en funció de l'entorn de coordinació de l'ió.

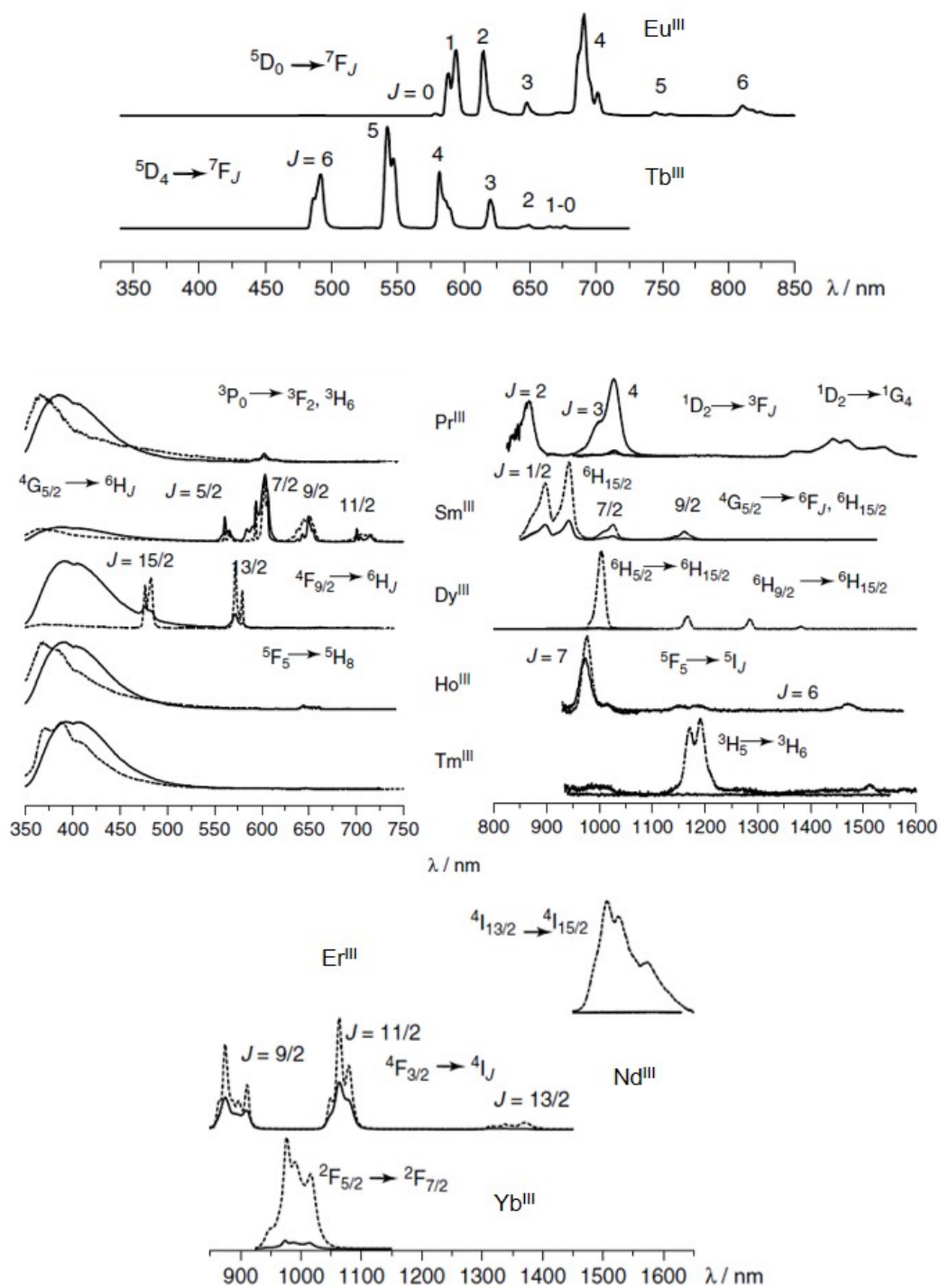


Figura 1.7. Espectres d'emissió amb les assignacions de les transicions $f-f$ dels lantànids trivalents que poden presentar propietats luminescents.

Tot i no presentar sensibilització de les transicions $f-f$, els espectres d'emissió dels compostos de Gd(III) s'acostumen a mesurar per obtenir informació sobre l'estat excitat del lligand des del qual es dona la transferència energètica cap als metalls. Això és degut a que el Gd(III) és l'ió amb més electrons desaparellats de tota la sèrie i afavoreix el creuament intersistema dels estats singlet i triplet excitats de l'estructura electrònica dels lligands orgànics. Així, els espectres dels compostos amb aquest element poden revelar l'anomenada transició del lligand que es dona entre l'estat vibracional fonamental del triplet excitat i l'estat vibracional fonamental de l'estat singlet fonamental, fent possible el càlcul de les seves energies.

1.4. Quiralitat

Una molècula quiral és aquella que presenta una estructura que no pot ser superposada amb la seva imatge especular. Les propietats entre els dos enantiòmers poden divergir considerablement, fet pel qual l'estudi d'aquest tipus de molècules és de gran importància en la indústria farmacèutica.^[49]

En general, en química de coordinació existeixen tres estratègies per tal d'obtenir compostos quirals:

- I) Trencament espontani de la simetria
- II) Inducció quiral
- III) Quiralitat dels lligands coordinants

Reduint la discussió a compostos de coordinació quirals amb metalls lantànid, aquests són interessants ja que poden ser aplicats per a l'obtenció de materials d'òptica no lineal.^[50] Si el compost amb Ln(III) és emissor i, a més, quiral i no racèmic, aquest pot emetre llum circularment polaritzada cap a l'esquerra i cap a la dreta amb diferent intensitat, en un procés que es coneix com a Luminescència Circularment Polaritzada (CPL per les sigles de *Circularly Polarized Luminescence*). Mitjançant les mesures de CPL es pot obtenir informació sobre la influència de la

quiralitat en els processos d'absorció, com ja permet la tècnica de Dicroisme Circular (DC). Tot i així, aquest procediment permet observar transicions que són difícils de detectar en mesures d'absorbància, com ara les $f-f$, i, a través de l'elecció de longitud d'ona d'excitació, també permet controlar l'observació de les emissions de les transicions.

La Luminescència Circular Polaritzada d'un complex quiral es pot quantificar mitjançant el factor de dissimetria (g_{lum}) definit per l'equació 1.33:^[51]

$$g_{lum} = 2 \frac{I_L - I_R}{I_L + I_R} = \frac{\Delta I}{I} \quad 1.33$$

En aquesta expressió I_L i I_R representen les components circularment polaritzades a esquerra i dreta de l'emissió, respectivament. Així un factor $g_{lum} = \pm 2$ implicaria una completa polarització de la llum emesa, mentre que un factor $g_{lum} = 0$ correspondria a una emissió no polaritzada. Els valors del factor de dissimetria acostumen a ser de l'orde de 10^{-4} - 10^{-3} per a molècules orgàniques no agregades o per a complexos amb metalls de transició, mentre que augmenten fins a valors d'entre 10^{-1} -1 en complexos amb metalls lantànids.^[49] De fet, el valor de g_{lum} de major magnitud (1.38) s'ha observat en un compost mononuclear d'Eu(III) dissolt en $CHCl_3$.^[52]

Per a obtenir alts valors de g_{lum} són necessàries transicions elèctricament prohibides i magnèticament permeses, ja que per a una emissió des d'un estat "i" a un estat "j" el factor g_{lum} també es pot definir com:

$$g_{lum} = 4 \frac{|\mu_{ij}| \cdot |m_{ij}| \cdot \cos \theta_{\mu m}}{|\mu_{ij}|^2 + |m_{ij}|^2} \quad 1.34$$

On μ_{ij} i m_{ij} representen els vectors elèctrics i magnètics de les transicions i $\theta_{\mu m}$ correspon a l'angle entre aquests dos vectors. Per a transicions dipolars elèctriques permeses, el terme $|m_{ij}|^2$ és gairebé negligible respecte a $|\mu_{ij}|^2$ i l'equació 1.34 es pot redefinir com:

$$g_{lum} = 4 \frac{|m_{ij}|}{|\mu_{ij}|} \cdot \cos \theta_{\mu m} \quad 1.35$$

Amb la relació $\frac{|m_{ij}|}{|\mu_{ij}|}$ essent menor a la unitat.

En compostos amb Ln(III), els majors valors de factor de dissimetria s'han observat per a la transició elèctricament prohibida i magnèticament permesa $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ de l'ió Eu(III).^[52,53] Tot i així, els espectres CPL en dissolució són habitualment mesurats també en compostos amb ions Sm(III),^[54,55] Tb(III)^[54,56] i Dy(III)^[54] i en alguns casos en compostos emissors a l'IR proper.^[57-59]

Tot i que les emissions dels Ln(III) tenen forma de bandes estretes, aquestes poden estar formades per sub-bandes separades per pocs nm. Per exemple, en el cas de l'Eu(III) els estats finals de les transicions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ tenen doble degeneració ($2J + 1$), que pot ser destruïda per l'acció del camp del lligand al qual estigui sotmès l'ió. En aquests casos la diferència energètica entre els nivells de cada estat acostuma a ser de l'ordre dels 100 cm^{-1} . Tal i com ocorre en espectroscòpies com el Dicroisme Circular, aquestes bandes poden presentar intensitats oposades, és a dir diferents signes, i, per tant, les mesures de CPL poden servir per a diferenciar les components de les transicions emissives. És per això que els compostos amb Ln(III) amb propietats CPL són útils per a ser aplicats com a sensors en reconeixent molecular.^[38,52]

Tot i que les aplicacions de la luminescència dels Ln(III) en dispositius requereixen generalment estat sòlid, és difícil trobar a la literatura mesures de CPL en complexos amb metalls $4f$ que no s'hagin enregistrat en solució.

La majoria de complexos quirals amb Ln(III) dels quals se n'han publicat les propietats CPL tenen estructura amb un sol ió Eu(III) i és poc habitual trobar estudis en compostos de major nuclearitat, però es troben alguns exemples com ara helicats binuclears^[60,61] o trinuclears^[62,63] o bé sistemes heptanuclears.^[64] Dins d'aquests compostos s'acostumen a emprar lligands polidentats a vegades macrocíclics^[49] per tal d'induir aquestes propietats quirals. Prèviament a la realització d'aquest treball no existien antecedents d'estudis CPL sobre compostos amb Ln(III) derivats de l'ús de carboxilats simples, com ara basats en cadenes alquíliques curtes substituïdes, i, a més, en estat sòlid.

1.5. Objectius

En aquesta tesi doctoral hem plantejat com a objectiu principal l'obtenció de noves molècules derivades de la química de coordinació amb propietats magnètiques i/o òptiques interessants, modulades a partir del disseny de la corresponent síntesi. S'han buscat, per tant, molècules funcionals que puguin ser utilitzades com a materials moleculars, tot i que l'aplicació d'aquests no entra dins els objectius del treball. A més, s'ha cercat l'existència simultània de més d'una propietat física en aquestes molècules per tal d'obtenir materials moleculars multifuncionals.

Amb aquest objectiu, per una banda s'ha buscat l'obtenció de nous compostos de manganès amb resposta tipus imant molecular combinats amb lligands tipus R-salicilaldoxima i lligands azidur i/o carboxilat. Una de les branques d'aquesta línia de recerca planteja la incorporació de propietats fluorescents en aquests tipus de compostos a partir de la utilització del lligand 9-antracecarboxilat, amb un grup cromòfor format per tres anells aromàtics conjugats.

Per altra banda, s'han cercat nous compostos de coordinació amb ions lantànids trivalents a partir de diferents lligands carboxilat, sota la presència de lligands auxiliars amb àtoms de nitrogen donadors com la 2,2'-bipiridina, la 1,10-fenantrolina o la 2,2':6'2''-terpiridina. Els carboxilats escollits deriven dels àcids 9-antracecarboxílic, el 2-fluorobenzoic, els (R)/(S)-(±)-2-(6-metoxi-2-naftil)propioníc i els (R)/(S)-(±)-2-fenilpropioníc. La tria dels lligands orgànics s'ha fet amb la intenció de que puguin actuar com a sensibilitzadors de les emissions $f-f$ dels metalls lantànids i, en el cas dels lligands carboxilat enantiomèrics, s'ha buscat també la transferència de les propietats quirals als compostos de coordinació. D'entre els ions Ln(III), s'ha decidit treballar majoritàriament amb ions Nd(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Er(III) i Yb(III) ja que poden presentar propietats magnètiques i també luminescents quan es troben coordinats a lligands orgànics amb grups cromòfors. Dins dels compostos obtinguts s'ha volgut realitzar un estudi estructural, magnètic i/o luminescent sistemàtic de cadascuna de les sèries dels lantànids.

1.6. Bibliografia

- [1] L. Ouahab, Ed. , *Multifunctional Molecular Materials*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2013**.
- [2] A. Cambi, L.; Cagnasso, *Atti della Accad. Naz. dei Lincei, Cl. di Sci. Fis. Mat. e Nat. Rend.* **1931**, *13*, 809–813.
- [3] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, in *Spin Crossover Transit. Met. Compd. III*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2004**, pp. 221–249.
- [4] P. Batail, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4887–4890.
- [5] D. Gatteschi, *Molecular Magnetic Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **1991**.
- [6] S. V Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 189–227.
- [7] L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 179–186.
- [8] E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5419–5448.
- [9] H. Hiraga, H. Miyasaka, R. Clérac, M. Fourmigué, M. Yamashita, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2887–2898.
- [10] H. Hiraga, H. Miyasaka, K. Nakata, T. Kajiwara, S. Takaishi, Y. Oshima, H. Nojiri, M. Yamashita, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9661–9671.
- [11] M. Clemente-León, E. Coronado, J. C. Dias, A. Soriano-Portillo, R. D. Willett, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6458–6463.
- [12] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, J. M. Martínez-Agudo, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 113–120.
- [13] K. Wang, S. Zeng, H. Wang, J. Dou, J. Jiang, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 167.
- [14] K. Takahashi, H.-B. Cui, Y. Okano, H. Kobayashi, Y. Einaga, O. Sato, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5739–5741.
- [15] J.-H. Jia, Q.-W. Li, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, M.-L. Tong, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, DOI 10.1016/j.ccr.2017.11.012.
- [16] J. Ribas, *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH, **2008**.
- [17] R. A. Layfield, M. Murugesu, Eds. , *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2015**.
- [18] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc.* **1952**, *65A*, 209–215.
- [19] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Interscience

- Publishers, New York, **1965**.
- [20] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532.
- [21] D. A. Atwood, Ed. , *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, **2005**.
- [22] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford Univ. Press. New York, **1965**.
- [23] D. Aguilà, L. A. Barrios, V. Velasco, O. Roubeau, A. Repollés, P. J. Alonso, J. Sesé, S. J. Teat, F. Luis, G. Aromí, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14215–14222.
- [24] M. Affronte, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1731–1737.
- [25] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141–143.
- [26] G. Aromí, E. K. Brechin, in *Single-Molecule Magnets Relat. Phenom.*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2006**, pp. 1–67.
- [27] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-Y. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694–8695.
- [28] J. Tang, P. Zhang, *Lanthanide Single Molecule Magnets*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [29] F. S. Guo, B. M. Day, Y. C. Chen, M. L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 11445–11449.
- [30] C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton, D. P. Mills, *Nature* **2017**, *548*, 439–442.
- [31] S. Da Jiang, B. W. Wang, H. L. Sun, Z. M. Wang, S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4730–4733.
- [32] J. Y. Ge, L. Cui, J. Li, F. Yu, Y. Song, Y. Q. Zhang, J. L. Zuo, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 336–343.
- [33] F. Pointillart, O. Cador, B. Le Guennic, L. Ouahab, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 150–175.
- [34] K. N. Shrivastava, *Phys. Status Solidi* **1983**, *117*, 437–458.
- [35] Y.-N. Guo, G.-F. Xu, Y. Guo, J. Tang, *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 9953.
- [36] H. B. G. Casimir, F. K. du Pré, *Physica* **1938**, *5*, 507–511.
- [37] B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. Qian, Y. Luo, J. Zhang, E. B. Lobkovsky, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8882–8886.
- [38] C. P. Montgomery, B. S. Murray, E. J. New, R. Pal, D. Parker, *Acc. Chem.*

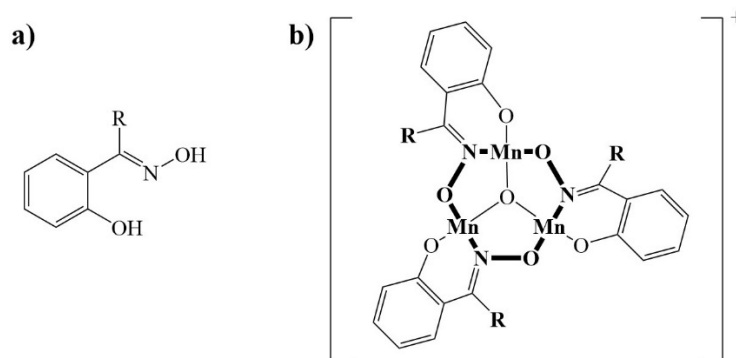
- Res.* **2009**, *42*, 925–937.
- [39] J. Vuojola, T. Soukka, *Methods Appl. Fluoresc.* **2014**, *2*, 12001.
- [40] M. D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A. P. Saab, M. B. O'Regan, G. C. Bazan, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1349–1354.
- [41] R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2093–2126.
- [42] U. Giovanella, M. Pasini, C. Freund, C. Botta, W. Porzio, S. Destri, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 2290–2295.
- [43] E. Klampaftis, D. Ross, K. R. McIntosh, B. S. Richards, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 1182–1194.
- [44] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *J. Rare Earths* **2010**, *28*, 824–842.
- [45] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1939.
- [46] Y. Zhang, P.-C. Jiao, H.-B. Xu, M.-J. Tang, X.-P. Yang, S. Huang, J.-G. Deng, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 9335.
- [47] S. Di Pietro, D. Imbert, M. Mazzanti, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10323–10326.
- [48] H. Uh, S. Petoud, *Comptes Rendus Chim.* **2010**, *13*, 668–680.
- [49] G. Muller, *Dalt. Trans.* **2009**, 9692.
- [50] B. Casanovas, F. Zinna, L. Di Bari, M. S. El Fallah, M. Font-Bardía, R. Vicente, *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 6349–6357.
- [51] F. Zinna, L. Di Bari, *Chirality* **2015**, *27*, 1–13.
- [52] J. L. Lunkley, D. Shirotni, K. Yamanari, S. Kaizaki, G. Muller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13814–13815.
- [53] F. S. Richardson, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2806–2812.
- [54] S. Petoud, G. Muller, E. G. Moore, J. Xu, J. Sokolnicki, J. P. Riehl, U. N. Le, S. M. Cohen, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 77–83.
- [55] J. L. Lunkley, D. Shirotni, K. Yamanari, S. Kaizaki, G. Muller, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12724–12732.
- [56] M. Seitz, E. G. Moore, A. J. Ingram, G. Muller, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15468–15470.
- [57] M. Herren, M. Morita, *J. Lumin.* **1995**, *66–67*, 268–271.
- [58] C. L. Maupin, D. Parker, J. A. G. Williams, J. P. Riehl, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10563–10564.

- [59] C. L. Maupin, R. S. Dickins, L. G. Govenlock, C. E. Mathieu, D. Parker, J. A. G. Williams, J. P. Riehl, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6709–6717.
- [60] M. Cantuel, G. Bernardinelli, G. Muller, J. P. Riehl, C. Piguet, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1840–1849.
- [61] F. Stomeo, C. Lincheneau, J. P. Leonard, J. E. O'Brien, R. D. Peacock, C. P. McCoy, T. Gunnlaugsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9636–9637.
- [62] O. Mamula, M. Lama, S. G. Telfer, A. Nakamura, R. Kuroda, H. Stoeckli-Evans, R. Scopelitti, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44*, 2527–2531.
- [63] M. Lama, O. Mamula, G. S. Kottas, F. Rizzo, L. De Cola, A. Nakamura, R. Kuroda, H. Stoeckli-Evans, *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13*, 7358–7373.
- [64] G. Bozoklu, C. Gateau, D. Imbert, J. Pécaut, K. Robeyns, Y. Filinchuk, F. Memon, G. Muller, M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8372–8375.

**2. Compostos de Manganès
derivats de l'ús de lligands
R-salicilaldoxima**

2.1. Introducció i antecedents

A principis del 2000 es van descriure, per part del nostre grup de recerca, els compostos hexanuclears $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{salox})_6(\text{Me-COO})_2(\text{EtOH})_4]$ i $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{salox})_6(\text{Ph-COO})_2(\text{EtOH})_4]$.^[1] Aquests compostos contenen dos nuclis triangulars $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{salox})_3\}^+$ on salox^{2-} representa l'anió derivat de la doble desprotonació del lligand salicilaldoxima representat, de manera generalitzada, a l'Esquema 2.1.a. Aquests lligands R-salicilaldoxima s'acostumen a emprar en l'extracció de metalls o com a agents anticorrosius en processos de revestiment.^[2] L'estructura de la unitat trinuclear, representada a l'Esquema 2.1.b, consta de tres ions Mn(III) units per un anió $\mu_3\text{-O}^{2-}$, que s'ubica al centre del triangle, i pels àtoms de nitrogen i oxigen dels grups oxima de tres lligands R-salox²⁻ que actuen com a pont entre cada parella d'ions Mn(III). Aquests lligands també es coordinen terminalment a cadascun dels Mn(III) via l'oxigen del grup fenolat. L'estudi magnètic va revelar que els compostos hexanuclears presenten un estat fonamental d'espín $S = 4$, derivat de l'acoblament ferromagnètic entre les dues unitats trinuclears amb $S = 2$ resultant de l'acoblament antiferromagnètic intra-triangular entre els tres ions Mn(III) amb configuració espín alt ($S_{\text{Mn(III)}} = 2$). A més a més, es va observar que aquests compostos presenten comportament tipus imant molecular (SMM).



Esquema 2.1. Representació general dels lligands H₂-R-salicilaldoxima (a) i del nucli {Mn^{III}₃(μ₃-O)(R-salox)₃}⁺ (b).

Degut a les grans possibilitats sintètiques derivades de l'ús de diferents salicilaldoximes substituïdes H₂-R-salox [R = H, CH₃ (Me), CH₃CH₂ (Et)...]^[3-6] com també del tipus de contraions o dissolvents utilitzats, s'han obtingut nombrosos compostos basats en aquest mateix nucli {Mn^{III}₃(μ₃-O)(R-salox)₃}⁺. Tal i com es comentarà al llarg d'aquest capítol, els contraions més utilitzats són els carboxilats i els anions azidur.

Generalment, en aquests compostos els ions Mn(III) presenten una geometria de coordinació octaèdrica amb distorsions Jahn-Teller o bé de tipus piràmide quadrada. En ambdós casos les posicions equatorials o basals es troben en el mateix pla Mn₃.

A partir de diferents estudis sistemàtics de compostos hexanuclears amb lligands R-salox²⁻ amb diferents grups alquil i diferents lligands carboxilat, més o menys voluminosos, es va observar que a mida que augmenta el volum del grup R en els anions salox²⁻ substituïts es pot augmentar l'estat d'espín fonamental des de $S = 2$ fins a $S = 12$, el màxim possible pels sistemes hexanuclears, com a resultat d'acoblements ferromagnètics entre tots els ions Mn(III) i també entre els triangles.^[7] Posteriorment, mitjançant l'observació detallada de l'estructura i de les propietats magnètiques de diferents sistemes hexanuclears, es va poder determinar que l'acoblament, generalment feble,^[8] entre els ions Mn(III) dins del triangle està dominat principalment per l'angle de torsió Mn-N-O-Mn, presentant una anomenada "àrea màgica" quan el valor d'aquest angle es troba entre els 30.4° i els 31.3°.^[9] Segons la correlació magneto-

estructural establerta, si els angles es troben per sota dels 30.4° s'espera que l'acoblament sigui del tipus antiferromagnètic ($J < 0$), mentre que si les torsions són majors als 31.3° s'espera que el bescanvi magnètic sigui del tipus ferromagnètic ($J > 0$). Si el valor de l'angle de torsió es troba comprès dins d'aquest interval, el bescanvi magnètic entre els ions pot ser tant antiferro- com ferromagnètic.

Aquest angle de torsió Mn-N-O-Mn es veu incrementat a mida que augmenta el volum dels grups substituents del grup oxima. L'estat d'espín fonamental del triangle el determina la contribució de cadascun dels tres acoblaments via el grup oxima i, per tant, no és vàlid prendre el valor mig dels angles de torsió. En tots el casos també es va observar que l'acoblament entre triangles via els lligands R-salox²⁻ és de naturalesa ferromagnètica.

A més a més, en el cas que tots els bescanvis magnètics entre ions Mn(III) siguin del tipus ferromagnètic, com més grans siguin els angles de torsió més gran serà la barrera de relaxació de la magnetització. Aquest fet experimental és degut a que un augment de la constant d'acoblament J comporta que l'estat fonamental S es trobi més aïllat en energia dels estats excitats, prevenint així la relaxació per efecte túnel.^[6] En aquestes unitats triangulars els eixos d'anisotropia dels Mn(III) són pràcticament paral·lels i perpendiculars als plans triangulars Mn^{III}₃, fet pel qual formen els compostos amb metalls d amb la barrera energètica de magnetització observada més alta.^[10]

El domini del valor de l'angle de torsió Mn-N-O-Mn sobre l'acoblament entre àtoms de Mn(III) observat en els compostos hexanuclears publicats és vàlid per a qualsevol compost que contingui unitats triangulars {Mn^{III}₃(μ_3 -O)(R-salox)₃}⁺.^[11] Dins de cada unitat triangular, depenent dels angles de torsió que presenti el compost, l'espín total (S) pot prendre valors des de 0 fins a 6.

2.2. Compost de Manganès amb lligands salicilaldoxima i azidur

Centrant-nos en els compostos amb nuclis $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{R-salox})_3\}^+$ i amb ions azidur, algunes de les diferents topologies observades als complexos ja publicats es troben representades a la Figura 2.1. Dins d'aquesta família, existeixen compostos tipus Mn^{III}_3 ,^[12] Mn^{III}_6 (degut a la unió de dos triangles a partir de ponts oximat i en alguns casos fenolat),^[1,7,9,10,13-16] $\text{Mn}^{\text{III}}_{12}$ (formats per la unió de quatre unitats triangulars),^[17,18] $\text{Mn}^{\text{II}}_2\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})\}$,^[19,20] o $\text{Mn}^{\text{II}}_2\{\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-O})_2\}$.^[18,21] En les darreres estructures els ions Mn(II) es disposen a les cares externes del o dels plans de la unitat triangular. La presència dels ions Mn(II) (en configuració d'espín alt $S_{\text{MnII}} = 5/2$) pot fer augmentar o disminuir l'espín total de l'estat fonamental de la molècula en 5 unitats depenent de si l'acoblament magnètic entre aquest ió i els triangles és ferromagnètic o antiferromagnètic. Tot i així, basats en els compostos publicats, l'acoblament acostuma a ser del tipus antiferromagnètic.

Per tal d'afavorir la coordinació del lligand azidur és necessari partir de sals de Mn(II) amb anions amb poca tendència a la coordinació.^[18]

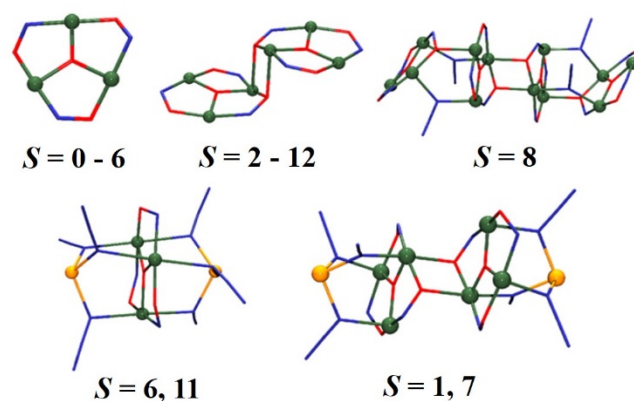


Figura 2.1. Diferents topologies dels compostos amb nuclis $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{R-salox})_3\}^+$ i lligands azidur. Codi de colors: Mn(II) groc; verd fosc = Mn(III), vermell = O, blau = N. A sota de cada topologia es mostren els possibles estats d'espín fonamentals.

En aquest apartat es descriurà el procediment experimental i els estudis estructurals i magnètics del compost octanuclear preparat en el decurs d'aquesta tesi doctoral $(\text{Pr}_4\text{N})_2[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_6(\text{salox})_6\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{H}_2\text{O}) (\mathbf{1}\cdot\text{H}_2\text{O})$ on $\text{H}_2\text{-salox}$ = salicilaldoxima i N_3^- = azidur.

2.2.1. Procediment experimental

A una mescla de 5 mmol de $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 20 mL de MeOH se li afegeix una dissolució de 3 mmol de $\text{H}_2\text{-salox}$, 6 mmol de NaN_3 i 3 mL de $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4\text{OH}$ [$(\text{Pr}_4\text{N})\text{OH}$] 1M en 20 mL de MeOH. La solució de color verd fosc resultant es deixa en agitació a temperatura ambient durant una hora. Per tal de cristal·litzar el compost, es fan capes de la solució amb dietilèter. Després de quatre dies s'obtenen monocristalls del compost $(\text{Pr}_4\text{N})_2[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_6(\text{salox})_6\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{H}_2\text{O}) (\mathbf{1}\cdot\text{H}_2\text{O})$ adients per a ser mesurats per difracció de Raigs-X sobre monocristall. A la Taula 2.1 i Taula 2.2 es mostren, respectivament, l'anàlisi elemental de C, N i H i l'assignació de les bandes més importants de l'espectre IR mesurat amb pastilla de KBr del compost **1**.

Taula 2.1. Anàlisis elementals teòriques i experimentals del compost **1**.

Teòric			Experimental		
% C	% H	% N	% C	% H	% N
38.67	4.62	17.76	38.3	4.9	17.0

Taula 2.2. Intensitat (d = dèbil, m = mitjana, f = forta i mf = molt forta) i assignació^[22] de les bandes de l'espectre d'IR més rellevants del compost **1**.

Bandes IR seleccionades (cm^{-1})
3387 (m, $\nu_{(\text{O-H})}$), 2973-2877 (d, $\nu_{(\text{C-H})}$), 2096 (f, $\nu_s_{(\text{N-N-N})}$), 1597 (f, $\nu_{(\text{C=N})}$), 1281 (f, $\nu_{(\text{N-O})}$)

2.2.2. Estudi estructural

El compost **1** presenta una estructura iònica centrosimètrica dins del grup espacial $P2_1/c$, les dades cristal·logràfiques es troben a la Taula i del capítol Annexos. L'estructura de l'anió $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_6(\text{salox})_6\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ del complex **1** es troba representada a la Figura 2.2 i a la Taula 2.3 es troben els paràmetres estructurals més rellevants. Aquest anió està format per dos triangles idèntics $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{salox})_3\}^+$ units per dos ponts $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ -oximato a través de dos oxígens que provenen de dos lligands salox^{2-} (cadascun d'una unitat triangular). Els dos plans triangulars són paral·lels l'un respecte l'altre. A les cares externes del nucli hexanuclear es troben dos ions $\text{Mn}(\text{II})$, cadascun unit a un dels triangles $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})\}$ per tres ions azidur en mode de coordinació *end-on* amb angles d'enllaç $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-N-Mn}^{\text{III}}$ propers als 104° . Els ions $\text{Mn}(\text{II})$ presenten una coordinació tetraèdrica completada per un anió clorur.

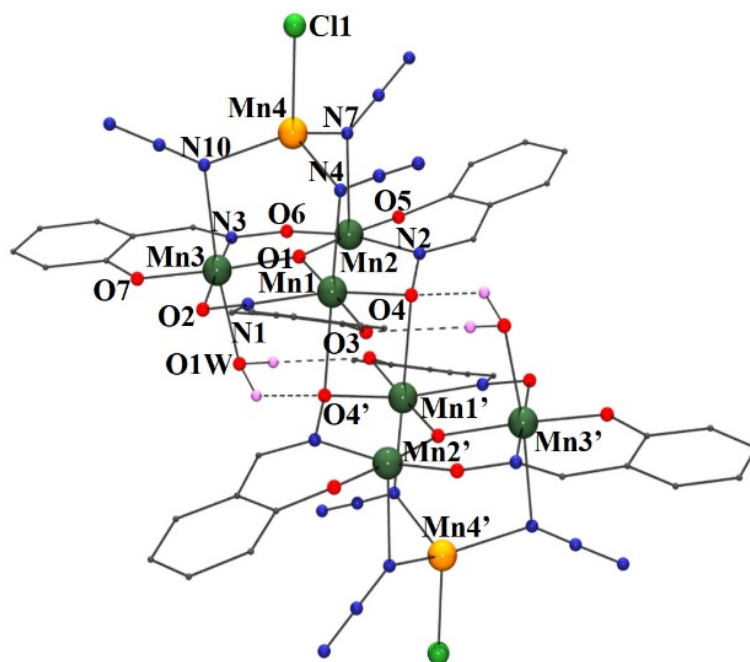


Figura 2.2. Representació de l'anió $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_6(\text{salox})_6\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ del compost **1** parcialment etiquetat. Part dels àtoms d'hidrogen s'han omès per claredat. Codi de colors: groc = Mn(II), verd fosc = Mn(III), vermell = O, blau = N, gris = C, rosa = H. Les línies discontinúes representen els enllaços d'hidrogen intramoleculars.

Els nombres d'oxidació dels diferents ions manganès han estat determinats mitjançant el mètode de suma dels enllaços de valència (BVS per les sigles en anglès de *Bond Valence Sum*) tal i com es pot observar a la Taula 2.4.^[23]

Taula 2.3. Distàncies (en Å) i angles (°) més importants del compost 1.

Enllaç o angle	1	Enllaç o angle	1
Mn1-O1	1.905(4)	Mn3-O1	1.907(4)
Mn1-O3	1.891(4)	Mn3-O1W	2.300(4)
Mn1-O4	1.947(4)	Mn3-O2	1.918(4)
Mn1-N1	1.983(5)	Mn3-O7	1.854(5)
Mn1-N4	2.227(5)	Mn3-N3	2.007(5)
Mn1-O4'	2.331(4)	Mn3-N3	2.372(5)
Mn2-O1	1.896(4)	Mn4-N4	2.132(5)
Mn2-O5	1.861(4)	Mn4-N7	2.109(5)
Mn2-O6	1.892(4)	Mn4-N10	2.133(5)
Mn2-N2	1.998(4)	Mn4-Cl1	2.335(2)
Mn2-N7	2.257(5)		
Mn2-O3'	2.696(4)		
O2 -N1	1.366(6)	O4 -N2	1.398(6)
O6 -N3	1.370(6)		
Mn1-O1-Mn2	120.0(2)	Mn1-N4-Mn4	104.0(2)
Mn1-O1-Mn3	117.6(2)	Mn2-N7-Mn4	104.4(2)
Mn2-O1-Mn3	119.6(2)	Mn3-N10-Mn4	104.9(2)
Mn1-O4-Mn1'	97.2(2)		
Mn3-O2-N1-Mn1	25.5(5)	Mn2-O6-N3-Mn3	13.7(5)
Mn1-O4-N2-Mn2	32.1(4)	Mn1'-O4-N2-Mn2	75.4(3)

(') = 1-x,1-y,1-z

Taula 2.4. Paràmetres BVS pels quatre ions Mn del complex **1**. Per al catió Mn2 s'ha realitzat el càlcul tant per a un entorn de coordinació penta-coordinat com per a un hexa-coordinat (incloent-hi el contacte amb l'oxigen O3').

Catió	Coordinació	Entorn	BVS
Mn1	6	N ₂ O ₄	3.06
Mn2	5	N ₂ O ₃	2.97
Mn2	6	N ₂ O ₄	3.04
Mn3	6	N ₂ O ₄	3.03
Mn4	4	CIN ₃	2.00

Dins de cada unitat triangular els ions Mn(III) es troben units pel pont oxo (μ_3 -O²⁻, O1), que es troba 0.187 Å per sobre del pla format pels tres Mn(III), i per tres lligands salox²⁻ mitjançant els àtoms de nitrogen (N1, N2 i N3) i d'oxigen (O2, O4 i O6) del grup oximat. Els angles de torsió Mn-N-O-Mn dins del triangle prenen valors de 32.1(4)° (Mn1-O4-N2-Mn2), 13.7(5)° (Mn2-O6-N3-Mn3) i 25.5(5)° (Mn3-O2-N1-Mn1). Els metalls Mn1 i Mn3 presenten una esfera de coordinació octaèdrica amb distorsió Jahn-Teller on el pla equatorial es completa amb un oxigen (l'O3 pel Mn1 i l'O7 pel Mn3) del grup fenol desprotonat d'un dels lligands pont salox²⁻. L'eix axial el formen el nitrogen d'un dels lligands azidur pont amb el Mn(II) corresponent (N4 pel Mn1 i N10 pel Mn3) i l'oxigen O1W d'una molècula d'aigua (en el cas de l'àtom Mn3) o bé l'oxigen O4' del pont oximat del lligand salox²⁻ de l'altre unitat {Mn^{III}₃(μ_3 -O)(salox)₃}⁺ (en el cas del Mn1). En canvi, el Mn2 presenta un entorn tipus piràmide quadrada ja que a part de la coordinació amb els lligands pont dins la unitat triangular, el metall es coordina amb l'oxigen O5 del grup fenol desprotonat d'un lligand salox²⁻ i amb el nitrogen N7 d'un dels lligand azidur pont. És necessari comentar que aquest ió Mn2 presenta un contacte feble de longitud 2.696(4) Å amb l'oxigen O3' del grup fenoxo d'un dels lligands salox²⁻ de l'altre unitat triangular.

Les dues càrregues negatives de l'anió [Mn^{II}₂Mn^{III}₆(μ_3 -O)₂($\mu_{1,1}$ -N₃)₆(salox)₆Cl₂(H₂O)₂]²⁻ es contraresten amb dos cations (Pr₄N)⁺.

Els àtoms d'hidrogen H1W i H2W de cada molècula d'aigua coordinada als metalls Mn^{II} i Mn^{III} formen ponts d'hidrogen intramoleculars amb els oxígens O3 (o O3') i O4 (o O4'), respectivament. Alhora, els oxígens d'aquestes molècules d'aigua es troben formant un altre enllaç d'hidrogen, en aquest cas intermolecular, amb un dels hidrògens (l'H4W) d'una molècula d'aigua de cristal·lització. L'altre hidrogen d'aquesta molècula d'aigua lliure (l'H3W) forma un altre pont d'hidrogen intermolecular amb el nitrogen N9 d'un altre anió $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_6(\text{salox})_6\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ veí. Els paràmetres d'enllaç de tots aquests contactes es troben a la Taula 2.5.

Taula 2.5. Distàncies (d, on A = àtom acceptor, D = àtom donador) i angles dels diferents ponts d'hidrogen per al compost 1.

Enllaç d'H	d(OD -- H) / Å	d(H.. A) / Å	d(OD .. OA) / Å	Angle / °
O1W-H1W...O3	0.987(18)	2.257(17)	3.006(6)	131.7(16)
O1W-H2W...O4	0.977(16)	2.152(15)	2.922(5)	134.6(14)
O2W-H4W...N9	0.900(8)	2.140(8)	2.940(10)	148.0(7)
O2W-H4W...O1W	0.850(3)	2.330(3)	2.765(8)	112.0(2)

A la Figura 2.3 es mostra l'empaquetament del compost $(\text{Pr}_4\text{N})_2[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_6(\text{salox})_6\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$.

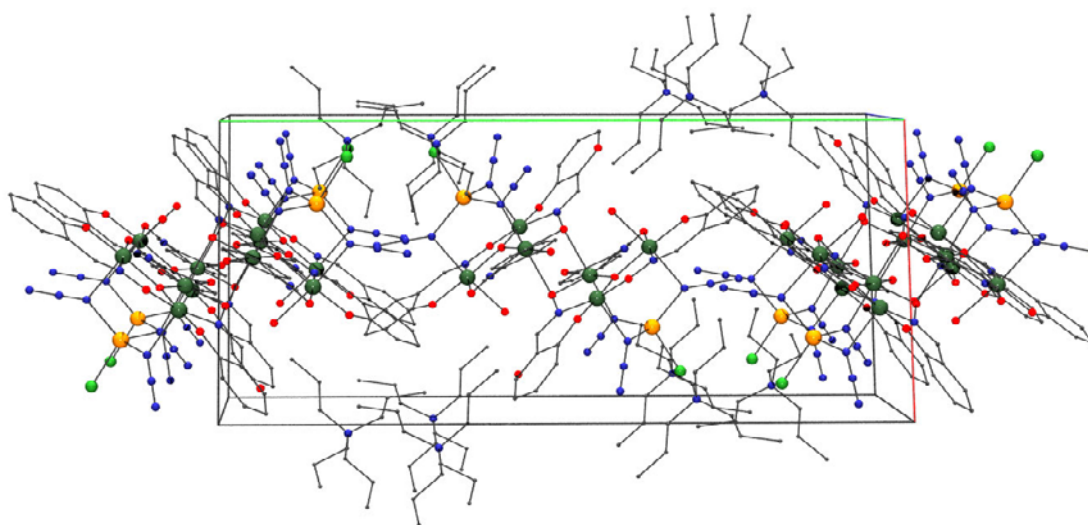


Figura 2.3. Empaquetament dins la xarxa cristal·lina del compost 1.

2.2.3. Estudi magnètic

Mesures magnètiques estàtiques (*dc*)

Per a una mostra policristal·lina d'aquest compost s'ha mesurat la susceptibilitat magnètica molar en funció de la temperatura des de 2 K fins als 300 K tal i com es mostra a la Figura 2.4.a en forma de $\chi_M T$.

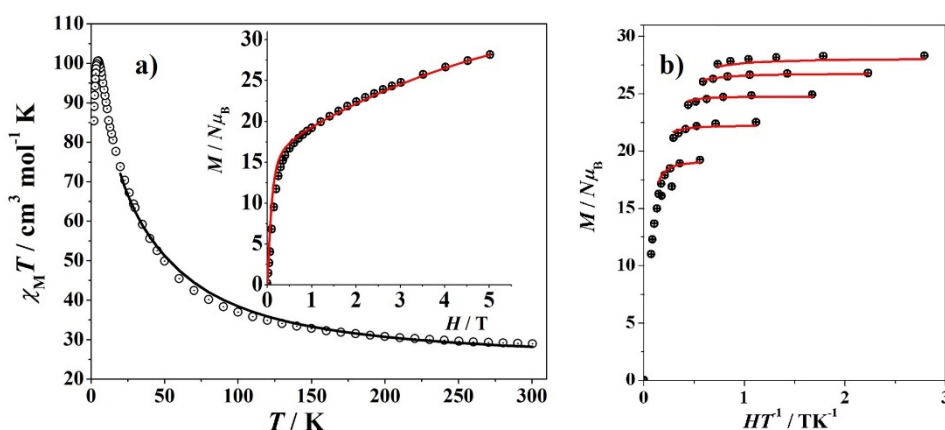
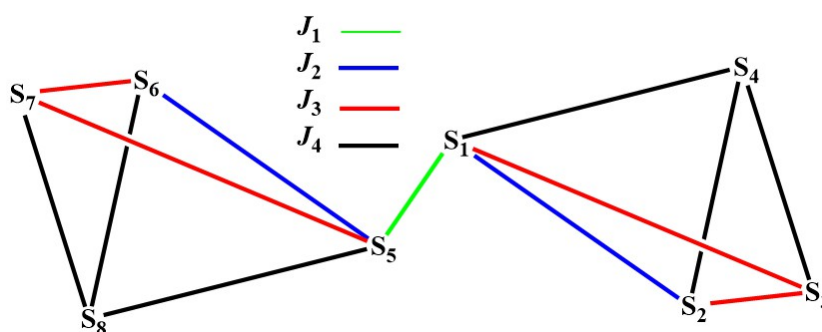


Figura 2.4. a) Corba $\chi_M T$ en funció de T per al compost **1**. La línia sòlida representa l'ajust teòric de les mesures experimentals realitzat segons l'Esquema 2.2. A l'interior es mostra la corba de la magnetització del compost en funció del camp aplicat. La línia sòlida (en aquest cas de color vermell) mostra l'ajust teòric de les mesures experimentals. b) Corbes de les magnetitzacions reduïdes cadascuna sota H variable i T constant per al compost **1**. Les línies vermelles representen el millor ajust assumint $S = 17$.

El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambient és de $28.96 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, un valor bastant més elevat del que s'esperaria per a dos ions Mn(II) i sis ions Mn(III) totalment desacoblats ($\chi_M T_{\text{calc}} = 26.77 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, suposant $g = 2.00$). En refredar la mostra, el valor de $\chi_M T$ augmenta fins assolir un valor igual a $100.60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a una $T = 5 \text{ K}$. Tot seguit la corba cau fins arribar a $\chi_M T = 85.40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ als 2 K. Aquesta corba es pot descriure segons el Hamiltonià derivat de l'esquema d'interaccions intramoleculares entre els ions manganès presents (representat a l'Esquema 2.2) on J_1 representa la interacció magnètica entre els triangles, J_2 i J_3 representen els acoblaments dins de les unitats triangulars (oferts pels diferents

angles Mn-N-O-Mn) i J_4 correspon a la interacció Mn(II)⋯Mn(III) via els ponts azidur.



$$H = -J_1(S_1 \cdot S_5) - J_2(S_1 \cdot S_2 + S_5 \cdot S_6) - J_3(S_1 \cdot S_3 + S_2 \cdot S_3 + S_5 \cdot S_7 + S_6 \cdot S_7) \\ - J_4(S_1 \cdot S_4 + S_2 \cdot S_4 + S_3 \cdot S_4 + S_5 \cdot S_8 + S_6 \cdot S_8 + S_7 \cdot S_8)$$

Esquema 2.2. Esquema dels diferents acoblaments magnètics i el corresponent hamiltonià per al compost **1**.

L'ajust isotròpic de les mesures χ_{MT} s'ha realitzat dins del rang de temperatures 25-300 K per tal d'evitar efectes a baixa temperatura com ara el desdoblament a camp zero o possibles interaccions magnètiques intermoleculares. Els millors paràmetres d'ajust obtinguts donen uns valors de $J_1 = +3.9 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = +14.0 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -2.7 \text{ cm}^{-1}$, $J_4 = +7.4 \text{ cm}^{-1}$ i $g = 1.88$ amb $R = 6.0 \cdot 10^{-4}$. Per tant, aquest ajust indica un estat d'espín fonamental de la molècula de $S = 17$, és a dir, el màxim valor possible de S per als sis ions Mn(III) i els dos ions Mn(II) presents a l'anió $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_6(\text{salox})_6\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$.

Les mesures de la magnetització del compost enfront del camp magnètic estàtic aplicat a una temperatura constant de 2 K (mostrades a l'interior de la Figura 2.4.a) revelen un valor de magnetització màxim de $28.2 N\mu_B$ per camps de 5 T, però sense saturació de la corba. L'ajust d'aquesta gràfica revela uns valors de $S = 17$, $g = 1.87$ i $|D| \approx 0.15 \text{ cm}^{-1}$.

Per tal de confirmar aquests valors s'han realitzat també les mesures de magnetització reduïda, és a dir, a diferents camps per a diferents temperatures constants, tal i com es mostra a la Figura 2.4.b. La no superposició de les diferents corbes isotèrmiques indica la presència d'anisotropia magnètica del

compost, que a partir del corresponent ajust es revela amb un valor de $D = -0.12 \text{ cm}^{-1}$.

Mesures magnètiques dinàmiques (ac)

Per tal d'estudiar l'existència de comportament tipus SMM en aquesta molècula s'han realitzat les mesures de susceptibilitat sota camps magnètics alterns oscil·lants a freqüències de 10 a 1488 Hz sota temperatures entre els 2 K i els 8 K. Sense necessitat d'aplicar un camp magnètic estàtic s'observa el desdoblament de les corbes χ_M' i χ_M'' (Figura 2.5), confirmant la resposta SMM del compost.

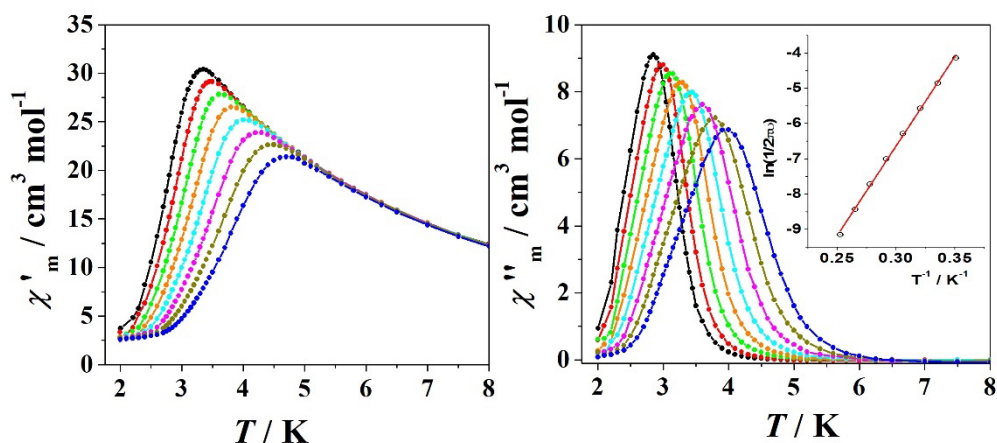


Figura 2.5. Corbes χ_M' (esquerra) i χ_M'' (dreta) en funció de la temperatura per al compost 1. A l'interior de la gràfica χ_M'' es mostra la dependència de $\ln(\tau)$ enfront T^{-1} . La recta vermella representa l'ajust d'Arrhenius realitzat.

L'ajust Arrhenius dels màxims de les corbes χ_M'' a temperatures entre els 3.96 i 2.85 K dona una barrera energètica efectiva (U_{eff}) de 35.2 cm^{-1} , un valor moderat si es tenen en compte altres compostos amb estructura similar.^[18,24] El factor pre-exponencial obtingut és de $\tau_0 = 3.25 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ i el paràmetre de desdoblament, calculat a partir de l'expressió 1.16, a camp nul és de $|D| = 0.12 \text{ cm}^{-1}$, en bona concordança amb els valors d'anisotropia obtinguts a partir dels ajustos de les mesures magnètiques estàtiques. Per tant, aquest compost no presenta relaxació

quàntica de la magnetització i el procés de reorientació té lloc via el mecanisme Orbach.

Per altra banda les mesures de la magnetització enfront el camp magnètic a $T = 2$ K no mostren cicle d'histèresi.

Discussió del valor $S = 17$ obtingut

Recordem que el compost **1** presenta uns angles de torsió Mn-N-O-Mn dins de cada unitat triangular iguals a $32.1(4)^\circ$, $13.7(5)^\circ$ i $25.5(5)^\circ$ i, segons la correlació magneto-estructural establerta, s'esperaria que el complex **1** presentés un acoblament antiferromagnètic global dins de cada triangle Mn^{III}_3 , amb un valor de S associat igual a 2 per a cada fragment trinuclear. L'acoblament ferromagnètic entre els dos triangles portaria a un estat fonamental d'espín de $S = 4$, tal i com s'ha observat en compostos hexanuclears de Mn(III) amb angles de torsió similars a **1** (Taula 2.6), i l'acoblament de la unitat hexanuclear amb els ions Mn(II) podria donar lloc a un estat d'espín fonamental màxim del compost de $S = 9$. No obstant, per al compost **1** les mesures magnètiques indiquen un estat fonamental global de $S = 17$, el màxim possible per a dos ions Mn(II) i sis ions Mn(III), contradient per tant la regla dels angles de torsió en compostos amb unitats $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{salox})_3\}^+$.

Taula 2.6. Codis CSD, angles de torsió Mn-N-O-Mn ($^\circ$) i estat fonamental d'espín (S) de diferents compostos amb nuclis $\{\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{R-salox})_6\}^{2+}$.

Codi CSD	Compost	Mn-N-O-Mn	S
ADOWIB ^[16]	$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{H}_2\text{N-salox})_6(\text{PhCO}_2)_2(\text{EtOH})_6]$	30.23/8.08/17.53	4
FUSQEQ ^[6]	$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{salox})_6(\text{PhCO}_2)_2(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	28.18/8.36/16.18	4
FUSQIU ^[6]	$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{salox})_6(1\text{-Me-cyclohex-CO}_2)_2(\text{MeOH})_4]$	29.83/9.66/15.60	4
LAYVOY ^[5]	$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{salox})_6(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2(\text{EtOH})_4]$	31.76/9.35/30.57	-
LAYVUF ^[5]	$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{salox})_6(\text{Me}_3\text{OOCNHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2(\text{EtOH})_4]$	25.01/5.75/24.71	4
PUWKEY ^[25]	$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{salox})_6((\text{Ph})_2\text{PO}_2)_2(\text{MeOH})_6]$	32.88/13.53/17.7	-

Per tal d'entendre per què en aquest cas no es segueixen les correlacions magneto-estructurals anteriorment establertes és necessari estudiar la influència dels ions Mn(II) presents a l'estructura. Per això és útil tenir present altres compostos amb estructures Mn(II)/Mn(III) similars al compost **1**. A la Taula 2.7 es recullen els angles i estats fonamentals d'espín (*S*) de sis compostos amb nuclis triangulars $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{R-salox})_3\}^+$ i ions Mn(II) enllaçats a aquests a través de lligands azidur amb mode de coordinació *end-on*, així com els valors corresponents per al compost **1**.

Taula 2.7. Codis CSD, angles (°) i enllaços (Å) més rellevants i estat fonamental d'espín dins la o les unitats triangulars (*S_L*) i total (*S*) per a compostos Mn^{II}₂Mn^{III}₆ amb ions Mn(II) amb entorn O_h (CIGYIB i CIGYOH) o T_d (compost **1**) i per a compostos Mn^{II}₂Mn^{III}₃ amb ions Mn(II) amb entorn T_d (TEZNES, WAJKOJ i WAJKUP).

Mn^{II}₂Mn^{III}₆						
CSD	Mn ^{II} -N-Mn ^{III}	Mn ^{III} -N-O-Mn ^{III}	Mn ^{II} -N	Mn ^{II} - {Mn ^{III} ₃ (O)} ^b	<i>S_L</i>	<i>S</i>
CIGYIB ^[21,24]	119.7 ^a	28.8/34.4/30.5	2.220 ^a	3.349	4	1
CIGYOH ^[21,24]	118.9 ^a	36.9/39.8/40.1	2.210 ^a	3.315	12	7
Compost 1	104.4 ^a	25.5/13.7/32.1	2.125 ^a	2.924	4	17
Mn^{II}₂Mn^{III}₃						
TEZNES ^[19]	109.6	33.0/33.0/33.0	2.101	3.086	6	11
	107.6		2.119	3.113		
WAJKOJ ^[20]	108.3	33.6/33.6/33.6	2.089	3.027	6	11
	109.9		2.071	3.045		
WAJKUP ^[20]	105.4	37.4/37.4/37.4	2.088	2.996	6	6
	112.1	28.8/34.4/30.5	2.096	3.170		
^a valors mitjans						

Si la coordinació de l'ió Mn(II) és octaèdrica, com és el cas dels compostos octanuclears $[\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_6^{\text{III}}(\text{O})_2(\text{naph-salox})_6(\text{N}_3)_6(\text{MeOH})_8]$ i $[\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_6^{\text{III}}(\text{O})_2(\text{Me-sao})_6(\text{N}_3)_6(\text{MeOH})_8]$ amb codis CSD CIGYIB i CIGYOH^{16,17} respectivament, els

enllaços Mn^{II}-N són llargs (al voltant dels 2.2 Å) i els angles Mn^{II}-N-Mn^{III} presenten valors d'aproximadament 120°. En canvi quan el catió Mn(II) es troba en una geometria tetraèdrica, com és el cas dels compostos [Mn^{II}Mn^{III}(O)(salox)₃(N₃)₆X₂]²⁻ (codis CSD TEZNES per X = Cl i WAJKOJ per X = Br), [Mn^{II}Mn^{III}(O)(Me-sao)₃(N₃)₆Cl₂]²⁻ (WAJKUP) i del compost **1**, els paràmetres estructurals es veuen modificats. L'enllaç Mn^{II}-N s'escurça uns 0.1 Å i els angles Mn^{II}-N-Mn^{III} disminueixen, prenent valors al voltant dels 110°, provocant que l'ió Mn^{II} s'aproximi al pla {Mn^{III}₃(O)} més proper. Per tant, tal i com es mostra a la Figura 2.6, la coordinació tetraèdrica del Mn(II) resulta en una estructura més comprimida respecte a l'obtinguda quan aquest ió presenta un entorn octaèdric.

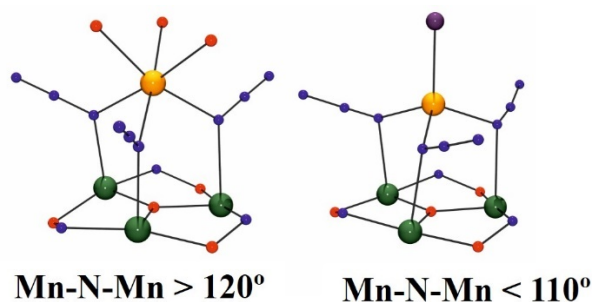


Figura 2.6. Representació dels fragments [Mn^{II}N₃{Mn^{III}₃(O)}] per a entorns de coordinació del Mn(II) octaèdrics (esquerra) i tetraèdrics (dreta).

És ben conegut que els ponts azidur amb coordinació tipus *end-on* donen lloc habitualment a acoblaments ferromagnètics entre manganesos,^[26] però s'ha demostrat també que per a angles Mn^{II}-N-Mn^{III} molt oberts (entorn Mn(II) tipus octaèdric) l'acoblament entre ions Mn(II) mediat per aquest lligand pont es torna del tipus antiferromagnètic.^[27]

Així, en el cas del compost **1** (Mn(II) sota entorns tetraèdrics, angles Mn^{II}-N-Mn^{III} petits) s'espera un acoblament ferromagnètic entre els metalls Mn(II) i Mn(III), tal i com indica l'ajust de les mesures de susceptibilitat magnètica ($J_4 = +7.4 \text{ cm}^{-1}$).

L'espín total de la molècula és depenent de la magnitud i naturalesa de l'acoblament magnètic dins les unitats triangulars (controlades pels angles de

torsió) i de l'acoblament entre els ions Mn(II) i els Mn(III) (determinades per l'angle Mn^{II}-N-Mn^{III}). Seguint la Taula 2.7, si les unitats triangulars presenten angles Mn^{III}-N-O-Mn^{III} més grans de 31° (per tant acoblaments ferromagnètics entre Mn(III)) l'espín local del fragment o fragments triangulars (S_L) serà igual a 6 si l'estructura només presenta un nucli $\{Mn^{III}_3(\mu_3-O)(R-salox)_3\}^+$ o bé 12 si ens trobem davant d'estructures amb dues unitats triangulars (recordant que l'acoblament entre triangles via els ponts oximato és sempre de naturalesa ferromagnètica). Aleshores, en aquests casos l'espín total del compost (S) es pot calcular en funció de la suma o la resta entre S_L i els espins dels ions Mn(II) (iguals a 5/2) (equació 2.1):

$$S = |S_L \pm 5/2 \pm 5/2| \quad 2.1$$

El signe de l'espín provinent de l'ió Mn(II) dependrà de si l'acoblament magnètic amb el triangle és del tipus antiferromagnètic (signe negatiu, entorns Mn(II) octaèdrics) o bé ferromagnètic (signe positiu, entorns Mn(II) tetraèdrics).

L'equació 2.1 serveix per explicar els estats fonamentals d'espín (S) dels compostos CIGYOH ($|12-5/2-5/2| = 7$), TEZNES o WAJKOJ ($|6+5/2+5/2| = 11$) i WAJKUP ($|6-5/2+5/2| = 6$) recollits a la Taula 2.7.

Per altra banda, si els angles de torsió Mn^{III}-N-O-Mn^{III} de les unitats triangulars es troben per sota dels 31° l'acoblament dins aquests fragments és del tipus antiferromagnètic. Aquest és el cas del compost CIGYIB i del compost 1 ($S_L = 4$). Per a aquests sistemes l'espín total (S) no es pot calcular a partir de l'equació 2.1, ja que l'estat fonamental pot ser qualsevol dels estats intermedis de S dependent de si l'acoblament Mn^{II}-Mn^{III} via els ponts azidur (J_4) és fortament dominant o no respecte l'acoblament Mn^{III}-Mn^{III} dins dels triangles. A la Figura 2.7 es mostren les simulacions de les corbes de $\chi_M T$ i magnetització enfront de la temperatura per a sistemes Mn^{II}₂{Mn^{III}₆(μ_3 -O)₂} que presenten aquestes condicions on l'estat fonamental d'espín pot prendre qualsevol valor entre $S = 1-17$ en funció de les interaccions dominants.

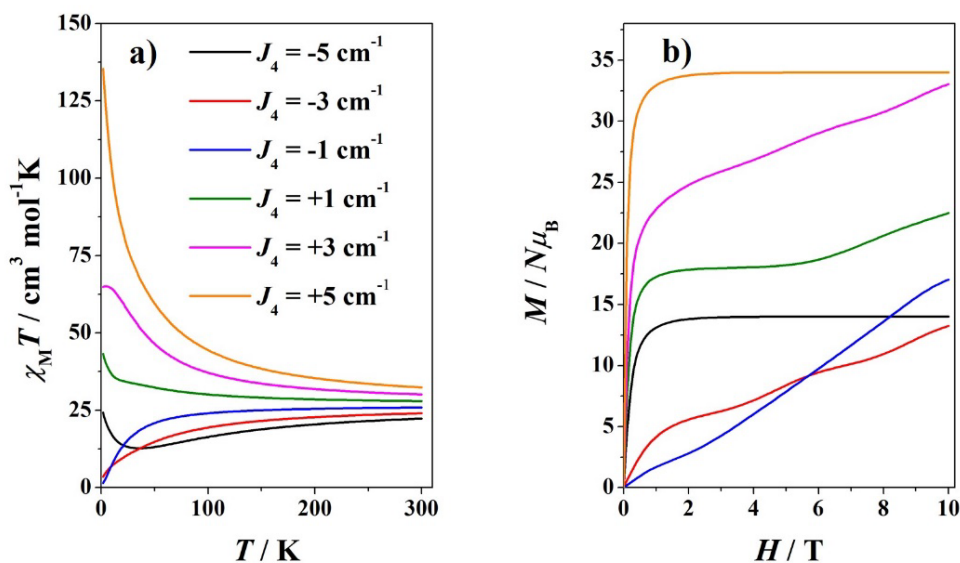


Figura 2.7. Gràfiques de $\chi_M T$ en funció de la temperatura (a) i de magnetització en funció del camp aplicat (b) per a sistemes $\text{Mn}^{\text{II}}_2\{\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-O})_2\}$ simulades en funció del Hamiltonià derivat de l'Esquema 2.2 i prenent valors fixos de $J_1 = +2 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = +4 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -2 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.00$ i valors variables de J_4 .

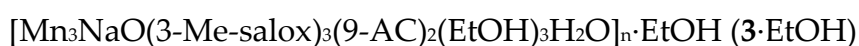
Tal i com es pot observar a la Figura 2.7, si la interacció J_4 és fortament antiferromagnètica i dominant (per exemple $J_4 = -5 \text{ cm}^{-1}$), $S = 7$. En canvi si J_4 és feblement antiferromagnètica (per exemple $J_4 = -3 \text{ cm}^{-1}$) l'estat fonamental d'espín és $S = 1$, com és el cas del compost CIGYIB. Si l'acoblament J_4 és del tipus feblement ferromagnètic (per exemple $J_4 = +3 \text{ cm}^{-1}$) el compost tindria un valor de $S = 9$, però si J_4 és fortament ferromagnètic i per tant dominant (per exemple $J_4 = +5 \text{ cm}^{-1}$), com en el cas del compost **1** (amb $J_4 = +7.4 \text{ cm}^{-1}$), l'estat fonamental d'espín és el de màxima magnitud, és a dir $S = 17$.

2.3. Compostos de Manganès amb lligands salicilaldoxima i 9-antracecarboxilat

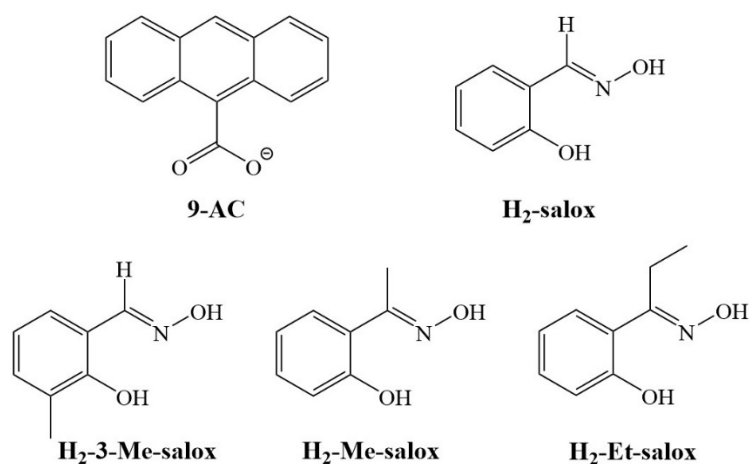
Els compostos basats en unitats $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{R-salox})_3\}^+$ i amb presència d'anions carboxilat acostumen a presentar la fórmula general $[\text{Mn}^{\text{III}}_x\text{O}_{1-2}(\text{R-salox})_x(\text{R-COO})_{1-2}(\text{L})_{4-6}]$ on $\text{R} = \text{H}$, CH_3 (Me), CH_2CH_3 (Et), C_6H_5 (Ph)...^[1,4-7,28] $\text{L} =$ dissolvent (alcohols o aigua) i $x = 3$ o 6 .^[3]

En alguns casos, l'ús de de poli-carboxilats ha resultat en l'obtenció de compostos 1D o inclús 2D basats en unitats amb nucli $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{R-salox})_3\}^+$.^[29,30]

En aquesta secció es presenten sis nous compostos de Mn(III) basats en els fragments $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{R-salox})_3\}^+$:



Aquests sis nous compostos han estat obtinguts a partir de diferents lligands $\text{H}_2\text{-R-salox}$ ($\text{R} = \text{H}$ per $\text{H}_2\text{-salox}$; 3-CH_3 per $\text{H}_2\text{-3-Me-salox}$; CH_3 per $\text{H}_2\text{-Me-salox}$; CH_2CH_3 per $\text{H}_2\text{-Et-salox}$) i anions 9-antracecarboxilat (9-AC), representats a l'Esquema 2.3.



Esquema 2.3. Representació dels lligands orgànics emprats en la síntesi dels compostos 2-7.

El grup aromàtic antracè del lligand carboxilat presenta propietats luminescents^[31] que es poden mantenir quan el lligand es troba complexat, tal i com s'ha observat en diferents compostos de coordinació de manganès amb diferents lligands que contenen grups antracè.^[32-34]

Tal i com es comentarà al llarg d'aquest apartat, l'objectiu d'aquest procediment és l'obtenció de complexos multifuncionals basats en la unitat $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{R-salox})_3\}^+$ amb lligands antracecarboxilat que presentin propietats magnètiques derivades de l'existència de la unitat trinuclear i propietats luminescents derivades del lligand carboxilat.

També es pretén estudiar la influència dels diferents cations emprats en la sal alcalina del carboxilat (Na^+ o Cs^+) i de l'anió de la sal de partida de manganès (NO_3^- o bé ClO_4^-) sobre l'estructura i, per tant, sobre les propietats magnètiques i luminescents dels nous compostos. L'addició d'ions Na^+ en la síntesi de compostos basats en la unitat $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{R-salox})_3\}^+$ i lligands carboxilat ha estat anteriorment estudiada per intentar obtenir noves topologies. S'ha observat que aquest catió pot actuar com a punt d'unió entre unitats amb base Mn_3 per tal de formar diferents arquitectures estructurals com ara dímers d'unitats trinuclears,^[11,35] $[\text{Mn}_{18}]$ (derivat de la unió de sis triangles $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{salox})_3\}^+$),^[36] 1D^[37,38] o 2D.^[39-41] En tots els compostos els ions Na^+ presenten un entorn hexa-coordinat i s'observa que els cations alcalins mantenen les unitats

de Mn(III) ben aïllades, per tant la unió d'aquests cations no afecta les propietats magnètiques intra-triangulars. Per altra banda, hem decidit estudiar l'efecte de la presència d'altres ions alcalins amb major radi iònic que el Na⁺, com ara el Cs⁺, una variable que no ha estat estudiada fins el moment.

També es vol observar l'efecte de la substitució d'hidrògens per grups metil a l'anell aromàtic del lligand salicilaldoxima sobre l'angle de torsió Mn-N-O-Mn, ja que aquest factor ha estat poc estudiat.^[4,35,38]

2.3.1. Procediment experimental

Els lligands H₂-3-Me-salox, H₂-Me-salox i H₂-Et-salox s'han sintetitzat seguint el mètode anteriorment descrit a la bibliografia,^[42] emprant l'aldehid corresponent i EtOH com a dissolvent.

Per tal d'obtenir les sals de Cs⁺ i Na⁺ de l'anió 9-antracecarboxilat, aquestes es preparen segons la síntesi prèviament descrita^[43] partint de l'àcid 9-antracecarboxílic i l'hidròxid de sodi o de cesi.

Les síntesis de tots els compostos s'han dut a terme sota condicions aeròbiques seguint el mateix procediment experimental, variant el catió de la sal d'antracecarboxilat (A) (9-AC) i el lligand H₂-R-salox (A = Na⁺ i R = H per **2**, A = Na⁺ i R = 3-Me per **3**, A = Cs⁺ i R = H per **4**, A = Cs⁺ i R = 3-Me per **5**, A = Na⁺ o Cs⁺ i R = Me per **6** i A = Na⁺ o Cs⁺ i R = Et per **7**). Per a la preparació dels compostos **2-7** es parteix d'una solució etanòlica (20 mL) que conté 0.98 mmol de Mn(ClO₄)₂·6H₂O, 0.98 mmol de la corresponent sal alcalina d'antracecarboxilat i 0.98 mmol del corresponent lligand H₂-R-salox. A la mescla resultant, que adquireix tonalitat marró clara, se li afegeixen 0.5 mmols de (Pr₄N)OH. Instantàniament precipita un sòlid blanquinós i la solució s'enfosqueix prenent color verd fosc. La dissolució es deixa sota agitació a temperatura ambient durant una hora i es filtra. Per tal de cristal·litzar els compostos **2-4**, **6** i **7** es segueix el mètode de difusió lenta per capes prenent 10 mL de solució i 10 mL d'una mescla de dietilèter i hexà en proporció 1:1. Al cap d'aproximadament 15 dies s'observen cristalls prismàtics de color marró fosc.

Per altra banda la cristal·lització del compost **5** només ha estat possible després d'un mes d'evaporació lenta de la solució. Els compostos **2-7** es poden obtenir també partint de la sal de nitrat de Mn(II) i emprant les bases d'hidròxid de tetrametilamoni o de tetrabutilamoni en comptes de (Pr₄N)OH.

A la Taula 2.8 i a la Taula 2.9 es mostren, respectivament, les anàlisis elementals de C, H i N i les bandes IR més rellevants dels compostos **2-7**.

Taula 2.8. Anàlisis elementals teòrics i experimentals dels compostos **2-7**.

Compost	Teòric			Experimental		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N
2	56.45	4.89	3.24	50.8	9.2	5.1
3	57.46	5.05	3.24	48.7	3.3	3.0
4	52.35	4.39	4.47	48.7	3.6	4.4
5	53.67	5.37	3.99	54.6	4.2	4.8
6	53.57	4.65	4.36	50.8	4.4	4.5
7	54.96	5.55	3.92	52.9	4.6	4.3

Taula 2.9. Intensitat (m = mitjana, f = forta i mf = molt forta) i assignació^[22] de les bandes de l'espectre d'IR més rellevants dels compostos **2-7**.

Compost	Bandes IR seleccionades (cm ⁻¹)
2	3435 (m, $\nu_{(O-H)}$), 2979-2884 (d, $\nu_{(-C-H)}$), 1635 (f, $\nu_{as(COO^-)}$), 1601 (f, $\nu_{(C=N)}$)
3	3444 (m, $\nu_{(O-H)}$), 2966-2842 (d, $\nu_{(-C-H)}$), 1625 (f, $\nu_{as(COO^-)}$), 1589 (f, $\nu_{(C=N)}$)
4	3416 (m, $\nu_{(O-H)}$), 1638 (f, $\nu_{as(COO^-)}$), 1535 (m, $\nu_{(C=N)}$)
5	3442 (m, $\nu_{(O-H)}$), 3028-2889 (d, $\nu_{(-C-H)}$), 1595 (f, $\nu_{as(COO^-)}$), 1545 (f, $\nu_{(C=N)}$)
6	3442 (m, $\nu_{(O-H)}$), 3050-2817 (d, $\nu_{(-C-H)}$), 1595 (f, $\nu_{as(COO^-)}$), 1532 (f, $\nu_{(C=N)}$)
7	3442 (m, $\nu_{(O-H)}$), 2986-2832 (d, $\nu_{(-C-H)}$), 1601 (f, $\nu_{as(COO^-)}$), 1536 (f, $\nu_{(C=N)}$)

2.3.2. Estudi estructural

Les dades cristal·logràfiques dels compostos 2-7 es troben resumides a la Taula ii del capítol Annexos. Mitjançant les distàncies d'enllaç, el balanç de càrrega i l'anàlisi BVS s'ha determinat nombre d'oxidació +3 per a tots els ions manganès presents en els compostos 2-7.^[23] Els resultats d'aquesta anàlisi es poden consultar a la Taula 2.10.

Taula 2.10. Paràmetres BVS pels ions Mn dels complexos 2-7.

Compost	Catió	Coordinació	Entorn	BVS
2	Mn1	6	NO ₅	3.11
	Mn2	6	NO ₅	3.07
	Mn3	6	NO ₅	3.08
3	Mn1	6	NO ₅	3.07
	Mn2	6	NO ₅	3.08
	Mn3	6	NO ₅	3.05
4	Mn1	6	NO ₅	3.07
	Mn2	6	NO ₅	3.04
	Mn3	5	NO ₄	2.98
5	Mn1A	6	NO ₅	3.10
	Mn2A	6	NO ₅	3.06
	Mn3A	6	NO ₅	3.14
	Mn1B	6	NO ₅	3.06
	Mn2B	6	NO ₅	3.11
	Mn3B	6	NO ₅	3.10
6	Mn1	6	NO ₅	2.94
	Mn2	6	NO ₅	3.07
	Mn3	6	NO ₅	3.02
7	Mn1	6	NO ₅	2.97
	Mn2	6	NO ₅	3.14
	Mn3	6	NO ₅	3.05

Compostos $[\text{Mn}_3\text{NaO}(\text{salox})_3(9\text{-AC})_2(\text{EtOH})_3\text{H}_2\text{O}]_n \cdot 2\text{EtOH}$ (2·2EtOH) i $[\text{Mn}_3\text{NaO}(3\text{-Me-salox})_3(9\text{-AC})_2(\text{EtOH})_3\text{H}_2\text{O}]_n \cdot \text{EtOH}$ (3·EtOH)

El compost **2** cristal·litza dins el grup C2/c del sistema monoclínic, mentre que el compost **3** ho fa dins el grup espacial $P\bar{1}$ del sistema triclínic. A la Figura 2.8 es representa l'estructura cristal·lina dels compostos **2** i **3**. Aquestes consisteixen en cadenes d'unitats trinuclears $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{salox})_3\}^+$ connectades a través d'ions Na^+ al llarg de la direcció [001] de la xarxa cristal·lina per **2** i [010] per **3**. Al compost **2** s'observen cadenes tipus ziga-zaga amb plans paral·lels invertits alternats amb plans contigus secants amb angle diedre igual a 57.3° , mentre que al compost **3** s'observa que les cadenes estan formades per plans $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{salox})_3\}^+$ paral·lels invertits. Ambdós compostos presenten la mateixa unitat asimètrica $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{R-salox})_3(9\text{-AC})_2(\text{EtOH})_3\text{H}_2\text{O}]$ on R = H per **2** i 3-Me per **3** (Figura 2.8.a) amb una arquitectura no observada fins al moment. Donada la similitud estructural entre **2** i **3** només es descriurà, a mode d'exemple, l'estructura del compost **2**.

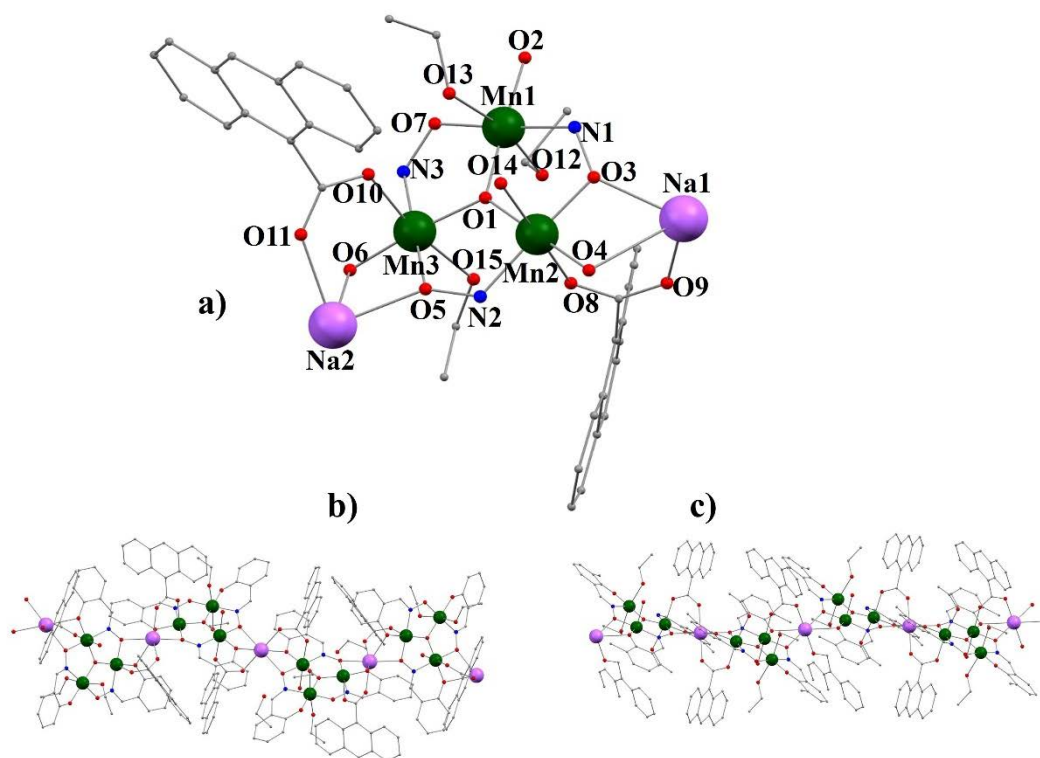


Figura 2.8. Representació estructural dels compostos **2** (b) i **3** (c). A la figura (a) es representa la unitat asimètrica (parcialment etiquetada) per als compostos **2** i **3**. Els àtoms d'hidrogen i les molècules de dissolvent s'han omès per claredat. Codi de colors: verd fosc = Mn, rosa = Na; vermell = O, blau = N, gris = C.

L'estructura cristal·lina del compost **2** consisteix en cadenes d'unitats trinuclears $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{salox})_3\}^+$ connectades a través d'ions Na^+ . A la Taula 2.11 es recullen les distàncies i els angles d'enllaç més importants tant per al compost **2** com per al **3**. Els ions $\text{Mn}(\text{III})$ formen un triangle gairebé equilàter amb distàncies entre els vèrtexs iguals a 3.250 Å ($\text{Mn1}\cdots\text{Mn2}$), 3.270 Å ($\text{Mn2}\cdots\text{Mn3}$) i 3.232 Å ($\text{Mn1}\cdots\text{Mn3}$). Per altra banda, en el compost **3** les distàncies observades són de 3.262 Å ($\text{Mn1}\cdots\text{Mn2}$), 3.279 Å ($\text{Mn2}\cdots\text{Mn3}$) i 3.253 Å ($\text{Mn1}\cdots\text{Mn3}$). Dins de cada unitat trinuclear, els tres ions $\text{Mn}(\text{III})$ presenten geometria octaèdrica amb distorsions Jahn-Teller amb els plans equatorials dels octaedres continguts dins el mateix pla triangular. Les quatre posicions basals de l'octaedre les ocupen, en els tres casos, un enllaç amb l'anió $\mu_3\text{-O}^{2-}$ (O1) que també forma part del pla format pels tres $\text{Mn}(\text{III})$ amb distàncies Mn-O1 compreses entre 1.873(2) i 1.879 Å (1.8796(16) i 1.8916(18) Å per **3**), dos enllaços amb el nitrogen del grup oximat (N1, N2 o N3) i l'oxigen (O2, O4 o O6) del grup fenoxo d'un lligand salox^2- i un enllaç amb l'oxigen del grup oxima (O3, O5 o O7) d'un altre lligand salox^2- . Els angles de torsió Mn-N-O-Mn són iguals a 28.6(3)° per Mn1-Mn2 (26.71(19)° per **3**), a 5.4(3)° per Mn2-Mn3 (18.92(19)° per **3**) i a 1.0(3)° per Mn1-Mn3 (21.6(2)° per **3**). Les posicions axials varien en funció de l'ió $\text{Mn}(\text{III})$: per l'àtom Mn1 aquestes són ocupades per dos oxígens, l'O12 i l'O13, de dues molècules d'etanol. Per altra banda els ions Mn2 i Mn3 presenten, cada un, un enllaç axial amb els oxígens O8 i O10, respectivament, de dos lligands carboxilat que actuen com a ponts (en mode de coordinació *syn-syn*) entre aquests ions i els corresponents cations Na^+ (Na1 per Mn2 i Na2 per Mn3), formant l'estructura monodimensional. Les posicions axials restants són ocupades per l'oxigen O14 d'una molècula d'aigua en el cas de l'ió Mn2 i per l'oxigen O15 d'un etanol en el cas del Mn3 .

Taula 2.11. Distàncies (en Å) i angles (en °) més rellevants dels compostos 2 i 3.

Enllaç o angle	2	3	Enllaç	2	3
Mn1-O1	1.879(2)	1.8796(16)	Na1-O3	2.429(2)	2.3117(17)
Mn1-O2	1.863(2)	1.865(2)	Na1-O4	2.502(2)	2.8331(18)
Mn1-O7	1.903(2)	1.9043(19)	Na1-O9	2.332(2)	2.3321(17)
Mn1-O12	2.268(2)	2.3293(19)	Na1-O3''	2.429(2)	2.3117(17)
Mn1-O13	2.348(3)	2.3512(18)	Na1-O4''	2.502(2)	2.8331(18)
Mn1-N1	2.000(2)	2.002(2)	Na1-O9''	2.332(2)	2.3321(17)
Mn2-O1	1.879(2)	1.8831(16)	Na2-O5	2.454(2)	2.3548(19)
Mn2-O3	1.925(2)	1.9203(18)	Na2-O6	2.519(3)	2.7059(16)
Mn2-O4	1.883(2)	1.8794(17)	Na2-O11	2.353(3)	2.3335(16)
Mn2-O8	2.249(2)	2.2661(17)	Na2-O5'	2.454(2)	2.3548(19)
Mn2-O14	2.266(2)	2.2729(18)	Na2-O6'	2.519(3)	2.7059(16)
Mn2-N2	2.012(2)	2.003(2)	Na2-O11'	2.353(3)	2.3335(16)
Mn3-O1	1.873(2)	1.8916(18)			
Mn3-O5	1.912(2)	1.9188(16)			
Mn3-O6	1.873(2)	1.8838(19)			
Mn3-O10	2.158(2)	2.2053(17)			
Mn3-O15	2.539(2)	2.3599(18)			
Mn3-N3	2.010(2)	1.9979(19)			
Mn1-O1-Mn3	118.95(11)	120.22(9)			
Mn1-O1-Mn2	119.77(11)	119.19(8)			
Mn2-O1-Mn3	121.25(11)	120.59(8)			
Mn2-O3-N1-Mn1	28.6(2)	26.71(19)			
Mn3-O5-N2-Mn2	5.4(3)	18.92(19)			
Mn1-O7-N3-Mn3	1.0(3)	21.6(2)			
(') =	1-x,y,3/2-z	1-x,-y,1-z	('') =	1-x,1-y,1-z	1-x,1-y,1-z

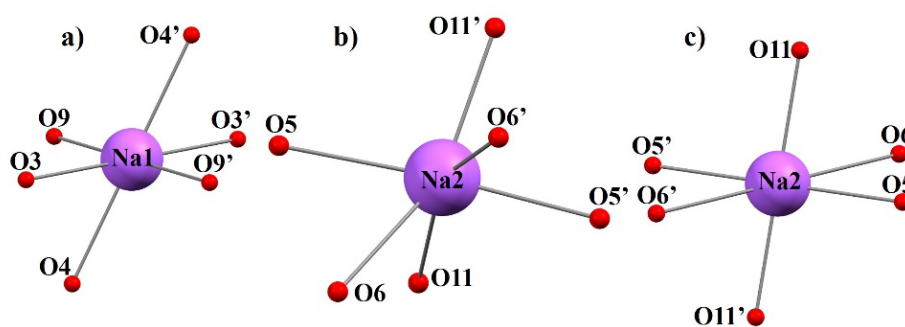
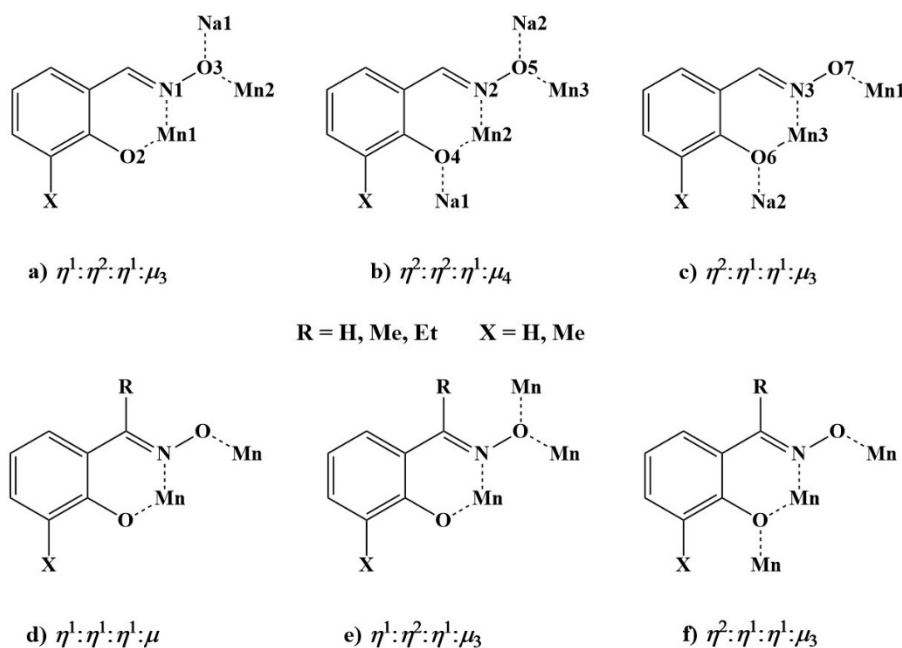


Figura 2.9. Representació dels entorns de coordinació dels cations Na1 (a) i dels ions Na2 per als compostos 2 (b) i 3 (c).



Esquema 2.4. Modes de coordinació dels lligands R-salox²⁻ en els compostos 2-7.

Cada catió sodi Na1 i Na2 presenta un entorn de coordinació tipus NaO₆ format pels àtoms O9 i O9' (Na1) o O11 i O11' (Na2) de dos dels lligands carboxilat pont, pels àtoms O3 i O3' (Na1) o O5 i O5' (Na2) dels grups oximat de dos lligands salox²⁻ diferents i pels oxígens fenoxo O4 i O4' (Na1) o O6 i O6' (Na2) de dos altres lligands salox²⁻. Les distàncies Na-O es troben compreses entre 2.332(2)-2.502(2) Å per a l'àtom Na1 (2.3117(17)-2.8331(18) Å en **3**) i entre 2.353(3)-2.519(3) Å per a l'àtom Na2 (2.3335(16)-2.7059(16) Å en **3**). Els tres lligands salox²⁻ de cada unitat trinuclear presenten, per tant, tres modes de coordinació diferents; un es troba en mode $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ (Esquema 2.4.a), un altre en mode $\eta^2:\eta^2:\eta^1:\mu_4$ (Esquema 2.4.b) i el restant presenta mode $\eta^1:\eta^2:\eta^1:\mu_3$ (Esquema 2.4.c). L'ió Na1 adopta una geometria tipus octaedre distorsionat (posicions axials elongades degudes a l'enllaç amb els oxígens O4 i O4', Figura 2.9.a), mentre que l'ió Na2 no presenta una geometria regular (Figura 2.9.b). És necessari remarcar que al compost **3**, l'ió Na2 sí que presenta geometria octaèdrica, tot i que distorsionada axialment amb l'eix axial format per O11 i O11' (Figura 2.9.c). Aquesta diferència estructural és deguda als diferents angles díedres entre els plans triangulars {Mn^{III}₃(μ₃-O)(salox)₃}⁺ contigus dels compostos **2** i **3**, comentats anteriorment.

Compost $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{salox})_6(9\text{-AC})_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{EtOH}$ (4·3EtOH)

El compost hexanuclear $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{salox})_6(9\text{-AC})_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{EtOH}$, representat a la Figura 2.10, està format per dos plans trinuclears $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{salox})_3\}^+$ paral·lels, relacionats cristal·logràficament a través d'un centre d'inversió. El triangle format pels tres ions metàl·lics presenta costats de longituds iguals a 3.267 Å (Mn1···Mn2), 3.245 Å (Mn2···Mn3) i 3.161 Å (Mn1···Mn3). Les distàncies i angles d'aquest compost es troben a la Taula 2.12. Els dos plans idèntics s'uneixen via els dos enllaços entre els àtoms Mn1 i Mn1' amb els oxígens O7' i O7, respectivament, del grup oxima del corresponent lligand salox²⁻ del pla triangular contrari, que presenten mode de coordinació tipus $\eta^1:\eta^2:\eta^1:\mu_3$ (Esquema 2.4.e).

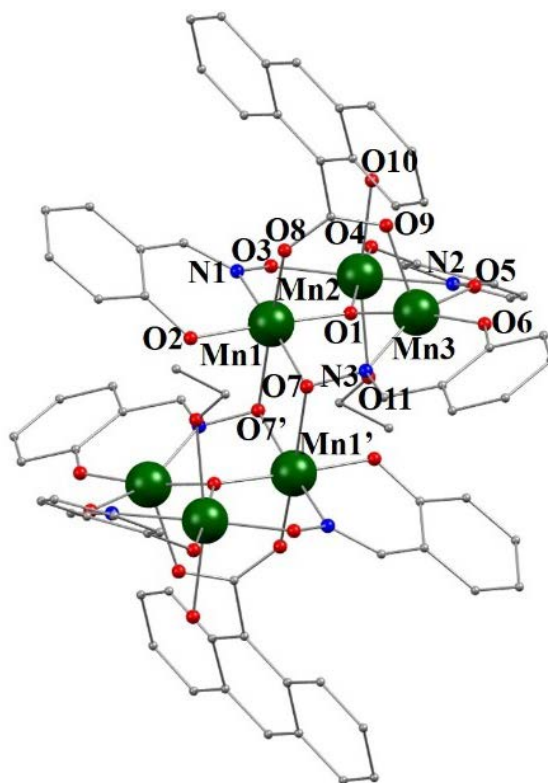


Figura 2.10. Representació parcialment etiquetada del compost 4. Els àtoms d'hidrogen s'han omès per claredat. Codi de colors: verd fosc = Mn, vermell = O, blau = N, gris = C.

Taula 2.12. Distàncies (en Å) i angles (en °) més rellevants dels compostos 4, 6 i 7.

Enllaç o angle	4	6	7
Mn1-O1	1.8781(18)	1.889(3)	1.876(3)
Mn1-O2	1.8825(19)	1.920(3)	1.904(3)
Mn1-O7	1.960(2)	1.955(3)	1.951(3)
Mn1-O8	2.161(2)	2.138(3)	2.171(3)
Mn1-N1	1.993(3)	2.007(5)	2.011(4)
Mn1-O7'	2.332(2)	2.434(3)	2.415(3)
Mn2-O1	1.889(2)	1.880(3)	1.873(3)
Mn2-O3	1.931(2)	1.924(3)	1.921(3)
Mn2-O4	1.864(2)	1.877(4)	1.855(3)
Mn2-O10	2.272(2)	2.262(3)	2.373(5)
Mn2-O11	2.289(2)	2.246(3)	2.204(3)
Mn2-N2	2.023(2)	2.025(4)	2.001(4)
Mn3 -O1	1.854(2)	1.890(3)	1.896(3)
Mn3-O5	1.927(2)	1.919(3)	1.916(3)
Mn3-O6	1.862(2)	1.868(4)	1.872(3)
Mn3-O12/O9	2.132(2)(O9)	2.246(3)(O12)	2.231(3)(O12)
Mn3-N3	2.032(2)	1.999(4)	1.991(4)
Mn3-O2'		2.453(3)	2.395(3)
Mn1-O1-Mn2	120.27(11)	119.53(16)	120.07(14)
Mn1-O1-Mn3	115.79(11)	120.93(16)	120.54(14)
Mn2-O1-Mn3	120.21(9)	118.42(13)	118.40(13)
Mn1-O2-Mn3'		118.27(12)	118.75(12)
Mn1-O7-Mn1'	98.05(8)	94.23(12)	96.48(11)
Mn2-O3-N1-Mn1	27.7(2)	28.9(4)	30.3(3)
Mn3-O5-N2-Mn2	21.8(3)	34.7(4)	37.3(3)
Mn1-O7-N3-Mn3	24.7(2)	41.9(3)	47.3(3)
(') =	1-x,1-y,1-z	1-x,1-y,-z	1-x,1-y,1-z

Dins de cada unitat triangular $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{salox})_3\}^+$ l'anió $\mu_3\text{-O}^{2-}$ (O1), que es troba 0.210 Å per sobre el pla format pels metalls, es coordina als tres ions Mn^{3+} . Els tres lligands salox^{2-} actuen com a pont entre dos ions Mn^{3+} veïns coplanars

via els àtoms de nitrogen (N1, N2 i N3) i d'oxigen (O3, O5 i O7) del grup oxima, i interaccionen també via l'oxigen del grup fenoxo (O2, O4 i O6) presentant una coordinació tipus $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$ o $\eta^1:\eta^2:\eta^1:\mu_3$ tal i com es representa a l'Esquema 2.4.d i .e, respectivament. Les torsions dels enllaços Mn-N-O-Mn presenten, en tots els casos, valors inferiors a 31° (Mn1-Mn2 = $27.7(2)^\circ$, Mn2-Mn3 = $21.8(3)^\circ$ i Mn1-Mn3 = $24.7(2)^\circ$). Per tant, s'espera que tots els bescanvis magnètics Mn(III)···Mn(III) via els lligands salox²⁻ siguin del tipus antiferromagnètic. Els metalls Mn1 i Mn2 presenten un entorn de coordinació octaèdric amb distorsions Jahn-Teller, mentre que l'àtom Mn3 té una geometria piramidal. Els plans equatorials de la geometria dels tres ions coincideixen amb el pla triangular $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{salox})_3\}^+$. En el cas del Mn2, les posicions axials es troben ocupades per un oxigen d'una molècula d'aigua (O10) i un oxigen d'una molècula d'EtOH (O11). Al Mn1, una de les posicions axials la ocupa, com ja s'ha comentat, l'oxigen oximat O7' unint els dos plans trinuclears. La posició axial restant l'ocupa un dels oxígens (l'O8) d'un anió 9-AC que alhora s'enllaça, a través d'una coordinació tipus *syn-syn*, amb l'ió Mn3 via l'oxigen O9 ocupant la corresponent posició axial. Els eixos axials de tots els manganesos són pràcticament paral·lels entre ells i perpendiculars als plans $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{salox})_3\}^+$.

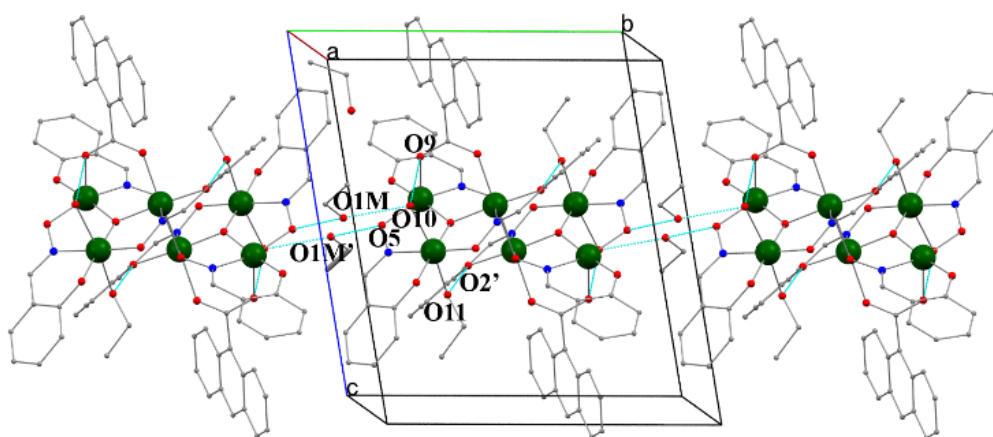


Figura 2.11. Representació dels enllaços d'hidrogen (línia discontinua blava) intra- i intermoleculars del compost 4.

Taula 2.13. Distàncies (d, on A = àtom acceptor, D = àtom donador) i angles dels diferents punts d'hidrogen observats en els compostos 2-7.

	Enllaç d'H	d(OD-H)/Å	d(H..A)/Å	d(OD..A)/Å	Angle/°	(')
2	O12--H12A .. O15	0.78(4)	2.06(4)	2.833(3)	173(3)	.
	O13--H13A .. O10	0.940(3)	1.874(3)	2.807(3)	171(3)	.
	O14--H14A .. O13	0.92(2)	2.09(3)	2.981(3)	161(3)	.
	O14--H14B .. O16'	0.93(3)	1.83(3)	2.760(3)	174(3)	x,1-y,-1/2+z
	O15--H15 .. O8	0.73(4)	2.03(4)	2.708(3)	157(4)	.
	O16--H16 .. O9'	0.77(4)	1.98(4)	2.753(3)	173(4)	1/2+x,1/2+y,z
3	O12--H12A .. O15	0.79(2)	2.25(2)	3.011(3)	160.0(19)	.
	O13--H13A .. O10	0.77(3)	1.99(3)	2.720(3)	160.1(15)	.
	O14--H1W .. O13	0.805(19)	2.25(3)	3.030(2)	163(3)	.
	O14--H2W .. O16	0.80(3)	1.96(3)	2.757(3)	176(4)	.
	O15--H15 .. O8	0.79(2)	1.89(2)	2.661(3)	163.5(13)	.
	O16--H16 .. O9'	0.80(2)	1.99(2)	2.786(3)	172(2)	1-x,1-y,1-z
4	O1M--H1M .. O5'	0.84	2.26	3.027(4)	151	1-x,y,1-z
	O1M--H1M .. O6'	0.84	2.56	3.237(4)	138	1-x,y,1-z
	O10--H10A .. O9	0.93(3)	2.06(3)	2.973(3)	167(3)	.
	O10--H10B .. O1M	0.926(19)	1.762(18)	2.686(3)	175(4)	.
	O11--H11A .. O2'	0.92(3)	2.00(3)	2.906(3)	170(3)	1-x,1-y,1-z
5	O2E--H2EO.. O3W	0.80(5)	1.85(5)	2.657(9)	176(6)	.
	O10--H10A .. O1W	0.809(19)	2.14(2)	2.935(4)	166(3)	.
	O10--H10B .. O6B	0.800(17)	2.039(15)	2.837(3)	175(4)	.
	O10B--H10C .. O5'	0.80(3)	2.23(3)	3.009(4)	164(3)	1-x,-y,-z
	O10B--H10D .. O9'	0.80(2)	1.93(2)	2.709(4)	166(3)	1-x,-y,-z
	O11--H11O .. O9	0.802(11)	2.198(12)	2.998(3)	176(3)	.
	O11B--H11P.. O1W	0.80(3)	1.90(3)	2.692(4)	176(4)	.
	O11B--H11Q.. O2E'	0.80(4)	1.95(4)	2.736(7)	169(5)	x,-1+y,z
	O12--H12O .. O10	0.80(3)	2.08(3)	2.870(4)	169(3)	.
	O12B--H12P..O10B	0.80(2)	2.02(2)	2.810(4)	170(2)	.
O13--H13O .. O12	0.800(19)	2.01(2)	2.803(4)	170(3)	.	
O13B--H13P..O10B	0.80(2)	1.97(2)	2.761(4)	173(3)	.	
6	O10--H10A .. O2'	0.92(4)	2.09(4)	2.997(5)	169(5)	1-x,1-y,-z
	O10--H10B .. O1W	0.90(4)	2.03(5)	2.77(2)	138(6)	.
	O11--H11A .. O9	0.93(4)	1.77(4)	2.699(5)	177(6)	.
	O12--H12A .. O9	0.94(4)	1.80(5)	2.715(4)	166(4)	.
7	O10--H10A..O1M'	0.94	1.86	2.795(13)	173	1-x,1-y,1-z
	O10--H10B .. O1	0.8	2.56	2.950(6)	112	.
	O10--H10B .. O7'	0.8	2.24	3.032(6)	172	1-x,1-y,1-z
	O11--H11A .. O9	0.89(4)	1.74(4)	2.635(5)	178(6)	.
	O12--H12A .. O9	0.90(3)	1.79(3)	2.667(4)	167(4)	.
	O1M--H .. O1M'	-	-	2.81(2)	-	-x,-y,1-z

Les molècules d'aigua i d'EtOH coordinades al Mn2 formen ponts d'hidrogen intramoleculars. Els hidrògens H11A de les molècules coordinades d'EtOH formen un enllaç amb l'oxigen fenòlic O2 més proper pertanyent a un dels lligand salox²⁻ d'un triangle veí. En el cas de les molècules d'H₂O, cada hidrogen H10A forma un pont amb l'oxigen O9 del carboxilat veí, mentre que els àtoms H10B interaccionen amb l'oxigen O1M d'una molècula d'EtOH lliure. L'hidrogen d'aquesta molècula de dissolvent també interacciona via pont d'hidrogen amb l'oxigen oximat O5 d'un lligand salox²⁻ pertanyent a una unitat hexanuclear veïna, formant cadenes de molècules [Mn₆O₂(salox)₆(9-AC)₂(EtOH)₂(H₂O)₂] al llarg de la direcció [010] de la cel·la cristal·lina (Figura 2.11). Els paràmetres estructurals d'aquests contactes supramoleculars es troben recollits a la Taula 2.13.

Compost [Mn₃O(3-Me-salox)₃(9-AC)(EtOH)₃(H₂O)]·1.8EtOH·3H₂O (5·1.8EtOH·3H₂O)

La unitat asimètrica del complex de coordinació **5**, que cristal·litza dins del grup espacial P $\bar{1}$ del sistema triclínic, consta de dues molècules [Mn₃O(3-Me-salox)₃(9-AC)(EtOH)₃(H₂O)], les quals anomenem A i B, que presenten diferències en els paràmetres estructurals però idèntica coordinació, representada a la Figura 2.12. Les distàncies i angles més rellevants de les molècules A i B del compost **5** es troben a la Taula 2.14.

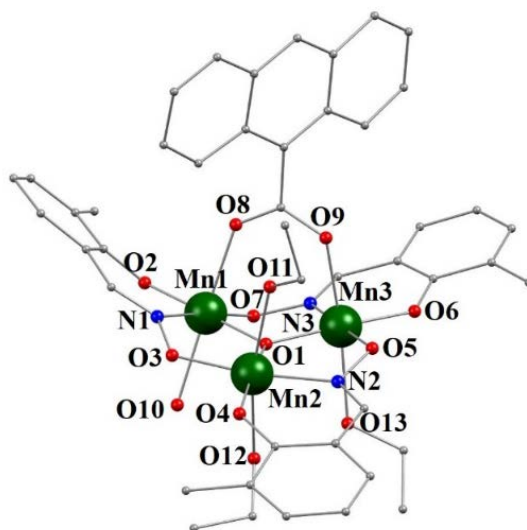


Figura 2.12. Il·lustració de la molècula [Mn₃O(3-Me-salox)₃(9-AC)(EtOH)₃(H₂O)](A) del compost **5** parcialment numerada. Els àtoms d'hidrogen s'han omès per claredat.

Taula 2.14. Distàncies (en Å) i angles (°) més rellevants del compost 5.

Compost 5		
Enllaç o angle	Fragment A	Fragment B
Mn1-O1	1.886(2)	1.864(2)
Mn1-O2	1.857(2)	1.864(2)
Mn1-O7	1.940(2)	1.912(3)
Mn1-O8	2.240(2)	2.095(2)
Mn1-O10	2.270(3)	3.769(3)
Mn1-N1	1.998(3)	2.005(3)
Mn2-O1	1.869(2)	1.887(2)
Mn2-O3	1.916(2)	1.928(2)
Mn2-O4	1.866(2)	1.874(2)
Mn2-O11	2.283(3)	2.231(3)
Mn2-O12	2.353(3)	2.233(3)
Mn2-N2	2.021(3)	2.006(3)
Mn3-O1	1.867(2)	1.890(2)
Mn3-O5	1.921(2)	1.897(2)
Mn3-O6	1.853(3)	1.889(2)
Mn3-O9	2.220(2)	2.224(2)
Mn3-O13	2.349(3)	2.282(3)
Mn3-N3	2.012(3)	2.008(3)
Mn1-O1-Mn2	121.09(12)	120.64(11)
Mn1-O1-Mn3	116.73(12)	114.59(11)
Mn2-O1-Mn3	120.28(12)	119.46(12)
Mn2-O3-N1-Mn1	28.9(3)	15.6(3)
Mn3-O5-N2-Mn2	26.7(3)	16.4(3)
Mn1-O7-N3-Mn3	32.1(3)	18.9(3)

Cada molècula $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{3-Me-salox})_3(\text{9-AC})(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ presenta el pla $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{3-Me-salox})_3\}^+$ coplanar amb les bases equatorials dels entorns de geometria octaèdrica distorsionada axialment dels tres ions Mn(III). Els ions Mn1 i Mn3 es troben units per un lligand 9-AC pont en mode de coordinació

syn-syn via els oxígens O8 i O9 que ocupen una de les posicions axials de cada un dels dos ions Mn(III). Les posicions axials restants les ocupen l'oxigen O10 d'una molècula d'aigua en el cas del Mn1 i l'oxigen O13 d'una molècula d'EtOH en el cas de l'ió Mn3. L'eix Jahn-Teller de l'àtom Mn2 el formen dos oxígens, l'O11 i l'O2, de dues molècules d'EtOH.

El triangle format pels tres ions Mn(III) té costats de longitud 3.269 Å, 3.240 Å i 3.196 Å al fragment A i 3.259 Å, 3.262 Å i 3.159 Å al fragment B. Els angles de torsió de la molècula A i B difereixen notablement. Les torsions Mn-N-O-Mn tenen valors iguals a 28.9(3)°, 26.7(3)° i 32.1(3)° a la molècula A i a 15.6°, 16.4(3)° i 18.9° a la molècula B. Per tant, el pla $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(3\text{-Me-salox})_3\}^+$ de la molècula B es troba molt menys distorsionat que el corresponent de la molècula A. Aquest fet provoca que els enllaços axials Mn1B-O8B i el Mn1B-10B siguin molt més curts i força més llargs, respectivament, en comparació amb els equivalents de la molècula A.

Les molècules de dissolvents coordinades als ions Mn(III) formen ponts d'hidrogen, els paràmetres estructurals dels quals es poden consultar a la Taula 2.13. Per al fragment A, l'oxigen O10A de la molècula d'aigua forma un enllaç amb una de les molècules d'aigua (O1W) que cocristal·litzen amb el compost i un altre amb l'oxigen O6B del grup fenolat d'un dels lligands 3-Me-salox²⁻ de l'altre fragment trinuclear neutre. Els hidrògens enllaçats als àtoms O11A, O12A i O13A dels tres etanols coordinats interaccionen amb els oxígens O9A, O10A i O1W, que provenen del lligand carboxilat pont, de la molècula d'aigua enllaçada a l'ió Mn1 i a la molècula d'aigua lliure, respectivament. A la unitat B, l'aigua coordinada a l'ió Mn1 (O10B) forma ponts amb els oxígens O5A i O9A de l'altre fragment trinuclear. Un dels dos etanols (O12B) coordinats a l'àtom Mn2 forma un enllaç d'hidrogen amb aquesta molècula d'aigua (O10B). L'altra molècula de dissolvent interacciona a través de l'àtom O11B amb la molècula d'aigua de cristal·lització O1W. L'hidrogen enllaçat a l'oxigen O13B de l'EtOH coordinat a l'ió Mn3 també forma un pont amb la molècula d'aigua O10B. Com a resultat d'aquestes interaccions supramoleculares es formen cadenes d'unitats $[\text{Mn}_3\text{O}(3\text{-Me-salox})_3(9\text{-AC})(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ al llarg de la direcció [100] de la xarxa cristal·lina (Figura 2.13).

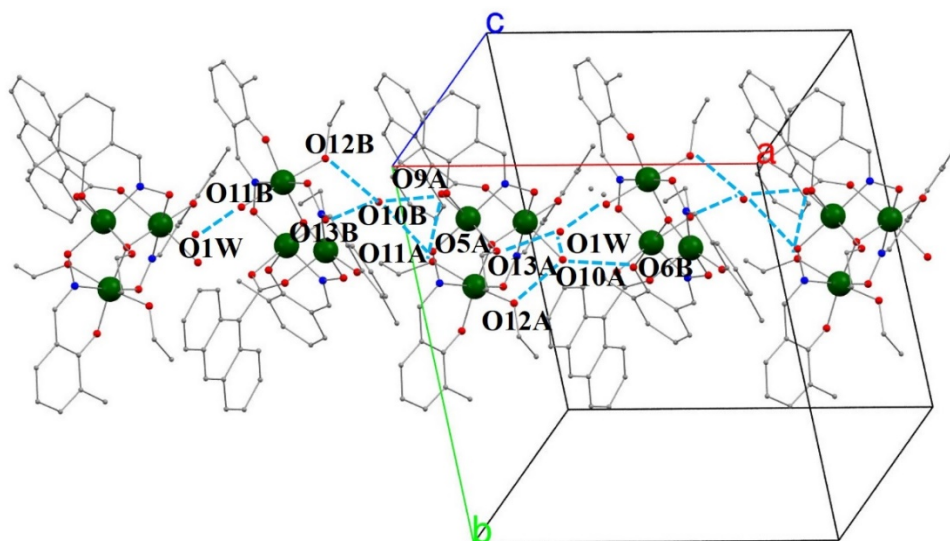


Figura 2.13. Representació dels enllaços d'hidrogen (línia discontinua blava) en el compost 5.

Compostos $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Me-salox})_6(9\text{-AC})_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (6·0.5H₂O) i $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-salox})_6(9\text{-AC})_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{EtOH}$ (7·3EtOH)

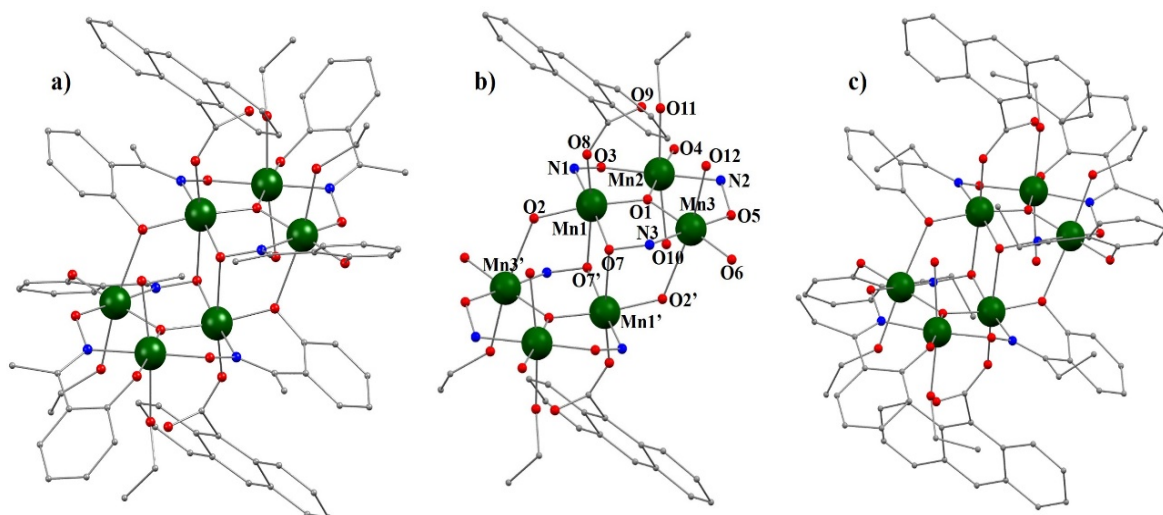


Figura 2.14. Representació dels compostos hexanuclears 6 (a) i 7 (c). La figura (b) representa el nucli hexanuclear, parcialment etiquetat, d'aquestes dues estructures. Els hidrògens i les molècules de dissolvent s'han omès per claredat.

A la Figura 2.14 es representa l'estructura dels compostos **6** i **7**. Tal i com s'ha explicat, aquests dos compostos s'obtenen tant si es parteix del carboxilat de Na⁺ com del de Cs⁺. Tot i que el nucli hexanuclear del compost **7** ja ha estat publicat anteriorment,^[44] existeixen diferències entre les molècules de dissolvent de cristal·lització; mentre que per **7** cristal·litzen 3 molècules d'EtOH, en el compost prèviament publicat cristal·litzen 0.66 molècules d'EtOH i 0.33 molècules d'H₂O.

En vista de la gran similitud de les estructures **6** i **7** la descripció estructural dels nuclis hexanuclears es farà prenent com a exemple el compost **6**.

L'estructura del compost [Mn₆O₂(Me-salox)₆(9-AC)₂(EtOH)₄(H₂O)₂] (**6**) està formada per dos plans paral·lels idèntics {Mn^{III}₃(μ₃-O)(Me-salox)₃}⁺ relacionats mitjançant un centre d'inversió. Novament els càlculs BVS i el balanç de càrrega del compost indiquen que els sis metalls presenten estat d'oxidació +3 (Taula 2.10). A més a més, tots els ions Mn(III) tenen una geometria de coordinació tipus octaèdrica amb distorsions Jahn-Teller axials. Els eixos axials són gairebé completament paral·lels entre ells i perpendiculars als dos plans {Mn^{III}₃(μ₃-O)(Me-salox)₃}⁺. Els triangles Mn₃ presenten costats amb longitud igual a 3.256 Å (Mn1...Mn2), 3.238 Å (Mn2...Mn3) i 3.287 Å (Mn1...Mn3). En el cas del compost **7** les distàncies entre ions Mn(III) són iguals a 3.248 Å (Mn1...Mn2), 3.237 Å (Mn2...Mn3) i 3.275 Å (Mn1...Mn3).

A cada unitat {Mn^{III}₃(μ₃-O)(Me-salox)₃}⁺ el pla format pels Mn₃ coincideix amb el pla equatorial de l'entorn de coordinació d'aquests ions. Una de les quatre posicions equatorials de l'esfera de coordinació dels Mn³⁺ l'ocupa l'anió μ₃-O²⁻ (O1), que es troba lleugerament per sobre del pla format pels tres metalls (0.116 Å per **6** i 0.109 Å per **7**). Les tres posicions equatorials restants són ocupades per un oxigen fenoxo (O2, O4 o O6), per un àtom de nitrogen (N1, N2 o N3) d'un lligand Me-salox²⁻ i per un oxigen del grup oximato (O3, O5 o O7) d'un altre lligand Me-salox²⁻. El grup oximato de cada lligand Me-salox²⁻ actua com a pont entre dos dels Mn³⁺ coplanars, amb torsions Mn-N-O-Mn de 28.9(4)° per Mn1-Mn2 (30.3(3)° per **7**), 34.7(4)° per Mn2-Mn3 (37.3(3)° per **7**) i de 41.9(3)° per Mn1-Mn3 (47.3(3)° per **7**). Les posicions axials dels ions Mn1 les formen l'oxigen O8

d'un antracecarboxilat terminal i l'oxigen O7' del grup oximato d'un anió Me-salox²⁻ del pla oposat. En el cas de l'àtom Mn2 les posicions axials les ocupen dos oxígens, l'O10 i l'O11 que formen part d'una molècula d'aigua i d'una d'EtOH, respectivament. L'enllaç axial del Mn3 amb l'oxigen O2' del grup fenoxo d'una de les espècies Me-salox²⁻ serveix també com a unió entre els dos plans {Mn^{III}₃(μ₃-O)(Me-salox)₃}⁺. La posició axial restant l'ocupa l'oxigen O12 d'una molècula d'EtOH. Per tant, dels sis lligands Me-salox²⁻, dos presenten una coordinació tipus η¹:η¹:η¹:μ (Esquema 2.4.d) actuant com a pont entre parelles d'ions Mn(III) de la mateixa unitat triangular i els quatre restants a més a més uneixen els dos plans trinuclears via els oxígens del grup oximato (coordinació η¹:η²:η¹:μ₃, Esquema 2.4.e) o del grup hidroxilo (coordinació η²:η¹:η¹:μ₃ Esquema 2.4.f).

En el compost **6** s'observen diferents ponts d'hidrogen intramoleculars. Per una banda l'oxigen O9 del carboxilat interactua amb els hidrògens H11A i H12A del les dues molècules d'EtOH coordinades a Mn2 i Mn3 respectivament. Per altra banda l'aigua coordinada a l'ió Mn2 forma un pont d'hidrogen a través de l'hidrogen H10A amb l'oxigen O2' i a través de l'àtom H10B amb l'oxigen d'una molècula d'aigua lliure (O1W). En el cas del compost **7** l'àtom H10B interacciona amb l'oxigen O7 del grup oximato d'un lligand Me-salox²⁻ pròxim, mentre que l'hidrogen H10A forma un pont amb una molècula d'EtOH lliure (O1M). Tot i que no ha estat possible assignar els hidrògens de la molècula d'EtOH (O1M) lliure s'observa que aquesta molècula forma un pont d'hidrogen amb un altre EtOH (O1M'), que provoca un arranjament 1D d'unitats [Mn₆O₂(Et-salox)₆(9-AC)₂(EtOH)₄(H₂O)₂] al llarg de la direcció [110] de la xarxa cristal·lina. Les distàncies i angles d'aquests contactes es poden consultar a la Taula 2.13.

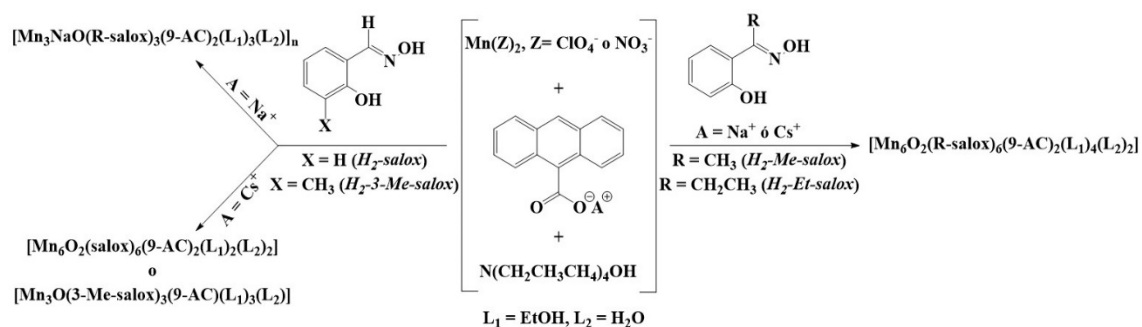
Discussió de les estructures obtingudes pels compostos 2-7

En els compostos **2-7**, mitjançant el càlcul BVS, s'ha determinat l'estat d'oxidació +3 per als ions manganesos presents, tot i que es partia de Mn(II). L'oxidació del catió Mn(II) és deguda a l'oxigen atmosfèric.^[35]

La desprotonació de les espècies R-salicilaldoxima té lloc via els anions de les sals de partida de Mn(II), i de les bases presents en el medi de reacció.^[1]

Tots els intents d'obtenció de la sal d'antracecarboxilat de manganés (II) van fracassar. És per això que es va decidir partir de sals de Mn(II) amb anions nitrats i perclorats, poc propensos a coordinar-se a aquest metall.^[18]

Com ja s'ha comentat, per tal d'obtenir noves topologies de compostos basats en la unitat triangular $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{R-salox})_3\}^+$ s'ha decidit afegir noves variables en el procés de síntesi. Per una banda s'ha treballat amb el lligand H₂-3-Me-salox, amb un grup CH₃ en la posició 3 de l'anell fenil, prenent el grup oxima com a posició 1. Una altra variable afegida ha sigut el catió alcalí utilitzat a la sal de partida de l'anió antracecarboxilat. Tal i com es resumeix a l'Esquema 2.5, per als lligands R-salox²⁻ amb X = H i 3-Me, en ambdós casos amb un hidrogen enllaçat al carboni del grup oxima, s'ha observat que en emprar la sal sòdica s'obtenen els compostos amb estructura tipus cadena $[\text{Mn}_3\text{NaO}(\text{salox})_3(9\text{-AC})_2(\text{EtOH})_3\text{H}_2\text{O}]_n \cdot 2\text{EtOH}$ (**2**·2EtOH) i $[\text{Mn}_3\text{NaO}(3\text{-Me-salox})_3(9\text{-AC})_2(\text{EtOH})_3\text{H}_2\text{O}]_n \cdot \text{EtOH}$ (**3**·EtOH) de triangles connectats per cations Na⁺. Per altra banda, quan es parteix de la sal de carboxilat de cesi no s'obtenen els compostos tipus cadena, sinó que s'obté el compost hexanuclear $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{salox})_6(9\text{-AC})_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{EtOH}$ (**4**·3EtOH) i el compost trinuclear $[\text{Mn}_3\text{O}(3\text{-Me-salox})_3(9\text{-AC})(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.8\text{EtOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5**·1.8EtOH·3H₂O) degut al major radi iònic del catió Cs⁺ respecte del Na⁺. En el cas dels lligands Me-salox²⁻ i Et-salox²⁻ s'obtenen els compostos hexanuclears $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Me-salox})_6(9\text{-AC})_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**6**·0.5H₂O) i $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-salox})_6(9\text{-AC})_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{EtOH}$ (**7**·3EtOH), respectivament, tant si es parteix de la sal d'antracecarboxilat de cesi com de sodi. Això és degut a la distorsió que exerceixen els grups substituents alquils del grup oxima dels diferents lligands R-salox²⁻ sobre els angles de torsió Mn-N-O-Mn.



Esquema 2.5. Resum de les rutes sintètiques per a l'obtenció dels compostos 2-7.

Generalment els compostos hexanuclears amb dues unitats $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{R-salox})_3\}^+$, presenten dos tipus d'estructura. Per petits volums del grup substituent ($\text{R} = \text{H}$), com és el cas del compost **4**, els dos triangles s'acostumen a unir mitjançant dos ponts oximat i en cada un d'ells els ions $\text{Mn}(\text{III})$ tenen coordinació tipus piràmide quadrada, mentre que els altres dos $\text{Mn}(\text{III})$ tenen geometria octaèdrica distorsionada.^[3,45] La coordinació del lligand carboxilat en aquest tipus d'arquitectura és del tipus *syn-syn*. Per altra banda, quan s'utilitzen R-salox^{2-} amb grups més voluminosos, com és el cas dels compostos **6** ($\text{R} = \text{Me}$) i **7** ($\text{R} = \text{Et}$), les distàncies del pont inter-triangular Mn-O amb l'oxigen del grup oximat acostumen a disminuir degut a l'augment de la distorsió Mn-N-O-Mn i la unió entre triangles es dona també via dos ponts fenolat. Com a resultat, els tres ions $\text{Mn}(\text{III})$ es troben en un entorn octaèdric distorsionat. Una altra conseqüència estructural de la variació del lligand R-salox^{2-} és que, a mida que augmenta el volum del grup R , els triangles perden planaritat, el carboxilat no és capaç de coordinar-se en mode *syn-syn* i adquireix mode terminal, amb la posició axial del $\text{Mn}(\text{III})$ vacant ocupada per una molècula de dissolvent.^[6] Tot i així, els diferents modes de coordinació de l'anió carboxilat no tenen una influència significativa sobre les propietats magnètiques dels compostos.

2.3.3. Estudi magnètic

Mesures magnètiques estàtiques (*dc*)

Les mesures de la susceptibilitat magnètica dels compostos 2-7 s'han dut a terme a temperatures entre 2 i 300 K sota un camp magnètic (*dc*) igual a 0.5 T en el cas del compost 2 i a 0.3 T en el cas dels compostos 3-7. A la Figura 2.15.a es representa la dependència tèrmica de la susceptibilitat d'aquests compostos en forma de producte $\chi_M T$.

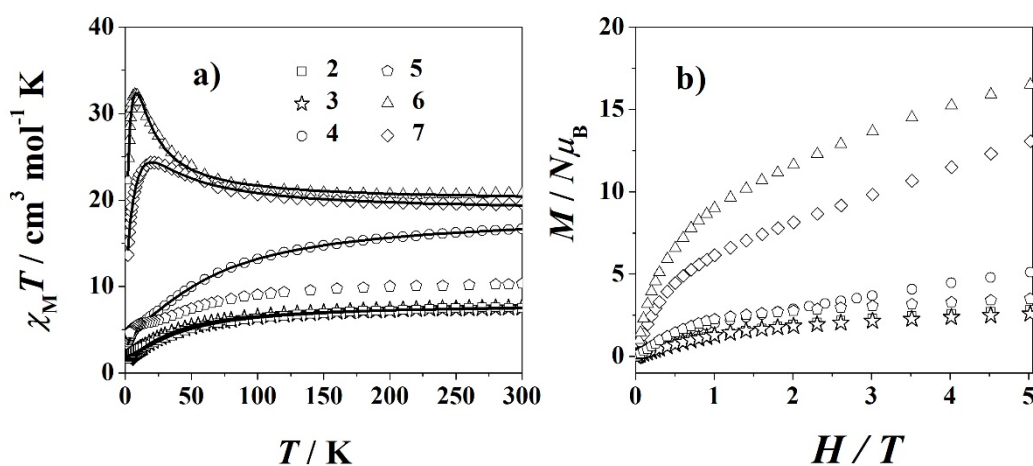


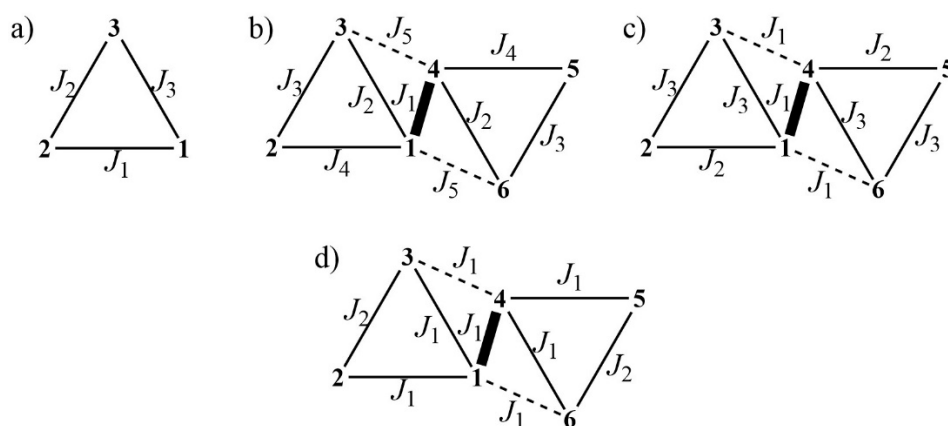
Figura 2.15. a) corbes $\chi_M T$ en funció de T pels compostos 2-7. Les línies sòlides representen els ajustos teòrics segons els models comentats al text. b) corbes de magnetització (M) en funció del camp magnètic extern (H) per als compostos 2- 7.

El compostos 2 i 3 presenten un valor de $\chi_M T$ a temperatura ambient igual a 7.51 i 7.49 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, respectivament, força més baix del valor esperat per tres centres Mn(III) d'espín alt sense interaccionar (9 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ per $S = 2$, $g = 2.0$). En ambdós complexos la corba de $\chi_M T$ es manté més o menys constant a mida que es disminueix la temperatura fins als 90 K aproximadament. A partir d'aquesta temperatura s'observa una caiguda més brusca de les corbes arribant a un valor de $\chi_M T$ de 1.60 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ per 2 i 1.87 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ per 3 a 2 K. Les mesures experimentals s'han pogut ajustar en funció d'un model que assumeix tres tipus d'interaccions magnètiques (J_1 , J_2 i J_3 , equació 2.2, Esquema 2.6.a) entre cada parell d'ions Mn(III) contigu dins de cada triangle, a través del grup oxo

(O1) i dels corresponents grups oxima dels lligands derivats de la saliciladoxima.

$$H = -J_1(S_1 \cdot S_2) - J_2(S_2 \cdot S_3) - J_3(S_1 \cdot S_3) \quad 2.2$$

Els valors obtinguts a partir dels ajustos indiquen un conjunt d'interaccions antiferromagnètiques promogudes pels angles de torsió menors a 30.4° dins dels triangles iguals a $J_1 = -7.3 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 \approx J_3 = -2.5 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1.90$ amb $R = 5.2 \cdot 10^{-4}$ i $S = 1$ amb un estat excitat $S = 2$ a 0.32 cm^{-1} per **2** i $J_1 = -6.02 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 \approx J_3 = -2.2 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1.88$ amb $R = 2.1 \cdot 10^{-4}$ i $S = 1$ amb un estat excitat $S = 2$ molt pròxim en energia (a 0.43 cm^{-1}) per **3**.



Esquema 2.6. Representació dels models d'interacció magnètica basats en els Hamiltonians descrits al text utilitzats per a ajustar les mesures experimentals de χ_{MT} en funció de T per als compostos **2** i **3** (a), **4** (b), **6** i **7** (c) i $7 \cdot 0.66\text{EtOH} \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (d).^[44]

La corba de susceptibilitat del compost hexanuclear **4** presenta un valor χ_{MT} de $16.62 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 300 K , lleugerament més baix que $18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, el valor que s'esperaria per a sis ions Mn(III) totalment desacoblats a aquesta temperatura, indicant possibles interaccions antiferromagnètiques. A mida que disminueix la temperatura ho fa també, de manera gradual, la corba χ_{MT} . A $T \approx 10 \text{ K}$ s'observa un canvi de pendent de la corba i per a temperatures inferiors aquesta χ_{MT} cau més abruptament fins a assolir un valor de χ_{MT} de $3.29 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 2 K . Les mesures experimentals s'han pogut ajustar en base a un

model que assumeix cinc tipus d'interaccions magnètiques diferents, en funció dels diferents ponts entre ions Mn(III), tal i com es descriu a l'equació 2.3 i a l'Esquema 2.6.b.

$$H = -J_1(S_1 \cdot S_4) - J_2(S_1 \cdot S_3 + S_4 \cdot S_6) - J_3(S_2 \cdot S_3 + S_5 \cdot S_6) - J_4(S_1 \cdot S_2 + S_4 \cdot S_5) - J_5(S_3 \cdot S_4 + S_1 \cdot S_6) \quad 2.3$$

Els millors paràmetres d'ajust obtinguts donen uns valors de $J_1 = +3.8 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -6.0 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -9.9 \text{ cm}^{-1}$, $J_4 = -5.2 \text{ cm}^{-1}$, $J_5 = +1.2 \text{ cm}^{-1}$ i $g = 2.04$ amb $R = 7.3 \cdot 10^{-6}$ i $S = 2$ (amb un estat excitat $S = 3$ situat a 4.29 cm^{-1}). Per tant els bescanvis magnètics intra-triangulars (amb valors observats d'angles de torsió menors a 30.4°) són del tipus antiferromagnètic, mentre que la interacció magnètica entre triangles és del tipus ferromagnètica.

La corba de χ_{MT} enfront de la temperatura del compost **5**, ajustada al pes molecular d'una de les unitats triangulars, presenta un valor igual a $10.30 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a $T = 300 \text{ K}$, lleugerament per sobre del valor esperat per a tres ions Mn(III) totalment desacoblats. A mida que es disminueix la temperatura, la corba decau, suggerint la presència d'acoblements intramoleculars del tipus antiferromagnètics, fins a arribar a un valor de $\chi_{MT} = 3.73 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a $T = 2 \text{ K}$. Degut a que **5** està format per dues molècules $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{3-Me-salox})_3(\text{9-AC})(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ amb paràmetres estructurals molt diferenciats, l'anàlisi de les mesures de susceptibilitat no ha estat possible ja que requereix una gran parametrització.

Per als compostos **6** i **7** els valors de χ_{MT} a temperatura ambient són de 20.75 i $19.55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, respectivament, per sobre del valor esperat a aquesta temperatura ($18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), suggerint l'existència d'acoblements de tipus ferromagnètic. A mida que la temperatura disminueix, les corbes augmenten suaument fins als $21.39 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ per **6** i $20.80 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ per **7** a $T = 100 \text{ K}$. A partir d'aquesta temperatura, els valors de χ_{MT} augmenten ràpidament arribant a uns valors màxims de $32.16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a $T = 7 \text{ K}$ (**6**) i $24.37 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a $T = 19 \text{ K}$ (**7**). Tot seguit, les corbes cauen fins a assolir uns valors de χ_{MT} iguals a 22.30 i $13.67 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ per **6** i **7**, respectivament, a $T = 2 \text{ K}$. L'ajust de les mesures experimentals de susceptibilitat s'ha realitzat, per als dos compostos,

utilitzant l'equació 2.4, que considera tres tipus d'interaccions de bescanvi magnètic (J) diferents, tal i com es representa a l'Esquema 2.6.c. Així, J_1 correspondria a l'acoblament entre els dos triangles Mn_3 , J_2 a l'acoblament entre els ions $Mn1$ i $Mn2$ mediats pels grups oxima i el pont oxo amb angles de torsió de 28.9° (6) i 30.3° (7), per tant, per sota de l'àrea màgica, i J_3 correspon a l'acoblament intra-triangular entre els ions $Mn1-Mn3$ i $Mn2-Mn3$, amb angles de torsió dins del rang ferromagnètic per als dos compostos.

$$H = -J_1(S_1 \cdot S_4 + S_3 \cdot S_4 + S_1 \cdot S_6) - J_2(S_1 \cdot S_2 + S_4 \cdot S_5) - J_3(S_1 \cdot S_3 + S_2 \cdot S_3 + S_4 \cdot S_6 + S_5 \cdot S_6) \quad 2.4$$

Els ajustos realitzats indiquen uns valors de $J_1 = +2.3 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -2.0 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = +1.7 \text{ cm}^{-1}$ i $g = 2.09$ amb $R = 1.2 \cdot 10^{-4}$ i $S = 5$ amb estats excitats molt pròxims $S = 6$ (a 0.24 cm^{-1}) i $S = 4$ (a 0.49 cm^{-1}) per al complex 6 i $J_1 = +3.18 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -5.2 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = +3.5 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.03$ amb $R = 5.8 \cdot 10^{-5}$ i $S = 4$ amb un estat excitat $S = 5$ a 0.22 cm^{-1} per al complex 7.

Per als compostos 2-7 s'ha mesurat també la magnetització sota camps magnètics d'entre 0 i 5 T a una temperatura de 2 K. Tal i com es pot observar a la Figura 2.15.b en cap cas s'observa saturació de la mostra confirmant la presència d'estats excitats d'espín molt pròxims en energia al fonamental, raó per la qual no s'han pogut ajustar les mesures experimentals.

Mesures magnètiques dinàmiques (*ac*)

Per als compostos 6 i 7 s'ha mesurat la magnetització *ac* sota freqüències entre 5 i 1488 Hz per 6 i entre 1 i 1488 Hz per 7 aplicant un camp *ac* de $4 \cdot 10^{-4}$ T. A la Figura 2.16 es mostren les dependències tèrmiques de les components en fase (χ_M') i fora de fase (χ_M'') de la susceptibilitat per als dos compostos, observant-se màxims en ambdós casos a partir d'aproximadament 3 K per 6 i 3.4 K per 7. En els gràfics de les dues components de la susceptibilitat del compost 6 s'intueix una espalla a majors temperatures, tal i com s'ha observat en altres compostos similars de Mn(III),^[46] que pot indicar la presència d'un segon procés de relaxació. Tot i així, l'anàlisi de les propietats magnètiques dinàmiques del

compost **6** s'ha realitzat únicament tenint en compte els màxims observats a baixes temperatures. Les components de la susceptibilitat dels dos productes presenten també una dependència en funció de la freqüència, ja que les corbes es desplacen cap a menor temperatura a mida que es disminueix la freqüència, un comportament típic de compostos tipus imant molecular (SMM). A partir dels màxims de les corbes χ_M'' s'obté la dependència tèrmica del temps de relaxació del procés, que es pot ajustar segons la llei d'Arrhenius, obtenint-se uns valors de barrera energètica efectiva (U_{eff}) i de factor pre-exponencial (τ_0) iguals a 19.90 cm^{-1} i $4.19 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ per **6** i iguals a 31.1 cm^{-1} i $2.27 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ per **7**, respectivament. El paràmetre de desdoblament a camp nul (D), calculat segons $U_{\text{eff}} = |D| \cdot S^2$, és de 0.76 cm^{-1} per **6** i de 1.94 cm^{-1} per **7**, similars als valors trobats en altres compostos hexanuclears de Mn(III).^[9,18]

La diferència entre el nombre i tipus de molècules de dissolvent de cristal·lització entre el compost **7**·3EtOH i el compost prèviament publicat **7**·0.66EtOH·0.33H₂O^[44] afecta a l'estructura del complex hexanuclear i, per tant, a les seves propietats magnètiques. En el cas del complex **7**·3EtOH, els angles de torsió Mn-N-O-Mn dins del pla Mn^{III}₃ són iguals a 30.3° (Mn1-Mn2), 37.3° (Mn2-Mn3) i 41.9° (Mn1-Mn3), mentre que pel compost anteriorment publicat **7**·0.66EtOH·0.33H₂O els angles de torsió presenten valors de 42.30° (Mn1-Mn2), 25.6° (Mn2-Mn3) i de 39.3° (Mn1-Mn3).

Les corbes $\chi_M T$ enfront de la temperatura mostren, en ambdós casos, valors similars de $\chi_M T$ a $T = 300 \text{ K}$ iguals a $19.55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ per **7**·3EtOH i a $19.80 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ per **7**·0.66EtOH·0.33H₂O. En disminuir la temperatura les corbes $\chi_M T$ dels dos compostos augmenten però mentre que pel complex **7**·3EtOH el valor màxim de $\chi_M T$ és igual a $24.37 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (a $T = 100 \text{ K}$), pel compost **7**·0.66EtOH·0.33H₂O $\chi_M T$ presenta un valor màxim igual a $50.53 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (a $T \approx 10 \text{ K}$). L'ajust de les mesures experimentals de $\chi_M T$ del compost **7**·0.66EtOH·0.33H₂O s'ha realitzat considerant un Hamiltonià amb només dues constants d'acoblament magnètic (Esquema 2.6.d), assolint uns paràmetres de $J_1 = +3.50 \text{ cm}^{-1}$ i $J_2 = -1.80 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.00$ i presentant un estat fonamental $S = 12$ amb un estat excitat $S = 11$ a 0.79 cm^{-1} . Si es comparen aquests resultats amb els obtinguts pel compost **7**·3EtOH ($J_1 = +3.18 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -5.2 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = +3.5 \text{ cm}^{-1}$, $g =$

2.03 i $S = 4$) es pot observar clarament que les variacions estructurals promouen uns acoblaments magnètics entre els ions Mn(III) amb una contribució dels bescanvis tipus antiferromagnètics més importants en 7·3EtOH que deriva en un estats fonamental de menor magnitud.

L'estudi de les propietats magnètiques dinàmiques dels dos compostos revela relaxació lenta de la magnetització en ambdós casos, amb paràmetres de U_{eff} i de τ_0 iguals a 31.1 cm^{-1} i $2.27 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ per 7·3EtOH i a 45.9 cm^{-1} i $3.99 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ per 7·0.66EtOH·0.33H₂O.

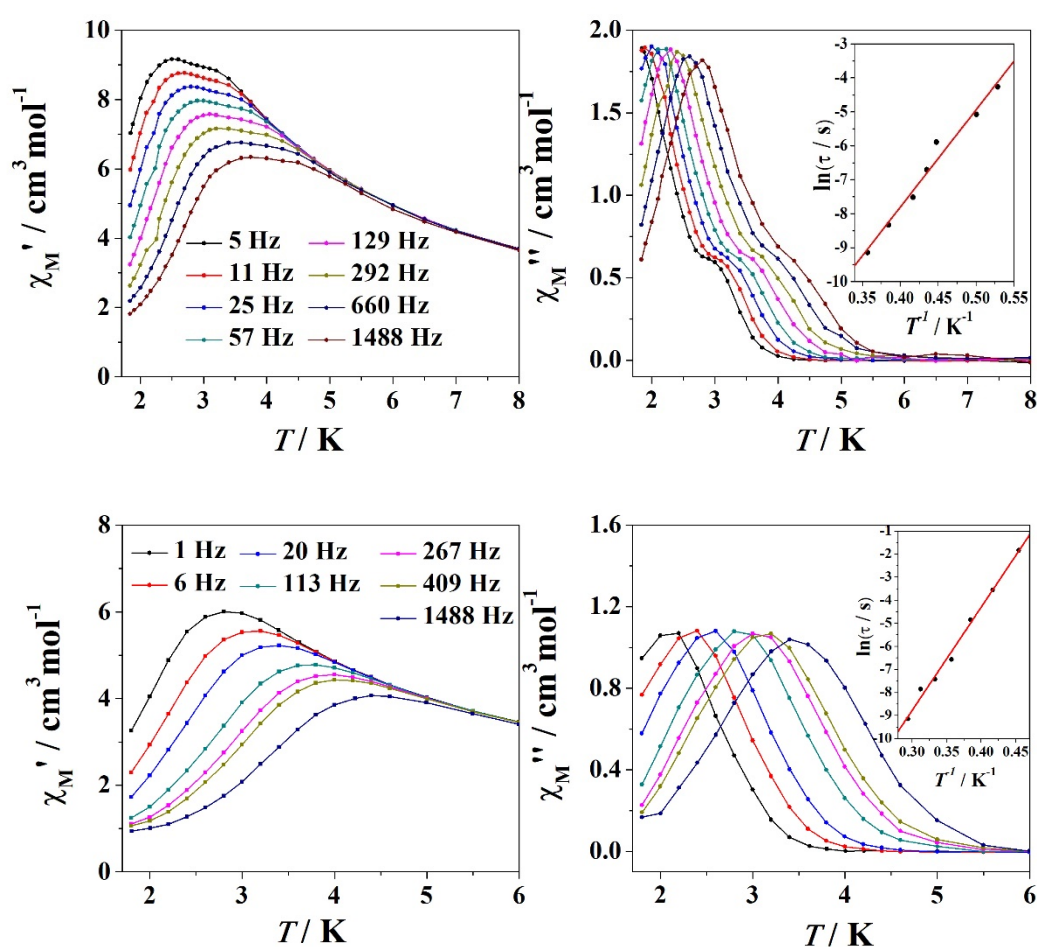


Figura 2.16. Corbes χ_M' (esquerra) i χ_M'' (dreta) en funció de la temperatura per al compost 6 (a dalt) i per al compost 7 (a baix). A l'interior de cada gràfica χ_M'' es mostra la dependència de $\ln(\tau)$ enfront T^{-1} . Les rectes vermelles representen els ajustos d'Arrhenius realitzats.

2.3.4. Estudi foto-físic

A causa de la presència del lligand 9-antracecarboxilat en els compostos **2-7** s'ha realitzat l'estudi UV-visible tant per al lligand lliure com per als mencionats complexos (Figura 2.17). Els espectres s'han mesurat en dissolució etanòlica de concentració 10^{-5} M. En tots els compostos s'observen els pics d'absorbància de les transicions $\pi-\pi^*$ del lligand carboxilat lleugerament desplaçats al vermell en comparació amb l'espectre del lligand lliure. La disminució de l'energia de les transicions del lligand és deguda a la coordinació d'aquest amb els metalls Mn(III).^[33] L'efecte *quenching* dels ions Mn(III) i Na⁺ (en els casos dels compostos **2** i **3**) disminueixen la intensitat del senyal respecte a la corresponent al lligand lliure.^[47]

En vista d'aquests resultats les mesures d'emissió (Figura 2.17), també en solució, revelen les transicions del lligand sota excitació de 364 nm centrades aproximadament a 389 nm, 410 nm, 434 nm i 460 nm. Les petites variacions de les posicions i intensitats relatives dels pics d'emissió són degudes a les diferents coordinacions dels lligands en cada compost.^[32]

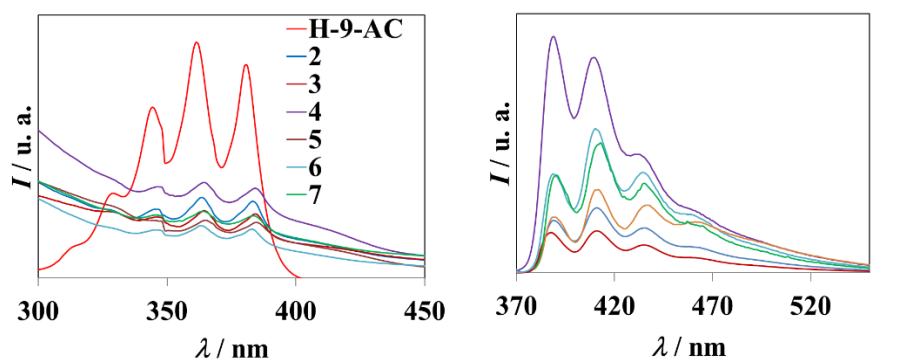


Figura 2.17. Espectres d'absorció (a) i d'emissió (b) del l'espècie Na(9-AC) i dels compostos **2-7** en solució (10^{-5} M) mesurats a temperatura ambient.

2.4. Bibliografia

- [1] C. J. Milios, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, F. Lloret, R. Vicente, S. P. Perlepes, A. Escuer, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, *43*, 210–212.
- [2] A. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *241*, 61–85.
- [3] A. G. Flamourakis, D. A. Kalofolias, M. Siczek, T. Lis, E. K. Brechin, C. J. Milios, *J. Coord. Chem.* **2016**, *69*, 826–840.
- [4] A. Perivolaris, A. M. Fidelli, R. Inglis, V. G. Kessler, A. M. Z. Slawin, E. K. Brechin, G. S. Papaefstathiou, *J. Coord. Chem.* **2014**, *67*, 3972–3986.
- [5] M. Hołyńska, S. Dehnen, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2012**, *638*, 763–769.
- [6] R. Inglis, L. F. Jones, C. J. Milios, S. Datta, A. Collins, S. Parsons, W. Wernsdorfer, S. Hill, S. P. Perlepes, S. Piligkos, et al., *Dalt. Trans.* **2009**, *2*, 3403.
- [7] C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, A. Prescimone, P. a. Wood, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6547–6561.
- [8] P. Chaudhuri, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 143–190.
- [9] C. J. Milios, R. Inglis, A. Vinslava, R. Bagai, W. Wernsdorfer, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12505–12511.
- [10] C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2754–2755.
- [11] R. Inglis, L. F. Jones, K. Mason, A. Collins, S. A. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*, 9117–9121.
- [12] R. Inglis, C. J. Milios, L. F. Jones, S. Piligkos, E. K. Brechin, *Chem. Commun. (Camb)*. **2012**, *48*, 181–90.
- [13] C. J. Milios, A. Vinslava, P. A. Wood, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepes, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8–9.
- [14] C. J. Milios, R. Inglis, R. Bagai, W. Wernsdorfer, A. Collins, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *Chem. Commun.* **2007**, 3476–3478.

- [15] J. Martínez-Lillo, A.-R. Tomsa, Y. Li, L.-M. Chamoreau, E. Cremades, E. Ruiz, A.-L. Barra, A. Proust, M. Verdaguer, P. Gouzerh, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 13668–13681.
- [16] J. Martínez-Lillo, N. Dolan, E. K. Brechin, *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 12824–12827.
- [17] B. Cordero, O. Roubeau, S. J. Teat, A. Escuer, *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 7127–7129.
- [18] A. Escuer, B. Cordero, M. Font-Bardia, S. J. Teat, O. Roubeau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 1232–1241.
- [19] C. I. Yang, W. Wernsdorfer, G. H. Lee, H. L. Tsai, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 456–457.
- [20] P. L. Feng, C. J. Stephenson, A. Amjad, G. Ogawa, E. Del Barco, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1304–1306.
- [21] C. J. Milios, R. Inglis, A. Vinslava, A. Prescimone, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *Chem. Commun.* **2007**, *2*, 2738–2740.
- [22] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2008**.
- [23] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1985**, *41*, 244–247.
- [24] C. J. Milios, R. Inglis, L. F. Jones, A. Prescimone, S. Parsons, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, *Dalt. Trans.* **2009**, 2812–2822.
- [25] R. Inglis, S. J. Dalgarno, E. K. Brechin, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 4826–4831.
- [26] A. Escuer, J. Esteban, S. P. Perlepes, T. C. Stamatatos, *The Bridging Azido Ligand as a Central “player” in High-Nuclearity 3d-Metal Cluster Chemistry*, Elsevier B.V., **2014**.
- [27] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11122–11129.
- [28] X. Song, R. Liu, S. Zhang, L. Li, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 828–830.
- [29] G. An, A. Cui, H. Kou, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1475–1478.
- [30] M. Haryono, M. Kalisz, R. Sibille, R. Lescouëzec, C. Fave, G. Trippe-Allard, Y. Li, M. Seuleiman, H. Rousselière, A. M. Balkhy, et al., *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 4751–4756.
- [31] F. P. Schwarz, S. P. Wasik, *Anal. Chem.* **1976**, *48*, 524–528.
- [32] L. Li, T.-L. Hu, J.-R. Li, D.-Z. Wang, Y.-F. Zeng, X.-H. Bu, *CrystEngComm*

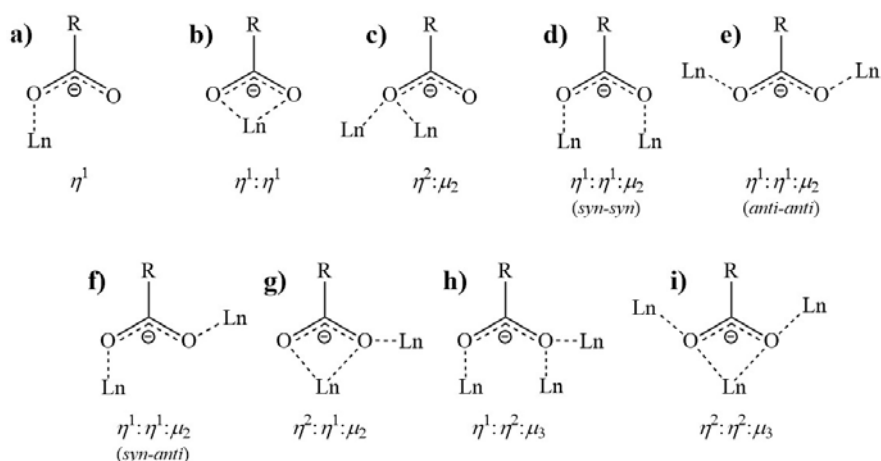
- 2007, 9, 412–420.
- [33] A. A. Alaimo, D. Takahashi, L. Cunha-Silva, G. Christou, T. C. Stamatatos, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 2137–2151.
- [34] C. C. Beedle, C. J. Stephenson, K. J. Heroux, W. Wernsdorfer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10798–10800.
- [35] D. A. Kalofolias, A. G. Flamourakis, M. Siczek, T. Lis, C. J. Milios, *J. Coord. Chem.* **2015**, 68, 3472–3484.
- [36] M. Manoli, R. Inglis, S. Piligkos, L. Yanhua, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, A. J. Tasiopoulos, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 12829–12832.
- [37] C. P. Raptopoulou, A. K. Boudalis, K. N. Lazarou, V. Psycharis, N. Panopoulos, M. Fardis, G. Diamantopoulos, J.-P. Tuchagues, A. Mari, G. Papavassiliou, *Polyhedron* **2008**, 27, 3575–3586.
- [38] C.-I. Yang, P.-Y. Feng, Y.-T. Chen, Y.-J. Tsai, G.-H. Lee, H.-L. Tsai, *Polyhedron* **2011**, 30, 3265–3271.
- [39] J.-P. Geng, Z.-X. Wang, X. He, H.-P. Xiao, M.-X. Li, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, 14, 997–1000.
- [40] L.-F. Wu, Z.-X. Wang, J.-P. Geng, H.-P. Xiao, M.-X. Li, *Inorganica Chim. Acta* **2014**, 412, 1–5.
- [41] S. Mukherjee, P. S. Mukherjee, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, 19, 17064–17074.
- [42] W. R. Dunstan, T. A. Henry, *J. Chem. Soc., Trans.* **1899**, 75, 66–71.
- [43] A. Ueno, F. Moriwaki, T. Osa, F. Hamada, K. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4323–4328.
- [44] L. F. Jones, M. E. Cochrane, B. D. Koivisto, D. A. Leigh, S. P. Perlepes, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, *Inorganica Chim. Acta* **2008**, 361, 3420–3426.
- [45] C. J. Milios, A. Vinslava, A. G. Whittaker, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepes, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5272–5274.
- [46] A. Tarushi, A. G. Hatzidimitriou, M. Estrader, D. P. Kessissoglou, V. Tangoulis, G. Psomas, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 7048–7057.
- [47] P. D. Fleischauer, P. Fleischauer, *Chem. Rev.* **1970**, 70, 199–230.

3. Compostos amb Ln(III) i ligands carboxilat

3.1. Introducció i antecedents

Els ions d'elements lantànid amb estats d'oxidació +3 (Ln(III)) es poden considerar àcids durs de Lewis amb facilitat per coordinar-se a bases dures com ara àtoms de N, O i F. És per això que els àcids carboxílics, i sobretot les bases corresponents a les seves desprotonacions, es coordinen fàcilment a aquests elements. De fet, aquests tipus de lligands van ser utilitzats per a l'extracció i separació dels elements lantànids durant la dècada dels anys 40.^[1]

Els compostos de coordinació amb lligands carboxilat presenten ions Ln(III) amb elevats nombres de coordinació, generalment iguals a 8 ó 9, reduint-se aquest nombre a mida que disminueix el radi iònic al llarg de la sèrie.^[2] L'ús dels lligands carboxilats permet àmplies possibilitats estructurals derivades dels múltiples modes de coordinació que poden adoptar aquests anions, representats a l'Esquema 3.1.^[3] Aquests es poden dividir en els modes monodentat (a), quelants (b), tipus pont entre dos ions (c-g) o tipus pont entre tres ions (h, i). Les geometries de coordinació més comunes del lligand són la monodentada (a) (sobretot en compostos monometàl·lics) i, en compostos dinuclears, el mode quelant (b), el pont *syn-syn* entre dos ions (d), el pont *anti-anti* (e) i el mode pont/quelant (g). El pont que dona lloc a una distància més curta entre els ions és el tipus pont/quelant ($\eta^2:\eta^1:\mu_2$), mentre que el mode *anti-anti* ($\eta^1:\eta^1:\mu_2$) és el que dona lloc a distàncies més llargues. En principi el mode de coordinació $\eta^2:\eta^1:\mu_2$, representat a l'Esquema 3.1.g, és més estable per a compostos amb Ln(III) de radi iònic més gran.



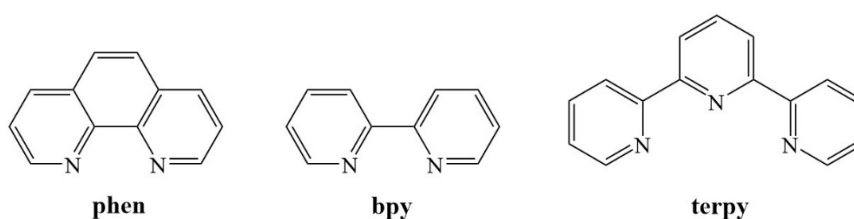
Esquema 3.1. Representació dels modes de coordinació dels lligands carboxilat.

La predicció sintètica per obtenir un o altre mode de coordinació no està, encara, establerta. Els mètodes habituals de síntesi per a l'obtenció d'aquests tipus de compostos es poden realitzar sota temperatura i pressió ambient o bé emprant mètodes de síntesi hidro- o solvotermal a més de mètodes gel.^[3]

Segons la *Cambridge Structural Database* (CSD)^[4] s'han obtingut més de 15.000 compostos amb Ln(III) i anions carboxilat amb diferents topologies degut al gran ventall estructural que ofereix aquesta família de lligands. Els complexos de coordinació amb, únicament, metalls lantànids poden contenir anions amb un sol grup carboxilat de poc volum, com ara el formiat^[5] o l'acetat,^[6] o de major envergadura com ara lligands derivats de l'àcid benzoic amb diferents substituents,^[7,8] carboxilats amb anells aromàtics conjugats^[9,10] o policarboxilats,^[11] entre d'altres. En general, si es parteix d'una espècie monocarboxilada s'afavoreix l'obtenció de compostos de baixa nuclearitat (mono-, di-, trinuclears...) mentre que si s'utilitzen policarboxilats és possible obtenir compostos amb estructures polimèriques.^[7,12-18]

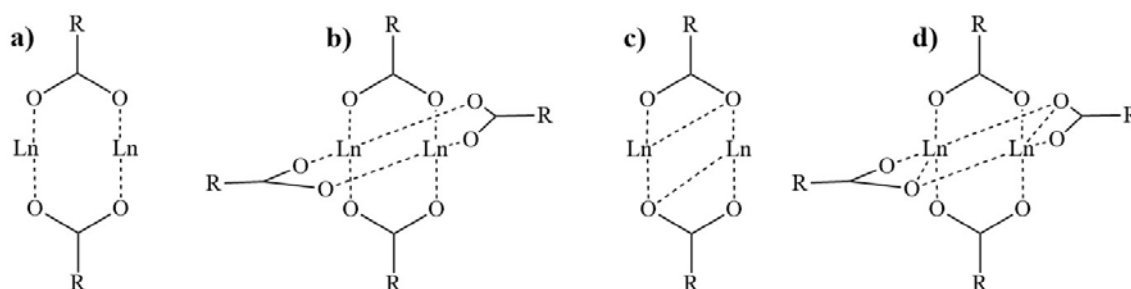
Alguns dels diferents compostos Ln(III)-carboxilat publicats poden ser aplicats, per exemple, com a materials magnètics, sensors òptics o catalitzadors àcids de Lewis.^[19-21] En alguns complexos s'ha observat la coexistència de propietats luminescents i magnètiques.^[22,23]

Reduint la discussió a compostos mono o dinuclears amb lligands monocarboxilats, que són els obtinguts al llarg d'aquest treball, aquests s'acostumen a obtenir quan s'utilitzen lligands carboxilat voluminosos, quan la relació molar lligand/metall és alta i quan s'incorporen lligands auxiliars com ara els N-donadors 1,10-fenantrolina (phen), 2,2'-bipiridina (bpy) o 2,2':6',2''-terpiridina (terpy), representats a l'Esquema 3.2. Aquests lligands secundaris poden bloquejar dues o tres posicions de coordinació de l'ió Ln(III) prevenint l'obtenció de compostos d'alta dimensionalitat.^[24]



Esquema 3.2. Representació dels lligands auxiliars N-donadors emprats en la síntesi dels compostos amb Ln(III) i lligands carboxilat.

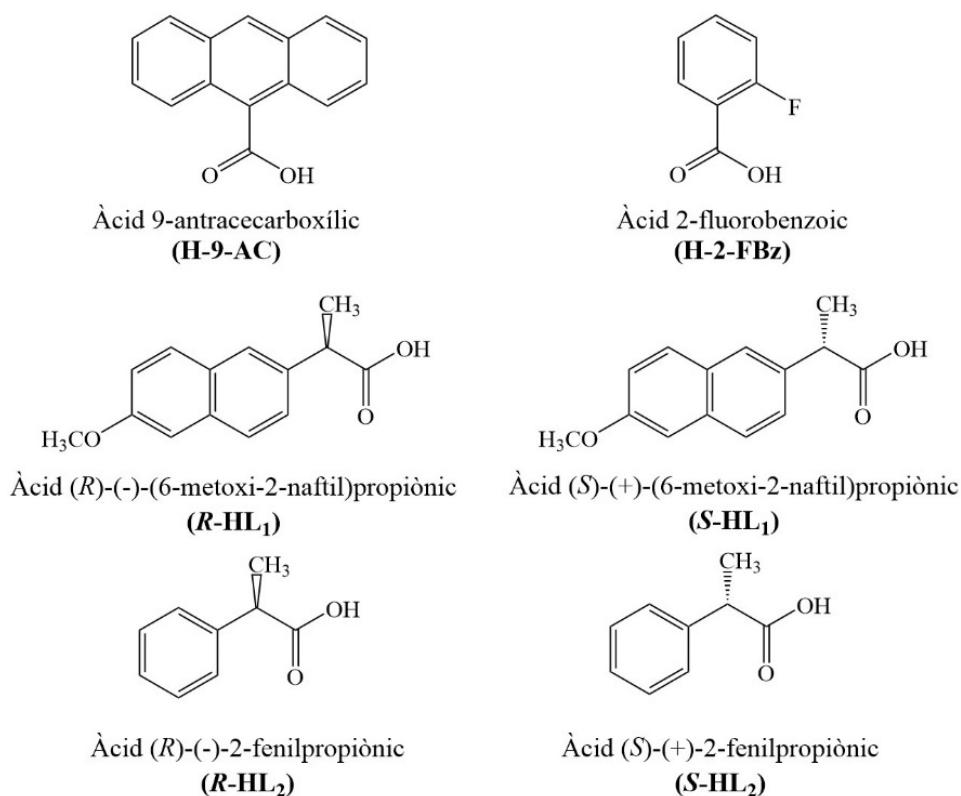
A l'Esquema 3.3 es resumeixen les arquitectures dels nuclis de les diferents conformacions observades en compostos dinuclears amb diferents lligands carboxilat pont. El nombre de ponts carboxilat entre els dos ions Ln(III) va des de dos fins a quatre.



Esquema 3.3. Combinacions dels modes de coordinació tipus pont observades per als compostos dinuclears de Ln(III) amb lligands carboxilat pont.

Dins dels diferents compostos homodinuclears presents a la bibliografia s'observen algunes tendències estructurals. Els ions Ln(III) amb radi iònic menor acostumen a presentar un nucli dinuclear amb els modes pont (a) i (b) de l'Esquema 3.3, mentre que per a radis iònics majors s'acostumen a obtenir compostos dinuclears amb els modes de coordinació d'unió Ln(III)··Ln(III) (c) i (d).

Per altra banda, si no hi ha presència de lligands auxiliars s'acostumen a formar compostos dinuclears amb els modes de coordinació pont (a) i (c), és a dir únicament amb dos ponts carboxilat. Per contra, quan si que hi ha presència de lligands secundaris s'acostuma a observar el nucli dinuclear (b) o el (d).



Esquema 3.4. Representació dels àcids carboxílics emprats en aquest treball per a l'obtenció de compostos de coordinació amb ions Ln(III).

En aquesta tesi doctoral es presenten diferents compostos amb ions Ln(III) obtinguts a partir de l'ús de diferents lligands derivats dels àcids 9-antracecarboxílic (H-9-AC), 2-fluorobenzoic (H-2-FBz), (R)/(S)-(±)-2-(6-metoxi-2-naftil)propioníc (R- o S-HL₁) i (R)/(S)-(±)-2-fenilpropioníc (R- o S-HL₂),

representats a l'Esquema 3.4. En tots els casos les síntesis s'han dut a terme sota temperatura i pressió ambient i també amb la presència dels lligands auxiliars phen, bpy o terpy (Esquema 3.2).

Els resultats que es descriuran a continuació estan dividits segons el lligand carboxilat utilitzat. Les propietats luminescents, magnètiques i/o òptiques dels compostos obtinguts dependran, tal i com es comentarà més endavant, de l'ió Ln(III) i dels lligands carboxilat i N-donador escollits. Les dades cristal·logràfiques de les estructures cristal·lines resoltes per difracció de Raigs-X sobre monocristall es troben a les Taules iii-xi del capítol Annexos. En els estudis luminescents, el o els lligands que actuen com antena s'han assignat a partir dels valors dels estats energètics trobats a la bibliografia o bé en base als seus espectres luminescents realitzats en aquest treball i que es troben a la "Figura i" del capítol Annexos. En el cas dels complexos derivats de l'ús de les espècies enantiomèricament pures dels àcids (R)/(S)-(±)-2-(6-metoxi-2-naftil)propioníc i (R)/(S)-(±)-2-fenilpropioníc s'estudiaran també les propietats quirals derivades dels lligands.

3.2. Compostos derivats de l'àcid 9-antracecarboxílic

Tot seguit, es presenten diferents compostos amb ions Ln(III) obtinguts a partir de l'anió carboxilat derivat de l'àcid 9-antracecarboxílic (H-9-AC) i dels lligands auxiliars 2,2'-bipiridina (bpy), 1,10'-fenantrolina (phen) o 2,2':6',2''-terpiridina (terpy).

L'elecció del carboxilat es deu a la presència dels tres anells aromàtics del grup antracè que permeten que el lligand actuï com antena amb energies adients per sensibilitzar les emissions de les transicions $f-f$ de baixa energia dels Ln(III) que es donen a la zona de l'IR proper.^[25-27]

3.2.1. Compostos amb 9-antracecarboxilat i 2, 2'-bipiridina

En aquest apartat es presenten els compostos amb Ln(III), 9-antracecarboxilat (9-AC) i 2,2'-bipiridina (bpy) amb fórmula molecular $[Ln_2(9-AC)_6(bpy)_2]$ (Ln(III) = Nd (8), Eu (9), Gd (10), Tb (11), Er (12) i Yb (13)).

Prèviament a l'estudi realitzat s'havia publicat, per part d'un altre grup de recerca, l'estructura del compost isoestructural a **8-13** $[La_2(9-AC)_6(bpy)_2]$.^[28] A més, durant el procés d'obtenció i caracterització d'aquesta família de complexos, es va publicar el compost $[Dy_2(9-AC)_6(bpy)_2]$,^[29] l'estructura del qual també havíem obtingut, en un treball on s'estudia la influència dels lligands N-donadors quelants 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina i 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina sobre les propietats d'imant molecular dels complexos de Dy(III).

Tal i com es descriu a continuació, dels compostos obtinguts se n'ha realitzat l'estudi estructural, el magnètic i el luminescent.

3.2.1.1. Procediment experimental

Els compostos d'aquesta família s'han obtingut a partir del procediment experimental descrit per a l'obtenció del compost $[La_2(9-AC)_6(bpy)_2]$.^[28] Aquest consisteix en una reacció per difusió lenta entre una solució metanòlica que conté 0.05 mmol de H-9-AC, 0.05 mmol de bpy i 0.05 mmol de piridina amb una solució aquosa que conté 0.1 mmol de $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (Ln(III) = Nd (8), Eu (9), Gd (10), Tb (11), Er (12) i Yb (13)). Al cap de pocs dies s'obtenen cristalls prismàtics grocs aptes per a ser mesurats per difracció de Raigs-X sobre monocristall.

El compost $[Dy_2(9-AC)_6(bpy)_2]$ de la referència [28], sintetitzat a partir de procediments solvotermals, es pot obtenir també via aquest mètode, és a dir a temperatura i pressió ambient.

Per a tots els compostos, les anàlisis elementals de C, H i N i les bandes més importants dels espectres d'IR es troben a la Taula 3.1 i a la Taula 3.2, respectivament.

Taula 3.1. Anàlisis elementals teòriques i experimentals dels compostos 8-13.

Compost	Teòric			Experimental		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N
8	68.52	3.66	2.91	68.4	3.9	2.9
9	67.97	3.63	2.88	67.9	3.7	3.0
10	67.60	3.61	2.86	67.3	3.4	3.0
11	67.49	3.60	2.86	67.4	3.6	3.0
12	66.92	3.57	2.84	66.4	3.9	2.8
13	66.53	3.55	2.82	66.6	3.5	2.8

Taula 3.2. Intensitat (m = mitjana, f = forta i mf = molt forta) i assignació^[30] de les bandes de l'espectre d'IR més rellevants dels compostos 8-13. (a) = 9-AC en mode de coordinació *syn-syn*. (b) = 9-AC en mode de coordinació pont – quelat. (c) = 9-AC en mode de coordinació quelat.

Compost	Bandes IR seleccionades (cm ⁻¹)
8	1592 (mf, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{a}}}$), 1586 (mf, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1563 (f, $\nu_{\text{(C=N)}}$), 1514 (f, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{c}}}$), 1482 (m, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{c}}}$), 1433 (f, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1393 (f, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{a}}}$)
9	1598 (mf, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{a}}}$), 1589 (f, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1569 (f, $\nu_{\text{(C=N)}}$), 1520 (f, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{c}}}$), 1486 (m, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{c}}}$), 1434 (f, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1387 (m, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{a}}}$)
10	1598 (mf, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{a}}}$), 1590 (mf, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1568 (f, $\nu_{\text{(C=N)}}$), 1522 (f, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{c}}}$), 1486 (m, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{c}}}$), 1436 (m, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1400 (f, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{a}}}$)
11	1601 (mf, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{a}}}$), 1586 (f, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1574 (f, $\nu_{\text{(C=N)}}$), 1525 (f, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{c}}}$), 1488 (m, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{c}}}$), 1434 (m, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1390 (f, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{a}}}$)
12	1604 (mf, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{a}}}$), 1598 (f, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1573 (m, $\nu_{\text{(C=N)}}$), 1530 (m, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{c}}}$), 1487 (m, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{c}}}$), 1436 (f, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1387 (f, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{a}}}$)
13	1610 (mf, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{a}}}$), 1598 (f, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1573 (m, $\nu_{\text{(C=N)}}$), 1532 (f, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{c}}}$), 1488 (m, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{c}}}$), 1436 (f, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1387 (f, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{a}}}$)

3.2.1.2. Estudi estructural

Els sis compostos obtinguts **8-13** són isoestructurals i cristal·litzen en el grup espacial triclínic $P\bar{1}$. La descripció estructural es farà, a mode representatiu, per al compost de Nd(III) (**8**).

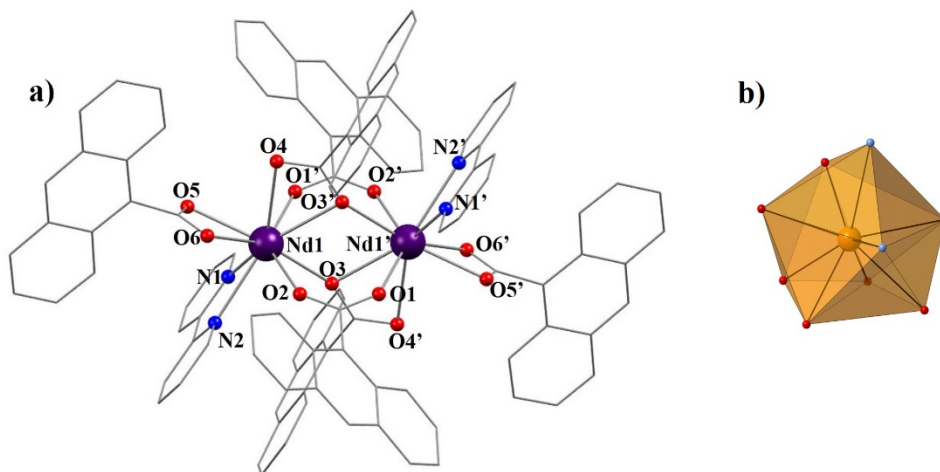
Compost $[\text{Nd}_2(\text{9-AC})_6(\text{bpy})_2]$ (**8**)

Figura 3.1. a) Representació parcialment numerada del compost **8**. Els hidrògens s'han omès per claredat. Codi de colors: gris = C, blau = N, vermell = O, lila = Nd. b) Poliedre de coordinació dels ions Nd(III) en el compost **8**.

Taula 3.3. Distàncies intramoleculares (Å) i angles (°) més rellevants dels compostos de coordinació **8-13**.

Enllaç / angle	8	9	10	11	12	13
Ln1-O2	2.4388(15)	2.3396(14)	2.354(3)	2.3076(11)	2.2734(10)	2.2513(10)
Ln1-O3	2.6074(15)	2.6064(17)	2.579(4)	2.6089(14)	2.6562(11)	2.7473(11)
Ln1-O4	2.6436(16)	2.585(2)	2.597(3)	2.5544(15)	2.4838(13)	2.4508(13)
Ln1-O5	2.4544(16)	2.4493(14)	2.395(3)	2.4141(12)	2.3953(10)	2.3647(10)
Ln1-O6	2.4897(14)	2.4166(18)	2.455(3)	2.3988(15)	2.3616(12)	2.3448(12)
Ln1-N1	2.6744(18)	2.622(2)	2.619(4)	2.5925(17)	2.5522(13)	2.5339(13)
Ln1-N2	2.6580(18)	2.648(2)	2.612(4)	2.6183(16)	2.5876(13)	2.5733(13)
Ln1-O1'	2.3856(14)	2.3909(16)	2.363(3)	2.3690(13)	2.3269(11)	2.3021(10)
Ln1-O3'	2.3910(15)	2.3429(16)	2.349(3)	2.3086(13)	2.2610(11)	2.2192(10)
Ln1...Ln1'	3.9960(4)	3.9553(4)	3.9215(5)	3.9338(4)	3.9278(4)	3.9584(4)
Ln1-O3-Ln1'	106.07(6)	105.98(6)	105.37(11)	106.09(5)	105.75(4)	105.20(4)
(') =	2-x,1-y,1-z	1-x,1-y,1-z	1-x,-y,2-z	-x,-y,-z	1-x,1-y,1-z	1-x,1-y,1-z

El compost dinuclear **8** es troba representat a la Figura 3.1.a. A l'estructura centrosimètrica cada Nd(III) presenta un entorn amb nombre de coordinació igual a nou. L'esfera de l'entorn de cada ió està formada per dos àtoms de nitrogen que provenen d'un lligand bpy amb distàncies Nd1-N1 i Nd1-N2 de 2.6744(18) i 2.6580(18) Å, respectivament, i per set àtoms d'oxigen de cinc lligands 9-AC en diferents modes de coordinació. Dos d'aquests àtoms d'oxigen pertanyen a un lligand 9-AC quelant (Esquema 3.1.b) amb distàncies Nd1-O5 de 2.4544(16) Å i Nd1-O6 de 2.4897(14) Å. La resta, provenen dels quatre lligands 9-AC pont entre els ions Nd(III) en dos modes de coordinació diferents (Esquema 3.3.d). Dos dels lligands 9-AC pont presenten conformació tipus *syn-syn* amb enllaços Nd1-O1' i Nd1-O2 de 2.3856(14) i 2.4388(15) Å, respectivament. Els altres dos lligands 9-AC són de tipus quelant-pont i, per tant, cada oxigen O3 forma dos enllaços Nd(III)-O: un de curt (2.3910(15) Å) i un altre llarg (2.6074(15) Å). L'oxigen O4 es coordina a un sol metall amb distància 2.6436(16) Å. Els carboxilats pont donen lloc a una distància intramolecular Nd1...Nd1' de 3.9960(4) Å amb angle Nd1-O3-Nd1' igual a 106.07(6)°. Els paràmetres d'enllaç més importants d'aquest compost, així com per a la resta de la família de compostos, es troben recollits a la Taula 3.3.

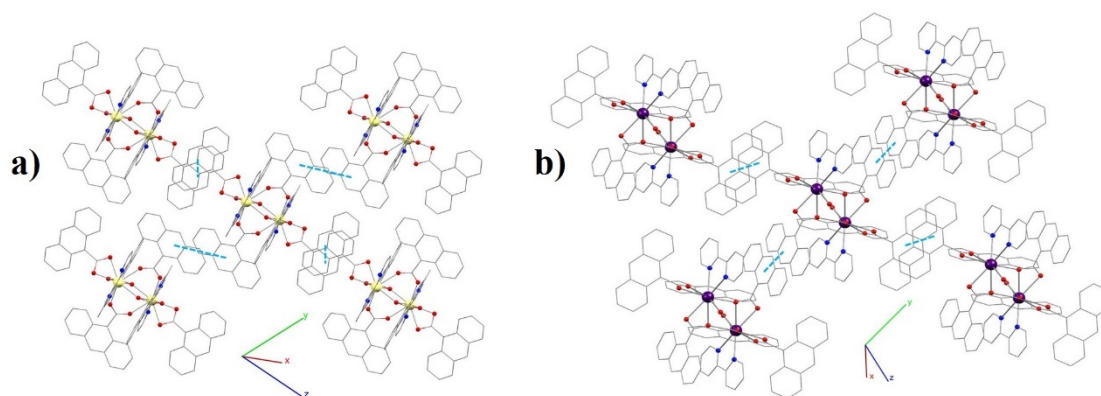
En general, s'observen variacions sistemàtiques dels paràmetres estructurals dels compostos **8-13** en funció de la variació del radi iònic dels ions Ln(III). Per a tots els enllaços Ln(III)-O i Ln(III)-N, excepte per Ln(III)-O3, i per a les distàncies intramoleculares Ln(III)...Ln(III), s'observa la disminució de les longituds d'enllaç a mida que es recorre la sèrie Ln(III) d'esquerra a dreta, és a dir, a mida que disminueix el radi iònic. L'enllaç Ln(III)-O3 presenta la tendència contrària, augmentant lleugerament a mida que el radi iònic disminueix.

Les mesures contínues de forma de l'esfera de coordinació del Nd(III) (Figura 3.1.b) en el compost **8** mostren que la geometria de la coordinació del metall s'aproxima a una barreja dels poliedres *Muffin* (MFF-9), *spherical capped square antiprism* (CSAPR-9) i *spherical tricapped trigonal prism* (TCTPR-9) amb valors de 1.867, 1.889 i 2.694, respectivament. Les geometries de l'entorn dels ions Ln(III) per als compostos **8-13** es troben recollides a la Taula 3.4.

Taula 3.4. Mesures contínues de forma obtingudes amb el programa SHAPE per als compostos 8-13.

Poliedre	Simetria	8	9	10	11	12	13
MFF-9	C _{2v}	1.867	1.856	2.091	1.856	1.950	1.823
CSAPR-9	C _{4v}	1.889	1.870	1.929	1.884	2.017	2.227
TCTPR-9	D _{3h}	2.694	2.945	2.064	2.845	2.584	2.647
JCSAPR-9	C _{4v}	2.784	2.728	2.870	2.732	2.729	2.314

Dins la família isoestructural, les espècies presenten enllaços intermoleculars diferents. En el cas del compost de Gd(III) (10) s'observen dos contactes tipus π -stacking entre anells antracè; un entre dos 9-AC quelants de dues molècules veïnes, formant-se una cadena en la direcció [001] de la xarxa, i l'altre entre dos 9-AC pont en mode *syn-syn* al llarg de la direcció [010]. S'obté així una xarxa supramolecular en el pla (011), tal i com es mostra a la Figura 3.2.a.

**Figura 3.2.** Xarxes supramoleculars dels compostos 10 (a) i 8 (b). Les interaccions π -stacking es mostren representades en blau.

La resta de compostos de la família presenten interaccions π -stacking intermoleculars entre anells antracè de dos 9-AC en mode pont-quelant formant cadenes d'entitats dinuclears al llarg de la direcció [101]. Les cadenes s'uneixen a través d'un altre contacte π - π , aquesta vegada entre lligands 9-AC quelants en la direcció [111] pel compost 8 de Nd(III) i en la direcció [001] pels compostos 9, 11-13. Es forma per tant una estructura supramolecular 2D al pla (111) per al compost de Nd(III) (Figura 3.2.b) i (011) per als compostos d'Eu(III), de Tb(III),

de Dy(III), d'Er(III) i de Yb(III). Les distàncies entre els diferents centres de gravetat (Cg) per a tots els complexos es troben a la Taula 3.5.

Taula 3.5. Operacions de simetria, distàncies (en Å) i desplaçaments (Å) dels contactes supramoleculars tipus π -stacking dels compostos **8-13**. (*) Els centres de gravetat dels anells aromàtics s'anomenen com a Cg.

Compost	Contacte*	Codi simetria (')	Distància Cg-Cg	Desplaçament
8	Cg(6)-Cg(8)'	2-x,-y,1-z	3.7023(14)	-
	Cg(9)-Cg(11)'	1-x,-y,-z	3.5294(13)	-
9	Cg(7)-Cg(7)'	1-x,-y,1-z	3.7196(13)	1.65
	Cg(9)-Cg(11)'	1-x,1-y,2-z	3.5633(13)	1.207
10	Cg(4)-Cg(4)'	1-x,1-y,2-z	3.646(3)	1.403
	Cg(11)-Cg(11)'	1-x,-y,1-z	3.630(3)	1.196
11	Cg(7)-Cg(7)'	-x,-1-y,-z	3.6704(11)	1.52
	Cg(9)-Cg(11)'	-x,-y,1-z	3.5815(11)	1.247
12	Cg(7)-Cg(7)'	1-x,-y,1-z	3.6507(9)	1.493
	Cg(9)-Cg(9)'	1-x,1-y,2-z	3.6221(9)	1.39
13	Cg(7)-Cg(7)'	-x,-y,1-z	3.6387(9)	1.492
	Cg(9)-Cg(11)'	1-x,1-y,2-z	3.5989(8)	1.293

3.2.1.3. Estudi magnètic

Mesures magnètiques estàtiques (*dc*)

Les mesures de susceptibilitat magnètica sota camps estàtics per als compostos **8-13** es troben representades a la Figura 3.3.a en forma de χ_{MT} enfront de la temperatura des de 2 fins a 300 K. Els compostos de Nd(III) (**8**), Gd(III) (**10**), Tb(III) (**11**), i Yb(III) (**13**) han estat mesurats sota un camp magnètic de 0.3 T, mentre que per als compostos d'Eu(III) (**9**) i Er(III) (**12**) s'ha utilitzat un camp de 0.5 T.

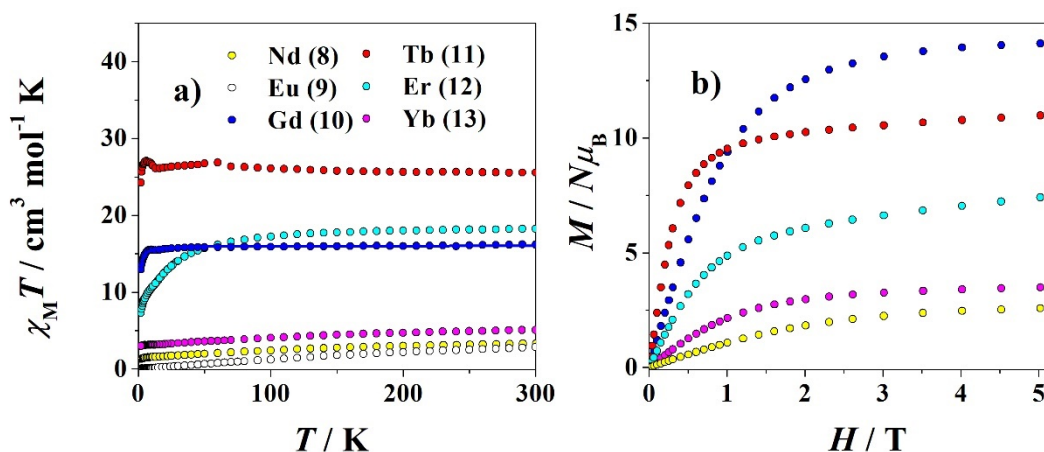


Figura 3.3. a) Gràfiques de $\chi_M T$ enfront de T . La línia sòlida representa l'ajust teòric per al compost de Gd(III). b) Dependència de la magnetització en funció del camp magnètic dc aplicat a $T = 2 \text{ K}$ per als compostos 8-13.

Els valors de $\chi_M T$ a temperatura ambient generalment es corresponen amb els valors esperats per a les parelles d'ions Ln(III) aïllats (veure Taula 1.1 del Capítol 1) amb valors experimentals iguals a 3.31 (8), 2.86 (9), 16.03 (10), 25.57 (11), 18.25 (12) i 5.07 (13) $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. En el cas del compost d'Eu(III) (9) el valor nul de $\chi_M T$ indica mescla d'estats a aquesta temperatura.

A mida que la temperatura disminueix s'observen diferents tendències en la variació de $\chi_M T$ enfront de T per a cada compost.

Per als compostos de Nd(III) (8), d'Eu(III) (9) i de Yb(III) (13) els valors de $\chi_M T$ disminueixen gradualment amb la temperatura fins assolir valors de $\chi_M T$ de 1.29, 0.03 i 3.00 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, respectivament, a $T = 2 \text{ K}$. La despoblació tèrmica dels subestats excitats a mida que es refreda la mostra és la causa de la variació dels valors de susceptibilitat. Cal destacar que en el cas del compost d'Eu(III) el valor de $\chi_M T$ pròxim a zero manifesta l'existència del subestat fonamental $m_j = 0$.

La corba $\chi_M T$ enfront de T del compost 10 (Gd(III)) roman pràcticament constant fins que la temperatura arriba als 9 K. Tot seguit, la susceptibilitat disminueix bruscament fins a un valor igual a 13.07 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 2 K. Degut al moment angular orbital nul de l'ió Gd(III), en aquest cas ha estat possible ajustar les mesures de susceptibilitat en funció de la temperatura. La interacció

intramolecular entre els dos ions Gd(III) es descriu amb el hamiltonià d'espín de Heisenberg-Dirac-Van Vleck (HDVV) (equació 3.1).

$$H = -J \cdot S_{Ln} S_{Ln} \quad 3.1$$

Els paràmetres d'ajust obtinguts justifiquen la disminució de la magnitud de $\chi_M T$ amb la disminució de la temperatura per l'existència d'un acoblament antiferromagnètic feble entre els ions amb una constant d'acoblament $J = -0.05 \text{ cm}^{-1}$ i $g = 2.02$ amb $R = 3.63 \cdot 10^{-5}$, valors pròxims als esperats per a un compost homodinuclear de Gd(III).^[24,31]

La resposta magnètica del compost **11** (Tb(III)) és similar a la del compost de Gd(III). En aquest cas, però, a partir de $T = 13 \text{ K}$ s'observa una lleugera pujada de $\chi_M T$ amb un valor màxim de $27.08 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($T = 6 \text{ K}$) i, tot seguit, $\chi_M T$ disminueix fins a $24.26 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 2 K . El comportament de la corba sembla indicar la coexistència d'interaccions ferro- i antiferromagnètiques.^[32]

El compost **12** (Er(III)) mostra uns valors de $\chi_M T$ que disminueixen gradualment amb la disminució de la temperatura fins a un valor de $7.30 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a $T = 2 \text{ K}$. La disminució del valor de $\chi_M T$ pot ser deguda a la despoblació tèrmica dels estats excitats de baixa energia i a la pròpia anisotropia magnètica dels ions Er(III).

L'estudi de la magnetització dels compostos **8-13** en funció del camp magnètic aplicat a $T = 2 \text{ K}$, Figura 3.3.b, mostra que la magnetització del compost de Gd(III) es satura arribant a un valor de $14.11 \text{ N}\mu_B$ a 5 T , fet que concorda amb el valor esperat per a dos ions Gd(III) feblement acoblats ($14 \text{ N}\mu_B$). Per a la resta de compostos no s'observa el mateix comportament segurament a causa de la presència d'estats excitats poblats molt pròxims en energia a l'estat fonamental.

Mesures magnètiques dinàmiques (*ac*)

Per tal de saber si els compostos de Nd(III) (**8**), Tb(III) (**11**), Er(III) (**12**) i Yb(III) (**13**) presenten caràcter SMM, s'han realitzat les mesures de susceptibilitat magnètica *ac* sota un camp variable de $4 \cdot 10^{-4} \text{ T}$ a freqüències mínimes d' 1 ó 10 Hz i màximes de 1488 Hz . Sense la presència d'un camp magnètic *dc* extern no s'ha observat dependència tèrmica ni de la freqüència de la magnitud estudiada

en cap dels compostos. En aplicar un camp magnètic estàtic de 0.2 T per al compost **8** (Nd(III)), 0.1 T per al compost **12** (Er(III)) i de 0.05 T per al compost **13** (Yb(III)) es contraresta l'efecte de la relaxació de la magnetització per efecte túnel i s'observa la dependència de la freqüència amb màxims a les corbes de susceptibilitat *ac*.^[16,33] Per al compost **11** (Tb(III)), l'acció de camps magnètics *dc* no és capaç d'eliminar l'efecte QTM, i no s'arriben a observar pics en les gràfiques *ac*.

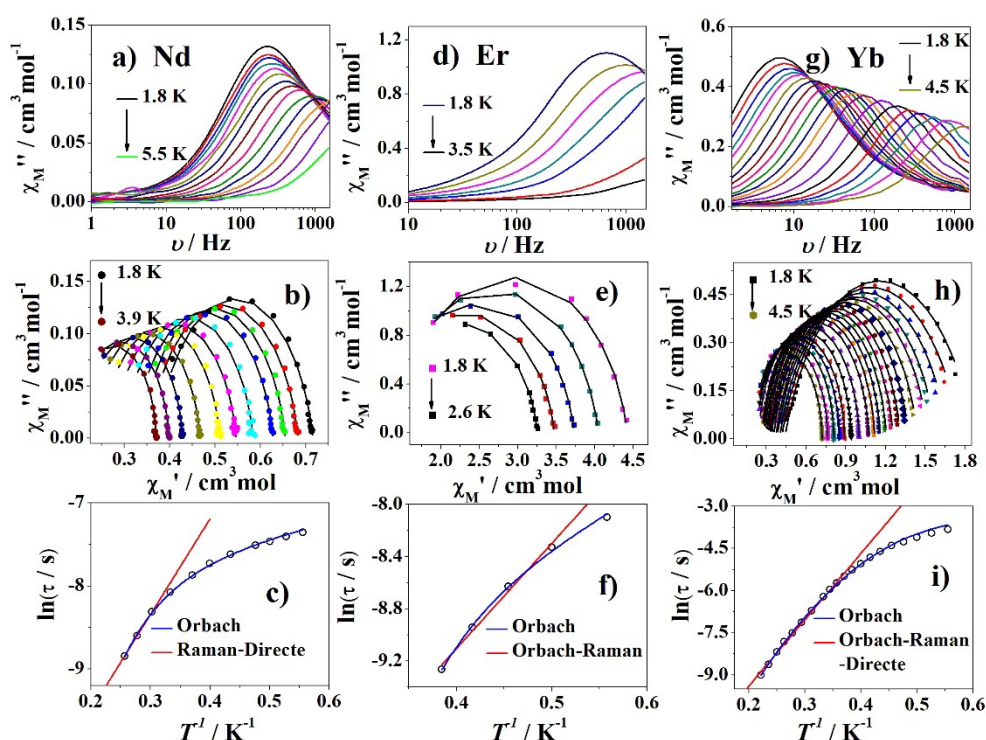


Figura 3.4. A dalt: dependència de χ_M'' en funció de la freqüència dels compostos de Nd(III) (**8**) (a), Er(III) (**12**) (d) i Yb(III) (**13**) (g). Al centre: diagrames Cole-Cole dels compostos de Nd(III) (**8**) (b), Er(III) (**12**) (e) i Yb(III) (**13**) (h) amb els ajustos de les dades experimentals representats amb la línia sòlida. A baix: dependència tèrmica dels temps de relaxació per al compost (**8**) (c), (**12**) (f) i (**13**) (i). Les línies vermelles i blaves representen els ajustos realitzats (veure text).

Les corbes de χ_M' i χ_M'' enfront de la freqüència del camp *ac* dels compostos **8**, **12** i **13** (Figura 3.4.a, .d i .g) s'han ajustat amb el model de Debye generalitzat (Equació 1.22). La representació de les gràfiques Cole-Cole (Figura 3.4.b, .e i .h), revelen que, en els tres casos, la relaxació de la magnetització presenta una

estreta distribució dels temps associats. Els paràmetres d'ajust obtinguts es troben recollits a les Taules xii-xiv del capítol Annexos. A altes temperatures els valors dels temps de relaxació obtinguts varien en funció de la temperatura seguint la llei d'Arrhenius (Figura 3.4.c, .f i .i) proporcionant unes barreres energètiques (U_{eff}) i factors pre-exponencials (τ_0) de 8.0 cm^{-1} i $7.5 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ per al compost de Nd(III) (**8**), 5.6 cm^{-1} i $4 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ per al compost d'Er(III) (**12**), i 16.4 cm^{-1} i $7.4 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ per al compost d'Yb(III) (**13**). Els valors de relaxació obtinguts són comparables als obtinguts per a compostos similars.^[18,33-35]

Tot i així, en els tres casos els valors dels temps de relaxació es desvien de la dependència tèrmica lineal a baixes temperatures. Per tal de simular la dependència és necessari tenir en compte altres processos de relaxació com ara el Raman, el directe o el QTM (Figura 3.4.c, .f i .i).

Per al compost **8** les dades s'han ajustat en funció dels processos Raman i directe amb l'equació 3.2. Els paràmetres d'ajust obtinguts han sigut de $C = 1.03 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-n}$, $n \approx 6$ i $A = 823.60 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Tot i que el valor de "n" acostuma a ser igual a 9 per a ions Kramer, depenent del desdoblament dels nivells del terme fonamental, valors entre 1 i 6 es consideren acceptables.^[18]

$$\tau^{-1} = CT^n + AT \quad 3.2$$

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-U_{\text{eff}}/k_B T) + CT^n \quad 3.3$$

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-U_{\text{eff}}/k_B T) + CT^n + AT \quad 3.4$$

En canvi, el comportament dels temps de relaxació de la magnetització en funció de la temperatura per als complexos **12** (Er(III)) i **13** (Yb(III)) s'ha simulat considerant els processos Orbach i Raman en **12** i també el directe en **13** (equacions 3.3 i 3.4, respectivament). Els valors obtinguts, fixant $n = 9$, són de $\tau_0 = 3.50 \cdot 10^{-5} \text{ s}$, $U_{\text{eff}} = 2.8 \text{ cm}^{-1}$, $C = 0.82 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-9}$ per **12** i de $\tau_0 = 4.47 \cdot 10^{-6} \text{ s}$, $U_{\text{eff}} = 15.6 \text{ cm}^{-1}$, $C = 0.11 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-n}$ i $A = 16.75 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ per **13**.

L'estudi magnètic, prèviament publicat, del compost $[\text{Dy}_2(9\text{-AC})_6(\text{bpy})_2]$ ^[29] mostra comportament SMM a camp *dc* nul. A partir de l'ajust Arrhenius de la variació tèrmica dels temps de relaxació a altes temperatures s'obtenen uns paràmetres $\tau_0 = 3.20 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ i $U_{\text{eff}} = 35.6 \text{ cm}^{-1}$.

3.2.1.4. Estudi de la luminescència

Les propietats luminescents dels compostos **8** (Nd(III)), **10** (Gd(III)), **12** (Er(III)) i **13** (Yb(III)) en estat sòlid s'han mesurat a 10 K, a 77 K i/o a temperatura ambient. Excitant les mostres a 410 nm s'observen les transicions ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ ($J = 9/2, 11/2$ and $13/2$), ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ o ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ dels compostos **8**, **12** i **13**, respectivament. Aquests compostos també emeten una banda ampla centrada entre els 400 i els 500 nm que correspon a l'emissió residual del lligand 9-AC (Figura 3.5).

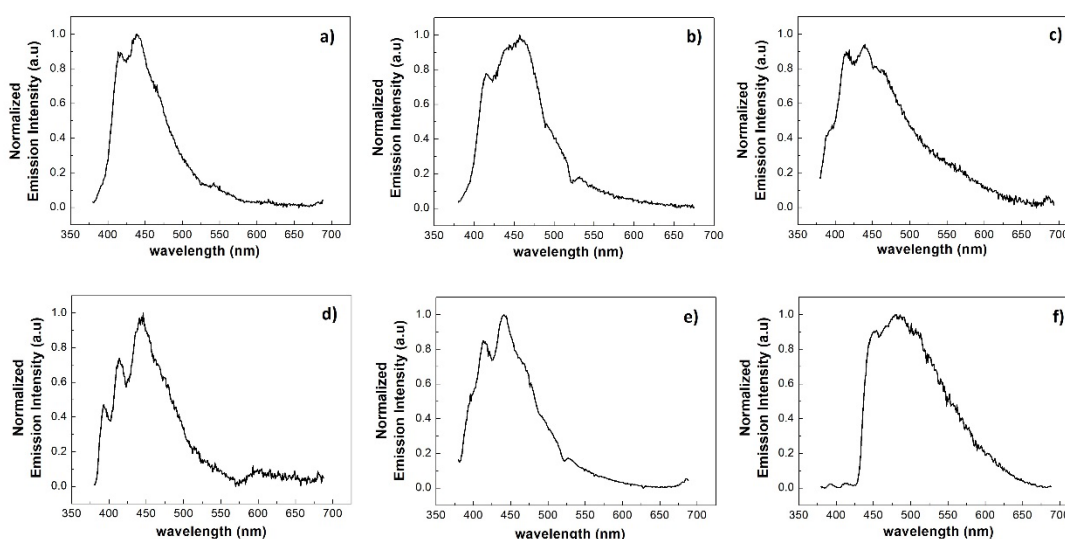


Figura 3.5. Espectres d'emissió en estat sòlid mesurats a temperatura ambient (a dalt) i a 77 K (a baix) dels compostos **8** (a, d), **12** (b, e) i **13** (c, f).

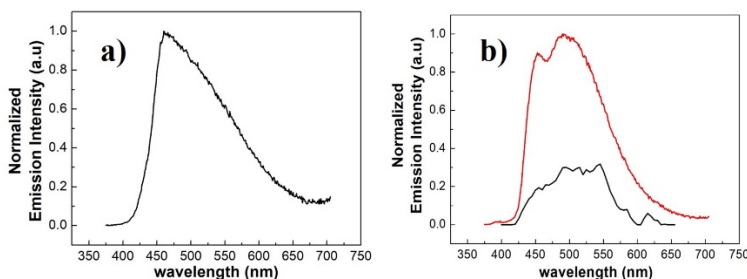


Figura 3.6. a) Espectre d'emissió en estat sòlid i temperatura ambient del compost **10** a $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm. b) Espectre d'emissió ($\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm) del mateix compost mesurat a 77 K (en vermell) i a la mateixa temperatura i amb un temps de 50 μs entre l'excitació i l'enregistrament de l'espectre (en negre).

L'estudi luminescent del compost **10** (Gd(III)) permet observar la luminescència pròpia del lligand, ja que els nivells excitats de l'ió tenen energia més alta que els nivells excitats del lligand i, per tant, no presenta emissió associada a les seves transicions. L'espectre a temperatura ambient mostra una banda ampla d'emissió centrada als 463 nm (Figura 3.6.a). A 77 K (Figura 3.6.b) s'aprecien dues bandes corresponents a l'emissió provinent de l'estat excitat singlet (455 nm) i del triplet (495 nm), assignacions confirmades per les mesures de fluorescència *time-gated* (amb un temps de 50 μ s entre l'excitació i l'enregistrament de l'espectre), on únicament s'observa la transició corresponent a l'estat triplet (Figura 3.6.b). Degut a la baixa energia dels estats excitats del lligand 9-AC,^[36] aquest no pot actuar com a antena per sensibilitzar les emissions dels compostos de Tb(III) i Eu(III), però sí que és adient per transferir l'energia als estats excitats dels ions Nd(III), Er(III) i Yb(III).

A temperatura ambient el compost **8** (Nd(III)) presenta les bandes d'emissió de les transicions ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ a 860 nm, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ a 1060 nm i ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ a 1310 nm (Figura 3.7.a). Quan es mesura el compost a 77 K (Figura 3.7.a) i a 10 K (Figura 3.7.b) els espectres obtinguts tenen més resolució i és possible observar les transicions corresponents als cinc estats Stark del nivell $J = 9/2$ en baixa simetria^[37] centrades a 876, 888, 896, 903, i 909 nm (Figura 3.7.c). A partir de la diferència energètica entre el subestat fonamental (876 nm) i la del primer subestat excitat (888 nm) és possible determinar l'energia del camp del lligand en aquest compost, que s'estima en 150 cm^{-1} . La diferència entre aquest valor i l'obtingut a partir de l'ajust tipus Arrhenius de la dependència del temps de relaxació (8 cm^{-1}) evidencia l'existència d'altres processos de relaxació de la magnetització a part de l'Orbach.^[34]

L'emissió a temperatura ambient del compost **12** (Er(III)) revela la transició ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ a 1537 nm (Figura 3.7.d). Mesurant la mostra a 77 K (Figura 3.7.d) i a 10 K (Figura 3.7.e) no és possible obtenir les bandes corresponents al desdoblament del camp dels lligands al nivell $J = 15/2$.

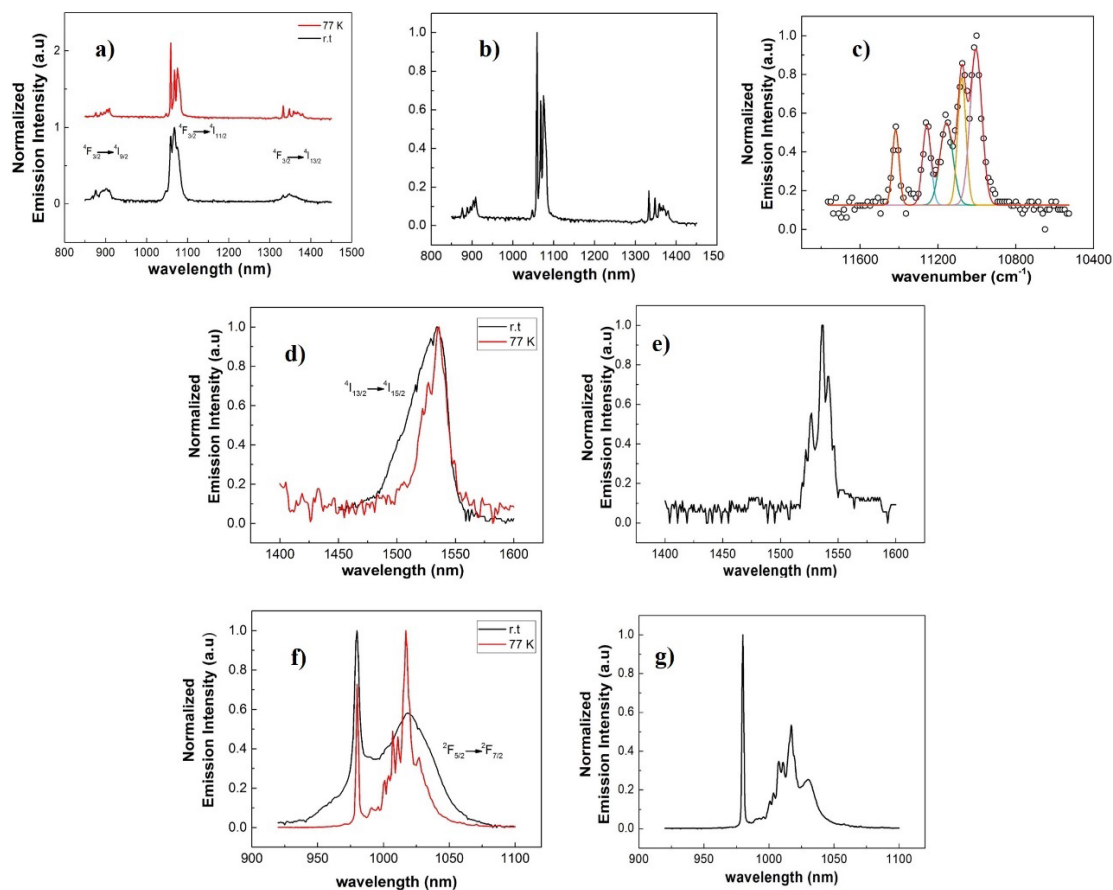


Figura 3.7. Espectres d'emissió en estat sòlid ($\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$) a temperatura ambient (línia negra) i a 77 K (línia vermella) per **8** (a), per **12** (d) i per **13** (f) i a 10 K per **8** (b), per **12** (e) i per **13** (g). La figura c correspon a l'espectre experimental (\circ) i a la desconvolució en cinc contribucions Gaussians de la transició ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ del compost **8** mesurat a 10 K.

L'espectre d'emissió del compost **13** (Yb(III)) a temperatura ambient mostra la transició ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ centrada a 980 nm (Figura 3.7.f). Quan es mesura la mostra a 77 K (Figura 3.7.f) i a 10 K (Figura 3.7.g) s'observa que la banda està formada per nou bandes situades a 980, 1001, 1003, 1007, 1011, 1015, 1017, 1020, 1022, i 1030 nm. El fet que a baixa temperatura apareguin més bandes que les quatre que correspondrien al desdoblament de l'estat fonamental ${}^2F_{7/2}$ pot indicar l'existència de transicions que provenen del multiplet excitat ${}^2F_{5/2}$, la coexistència de metalls amb diferent entorn, és a dir, diferent grup puntual de simetria o bé contribucions vibracionals.^[38–40] La presència d'una sola fase al compost es confirma per difracció de Raigs-X en pols (Figura 3.8). Degut a

aquests fets experimentals no és possible assignar l'energia produïda per l'acció del camp cristal·lí sobre l'estat fonamental $^2F_{7/2}$.

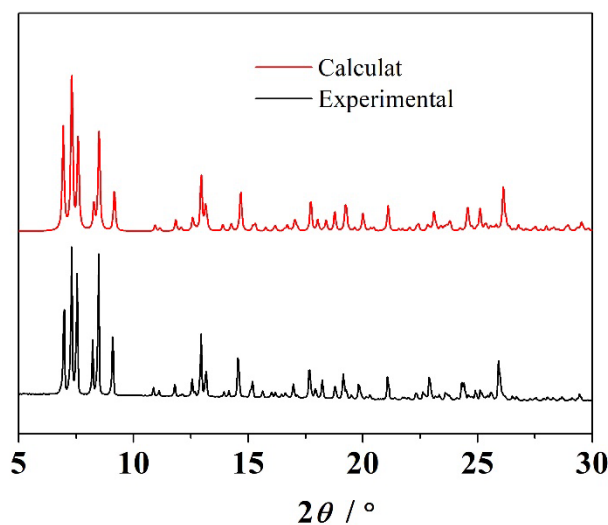


Figura 3.8. Diagrama de difracció de Raigs-X en pols calculat i experimental del compost **13**.

3.2.2. Compostos amb 9-antracecarboxilat i 1,10-fenantrolina

A partir de la combinació del corresponent nitrat de Ln(III) amb l'àcid 9-antracecarboxílic (H-9-AC) i el lligand 1,10-fenantrolina (phen) s'han obtingut quatre nous compostos amb fórmula general $[\text{Ln}_2(9\text{-AC})_6(\text{phen})_2]$ on Ln(III) = Nd (**14**), Eu (**15**), Gd (**16**) i Yb (**19**). Cal dir que a la bibliografia ja existeixen quatre compostos de Ln(III) amb aquesta mateixa fórmula molecular i isoestructurals a **14-16** i **19** per a Ln(III) = Tb(III) (**17**),^[41] Dy(III),^[29] Ho(III)^[42] i Er(III)^[43] (**18**). El compost $[\text{Dy}_2(9\text{-AC})_6(\text{phen})_2]$ forma part del treball comentat en l'apartat anterior on s'estudia la influència dels lligands auxiliars sobre les propietats magnètiques dels complexos.^[29] Per a la resta de compostos anteriorment publicats s'ha descrit únicament l'estudi estructural.

Per als quatre nous compostos: **14-16** i **19** s'ha realitzat l'estudi estructural, el magnètic i el luminescent, i per als compostos prèviament publicats de Tb(III)

(17) i d'Er(III) (18) s'ha completat la caracterització amb els corresponents estudis magnètics i luminescents.

3.2.2.1. Procediment experimental

Taula 3.6. Anàlisis elementals teòriques i experimentals dels compostos 14-16 i 19.

Compost	Teòric			Experimental		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N
14	69.28	3.57	2.83	67.8	4.3	2.9
15	68.75	3.54	2.81	68.2	4.1	2.9
16	68.38	3.52	2.80	66.1	3.7	2.9
19	67.32	3.47	2.75	65.6	3.6	2.8

Taula 3.7. Intensitat (m = mitjana, f = forta i mf = molt forta) i assignació^[30] de les bandes de l'espectre d'IR més rellevants dels compostos Anàlisis elementals teòriques i experimentals dels compostos 14-16 i 19. (a) = 9-AC en mode de coordinació *syn-syn*. (b) = 9-AC en mode de coordinació pont – quelat. (c) = 9-AC en mode de coordinació quelat.

Compost	Bandes IR seleccionades (cm ⁻¹)
14	1595 (mf, $\nu_{as}(\text{COO}^-)^a$), 1587 (mf, $\nu_{as}(\text{COO}^-)^b$), 1566 (f, $\nu_{(C=N)}$), 1513 (f, $\nu_{as}(\text{COO}^-)^c$), 1483 (m, $\nu_s(\text{COO}^-)^c$), 1425 (m, $\nu_s(\text{COO}^-)^b$), 1388 (f, $\nu_s(\text{COO}^-)^a$)
15	1598 (mf, $\nu_{as}(\text{COO}^-)^a$), 1589 (mf, $\nu_{as}(\text{COO}^-)^b$), 1569 (m, $\nu_{(C=N)}$), 1515 (f, $\nu_{as}(\text{COO}^-)^c$), 1487 (m, $\nu_s(\text{COO}^-)^c$), 1432 (f, $\nu_s(\text{COO}^-)^b$), 1388 (f, $\nu_s(\text{COO}^-)^a$)
16	1597 (mf, $\nu_{as}(\text{COO}^-)^a$), 1582 (mf, $\nu_{as}(\text{COO}^-)^b$), 1576 (m, $\nu_{(C=N)}$), 1516 (f, $\nu_{as}(\text{COO}^-)^c$), 1487 (f, $\nu_s(\text{COO}^-)^c$), 1436 (f, $\nu_s(\text{COO}^-)^b$), 1388 (f, $\nu_s(\text{COO}^-)^a$)
19	1606 (mf, $\nu_{as}(\text{COO}^-)^a$), 1599 (mf, $\nu_{as}(\text{COO}^-)^b$), 1582 (m, $\nu_{(C=N)}$), 1529 (f, $\nu_{as}(\text{COO}^-)^c$), 1488 (m, $\nu_s(\text{COO}^-)^c$), 1444 (f, $\nu_s(\text{COO}^-)^b$), 1387 (f, $\nu_s(\text{COO}^-)^a$)

Per tal d'obtenir els compostos 14-19, s'ha seguit el mateix procediment experimental descrit per a l'obtenció de la família de compostos 8-13 amb fórmula molecular $[\text{Ln}_2(9\text{-AC})_6(\text{bpy})_2]$ amb la diferència de la utilització de 1,10-fenantrolina en comptes de 2,2'-bipiridina.

Per als nous productes **14-16** i **19** les anàlisis elementals i les bandes més importants dels espectres d'IR es troben a la Taula 3.6 i a la Taula 3.7, respectivament.

3.2.2.2. Estudi estructural

Els compostos **14-16** i **19** presenten la mateixa estructura dinuclear centrosimètrica amb grup espacial $P\bar{1}$. En aquesta arquitectura, cada ió Ln(III) es troba nona-coordinat. A mode representatiu s'ha triat el compost $[\text{Gd}_2(9\text{-AC})_6(\text{phen})_2]$ (**16**) per descriure l'estructura molecular d'aquesta família (Figura 3.9.a).

Compost $[\text{Gd}_2(9\text{-AC})_6(\text{phen})_2]$ (**16**)

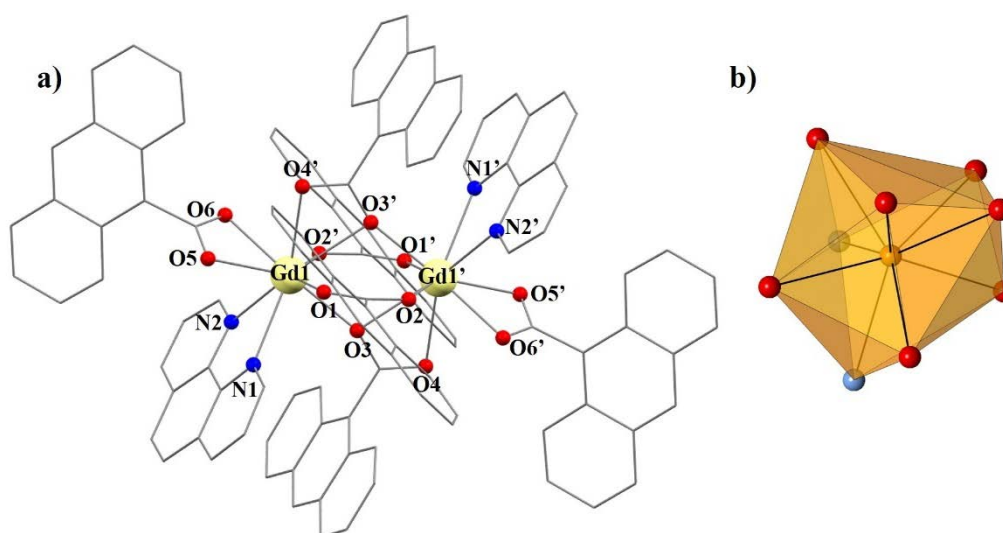


Figura 3.9. a) Representació parcialment numerada del compost $[\text{Gd}_2(9\text{-AC})_6(\text{phen})_2]$ (**16**). S'han omès els àtoms d'hidrogen per claredat. b) Poliedre de coordinació dels ions Gd(III) en el compost **16**. Codi de colors: gris = C, blau = N, vermell = O, groc = Gd.

L'esfera de coordinació dels dos Gd(III) (Figura 3.9.b) és idèntica i és formada pels nitrògens N1 i N2 provinents d'un lligand phen, els oxígens O5 i O6 d'un lligand 9-AC en mode de coordinació quelant (Esquema 3.1.b), els oxígens O1 i O2' de dos 9-AC en mode de coordinació *syn-syn*, pels oxígens O3' i O4' d'un lligand 9-AC tipus pont-quelant i per l'oxigen O3 d'un altre lligand 9-AC en la

mateixa forma coordinant. El nucli dinuclear es correspon, per tant, amb el representat a l'Esquema 3.3.d. Les distàncies d'enllaç observades són de 2.6353(14) Å (Gd1-N1), 2.5945(13) Å (Gd1-N2), 2.4195(12) Å (Gd1-O5), 2.4412(10) Å (Gd1-O6), 2.3296(10) Å (Gd1-O1), 2.4075(12) Å (Gd1-O2'), 2.5559(11) Å (Gd1-O3'), 2.5825(13) Å (Gd1-O4') i 2.3340(11) Å (Gd1-O3). A la Taula 3.8 es recullen les distàncies d'enllaç més rellevants tant per al compost **16** com per als compostos **14**, **15** i **19**.

Com ja s'ha observat en els compostos **8-13**, per a **14-19** existeixen variacions sistemàtiques dels paràmetres estructurals en funció de la variació del radi iònic dels ions Ln(III). Per a tots els enllaços Ln(III)-O i Ln(III)-N i per a les distàncies intramoleculares Ln(III)··Ln(III), s'observa la disminució de les longituds d'enllaç a mida que disminueix el radi iònic. En aquesta família de compostos també s'observa que l'angle Ln(III)-O3-Ln(III)' augmenta de **14** (Nd(III)) a **19** (Yb(III)).

Mitjançant l'anàlisi de l'entorn de coordinació dels ions Ln(III) en **14-16** i **19** es determina que en aquest conjunt d'estructures els cations presenten una geometria intermèdia entre els poliedres *spherical capped square antiprism* (CSAPR-9), *Muffin* (MFF-9), *capped square antiprism* (JCSAPR-9) i *spherical tricapped trigonal prism* (TCTPR-9) (Taula 3.9).

Taula 3.8. Distàncies intramoleculares (Å) i angles (°) més rellevants dels compostos de coordinació **14-16** i **19**.

Enllaç o angle	14	15	16	19
Ln1-O1	2.3826(13)	2.3377(12)	2.3296(10)	2.244(3)
Ln1-O3	2.3921(13)	2.3446(13)	2.3340(11)	2.249(4)
Ln1-O5	2.4684(16)	2.4258(14)	2.4195(12)	2.347(4)
Ln1-O6	2.4778(13)	2.4455(11)	2.4412(10)	2.366(4)
Ln1-N1	2.6796(18)	2.6445(16)	2.6353(14)	2.579(5)
Ln1-N2	2.6495(16)	2.6045(16)	2.5945(13)	2.525(4)
Ln1-O2'	2.4672(14)	2.4166(13)	2.4075(12)	2.333(4)
Ln1-O3'	2.5836(15)	2.5591(13)	2.5559(11)	2.553(4)
Ln1-O4'	2.6425(16)	2.5964(14)	2.5825(13)	2.519(4)
Ln1··Ln1'	3.9792(4)	3.9268(4)	3.9177(4)	3.8504(10)
Ln1-O3-Ln1'	106.15(5)	106.33(5)	106.40(4)	106.43(15)
(') =	-x,1-y,1-z	-x,1-y,1-z	-x,1-y,1-z	2-x,1-y,1-z

Taula 3.9. Mesures contínues de forma obtingudes amb el programa SHAPE per als compostos **14-16** i **19**.

Poliedre	Simetria	14	15	16	19
CSAPR-9	C _{4v}	1.766	1.650	1.612	1.622
MFF-9	C _{2v}	1.874	1.784	1.759	1.773
JCSAPR-9	C _{4v}	2.621	2.478	2.438	2.375
TCTPR-9	D _{3h}	2.511	2.493	2.498	2.639

Entre molècules dinuclears veïnes es donen tres contactes supramoleculars tipus π -stacking diferents; un entre dos anells que contenen el nitrogen N1 de dos lligands fenantrolina (Cg 1 Taula 3.10) en la direcció [101] de la xarxa cristal·lina, un altre entre els anells aromàtics de carboxilats 9-AC en conformació pont-quelant (Cg 6 i 7 Taula 3.10) en la direcció [010] i el darrer entre dos 9-AC en mode de coordinació quelant (Cg 9 Taula 3.10) al llarg de la direcció [111]. Per tant, com a resultat s'obté una estructura supramolecular tridimensional. A la Figura 3.10 es representa aquesta xarxa formada pels diferents contactes supramolecular entre entitats dinuclears [Gd₂(9-AC)₆(phen)₂] i a la Taula 3.10 es troben els paràmetres d'enllaç d'aquests contactes π -stacking intermoleculars per als compostos **14-16** i **19**.

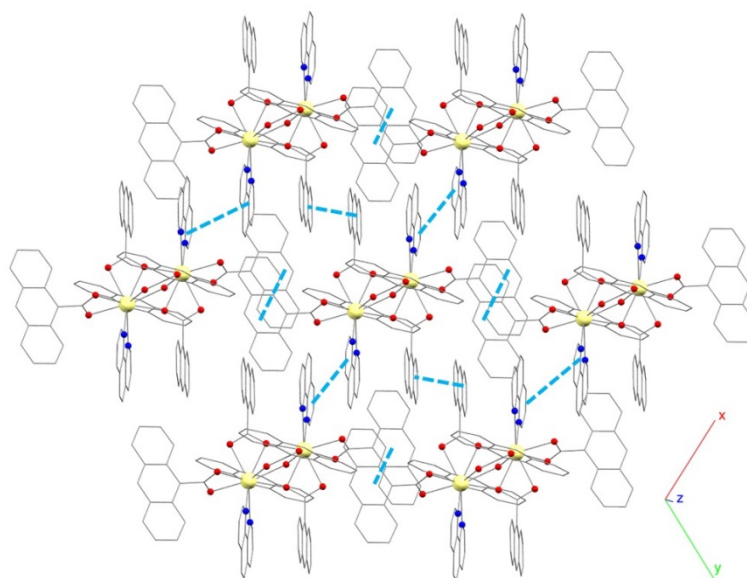


Figura 3.10. Estructura supramolecular del compost **16**. Les interaccions π -stacking es mostren representades amb línies discontinües blaves.

Taula 3.10. Operacions de simetria, distàncies (Å) i desplaçaments (Å) entre les molècules involucrades als contactes intermoleculars π - π dels compostos **14-16** i **19**. (*) Els centres de gravetat dels anells aromàtics s'anomenen com a Cg.

Compost	Contacte*	Codi simetria (')	Distància Cg-Cg	Desplaçament
14	Cg(1)-Cg(1)'	1-x,1-y,1-z	3.6459(13)	1.296
	Cg(6)-Cg(7)'	-x,-y,1-z	3.5959(12)	1.38
	Cg(9)-Cg(9)'	1-x,2-y,2-z	3.6872(12)	1.678
15	Cg(1)-Cg(1)'	1-x,1-y,1-z	3.6381(12)	1.311
	Cg(6)-Cg(7)'	-x,-y,1-z	3.6015(11)	1.421
	Cg(9)-Cg(9)'	1-x,2-y,2-z	3.6740(10)	1.672
16	Cg(1)-Cg(1)'	1-x,1-y,1-z	3.6429(10)	1.32
	Cg(6)-Cg(7)'	-x,-y,1-z	3.6107(10)	1.439
	Cg(9)-Cg(9)'	1-x,2-y,2-z	3.6768(9)	1.671
19	Cg(1)-Cg(1)'	1-x,1-y,1-z	3.662(4)	1.394
	Cg(6)-Cg(7)'	2-x,-y,1-z	3.667(3)	1.586
	Cg(9)-Cg(9)'	1-x,-y,-z	3.684(4)	1.657

3.2.2.3. Estudi magnètic

Mesures magnètiques estàtiques (*dc*)

Les mesures de susceptibilitat de les mostres **14-19** s'han realitzat en estat sòlid en un rang de temperatures comprès entre els 2 K i els 300 K i es mostren a la Figura 3.11.a en forma de $\chi_M T$ en front de la temperatura.

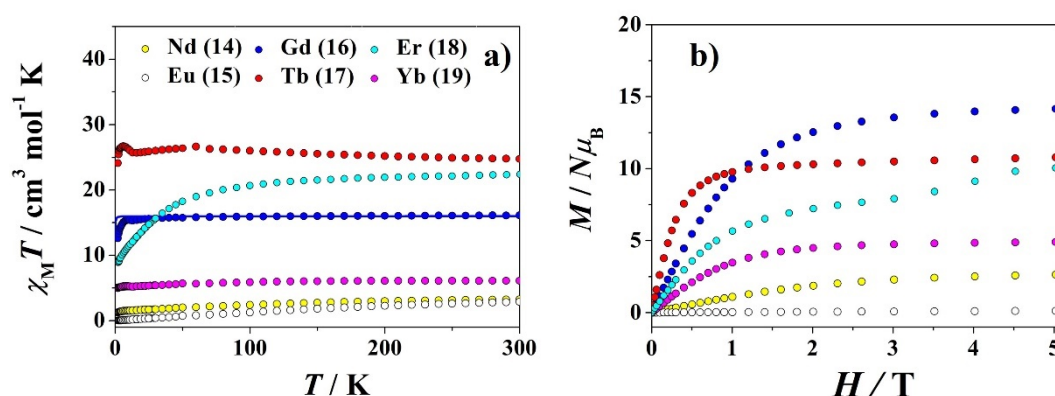


Figura 3.11. a) Gràfiques de $\chi_M T$ enfront de T . La línia sòlida representa l'ajust per al compost de Gd(III). b) Dependència de la magnetització en funció del camp magnètic *dc* aplicat a $T = 2$ K per als compostos **14-19**.

A temperatura ambient els compostos **14-19** presenten valors de $\chi_{\text{M}}T$ iguals a 3.27 (**14**), 2.90 (**15**), 16.13 (**16**), 24.75 (**17**), 22.39 (**18**) i 6.11 (**19**) $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ que es corresponen amb els valors esperats per a les parelles d'ions Ln(III) aïllats (veure Taula 1.1 del Capítol 1). En el cas del compost d'Eu(III) (**15**) el valor no nul de $\chi_{\text{M}}T$ indica mescla d'estats a aquesta temperatura.

A mida que la temperatura disminueix els valors de $\chi_{\text{M}}T$ disminueixen gradualment per als compostos **14**, **15** i **19** fins a valors de $\chi_{\text{M}}T$ de 1.28, 0.04 i 4.98 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, respectivament, a $T = 2 \text{ K}$. La tendència de les susceptibilitats d'aquests compostos en funció de la temperatura s'explica per la despoblació tèrmica dels subestats excitats a mida que es refreden les mostres. El valor de $\chi_{\text{M}}T$ pròxim a zero a $T = 2 \text{ K}$ observat en el compost d'Eu(III) manifesta l'existència del subestat fonamental $m_J = 0$.

La susceptibilitat del compost **16** (Gd(III)) és pràcticament independent de la temperatura fins, aproximadament, a 20 K. Per a temperatures menors $\chi_{\text{M}}T$ cau fins a assolir un valor de 12.62 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 2 K. L'ajust de les mesures experimentals amb el hamiltonià d'espín de Heisenberg-Dirac-Van Vleck (HDVV) (equació 3.1) revela un acoblament antiferromagnètic feble entre els dos ions Gd(III) amb uns paràmetres d'ajust $J = -0.03 \text{ cm}^{-1}$ i $g = 2.02$ amb $R = 4.08 \cdot 10^{-5}$, similars als obtinguts per al compost **10**.

El compost **17** presenta valors de $\chi_{\text{M}}T$ gairebé constants a mida que disminueix la temperatura fins a $T = 13 \text{ K}$ quan s'observa una lleugera pujada de $\chi_{\text{M}}T$ fins als 26.70 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a $T \approx 6 \text{ K}$. Tot seguit, la corba cau fins als 24.11 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 2 K.

La corba de $\chi_{\text{M}}T$ enfront de T per al compost **18** disminueix gradualment amb la disminució de la temperatura fins a $T \approx 100 \text{ K}$. A partir d'aquesta temperatura la caiguda de la susceptibilitat és més accentuada, degut a la despoblació tèrmica dels estats excitats de baixa energia, arribant a un valor de $\chi_{\text{M}}T = 9.00 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a $T = 2 \text{ K}$.

La dependència de la magnetització dels compostos **14-19** en funció del camp magnètic aplicat s'ha mesurat en mostres policristal·lines a $T = 2 \text{ K}$ (Figura 3.11.b). S'observa saturació de la magnetització en els compostos **16**, **17** i **19**

amb valors respectius de magnetització de 14.15, 10.78 i 4.9 $N\mu_B$ a 5 T. La resta de compostos no presenten saturació de la magnetització a causa de la presència d'estats excitats poblats a energies pròximes a les dels estats fonamentals.

Mesures magnètiques dinàmiques (*ac*)

Els complexos **18** (Er(III)) i **19** (Yb(III)) presenten relaxació lenta de la magnetització quan es mesuren les susceptibilitats sota camps alterns de $4 \cdot 10^{-4}$ T oscil·lants a freqüències d'entre 1-1488 Hz (**18**) o 10-1488 Hz (**19**) i sota la presència de camps magnètics *dc* externs iguals a 0.1 T (**18**) o 0.15 T (**19**). Els compostos **14** (Nd(III)) i **17** (Tb(III)) no presenten desdoblament de les components de la susceptibilitat *ac* en funció de la temperatura ni de la freqüència inclús si es mesuren sota camps magnètics *dc* externs fins a 0.2 T.

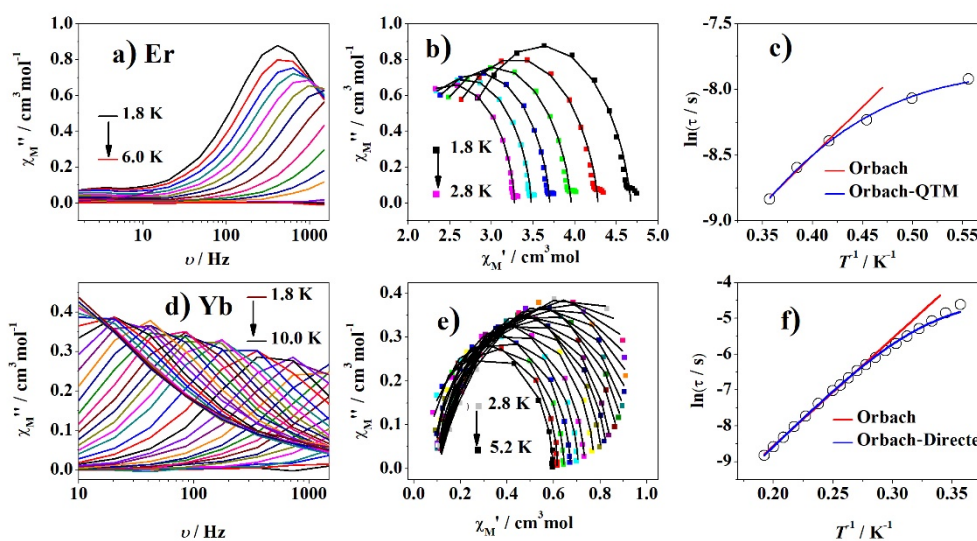


Figura 3.12. Representació de χ_M'' en funció de la temperatura per **18** (a) i per **19** (d). Diagrames Cole-Cole dels compostos **18** (b) i per **19** (e) i representació de la dependència tèrmica dels temps de relaxació dels compostos **18** (c) i **19** (f). Les línies sòlides dels gràfics b, c, e i f representen els ajustos teòrics (veure text).

Les propietats magnètiques dinàmiques del compost **18** mesurades entre temperatures de 1.8 i 6.0 K mostren dependència de les components de la susceptibilitat ac en funció de la freqüència (Figura 3.12.a). Les dades experimentals s'ajusten mitjançant el model de Debye generalitzat entre temperatures de 1.8 i 2.8 K (Taula xv del capítol Annexos). El diagrama Cole-Cole (Figura 3.12.b) presenta forma semicircular lleugerament distorsionada, amb valors estrets de distribució dels temps de relaxació. Els temps de relaxació de la magnetització obtinguts segueixen la llei d'Arrhenius per sobre dels 2.4 K (Figura 3.12.c) amb valors $\tau_0 = 1.05 \cdot 10^{-5}$ s i $U_{\text{eff}} = 5.2$ cm $^{-1}$. Per ajustar els valors en tot el rang de temperatures és necessari tenir en compte la relaxació per efecte túnel (equació 3.5, Figura 3.12.c). El corresponent ajust aporta uns valors de $\tau_0 = 1.77 \cdot 10^{-6}$ s, $U_{\text{eff}} = 9.5$ cm $^{-1}$ i $\tau_{\text{QTM}} = 3.95 \cdot 10^{-4}$ s.

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-U_{\text{eff}}/k_B T) + \tau_{\text{QTM}}^{-1} \quad 3.5$$

La component fora de fase de la susceptibilitat ac del compost **19** és dependent de la temperatura i de la freqüència (Figura 3.12.d). La representació dels corresponents diagrames Argand per a les dades de susceptibilitat mesurades entre els 2.8 i 5.2 K (Figura 3.12.e) revela formes semicirculars de les corbes i el corresponent ajust (Taula xvi del capítol Annexos) indica valors d' α compresos entre 0.24 i 0.01. La representació del logaritme neperià dels temps de relaxació enfront de $1/T$ (Figura 3.12.f) mostra que per sobre dels 3.6 K els valors de τ es poden modelar segons la llei d'Arrhenius, obtenint-se uns valors de $\tau_0 = 4.72 \cdot 10^{-7}$ s i $U_{\text{eff}} = 20.9$ cm $^{-1}$. A temperatures menors als 3.6 K els valors de τ es devien de la linealitat i, considerant l'aparició del procés de relaxació directe (equació 3.6), s'obtenen els paràmetres $\tau_0 = 2.77 \cdot 10^{-7}$ s, $U_{\text{eff}} = 22.7$ cm $^{-1}$ i $A = 33.21$ s $^{-1}$ K $^{-1}$.

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-U_{\text{eff}}/k_B T) + AT \quad 3.6$$

El compost prèviament publicat $[\text{Dy}_2(9\text{-AC})_6(\text{phen})_2]^{[29]}$ mostra comportament SMM sense la presència d'un camp magnètic extern amb uns paràmetres de relaxació $\tau_0 = 4.60 \cdot 10^{-9}$ s i $U_{\text{eff}} = 34.3$ cm $^{-1}$.

3.2.2.4. Estudi de la luminescència

Les propietats luminescents dels compostos **14-19** s'han mesurat en estat sòlid a temperatura ambient per **15** i **17** i en el cas dels compostos **14**, **16**, **18** i **19** s'han fet mesures addicionals a 10 K i/o 77 K.

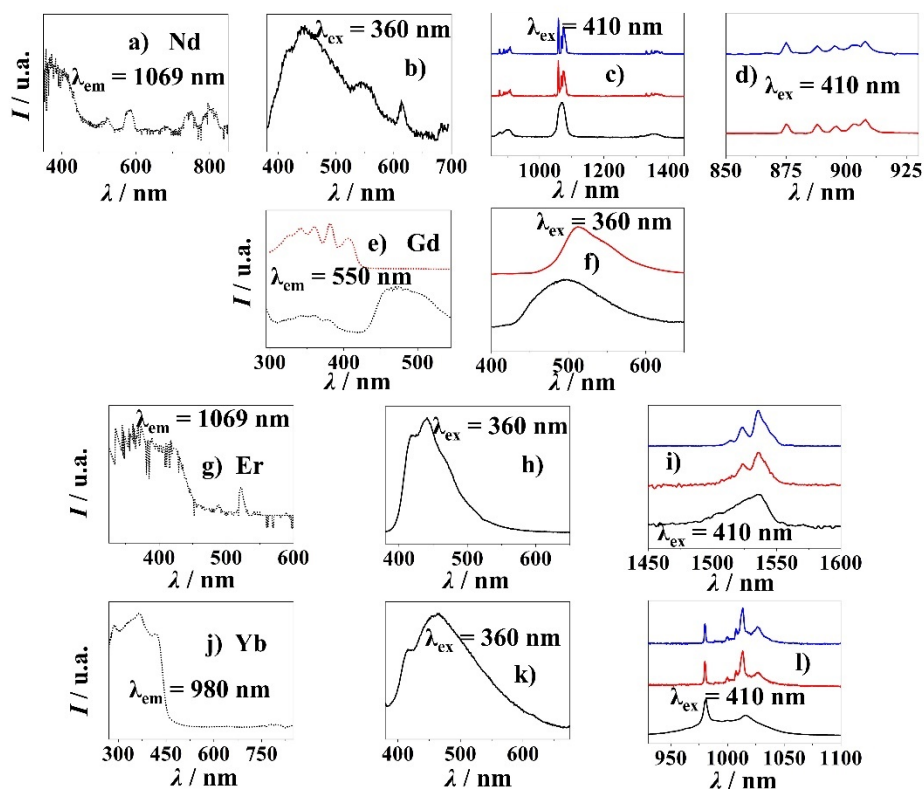


Figura 3.13. Espectres d'excitació per **14** (a), **16** (e), **18** (g) i **19** (j). Espectres d'emissió per **14** (b-d), **16** (f), **18** (h, i) i **19** (k, l). Les mesures s'han realitzat en estat sòlid a temperatura ambient (línia negra), a 77 K (línia vermella) i/o a 10 K (línia blava).

L'espectre d'excitació ($\lambda_{em} = 560$ nm) a temperatura ambient del compost **16** (Gd(III)), representat a la Figura 3.13.e, presenta les bandes d'excitació dels lligands en forma de bandes amples entre els 300 i els 550 nm. A baixa temperatura (77 K) és possible distingir les diferents bandes d'absorbància del lligand 9-AC. L'emissió del compost mesurada a energies d'excitació d'aquest lligand ($\lambda_{ex} = 360$ nm) a temperatura ambient mostra una banda ampla d'emissió centrada als 498 nm (Figura 3.13.f). A 77 K la banda es torna més estreta i es desplaça cap als 512 nm, ja que s'afavoreix l'emissió provinent de l'estat excitat triplet, però no és possible assignar les energies dels estats excitats

del lligand. A l'igual que en la família de compostos $[\text{Ln}_2(9\text{-AC})_6(\text{bpy})_2]$ (**8-13**), el lligand 9-AC no pot actuar com a antena per sensibilitzar les emissions dels compostos de Tb(III) i Eu(III), però sí que és adient per transferir l'energia als estats excitats dels ions Nd(III), Er(III) i Yb(III).

L'espectre d'excitació del compost **14** (Nd(III)) mesurat a temperatura ambient ($\lambda_{\text{em}} = 1069 \text{ nm}$, Figura 3.13.a) mostra una banda ampla de gran intensitat deguda a l'absorbància del lligand al voltant dels 400 nm. També s'observen bandes d'absorció del metall, menys intenses, a 521 nm (${}^4\text{G}_{7/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{9/2}$), a 587 nm (${}^2\text{G}_{7/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{9/2}$), a 627 nm (${}^2\text{H}_{11/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{9/2}$), a 680 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{9/2}$), a 748 nm (${}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{9/2}$) i a 795 nm (${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{9/2}$). L'espectre d'emissió a la mateixa temperatura ($\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$) presenta una banda ampla d'emissió residual del lligand al voltant dels 410 nm (Figura 3.13.b) i sota excitació a 410 nm s'observen les transicions ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ a 874 nm, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ a 1069 nm i ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ a 1314 nm (Figura 3.13.c). Els espectres obtinguts a les temperatures de 77 K i 10 K permeten observar les transicions corresponents als cinc estats Stark del nivell $J = 9/2$ en baixa simetria^[37] centrades a 875, 888, 895, 904, i 907 nm (Figura 3.13.d). L'energia del camp del lligand en aquest compost, calculada a partir de la diferència energètica entre la transició de l'estat fonamental i la del primer excitat, és de 167 cm^{-1} . En no observar-se relaxació lenta de la magnetització en aquest compost es confirma que la presència de mecanismes alternatius a l'Orbach, com ara el QTM, són importants en aquest complex.

El compost **18** presenta emissió a la zona del UV-Vis degut a la luminescència residual del lligand (Figura 3.13.h) i a la zona de l'IR proper degut a la transició ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ de l'Er(III) (1535 nm (Figura 3.13.i). Mesurant la mostra a 77 K i a 10 K (Figura 3.13.i) s'observa el desdoblament de la banda de la transició $f-f$, però no és possible determinar les vuit components corresponents al desdoblament del camp dels lligands al nivell $J = 15/2$. L'espectre d'excitació mostra l'absorbància del lligand en forma de banda ampla per sota dels 450 nm (Figura 3.13.g) així com bandes d'absorció de l'ió Er(III), menys intenses que les del lligand, a 488 nm (${}^4\text{F}_{7/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) i a 522 nm (${}^2\text{H}_{11/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{15/2}$).

L'espectre d'emissió del compost **19** a temperatura ambient mostra la transició $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ de l'ió Yb(III) a 980 nm (Figura 3.13.l). Quan es mesura la mostra a 77 K i a 10 K (Figura 3.13.l) s'observa que la banda està formada per sis bandes situades a 980, 1000, 1007, 1013, 1015 i 1025 nm. El fet que a baixa temperatura apareguin més bandes que les quatre que correspondrien al desdoblament de l'estat fonamental $^2F_{7/2}$ pot ser degut a l'existència de transicions que provenen del multiplet excitat $^2F_{5/2}$, a la presència de centres Yb(III) amb geometries no equivalents o bé a efectes vibracionals,^[38-40] i no és possible assignar l'energia produïda per l'acció del camp cristal·lí sobre l'estat fonamental $^2F_{7/2}$. La transferència energètica lligand-metall no és completa, tal i com reflexa l'emissió residual del lligand (Figura 3.13.k). L'espectre d'excitació mesurat a temperatura ambient i a $\lambda_{em} = 980$ nm mostra l'absorbància del lligand per sota dels 450 nm (Figura 3.13.j).

3.2.3. Compostos amb 9-antracecarboxilat i 2,2':6':2''-terpiridina

En aquest apartat es presenten les primeres estructures amb ions Ln(III) derivades de l'àcid 9-antracecarboxílic i del lligand 2,2':6':2''-terpiridina (terpy) amb fórmula molecular $[Eu(9-AC)_3(terpy)(DMF)] \cdot H_2O$ (**20**) i $[Ln(9-AC)_3(terpy)(H_2O)] \cdot H_2O \cdot DMF$ on (Ln(III) = Tb (**21**), Dy(**22**), Er (**23**) i Yb (**24**)).

De tots aquests compostos s'ha realitzat l'estudi estructural, el luminescent i el magnètic.

3.2.3.1. Procediment experimental

Tots els compostos d'aquest apartat s'han obtingut seguint el mateix procediment experimental. A una solució formada per 1.5 mmol de H-9-AC i 0.3 mmol de terpy en 15 mL de MeOH se li afegeix una dissolució de 10 mL de DMF que conté 0.25 mmol de $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ on (Ln(III) = Eu (**20**), Tb (**21**), Dy (**22**), Er (**23**) i Yb (**24**)). La solució resultant, de color groc, es deixa evaporar

lentament. Al cap de 30 dies s'obtenen monocristalls grocs en forma de prisma aptes per a ser mesurats per difracció de Raigs-X sobre monocristall.

A la Taula 3.11 i a la Taula 3.12 es troben les anàlisis elementals i les bandes més importants dels espectres d'IR, respectivament, per als compostos 20-24.

Taula 3.11. Anàlisis elementals teòriques i experimentals dels compostos 20-24.

Compost	Teòric			Experimental		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N
20	66.37	4.15	4.91	67.1	4.5	4.8
21	64.95	4.24	4.81	64.9	4.6	4.8
22	64.75	4.23	4.79	64.5	4.3	4.8
23	64.49	4.21	4.77	64.3	4.31	4.8
24	64.17	4.19	4.75	63.9	4.4	4.8

Taula 3.12. Intensitat (m = mitjana, f = forta i mf = molt forta) i assignació^[30] de les bandes de l'espectre d'IR més rellevants dels compostos 20-24. (a) = 9-AC en mode de coordinació monodentat. (b) = 9-AC en mode de coordinació quelat.

Compost	Bandes IR seleccionades (cm ⁻¹)
20	3418 (m, $\nu_{\text{H}_2\text{O}(\text{O-H})}$), 1650 (f, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$), 1597 (mf, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1574 (mf, $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$), 1436 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1386 (f, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$)
21	3440 (f, $\nu_{\text{H}_2\text{O}(\text{O-H})}$), 1664 (m, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$), 1598 (f, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1556 (f, $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$), 1443 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1385 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$)
22	3444 (m, $\nu_{\text{H}_2\text{O}(\text{O-H})}$), 1659 (f, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$), 1596 (f, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1559 (m, $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$), 1445 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1385 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$)
23	3442 (f, $\nu_{\text{H}_2\text{O}(\text{O-H})}$), 1675 (f, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$), 1598 (mf, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1535 (f, $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$), 1448 (f, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1385 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$)
24	3455 (m, $\nu_{\text{H}_2\text{O}(\text{O-H})}$), 1658 (mf, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$), 1596 (mf, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1555 (f, $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$), 1452 (f, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1384 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$)

3.2.3.2. Estudi estructural

Partint del mateix procediment sintètic s'han obtingut dues combinacions estructurals diferents. Per una banda, el compost d'Eu(III) presenta una estructura amb fórmula molecular $[\text{Eu}(9\text{-AC})_3(\text{terpy})_2(\text{DMF})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**20**) que anomenarem tipus **I**, on l'ió central és nona-coordinat i, per l'altra, els ions Tb(III), Dy(III), Er(III) i Yb(III) cristal·litzen amb l'estructura tipus **II** on els Ln(III) presenten entorn octa-coordinat amb fórmula molecular $[\text{Ln}(9\text{-AC})_3(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMF}$ (**21-24**).

Seguidament es descriuran les estructures tipus **I** i tipus **II**.

Estructura tipus I: $[\text{Eu}(9\text{-AC})_3(\text{terpy})(\text{DMF})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**20**)

El compost **20** cristal·litza en el grup espacial $P2_1/c$. A la Figura 3.14.a es representa l'estructura del compost i a la Taula 3.13 es resumeixen els paràmetres d'enllaç més importants.

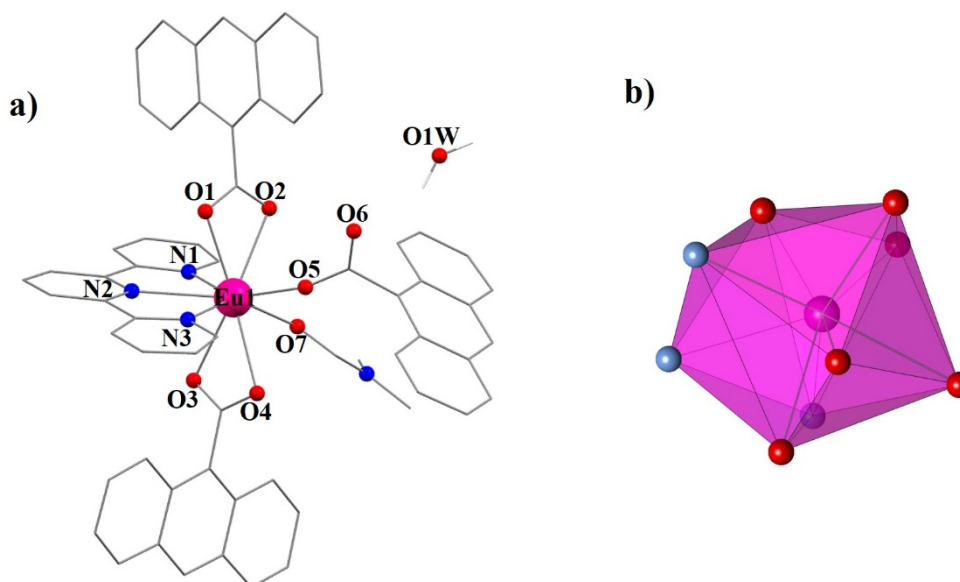


Figura 3.14. a) Representació parcialment numerada del compost **20**. Per tal de clarificar la imatge s'han omès els àtoms d'hidrogen del compost de coordinació. b) Poliedre de coordinació dels ions Eu(III) en el compost **20**. Codi de colors: gris = C, blau = N, vermell = O i magenta = Eu.

Taula 3.13. Distàncies intramoleculares (Å) més rellevants dels compostos 20-24.

Enllaç	20	21	22	23	24
Ln1-O1	2.421(3)	2.2336(11)	2.2156(16)	2.199(2)	2.176(4)
Ln1-O2	2.574(3)	-	-	-	-
Ln1-O3	2.465(3)	2.3974(10)	2.3772(17)	2.358(2)	2.336(3)
Ln1-O4	2.599(3)	2.4660(9)	2.4552(15)	2.430(2)	2.407(3)
Ln1-O5	2.279(3)	2.2789(11)	2.2698(16)	2.269(2)	2.256(3)
Ln1-O7	2.410(3)	2.4196(11)	2.4084(17)	2.344(2)	2.314(3)
Ln1-N1	2.552(3)	2.5154(10)	2.511(2)	2.488(3)	2.472(3)
Ln1-N2	2.606(3)	2.5522(11)	2.5374(19)	2.479(2)	2.457(3)
Ln1-N3	2.545(3)	2.5098(12)	2.497(2)	2.508(3)	2.489(3)

S'observa que l'ió Eu(III) presenta un entorn de coordinació nona-coordinat EuN_3O_6 format per un lligand terpy, tres lligands 9-AC i un lligand dimetilformamida (DMF). Tres dels punts de coordinació de l'entorn del metall els ocupen els nitrògens N1, N2 i N3 del lligand terpy, amb distàncies Eu1-N1, -N2 i -N3 iguals a 2.552(3), 2.606(3) i 2.545(3) Å, respectivament. A més a més, l'Eu(III) es coordina amb cinc oxígens que formen part de tres lligands 9-AC diferents. Dos dels lligands 9-AC presenten coordinació bidentada (Esquema 3.1.b) amb enllaços Eu1-O1 i Eu1-O2 de 2.421(3) i 2.574(3) Å, i Eu1-O3 i -O4 de 2.465(3) i 2.599(3) Å, mentre que el tercer lligand 9-AC es coordina en mode monodentat (Esquema 3.1.a) amb un enllaç Eu1-O5 de 2.279(3) Å. L'esfera nona-coordinada de l'Eu(III) es completa amb l'oxigen O7 d'una molècula de DMF amb una distància d'enllaç de 2.410(3) Å. La geometria de coordinació del compost (Figura 3.14.b) es pot descriure com un poliedre entremig del tipus *muffin* (MFF-9), *spherical capped square antiprism* (CSAPR-9) i *spherical tricapped trigonal prism* (TCTPR-9) (Taula 3.14).

Taula 3.14. Mesures contínues de forma obtingudes amb el programa SHAPE per al compost 20.

Poliedre	Simetria	20
MFF-9	C_{2v}	1.678
CSAPR-9	C_{4v}	2.006
TCTPR-9	D_{3h}	2.407

El compost de coordinació $[\text{Eu}(\text{9-AC})_3(\text{terpy})(\text{DMF})]$ forma un enllaç d'hidrogen amb una molècula d'aigua a través d'un dels hidrògens d'aquesta i l'àtom O6 del lligand 9-AC monodentat (Taula 3.15).

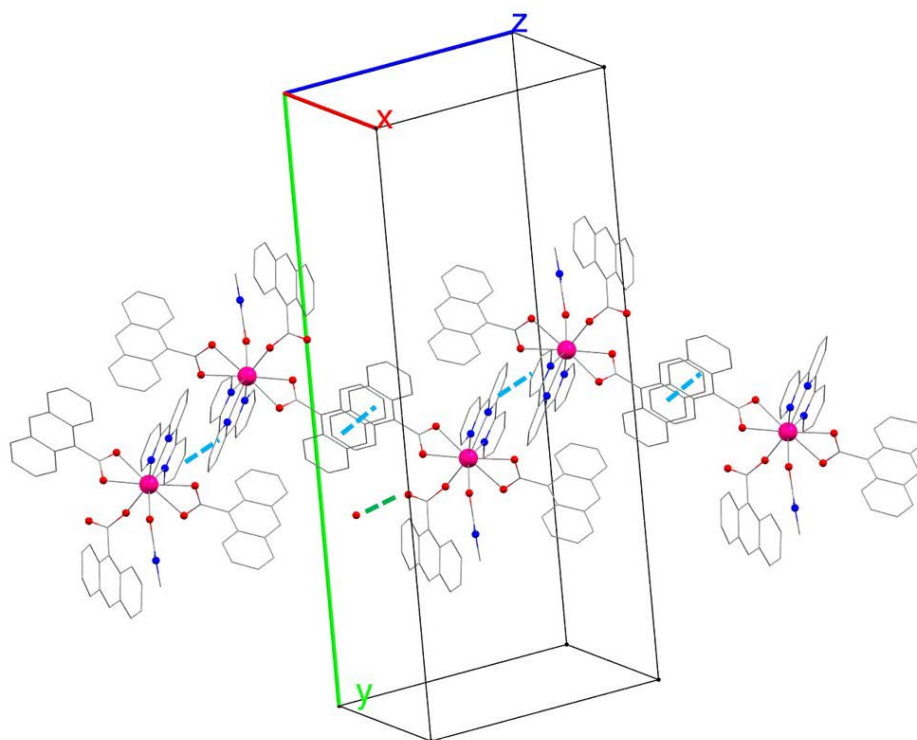


Figura 3.15. Estructura supramolecular del compost **20**. Les interaccions π -stacking es mostren representades en blau i els enllaços d'hidrogen en verd.

Tal i com es mostra a la Figura 3.15, cada molècula de $[\text{Eu}(\text{9-AC})_3(\text{terpy})_2(\text{DMF})]$ forma una interacció del tipus π - π amb una molècula veïna entre l'anell que conté l'àtom N1 (Cg(1) de la Taula 3.16) i el que conté l'àtom N2 (Cg(2)' de la Taula 3.16) dels respectius lligands terpy. A més, el compost mononuclear forma també una interacció intermolecular de la mateixa naturalesa amb una altra molècula veïna via els dos grups antracè dels dos lligands 9-AC que contenen els oxígens O1-O2 (contacte Cg(4)-Cg(4)' de la Taula 3.16). La suma dels dos contactes intermoleculars resulta en la formació cadenes d'unitats $[\text{Eu}(\text{9-AC})_3(\text{terpy})_2(\text{DMF})]$, amb distàncies $\text{Eu}(\text{III})\cdots\text{Eu}(\text{III})$ de 8.748 Å, al llarg de la direcció [110] de la xarxa cristal·lina.

Taula 3.15. Distàncies (d; A = àtom acceptor, D = àtom donador) i angles dels diferents ponts d'hidrogen per als compostos **20-24**.

	Enllaç d'H	d(OD--H)/Å	d(H..A)/Å	d(OD..A)/Å	Angle/°	(°)
20	O1W--H1W.. O6	0.94(3)	2.09(4)	2.912(6)	146(5)	
	O7--H7A.. O6	0.813(12)	1.921(14)	2.6900(15)	157.6(18)	-
21	O7--H7B.. O1W	0.809(15)	1.886(15)	2.6931(15)	174.6(16)	-
	O1W--H1WA.. O2	0.798(19)	2.04(2)	2.8147(16)	165(2)	-
	O1W--H1WB.. O1D	0.804(12)	2.083(13)	2.8535(15)	160(2)	-1+x,y,z
22	O7--H7A.. O6	0.812(15)	1.909(16)	2.690(2)	161(2)	-
	O7--H7B.. O1W	0.801(17)	1.899(18)	2.693(2)	171(2)	-
	O1W--H1WA.. O2	0.80(2)	2.03(2)	2.814(3)	167.9(19)	-
	O1W--H1WB.. O1D	0.834(6)	2.030(9)	2.855(3)	170(2)	-1+x,y,z
23	O7--H7A.. O6	0.90(4)	1.80(3)	2.678(3)	164(3)	-
	O7--H7B.. O1W	0.896(16)	1.754(14)	2.644(4)	171(3)	-
	O1W--H1WA.. O2	0.94(3)	1.89(3)	2.812(4)	168(4)	-
	O1W--H1WB.. O1D	0.95(2)	1.86(2)	2.752(6)	156(4)	-
24	O7--H7A.. O6	0.90(4)	1.81(5)	2.678(5)	162(4)	-
	O7--H7B.. O1W	0.900(16)	1.763(16)	2.660(5)	174(5)	1+x,y,z
	O1W--H1WA.. O2	0.90(5)	1.92(5)	2.811(6)	169(6)	-1+x,y,z
	O1W--H1WB.. O1D	0.90(3)	1.84(2)	2.721(9)	165(8)	-1+x,y,z

Taula 3.16. Operacions de simetria, distàncies (Å) i desplaçaments (Å) entre les molècules involucrades als contactes intermoleculars π - π dels compostos **20-24**. (*) Els centres de gravetat dels anells aromàtics s'anomenen com a Cg.

Compost	Contacte*	Codi simetria (°)	Distància Cg-Cg	Desplaçament
20	Cg(1)-Cg(2)'	2-x,1-y,1-z	3.666(2)	1.388
	Cg(4)-Cg(4)'	1-x,1-y,-z	3.632(3)	1.396
	Cg(1)-Cg(2)'	1-x,-y,-z	3.7575(8)	1.03
21	Cg(1)-Cg(7)'	x,y,z	3.5542(8)	1.145
	Cg(3)-Cg(3)'	-x,-y,-z	3.429(4)	0.702
	Cg(1)-Cg(2)'	1-x,-y,-z	3.7485(14)	1.048
22	Cg(1)-Cg(6)'	x,y,z	3.5496(13)	1.136
	Cg(3)-Cg(3)'	-x,-y,-z	3.5642(15)	0.487
23	Cg(1)-Cg(3)'	1/2-x,1/2+y,1/2-z	3.739(2)	1.331
	Cg(1)-Cg(6)'	x,y,z	3.551(3)	0.925
24	Cg(1)-Cg(3)'	3/2-z,1/2+y,1/2-z	3.750(3)	1.333
	Cg(1)-Cg(6)'	x,y,z	3.555(4)	0.933

Estructura tipus II: [Ln(9-AC)₃(terpy)(H₂O)]·H₂O·DMF (21-24)

Els ions Tb(III), Dy(III), Er(III) i Yb(III) formen compostos amb la mateixa estructura de fórmula [Ln(9-AC)₃(terpy)₂(H₂O)]·H₂O·DMF **21-24** que cristal·litzen, com en el cas del compost d'Eu(III), en el sistema monoclínic dins del grup espacial P2₁/n. A la Figura 3.16.a es representa, com exemple dels compostos **21-24** amb estructura tipus **II**, el complex [Er(9-AC)₃(terpy)(H₂O)]·H₂O·DMF (**23**).

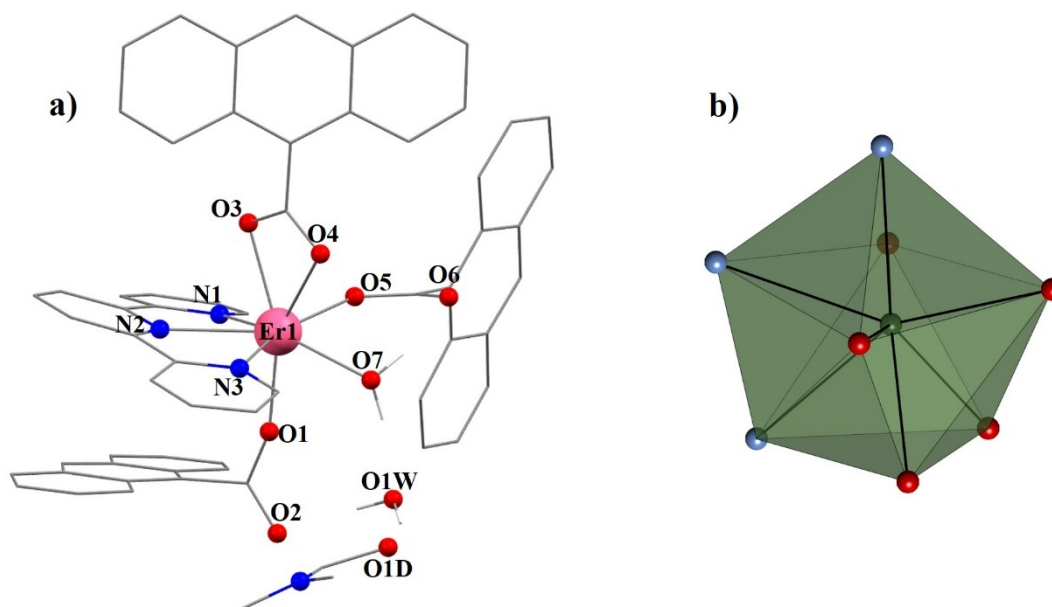


Figura 3.16. a) Representació parcialment numerada del compost **23**. La major part dels àtoms d'hidrogen s'han omès per claredat. Codi de colors: gris = C, blau = N, vermell = O i rosa = Er. b) Poliedre de coordinació dels ions Er(III) en el compost **23**.

Els vuit enllaços de coordinació ErN₃O₅ de l'ió Er(III) en l'estructura tipus **II** corresponen a quatre oxígens de tres lligands 9-AC diferents (O1 i O5 dels dos lligands 9-AC monodentats i O3 i O4 del lligand bidentat), a tres nitrògens del lligand terpy (N1, N2 i N3) i a l'oxigen d'una molècula d'aigua (O7). Les distàncies d'enllaç dels ions Ln(III) per als compostos de **21**, **22**, **23** i **24** es troben a la Taula 3.13. Tal i com es mostra a la Figura 3.16.b i a la Taula 3.17, les esferes de coordinació dels ions Ln(III) en aquests compostos presenten una geometria

intermèdia entre els poliedres *triangular dodecahedron* (TDD-8), *biaugmented trigonal prism* (BTPR-8 i JBTPR-8 per **23** i **24**) i *snub disphenoid* (JSD-8) per **21** i **22**.

Taula 3.17. Mesures contínues de forma obtingudes amb el programa SHAPE per als compostos **21-24**.

Poliedre	Simetria	21	22	23	24
TDD-8	D _{2d}	1.921	1.902	2.342	2.363
BTPR-8	C _{2v}	3.126	3.092	2.426	2.450
JSD-8	T _d	3.155	3.105	-	-
JBTPR-8	C _{2v}	-	-	2.516	2.551

L'estructura tipus **II** presenta un enllaç d'hidrogen intramolecular entre un dels hidrògens de la molècula d'aigua (O7) coordinada al Ln(III) i l'oxigen O6 d'un dels carboxilats coordinat en mode monodentat. Per altra banda, l'altre hidrogen d'aquesta molècula d'aigua forma un altre pont d'hidrogen amb una molècula d'aigua lliure (O1W). Al mateix temps, els dos hidrògens d'aquesta molècula d'H₂O també formen enllaços d'hidrogen, l'H1WA amb l'àtom O2 i l'H1WB amb l'oxigen O1D d'una molècula de DMF de cristal·lització. A la Taula 3.15 es poden consultar les distàncies i angles d'aquests contactes per als compostos **21-24**.

Per altra banda, els compostos **21-24** també presenten interaccions tipus π -*stacking* entre diferents anells aromàtics. Una d'elles es dona dins de cada molècula [Ln(9-AC)₃(terpy)(H₂O)] entre els anells del lligand terpy (Cg(1) de la Taula 3.16) i el grup antracè del lligand monodentat que conté els oxígens O1 i O2 (Cg(6)' o Cg(7)' de la Taula 3.16). Els contactes intermoleculars varien lleugerament segons l'ió Ln(III). En el cas dels compostos **21** i **22** (Figura 3.18) els anells dels lligands terpy de cada unitat mononuclear interaccionen amb dues molècules veïnes diferents via els corresponents lligands terpiridina. Així, existeix una interacció entre l'anell que conté l'àtom N1 amb l'anell que conté l'àtom N2 d'una molècula veïna (contacte Cg(1)-Cg(2)' Taula 3.16) i un altre contacte supramolecular de l'anell del lligand terpy que conté el nitrogen N3 amb el mateix anell d'una altra molècula adjacent (contacte Cg(3)-Cg(3)' Taula

3.16). Per altra banda, els compostos $[\text{Ln}(9\text{-AC})_3(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]$ amb $\text{Ln}(\text{III}) = \text{Er}$ i Yb presenten un sol contacte supramolecular tipus π - π , també a través dels lligands terpy, entre l'anell aromàtic que conté l'àtom N1 de la molècula de referència amb l'anell que conté el nitrogen N3 de la molècula veïna (Figura 3.17).

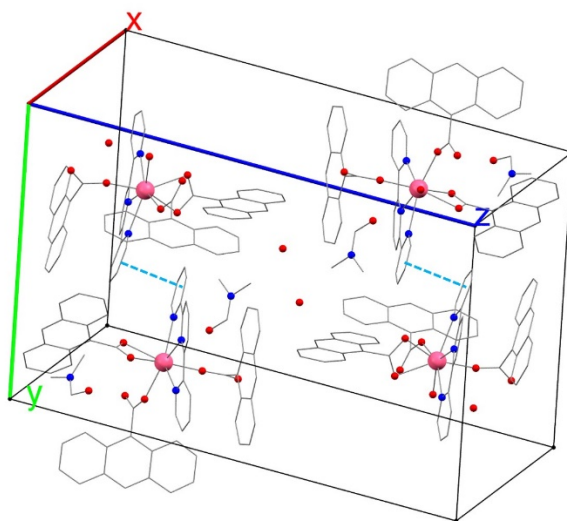


Figura 3.17. Estructura supramolecular del compost **23**. Les interaccions π -stacking es mostren representades en blau.

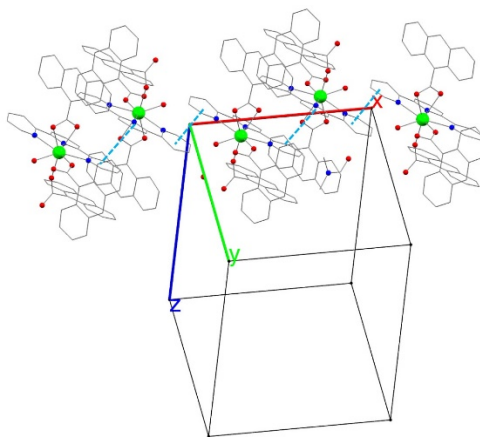


Figura 3.18. Estructura supramolecular del compost **21**. Les interaccions π -stacking es mostren representades en blau.

L'obtenció de les estructures tipus **I** o tipus **II** per als compostos **20-24** es pot justificar amb la contracció del radi iònic dins de la sèrie dels elements lantànids. Tal i com s'ha descrit, per a l'ió $\text{Eu}(\text{III})$, amb el radi iònic més gran

d'entre els elements dels compostos **20-24**, l'esfera de coordinació nona-coordinada és deguda a la coordinació de tres lligands carboxilat 9-AC, dos en mode quelant i un en mode monodentat, i a la coordinació d'una molècula d'aigua. Per als ions Tb(III), Dy(III), Er(III) i Yb(III) s'han obtingut els compostos **21-24** amb un entorn de coordinació de l'ió Ln(III) octa-coordinat ja que la disminució del radi iònic força que dos dels tres anions 9-AC es coordinin en mode monodentat i el darrer en mode quelant. Aquest canvi estructural ve acompanyat també de la coordinació d'una molècula d'aigua en comptes d'una molècula de DMF.

Entre els compostos amb estructura tipus **II 21-24** s'observa que les distàncies dels enllaços Ln(III)-O i Ln(III)-N disminueixen, en general, a mida que el radi iònic disminueix.

Per tal d'ampliar l'estudi estructural s'han realitzat diferents intents d'obtenció dels compostos mononuclears de Nd(III) i de Gd(III), amb radis iònics intermedis entre els ions Eu(III) (**20**) i Tb(III) (**21**), però malauradament no s'han pogut obtenir els productes.

3.2.3.3. Estudi magnètic

Mesures de la susceptibilitat dc

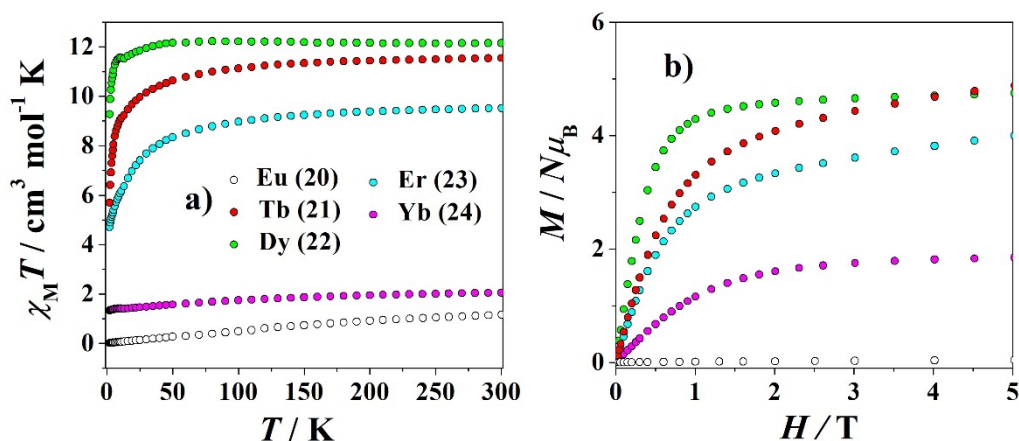


Figura 3.19. Gràfiques de $\chi_M T$ enfront de T (a) i M enfront del camp magnètic a $T = 2 \text{K}$ (b) per als compostos **20-24**.

A la Figura 3.19.a es representa la variació de la susceptibilitat magnètica en funció de la temperatura per als complexos **20-24** en forma de producte $\chi_{\text{M}}T$. Les mesures s'han realitzat sobre mostres policristal·lines entre les temperatures de 2 a 300 K i sota camps magnètics *dc* de 0.3 T.

A temperatura ambient els valors de $\chi_{\text{M}}T$ són iguals a 1.16 (**20**), 11.54 (**21**), 12.14 (**22**), 9.52 (**23**) i 2.05 (**24**) $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. Els valors de $\chi_{\text{M}}T$ experimentals per als compostos **22**, **23** i **24** són lleugerament menors als esperats per als corresponents ions Ln(III) a $T = 300 \text{ K}$ (Taula 1.1 del Capítol 1), indicant una possible anisotropia magnètica dels ions. En el cas dels compost **20** el valor no nul de $\chi_{\text{M}}T$ revela la presència d'estats excitats molt pròxims en energia al fonamental.

Per **20** i **24** els valors de $\chi_{\text{M}}T$ disminueixen gradualment a mida que ho fa la temperatura arribant a un valor de $\chi_{\text{M}}T$ igual a 0.29 i 1.32 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a $T = 2 \text{ K}$ per **20** i **24**, respectivament.

Per als compostos **21** i **23** les corbes de $\chi_{\text{M}}T$ en funció de la temperatura es mantenen pràcticament constants a mida que es refreden les mostres fins a $T \approx 150 \text{ K}$. Per sota d'aquesta temperatura les susceptibilitats disminueixen gradualment fins a valors de $\chi_{\text{M}}T = 9.12 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a $T = 11 \text{ K}$ per **21** i $\chi_{\text{M}}T = 7.68 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a $T = 30 \text{ K}$ per **23**. A partir d'aquestes temperatures la caiguda de les corbes de susceptibilitat s'accelera fins a assolir valors mínims iguals a 5.69 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ per **21** i 4.70 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ per **23** a $T = 2 \text{ K}$.

En el cas del complex **22**, s'observa que la corba $\chi_{\text{M}}T$ és independent de la temperatura fins als 8 K quan es produeix una caiguda fins a un valor de $\chi_{\text{M}}T = 9.28 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a $T = 2 \text{ K}$.

La resposta de les magnetitzacions respecte al camp magnètic aplicat a $T = 2 \text{ K}$ dels compostos **20-24** s'ha mesurat en estat sòlid i es troba representada a la Figura 3.19.b. Únicament s'observa saturació de la magnetització en els compostos **22** i **24**, amb valors de M iguals a 4.75 i 1.85 $N\mu_{\text{B}}$, respectivament, quan s'apliquen camps de 5 T de magnitud.

Mesures de la susceptibilitat ac

Els compostos **22** (Dy(III)), **23** (Er(III)) i **24** (Yb(III)) presenten relaxació lenta de la magnetització només sota la presència de camps magnètics estàtics, degut a relaxacions tipus QTM. En els tres casos les mesures s'han realitzat amb un camp magnètic altern de $4 \cdot 10^{-4}$ T oscil·lant entre els 10 i els 1488 Hz i sota la presència d'un camp magnètic estàtic de 0.1 T. Les mesures de susceptibilitat ac per al compost **21** (Tb(III)) no presenten dependència tèrmica o de la freqüència ni tant sols quan se sotmet la mostra a camps magnètics dc de fins a 0.4 T.

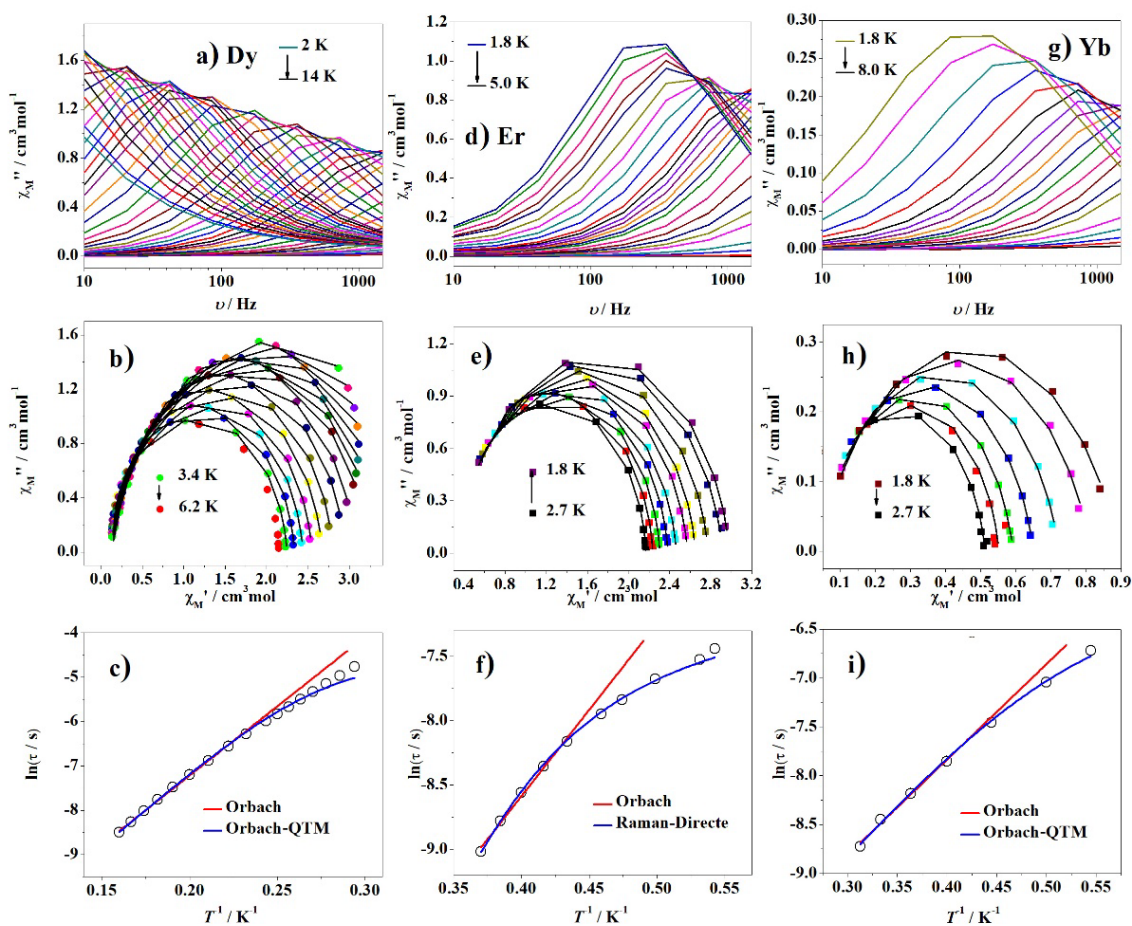


Figura 3.20. Dependència de χ_M'' en funció de la freqüència dels compostos **22** (Dy(III)) (a), **23** (Er(III)) (d) i **24** (Yb(III)) (g). Diagrames Cole-Cole amb l'ajust de les dades experimentals representat amb la línia sòlida dels compostos **22** (b), **23** (e), i **24** (h). Dependència tèrmica dels temps de relaxació per **22** (c), **23** (f), i **24** (i). Les línies vermelles representen l'ajust Arrhenius i les blaves els ajustos considerant altres mecanismes de relaxació (veure text).

La susceptibilitat ac del compost **22** s'ha mesurat entre els 2 i els 14 K. A la Figura 3.20.a es representa la component fora de fase de la susceptibilitat (χ_M'') en funció de la freqüència del camp ac , amb màxims per a temperatures menors als 6.4 K. Les corbes mesurades a temperatures compreses entre els 6.2 i 3.4 K han estat ajustades amb el model de Debye generalitzat (Taula xvii del capítol Annexos). Els corresponents diagrames Cole-Cole (Figura 3.20.b) mostren forma semi-circular lleugerament elongada, amb valors d' α compresos entre 0.13 i 0.05. La baixa distribució dels temps de relaxació, representats enfront de la temperatura a la Figura 3.20.c, indica la presència d'un sol procés de relaxació. L'ajust de la dependència tèrmica de τ amb la llei d'Arrhenius (mecanisme de relaxació Orbach) per a temperatures més grans de 4.5 K, revela uns valors de $\tau_0 = 1.43 \cdot 10^{-6}$ s i $U_{\text{eff}} = 21.7$ cm⁻¹. Per ajustar els valors en tot el rang de temperatures és necessari tenir en compte la relaxació per efecte túnel (equació 3.5, Figura 3.20.c). L'ajust ofereix uns valors de $\tau_0 = 9.14 \cdot 10^{-7}$ s, $U_{\text{eff}} = 23.6$ cm⁻¹ i $\tau_{\text{QTM}} = 9.87 \cdot 10^{-3}$ s.

La representació de la component χ_M'' en funció de la freqüència per al compost **23** entre temperatures de 5.0 i 1.8 K mostra màxims per a temperatures menors a 2.7 K (Figura 3.20.d). L'ajust dels diagrames Cole-Cole (Figura 3.20.e, Taula xviii del capítol Annexos) mostra una estreta distribució dels temps de relaxació amb valors d' α entre 0.10 i 0.05 (Figura 3.20.e). Els temps de relaxació segueixen una dependència lineal respecte a la temperatura a partir de $T = 2.3$ K podent-se ajustar segons la llei d'Arrhenius. S'obtenen els paràmetres $\tau_0 = 8.68 \cdot 10^{-7}$ s i $U_{\text{eff}} = 9.33$ cm⁻¹ (Figura 3.20.f). Per altra banda, les dades es poden ajustar en tot el rang de temperatures a partir de l'equació 3.2, que té en compte els processos de relaxació Raman i Directe (Figura 3.20.f). Els paràmetres obtinguts a partir d'aquest segon ajust, amb un valor fixe de $n = 9$, són de $C = 0.77$ s⁻¹ K⁻⁹ i $A = 885.72$ s⁻¹ K⁻¹.

El compost **24** presenta màxims de χ_M'' en funció de la freqüència per a temperatures menors a 2.7 K (Figura 3.20.g). Els gràfics Argand per a temperatures entre 2.7 i 1.8 K (Figura 3.20.h) presenten forma de semicercle. L'ajust amb el model de Debye generalitzat indica una estreta distribució dels temps de relaxació (Taula xix del capítol Annexos) amb valors d' α 0.12 i 0.24. A

la Figura 3.20.i es representa la dependència tèrmica dels temps de relaxació. Per a temperatures entre 3.2 i 2.5 K els valors de τ es poden modelar considerant un mecanisme de relaxació tipus Orbach amb uns paràmetres d'ajust de $\tau_0 = 7.94 \cdot 10^{-6}$ s i $U_{\text{eff}} = 6.79$ cm⁻¹. A temperatures menors a 2.5 K els valors es desvien de la linealitat, però es poden ajustar segons l'equació 3.5, com en el cas del compost **22**, considerant una relaxació de la magnetització per processos Orbach i QTM. A partir de l'ajust realitzat s'obtenen uns valors de $\tau_0 = 4.76 \cdot 10^{-6}$ s, $U_{\text{eff}} = 8.08$ cm⁻¹ i $\tau_{\text{QTM}} = 1.97 \cdot 10^{-3}$ s.

3.2.3.4. Estudi de la luminescència

Les mesures dels compostos **20-24** s'han realitzat en estat sòlid a temperatura ambient i/o a 77 K.

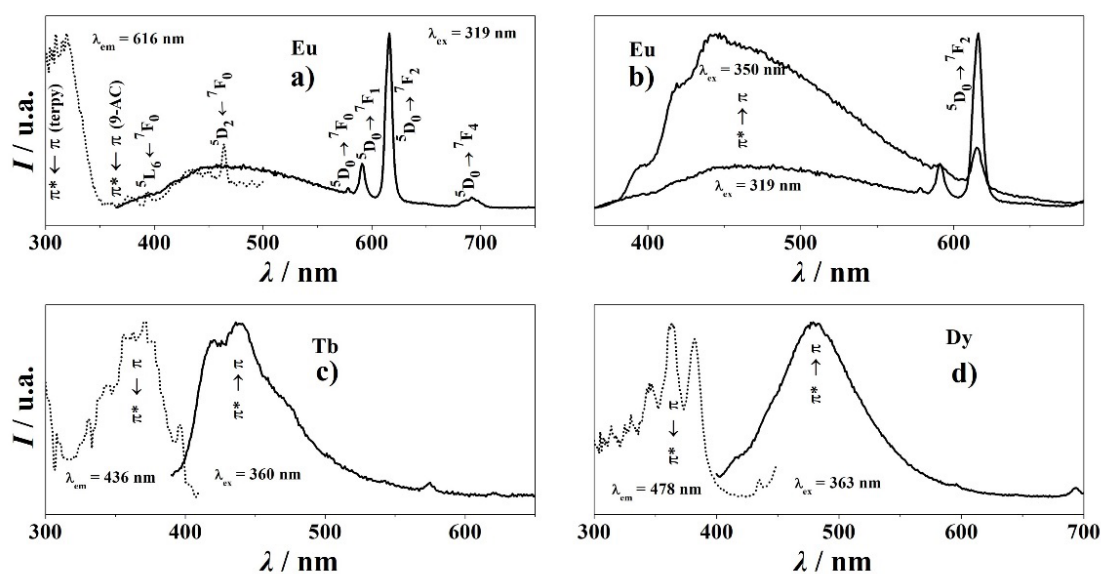


Figura 3.21. Espectres d'excitació (línia discontinua) i d'emissió (línia contínua) dels compostos **20** (a), **21** (c) i **22** (d) mesurats a temperatura ambient i en estat sòlid. b) Comparació entre els espectres d'emissió del compost **20** mesurats a $\lambda_{\text{ex}} = 319$ nm i $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm.

Quan el compost **20** s'excita a una $\lambda_{\text{ex}} = 319$ nm l'espectre d'emissió resultant mostra les transicions pròpies de l'Eu(III) a 578 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$), 591 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 616 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) i a 692 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$), així com l'emissió residual del

l·ligand 9-AC en forma de banda ampla centrada als 470 nm (Figura 3.21.a). L'eficiència de la transferència energètica, per tant, no és completa. De fet, si ens fixem en les longituds d'ona d'excitació, en aquest cas el l·ligand absorbent és la terpy i no pas el 9-AC. L'espectre d'emissió del compost **20** excitat a longituds d'ona d'absorció del 9-AC ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm) (Figura 3.21.b) està dominat per les emissions pròpies d'aquest l·ligand, mostrant únicament la transició $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de l'Eu(III). L'espectre d'excitació mesurat a la banda d'emissió de la transició $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (a 616 nm, Figura 3.21.a, línia discontinua) mostra clarament que la sensibilització de les transicions de l'Eu(III) s'afavoreix en el rang d'absorció de la terpy, respecte a la del 9-AC. En aquest espectre s'observen també bandes poc intenses d'absorció directa del metall.

Aquests fets experimentals es poden justificar per la relació d'energies dels estats excitats triplet dels l·ligands terpy, 9-AC i el metall Ln(III). L'energia de l'estat excitat de l'Eu(III) (17200 cm^{-1})^[12] es troba per sota de l'estat excitat triplet del l·ligand terpy (28388 cm^{-1})^[12] i molt pròxima en energia a la de l'estat excitat del 9-AC (20200 cm^{-1}).^[36] Quan s'excita a longituds d'ona d'absorció de la terpy existeix una transferència energètica cap a l'Eu(III) i al mateix temps existeix una retrodonació entre aquest i el l·ligand 9-AC. Aquest fet explica l'observació de les emissions residuals d'aquest últim l·ligand. Per altra banda, quan s'excita el compost directament a longituds d'ona d'absorció del l·ligand 9-AC s'observa, principalment, l'emissió de les transicions $\pi-\pi^*$ d'aquest. Ara bé, degut a la proximitat d'energies dels estats excitats entre el l·ligand 9-AC i l'Eu(III), existeix també una transferència energètica entre aquests, tot i que no gaire eficient.

El canvi d'estructura tipus **I** al tipus **II** afecta també a les propietats luminescents dels compostos. Els espectres d'emissió dels compostos **21** (Tb(III)) i **22** (Dy(III)) (Figura 3.21.c i Figura 3.21.d, respectivament) mesurats sota $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm i $\lambda_{\text{ex}} = 363$ nm, respectivament, tant sols mostren les transicions del l·ligand 9-AC en forma de banda ampla entre 400 i 500 nm. Els corresponents espectres d'excitació de la banda d'emissió mostren les absorcions del l·ligand 9-AC, molt ben definides en el cas del compost de Dy(III). Per a aquests compostos s'han mesurat també les emissions sota excitació de més alta energia, dins dels rangs d'absorció del l·ligand terpy, però

degut a la posició dels estats energètics excitats del Tb(III) i del Dy(III), els lligands coordinats no són adients per a sensibilitzar les seves emissions *f-f*.

El compost **23** (Er(III)) presenta pics amples d'emissió residual dels lligands entre els 390 i 550 nm quan es mesura a temperatura ambient i a 77 K sota una longitud d'ona d'excitació de 360 nm, dins del rang d'absorció del lligand 9-AC (Figura 3.22.b). Tal i com es pot observar a la Figura 3.22.c, sota aquesta mateixa energia d'excitació i a $T = 77$ K, el compost emet també a la zona de l'IR proper, amb un màxim a 1580 nm, corresponent a la transició ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. L'espectre d'excitació d'aquesta banda d'emissió, representat a la Figura 3.22.a, mostra l'absorbància de les transicions π - π entre els 300 i 600 nm.

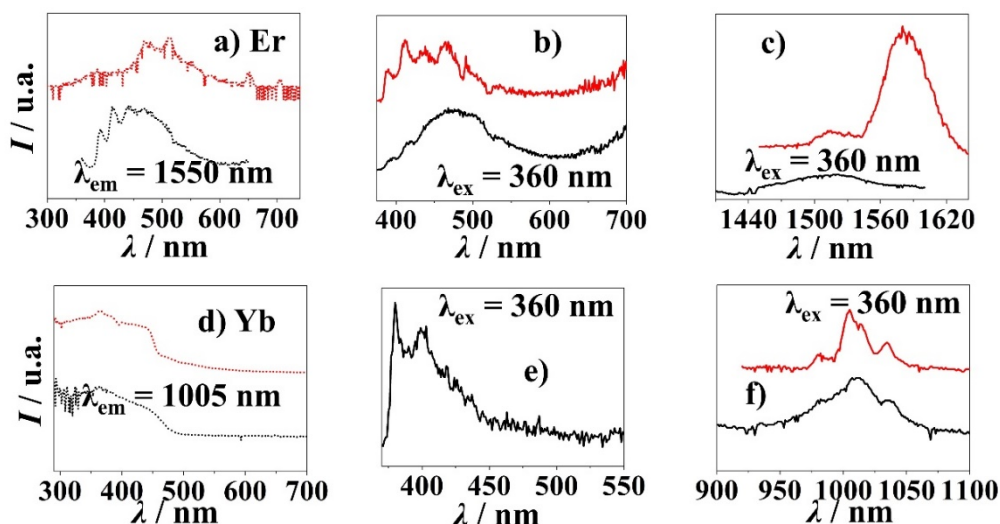


Figura 3.22. Espectres d'excitació (línia discontinua, gràfic a per **23**; d per **24**) i d'emissió (línia contínua, gràfics b i c per **23**; e per **24**) mesurats en estat sòlid a temperatura ambient (línia negra) i a 77 K (línia vermella).

Tant a temperatura ambient com a 77 K, sota una $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm el complex de coordinació **24** (Yb(III)) presenta sensibilització de l'emissió de la transició ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ amb màxim a 1005 nm (Figura 3.22.f). L'espectre d'excitació mesurat $\lambda_{\text{em}} = 1005$ nm mostra que l'absorció d'energia es dona per part del lligand 9-AC (Figura 3.22.d), el qual presenta una emissió residual a la zona del visible (Figura 3.22.e).

3.3. Compostos derivats de l'àcid 2-fluorobenzoic

Els lligands benzoat han estat àmpliament utilitzats per a la síntesi de compostos de coordinació amb Ln(III) degut a la facilitat de coordinació que presenten i també al grup cromòfor fortament absorbent,^[44] podent actuar com a antenes per a la sensibilització de les emissions dels ions Ln(III).^[44-46] L'ús de benzoats substituïts amb grups halurs (X) a l'anell afavoreixen l'obtenció de complexos emissors a l'IR proper ja que la desactivació radiativa degut a les vibracions de l'enllaç C-X és molt menor a la causada per els enllaços C-H.^[45] És per aquesta raó que hem escollit treballar amb l'àcid 2-fluorobenzoic (H-2-FBz) com a font de lligand carboxilat.

Tot seguit es mostren els resultats estructurals, magnètics i luminescents dels compostos de coordinació obtinguts a partir de metalls Ln(III), lligands 2-FBz i lligands secundaris phen o terpy. Malauradament no s'han pogut obtenir compostos amb lligand secundari bpy i aquest lligand carboxilat, tot i els diferents intents realitzats.

3.3.1. Compostos amb 2-fluorobenzoat i 1,10-fenantrolina

Es presenten cinc nous compostos amb fórmula $[\text{Ln}_2(2\text{-FBz})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$, on Ln(III) = Nd (25), Eu (26), Gd (27), Dy (29) i Er (30), i el compost de fórmula $[\text{Yb}_2(2\text{-FBz})_6(\text{phen})_2]$ (31). El compost $[\text{Tb}_2(2\text{-FBz})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ (28), isoestructural respecte els compostos 25-27, 29 i 30, ha estat prèviament publicat per part d'un altre grup de recerca, on s'ha descrit únicament la seva estructura.^[47] A la literatura existeixen altres exemples de compostos amb lligands 2-FBz i phen que, en alguns casos, presenten propietats luminescents com ara el $[\text{Tb}_2(2\text{-FBz})_6(\text{phen})_2]$ ^[48] i els $[\text{Ln}_2(2\text{-FBz})_6(\text{phen})_2(\text{EtOH})_2] \cdot [\text{Ln}_2(2\text{-FBz})_6(\text{phen})_2]$ (Ln(III) = Sm, Eu, Tb, Dy i Ho).^[49-52]

Tot seguit es presenta la descripció estructural dels compostos **25-27** i **29-31** així com l'estudi de les propietats magnètiques i luminescents de tots ells incloent-hi el compost **28**.

3.3.1.1. Procediment experimental

Tots el compostos d'aquesta família s'han obtingut seguint el mateix procediment experimental basat en un mètode prèviament descrit:^[53] a una solució de 20 mL d'etanol i aigua en proporcions 1:1 que conté 3 mmol d'àcid 2-fluorobenzoic i 0,6 mmol de 1,10-fenantrolina se li afegeix una solució de Ln(NO₃)₃·xH₂O (on Ln(III) = Nd (**25**), Eu (**26**), Gd (**17**), Tb (**28**), Dy (**29**), Er (**30**), Yb (**31**)) en 10 mL d'etanol. La mescla s'agita durant una hora. Després d'uns 10 dies d'evaporació lenta de la solució s'obtenen cristalls prismàtics incoloros adients per a la seva determinació estructural mitjançant difracció de Raigs-X sobre monocristall.

A la Taula 3.18 s'hi troben les anàlisis elementals per aquests compostos i a la Taula 3.19 la descripció de les principals bandes trobades a l'espectre IR.

Taula 3.18. Anàlisis elementals teòriques i experimentals dels compostos **25-31**.

Compost	Teòric			Experimental		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N
25	46.98	2.43	6.32	46.5	2.5	6.8
26	46.44	2.40	6.25	46.8	2.4	6.5
27	46.08	2.38	6.20	45.3	2.3	6.1
28	45.97	2.37	6.18	46.4	2.4	6.3
29	45.73	2.36	6.15	47.5	2.5	5.5
30	45.41	2.34	6.11	45.6	2.5	6.0
31	51.44	2.62	3.63	51.0	2.8	3.8

Taula 3.19. Intensitat (m = mitjana, f = forta i mf = molt forta) i assignació^[30] de les bandes de l'espectre d'IR més rellevants dels compostos **25-31**. (a) = 2-FBz en mode de coordinació *syn-syn*. (b) = 2-FBz en mode de coordinació pont – quelat. (c) = 2-FBz en mode de coordinació quelat.

Compost	Bandes IR seleccionades (cm ⁻¹)
25	1613 (mf, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{a}}}$), 1604 (mf, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1592 (f, $\nu_{\text{(C=N)}}$), 1467 (f, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1424 (m, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{a}}}$), 1384 (mf, $\nu_{\text{s(NO}_2)}$)
26	1618 (mf, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{a}}}$), 1604 (f, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1592 (f, $\nu_{\text{(C=N)}}$), 1470 (m, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1453 (m, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{a}}}$), 1385(mf, $\nu_{\text{s(NO}_2)}$)
27	1617 (mf, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{a}}}$), 1604 (f, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1589 (m, $\nu_{\text{(C=N)}}$), 1472 (f, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1456 (m, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{a}}}$), 1384 (mf, $\nu_{\text{s(NO}_2)}$)
28	1619 (mf, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{a}}}$), 1604 (f, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1593 (m, $\nu_{\text{(C=N)}}$), 1472 (f, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1453 (m, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{a}}}$), 1384(mf, $\nu_{\text{s(NO}_2)}$)
29	1620 (mf, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{a}}}$), 1607 (f, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1592 (m, $\nu_{\text{(C=N)}}$), 1474 (f, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1453 (m, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{a}}}$), 1384(mf, $\nu_{\text{s(NO}_2)}$)
30	1618 (mf, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{a}}}$), 1610 (mf, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1592 (m, $\nu_{\text{(C=N)}}$), 1475 (f, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{b}}}$), 1454 (m, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{a}}}$), 1384 (f, $\nu_{\text{s(NO}_2)}$)
31	1612 (mf, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{a}}}$), 1594 (mf, $\nu_{\text{as(COO}^-)^{\text{c}}}$), 1594 (f, $\nu_{\text{(C=N)}}$), 1486 (m, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{c}}}$), 1453 (f, $\nu_{\text{s(COO}^-)^{\text{a}}}$)

3.3.1.2. Estudi estructural

Seguint el mateix procediment experimental s'han obtingut dos tipus d'estructures diferents, tal i com es discutirà a continuació. Per una banda s'han obtingut compostos amb l'estructura tipus **I** de fórmula $[\text{Ln}_2(2\text{-FBz})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ (Ln(III) = Nd, Eu, Gd, Tb, Dy i Er) i per altra banda l'estructura tipus **II**, amb fórmula general $[\text{Yb}_2(2\text{-FBz})_6(\text{phen})_2]$.

Estructura tipus I: $[\text{Ln}_2(2\text{-FBz})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ (25-30)

Els compostos isoestructurals **25-30** cristal·litzen en el grup espacial centrosimètric $\text{P}\bar{1}$. Per tal de descriure l'estructura cristal·lina es prendrà com a referència el compost d'Eu(III) (**26**).

A la Figura 3.23.a es troba representada la unitat dinuclear $[\text{Eu}_2(2\text{-FBz})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ parcialment numerada, i a la Taula 3.20 es recullen les distàncies d'enllaç més importants dels compostos 25-30.

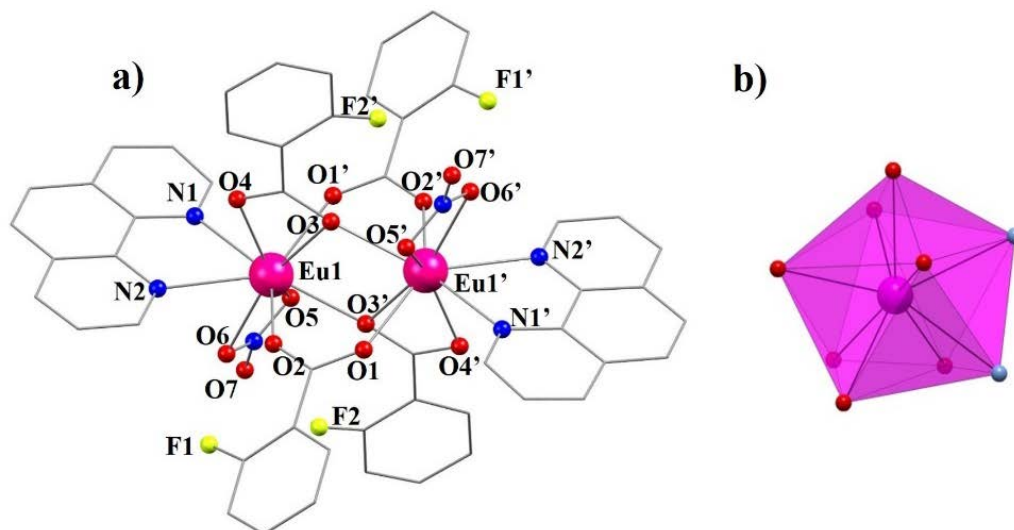


Figura 3.23. Representació parcialment numerada de la unitat $[\text{Eu}_2(2\text{-FBz})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ (a) i del poliedre de coordinació dels ions Eu(III) en el compost 26 (b). Els àtoms d'hidrogen s'ha omès per claredat. Codi de colors: gris = C, blau = N, vermell = O, groc = F i magenta = Eu.

Taula 3.20. Distàncies intramoleculars (Å) i angles (°) més rellevants dels compostos de coordinació 25-30.

Enllaç o angle	25	26	27	28 ^[47]	29	30
Ln1-O1	2.3916(14)	2.3698(1)	2.3573(1)	2.337(3)	2.3283(2)	2.3053(12)
Ln1-O3	2.4140(15)	2.3705(1)	2.3588(1)	2.340(3)	2.3265(2)	2.3008(13)
Ln1-O4	2.4597(15)	2.4066(1)	2.3932(1)	2.374(3)	2.3567(2)	2.3301(13)
Ln1-O5	2.5671(15)	2.5329(1)	2.5259(1)	2.514(4)	2.5056(2)	2.4923(13)
Ln1-O6	2.5089(16)	2.4604(1)	2.4478(1)	2.423(4)	2.4152(2)	2.3853 (12)
Ln1-N1	2.6249(16)	2.5811(1)	2.5711(1)	2.572(4)	2.5457(2)	2.5208(13)
Ln1-N2	2.6519(17)	2.6170(1)	2.6094(1)	2.608(5)	2.5862(2)	2.5659(15)
Ln1-O2'	2.4151(14)	2.3531(1)	2.3398(1)	2.327(3)	2.3120(2)	2.2888(12)
Ln1-O3'	2.7052(14)	2.6989(1)	2.6971(1)	2.751(3)	2.7326(2)	2.7432(12)
Ln1...Ln1'	4.0015(4)	3.9605(1)	3.9517(3)	3.9713(8)	3.9497(4)	3.9394(3)
Ln1-O3-Ln1'	102.67(5)	102.56(6)	102.61(2)	102.43(1)	102.35(6)	102.35(4)
(') =	1-x,1-y,1-z	1-x,2-y,-z	-x,2-y,1-z	-x,-y,-z	1-x,1-y,1-z	1-x,1-y,1-z

En cada molècula els dos ions Eu(III) presenten el mateix entorn nona-coordinat i es troben units entre ells per quatre lligands pont 2-FBz amb una distància intramolecular $\text{Eu1}\cdots\text{Eu1}'$ de 3.9605(1) Å. Els lligands pont presenten dos modes de coordinació diferents: dos carboxilats presenten el mode *syn-syn* i els dos restants el mode pont/quelant (Esquema 3.3.d). En el primer tipus de coordinació les distàncies dels enllaços Eu1-O1 i $\text{Eu1-O2}'$ són de 2.3698(1) i 2.3531(1) Å, respectivament. Al mode tipus pont/quelant l'O3 es troba coordinat als dos Eu(III) amb distàncies de 2.6989(1) Å per Eu1-O3 i 2.3705(1) Å per $\text{Eu1}'\text{-O3}$, mentre que l'O4 es coordina a un sol catió amb una distància d'enllaç de 2.4066(1) Å. L'entorn de coordinació de cada ió el completen els oxígens O5 i O6, que provenen d'un anió nitrat, amb distàncies d'enllaç amb l'Eu1 de 2.5329(1) i 2.4604(1) Å respectivament, i els nitrògens N1 i N2 d'un lligand fenantrolina amb longituds d'enllaç iguals a 2.5811(1) i 2.6170(1) Å, respectivament.

En aquest tipus d'estructura, cada Ln(III) presenta el mateix entorn LnN_2O_7 . S'observa que per al compost d'Eu(III) la geometria del poliedre es pot considerar una mescla de poliedres tipus *Muffin* (MFF-9), *spherical capped square antiprism* (CSAPR-9) i *tricapped trigonal prism* (JTCTPR-9) amb valors de distorsió respecte al poliedre ideal iguals a 2.170, 2.327 i 2.819 respectivament. Els valors de distorsió obtinguts per als compostos **25-30** es troben recollits a la Taula 3.21. A la Figura 3.23.b es representa el poliedre de la geometria de coordinació del compost d'Eu(III) **26**.

Taula 3.21. Mesures de forma contínua (CShM's) calculades amb el programa SHAPE pels compostos **25-30**.

Poliedre	Simetria	25	26	27	28	29	30
MFF-9	C_{2v}	2.340	2.170	2.131	2.173	2.185	2.205
CSAPR-9	C_{4v}	2.553	2.327	2.276	2.290	2.298	2.270
JTCTPR-9	D_{3h}	3.114	2.819	2.754	2.657	2.592	2.460

Tot i que en aquesta estructura no s'observen enllaços d'hidrogen clàssics, existeix una interacció C26-H26...F1 intramolecular amb una distància de 3.115(3) Å i un angle de 136°. Els paràmetres estructurals per als compostos **25-27**, **29** i **30** relacionats amb aquest tipus d'interacció s'han resumit a la Taula 3.22.

Per altra banda, les diferents unitats dinuclears veïnes interaccionen feblement mitjançant un enllaç tipus π -stacking centrat entre els corresponents lligands phen. Aquest contacte supramolecular es tradueix en la formació de cadenes en la direcció [101] de la cel·la cristal·lina, tal com es pot observar a la Figura 3.24. També existeix un altre contacte tipus π -stacking entre dos anells del lligand pont 2-FBz en mode de coordinació pont/quelant entre les cadenes, formant-se així una xarxa 2D en el pla (111). Les distàncies dels contactes intra- i intermolecular més importants es troben recollides a la Taula 3.23.

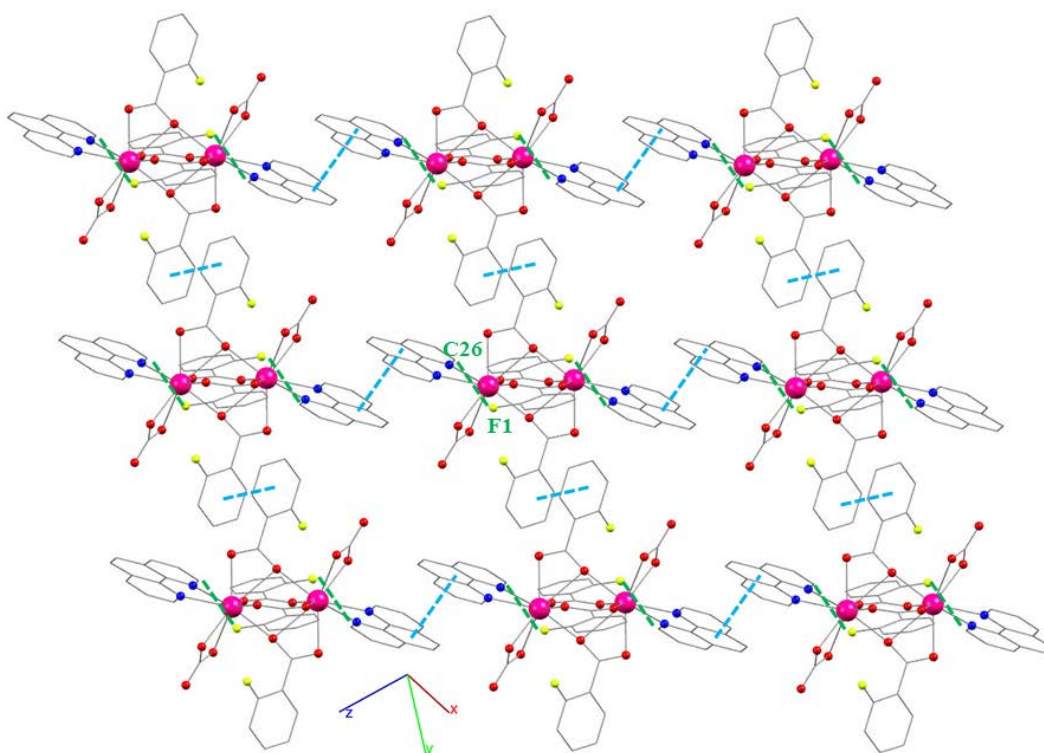


Figura 3.24. Representació de l'estructura supramolecular del compost **26** sobre el pla (111). En blau: interaccions π -stacking; en verd: enllaços d'hidrogen intramoleculars.

Taula 3.22. Distàncies i angles dels enllaços d'hidrogen dels compostos **25-27** i **29-31**.

	Enllaç d'H	d(OD--H)/Å	d(H..OA)/ Å	d(OD..OA)/Å	Angle/°	(°)
25	C26--H26..F1	0.95	2.4	3.146(3)	135	-
26	C26--H26..F1	0.93	2.38	3.115(3)	136	-
27	C26--H26..F1	0.93	2.38	3.1088(1)	135	-
29	C26--H26..F1	0.95	2.34	3.0849(2)	135	-
30	C26--H26..F1	0.95	2.33	3.067(2)	134	-
31	C32--H32..F1	0.93	2.3	3.058(7)	138	-
	C12--H12..F3'	0.93	2.48	3.380(6)	164	2-x,1-y,2-z

Taula 3.23. Operacions de simetria, distàncies (Å) i desplaçaments (Å) entre les molècules involucrades als contactes intermoleculars π - π dels compostos **25-27** i **29-31**. (*) els centres de gravetat dels anells aromàtics s'anomenen com a Cg.

Compost	Contacte*	Codi simetria (°)	Distància Cg-Cg	Desplaçament
25	Cg(4)-Cg(4)'	1-x,-y,1-z	3.6242(13)	1.084
	Cg(5)-Cg(5)'	2-x,1-y,-z	3.4864(11)	0.504
26	Cg(4)-Cg(4)'	1-x,1-y,-z	3.6066(17)	1.011
	Cg(5)-Cg(5)'	-x,2-y,1-z	3.4970(14)	0.447
27	Cg(4)-Cg(4)'	-x,1-y,1-z	3.6018(13)	1.037
	Cg(6)-Cg(6)'	1-x,-y,-z	3.4986(5)	0.432
29	Cg(4)-Cg(4)'	1-x,-y,1-z	3.6039(19)	0.946
	Cg(5)-Cg(5)'	2-x,1-y,-z	3.5272(15)	0.412
30	Cg(4)-Cg(4)'	1-x,-y,1-z	3.5898(12)	0.959
	Cg(5)-Cg(5)'	-x,1-y,2-z	3.5265(10)	0.388
31	Cg(3)-Cg(3)'	1-x,-y,1-z	3.405(4)	0.705

Estructura tipus II: [Yb₂(2-FBz)₆(phen)₂] (31)

El complex dinuclear d'Yb(III) també cristal·litza dins el grup espacial centrosimètric $P\bar{1}$. En aquest cas, a diferència de l'estructura tipus I, cada ió Yb(III) té un entorn octa-coordinat. A la Figura 3.25.a es troba representada

l'estructura d'aquest compost, parcialment etiquetada. Les distàncies d'enllaç més importants es troben recollides a la Taula 3.24.

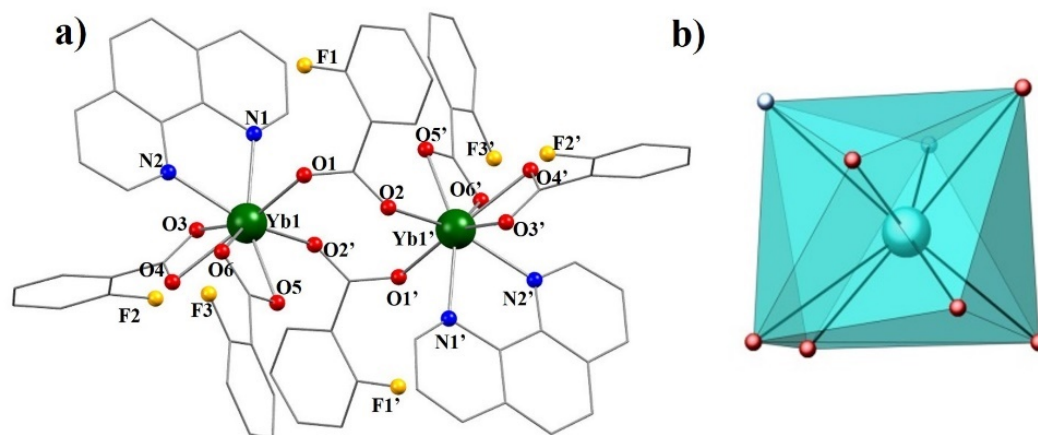


Figura 3.25. a) Representació parcialment numerada del compost 31. Els àtoms d'hidrogen s'han omès per claredat. Codi de colors: gris = C, blau = N, vermell = oxigen, groc = F i verd = Yb. b) Poliedre de coordinació dels ions Yb(III) en el compost 31.

Taula 3.24. Distàncies intramoleculares (Å) més rellevants del compost 31.

Enllaç	31	Enllaç	31
Ln1-O1	2.262(2)	Ln1-O6	2.380(3)
Ln1-O3	2.409(2)	Ln1-N1	2.459 (3)
Ln1-O4	2.376(2)	Ln1-N2	2.385(6)
Ln1-O5	2.339(3)	Ln1-O2'	2.206(2)
Ln1...Ln1'	5.1519(7)		
(') =		1-x,1-y,2-z	

Taula 3.25. Mesures de forma contínua (CShM's) calculades amb el programa SHAPE pel compost 31.

Poliedre	Simetria	31
BTPR-8	C _{2v}	2.551
TDD-8	D _{2d}	3.135
BTPR-8	C _{2v}	3.145

Dins de cada unitat homodinuclear, els ions Yb(III) es troben connectats pels oxígens de dos anions 2-FBz en mode de coordinació *syn-syn* (Esquema 3.3.a) oferint una distància Yb1...Yb1' de 5.1519(7) Å. Les distàncies Yb1-O1 i Yb1-O2' són de 2.265(2) i 2.206(2) Å, respectivament. Els ions Yb(III) es coordinen també a altres dos lligands carboxilat, que en aquest cas en troben en mode de coordinació tipus quelant, amb distàncies d'enllaç per Yb1-O3 de 2.409(2) Å i per Yb1-O4 2.376(2) Å. L'esfera de coordinació es completa amb dos nitrògens provinents d'un lligand fenantrolina, amb distàncies de 2.458(7) Å per l'enllaç Yb1-N1 i de 2.388(12) Å per l'enllaç Yb1-N2.

Per tant, tot i que el compost **31** presenta la mateixa fórmula molecular que el compost anteriorment publicat [Tb₂(2-FBz)₆(phen)₂]^[48] no són isoestructurals, ja que en el compost de Tb(III) prèviament publicat els dos ions presenten nombre de coordinació igual a nou i els ions es troben units per quatre ponts carboxilat en mode *syn-syn* (Esquema 3.3.b).

Els càlculs de la distorsió respecte del poliedre ideal en aquest compost mostren que l'entorn YbN₂O₆ té una geometria intermèdia entre els tipus *biaugmented trigonal prism* (BTTPR-8), *triangular dodecahedron* (TDD-8) i *Johnson biaugmented trigonal prism* (JBTPR-8) amb valors de CShM's de 2.551, 3.135 i 3.145, respectivament (Figura 3.25.b, Taula 3.25).

En estudiar les interaccions entre diferents molècules dins la xarxa cristal·lina, representades a la Figura 3.26, s'observa l'existència d'un enllaç d'hidrogen entre els àtoms C32-H32 i l'àtom F1 i un enllaç de caràcter *π-stacking* entre fenantrolines de dues molècules veïnes, generant una estructura supramolecular tipus cadena en la direcció [011] de la xarxa cristal·lina. Entre cadenes existeix un altre enllaç H...F, a través dels àtoms C12-H12...F3, formant-se així una xarxa 2D en el pla (111).

Les distàncies i angles d'aquests enllaços supramoleculars es recullen a la Taula 3.22 i a la Taula 3.23.

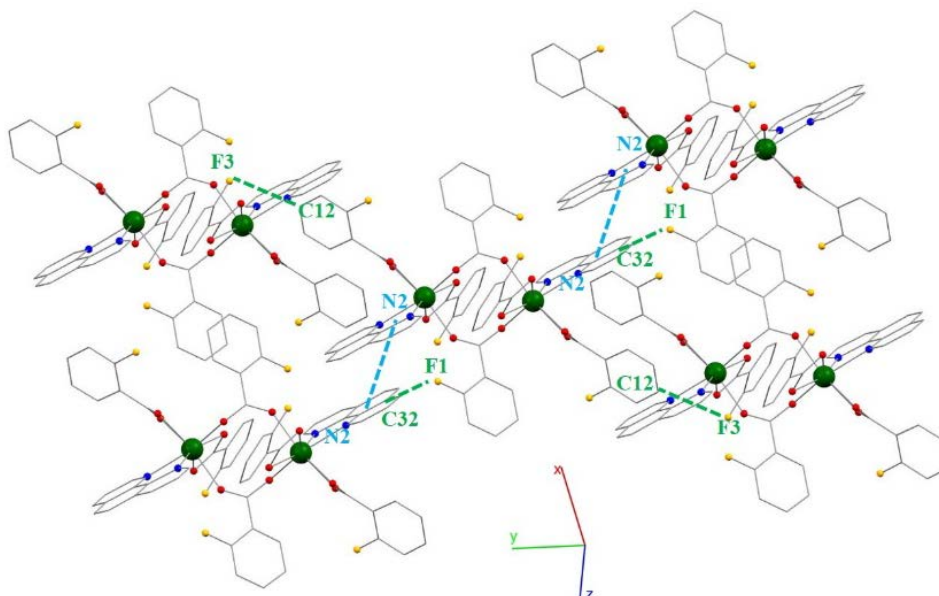


Figura 3.26. Interaccions supramoleculares entre entitats dinuclears del compost **31** en el pla (111). Les interaccions π -stacking es representen amb les línies blaves, mentre que els enllaços d'hidrogen es representen amb línies verdes.

Els compostos **25-31** s'han obtingut a partir d'un procediment a pressió i temperatura ambient diferent del descrit per al compost $[\text{Tb}_2(2\text{-FBz})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$.^[47]

L'obtenció de dos tipus d'estructures seguint el mateix procediment experimental, ofereix una oportunitat per a estudiar la influència de la contracció dels lantaníds sobre l'esfera de coordinació del corresponent ió, com ja s'ha observat en altres treballs.^[46,54,55] Dins la sèrie dels metalls $4f$, a mida que el nombre atòmic augmenta, el radi iònic disminueix. En aquest estudi, els ions Nd(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III) i Er(III) presenten l'estructura tipus **I**, amb un nombre de coordinació igual a nou. En canvi, per l'Yb(III), amb el radi iònic més petit de la sèrie, el nombre de coordinació es veu forçat a disminuir una unitat, canviant així l'estructura global del compost a la tipus **II**. En aquesta estructura, a part, es coordinen dos 2-FBz terminals en comptes de l'anió nitrat present en l'estructura tipus **I**.

Dins dels compostos **25-30**, amb estructura tipus **I**, s'observen també variacions estructurals en funció de la mida del radi iònic del metall; si ens movem en ordre decreixent de la longitud del radi, és a dir, d'esquerra a dreta dins la sèrie

4f, la longitud dels enllaços de coordinació del Ln(III) disminueix lleugerament, excepte per l'enllaç Ln1-O3', que no presenta una tendència clara en funció de l'ió Ln(III). En general, la longitud intramolecular Ln1...Ln1' en l'estructura tipus I també segueix aquesta tendència, amb valors compresos entre 3.9394 Å i 4.0015 Å, mentre que en la tipus II, on els àtoms Yb(III) només es troben units per dos lligands 2-FBz en mode *syn-syn*, la distància augmenta considerablement fins els 5.1533(8) Å.

3.3.1.3. Estudi magnètic

Mesures magnètiques estàtiques (*dc*)

La dependència tèrmica de la susceptibilitat magnètica (χ_M) dels compostos 25-31 ha estat mesurada sobre les corresponents mostres sòlides policristal·lines en un rang de temperatures de 2-300 K, sota camps magnètics de corrent contínua de magnitud 0.3 T en els compostos 25 i 27-31 i de 0.5 T en el cas del compost 26. Les gràfiques de $\chi_M T$ enfront de T , per a tots els compostos d'aquesta sèrie es troben representades a la Figura 3.27.

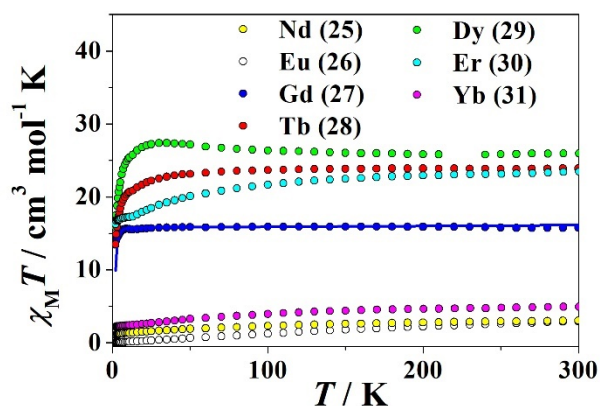


Figura 3.27. Gràfica $\chi_M T$ enfront T dels compostos 25-31. La línia sòlida representa l'ajust teòric pel compost 27.

Els valors de $\chi_M T$ a temperatura ambient per als compostos 25-31 tendeixen als valors finits de 3.14, 2.91, 16.13, 23.88, 25.95, 23.46 i 4.93 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, respectivament. Excepte pel compost d'Eu(III), aquests valors s'aproximen molt

als valors esperats pels estats fonamentals dels corresponents dos ions totalment desacoblats (Taula 1.1 Capítol 1).

El comportament de χ_{MT} en funció de la temperatura, varia per a cada complex. En el cas dels compostos de **25**, **26** i **31** χ_{MT} disminueix gradualment fins a arribar a $T = 2$ K amb valors de 1.17, 0.03 i 2.18 cm³ mol⁻¹ K. En el cas de l'Eu(III) (**26**), el valor de χ_{MT} a aquesta temperatura suggereix l'estat fonamental a aquesta temperatura correspon al $m_J = 0$.

Les molècules dinuclears **27** i **28**, presenten unes corbes amb valors de χ_{MT} gairebé independents de la temperatura fins a $T \approx 30$ K pel compost de Gd i 45 K pel de Tb. A partir d'aquestes temperatures, les susceptibilitats disminueixen fins als 13.41 i els 13.50 cm³ mol⁻¹ K a $T = 2.0$ K, respectivament. Com que el Gd(III) no presenta acoblament espín òrbita, en aquest compost és possible ajustar les mesures experimentals de la susceptibilitat emprant el Hamiltonià d'espín descrit a l'equació 3.1.

Els millors paràmetres d'ajust obtinguts són: $J = -0.04(1)$ cm⁻¹ i $g = 2.01(1)$ amb $R = 1.8 \cdot 10^{-3}$. El valor de J , comparable als valors obtinguts pels compostos **10** i **16**, indica l'existència d'un acoblament intramolecular antiferromagnètic feble entre els dos ions Gd(III).

En el compost **29** la corba de valors de χ_{MT} enfront de la temperatura augmenta suaument en disminuir la temperatura fins als 27.39 cm³ mol⁻¹ K a $T = 30$ K. Aquest increment podria indicar una interacció ferromagnètica intramolecular feble entre els metalls. Tot seguit, la corba disminueix fins als 15.81 cm³ K mol⁻¹ a 2 K. Aquesta disminució es pot atribuir a la despoblació dels subestats excitats m_J dins l'estat fonamental ⁶H_{15/2}.

Per al compost **30** la corba de valors de χ_{MT} enfront de la temperatura disminueix gradualment a mida que ho fa la temperatura fins a arribar a estancar-se a $T = 13$ K i, tot seguit, la corba cau fins als 16.26 cm³ mol⁻¹ K a 2 K. Aquest comportament de χ_{MT} , observat en altres compostos d'Er(III), és degut a la despoblació tèrmica dels estats excitats de baixa energia i a la pròpia anisotropia magnètica dels ions Er(III).

Mesures magnètiques dinàmiques (*ac*)

Per als compostos **25** (Nd(III)), **28** (Tb(III)), **29** (Dy(III)), **30** (Er(III)) i **31** (Yb(III)) s'ha mesurat el comportament magnètic sota corrent altern (*ac*) per tal d'estudiar la relaxació de la magnetització i comprovar així si presenten caràcter tipus SMM. Sense aplicar camp magnètic *dc* (estàtic) els compostos no mostren relaxació lenta de la magnetització degut, segurament, a un important efecte QTM. Per tal de pal·liar aquest tipus de mecanisme de relaxació es van repetir les mesures sota la presència d'un camp *dc* extern de 0.15 T en el cas del compost **25**, 0.1 T pels compostos **29** i **30** i 0.2 T G pel compost **31** revelant, finalment, dependència tèrmica i de la freqüència de les components χ_M' i χ_M'' de la susceptibilitat *ac*. En el cas del compost **28**, es van fer proves sota camps *dc* entre 0.05 T i 0.4 T, però en cap cas es va observar una relaxació lenta de la magnetització.

La gràfica χ_M'' enfront ν mesurada a temperatures entre 1.8 K i 8.0 K del compost de Nd(III) (**25**) (Figura 3.28.a) mostra màxims de χ_M'' . Les dades *ac* a temperatures entre els 1.8 K i els 3.6 K s'ajusten a partir de la funció de Debye generalitzada i es construeix el diagrama Cole-Cole on es pot observar la bona modelització de l'ajust sobre les dades experimentals (Figura 3.28.b, Taula xx del capítol Annexos). La dependència tèrmica dels temps de relaxació de la magnetització del compost **25** (Figura 3.28.c), mostra que a altes temperatures el sistema es pot ajustar segons la llei d'Arrhenius, com és d'esperar per a un procés de relaxació tipus Orbach,^[56] donant una barrera energètica entre els dos estats fonamentals dels moments magnètics de 10.16 cm⁻¹ i un τ_0 de 2.80·10⁻⁶ s. A baixes temperatures els temps de relaxació es desvien de la linealitat, ja que comencen a manifestar-se, probablement, altres mecanismes de relaxació independents de la temperatura, com el QTM o el Raman.^[57] Les dades s'ajusten satisfactòriament amb l'equació 3.4 que considera els processos Orbach, Raman i directe. Amb el paràmetre $n = 9$ fixat, el valor normal per a ions Kramer,^[58] els paràmetres d'ajust obtinguts són iguals a $\tau_0 = 7.4 \cdot 10^{-6}$ s, $U_{\text{eff}} = 9.5$ cm⁻¹, $C = 0.02$ s⁻¹ K⁻⁹ i $A = 265.21$ s⁻¹ K⁻¹.

El compost de Dy (29), mesurat sota un camp *ac* de $4 \cdot 10^{-4}$ T oscil·lant entre un rang de freqüències de 10 a 1488 Hz i entre temperatures de 1.8 a 6 K, presenta una dependència de χ_M'' en funció de la freqüència (Figura 3.28.d) i de la temperatura. En aquest cas no s'observen màxims a les gràfiques de χ_M'' en funció de la temperatura, fet que pot ser degut a que l'efecte QTM no ha estat del tot suprimit amb l'aplicació del camp *dc* extern. És per això que en aquest compost els paràmetres de relaxació de la magnetització no es poden extreure emprant l'ajust de tipus Arrhenius, sinó que es fa ús de l'equació 3.7.^[33,59]

$$\ln(\chi_M'' / \chi_M') = \ln(\omega\tau_0) + U_{\text{eff}}/k_B T \quad 3.7$$

Els millors ajustos (Figura 3.28.e, Taula xxi del capítol Annexos) indiquen una $U_{\text{eff}} = 6.6 \text{ cm}^{-1}$ i $\tau_0 = 8.2 \cdot 10^{-7} \text{ s}$, en bona concordança amb els valors trobats a la bibliografia per a altres compostos dinuclears de Dy.^[59]

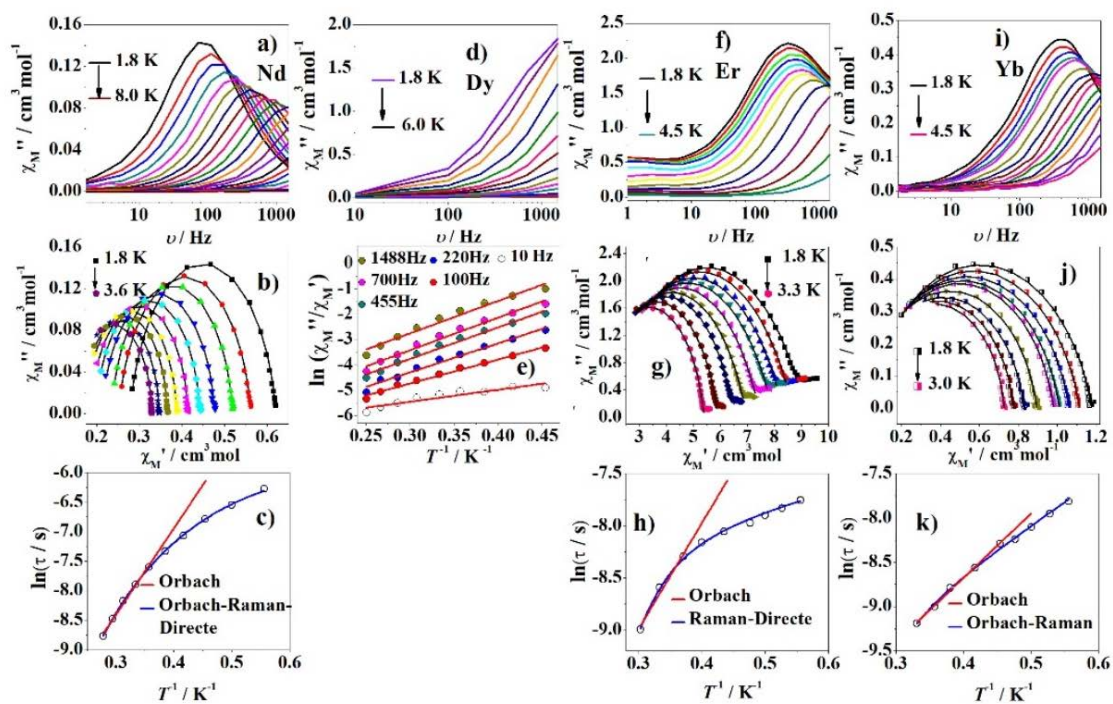


Figura 3.28. Dependència de χ_M'' en funció de la freqüència dels compostos 25 (Nd(III)) (a), 29 (Dy(III)) (d), 30 (Er(III)) (f) i 31 (Yb(III)) (i). Diagrames Cole-Cole amb l'ajust de les dades experimentals representat amb la línia sòlida dels compostos 25 (b), 30 (g), i 31 (j). Dependència tèrmica de $\ln(\chi_M'' / \chi_M')$ per 29 (e). Dependència tèrmica dels temps de relaxació per 25 (c), 30 (h), i 31 (k). Les línies vermelles representen l'ajust Arrhenius i les blaves els ajustos considerant més mecanismes de relaxació (veure text).

Els complexos d'Er(III) (**30**) i Yb(III) (**31**) mostren màxims en les corbes de la component fora de fase de la susceptibilitat en funció de la freqüència quan es mesuren sota un camp altern de $4 \cdot 10^{-4}$ T amb freqüències oscil·lants entre 1 i 1488 Hz i dins un rang de temperatures entre 1.8 fins a 4.5 K (Figura 3.28.f i Figura 3.28.i). La dependència respecte a la freqüència de la susceptibilitat s'ha estudiat a partir del model generalitzat de Debye. Les representacions dels corresponents gràfics Cole-Cole (Figura 3.28.g i Figura 3.28.j) tenen forma gairebé totalment semicircular i valors d' α pròxims a zero en ambdós casos indicant una estreta distribució dels temps de relaxació de la magnetització. Els paràmetres d'ajust es troben recollits a les Taules xxii i xxiii del capítol Annexos. Els temps de relaxació obtinguts presenten una dependència tèrmica seguint la llei d'Arrhenius per sobre dels 2.7 K en el cas del compost d'Er(III) i dels 2.2 K pel d'Yb(III). A partir d'aquest ajust s'obtenen unes barreres energètiques i un factor pre-exponencial (τ_0) de 7.1 cm^{-1} i $2.9 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ (**30**) i de 5.0 cm^{-1} i $9.3 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ (**31**). Els valors obtinguts són comparables als observats en altres compostos similars.^[18,33,34] A baixes temperatures la dependència tèrmica dels temps de relaxació es desvia de la linealitat. En el cas del compost **30** les dades es poden simular a partir dels processos Raman i directe (equació 3.2, amb $n = 9$), mentre que per al compost **31** s'utilitza l'equació 3.3 ($n = 9$), que considera els processos Orbach i Raman (Figura 3.28.h i Figura 3.28.k).

S'obtenen uns paràmetres iguals a $C = 0.08 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-9}$ i $A = 1296 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ per **30** i $\tau_0 = 2.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}$, $U_{\text{eff}} = 3.7 \text{ cm}^{-1}$ i $C = 0.09 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-9}$ per **31**.

3.3.1.4. Estudi de la luminescència

Per als compostos **25-31** s'han obtingut els espectres d'excitació i d'emissió en estat sòlid a temperatura ambient (Figura 3.29). Els espectres d'excitació mesurats a les λ_{em} màximes de cadascun dels compostos mostren una banda ampla al voltant dels 350 nm, que correspon a l'absorbància dels lligands phen i 2-FBz, confirmant per tant l'efecte antena d'aquests sobre els metalls. Les mesures del compost de Gd(III) (**27**) mostren les transicions dels lligands coordinats. En el cas dels compostos de Nd(III), Eu(III), Tb(III) i Er(III),

s'observa també l'absorbància directa dels metalls, més intensa pels emissors a l'infra-roig proper. Això és degut a que en el cas dels ions Nd(III) i Er(III) les transicions $f-f$ estan menys prohibides per Laporte.^[60]

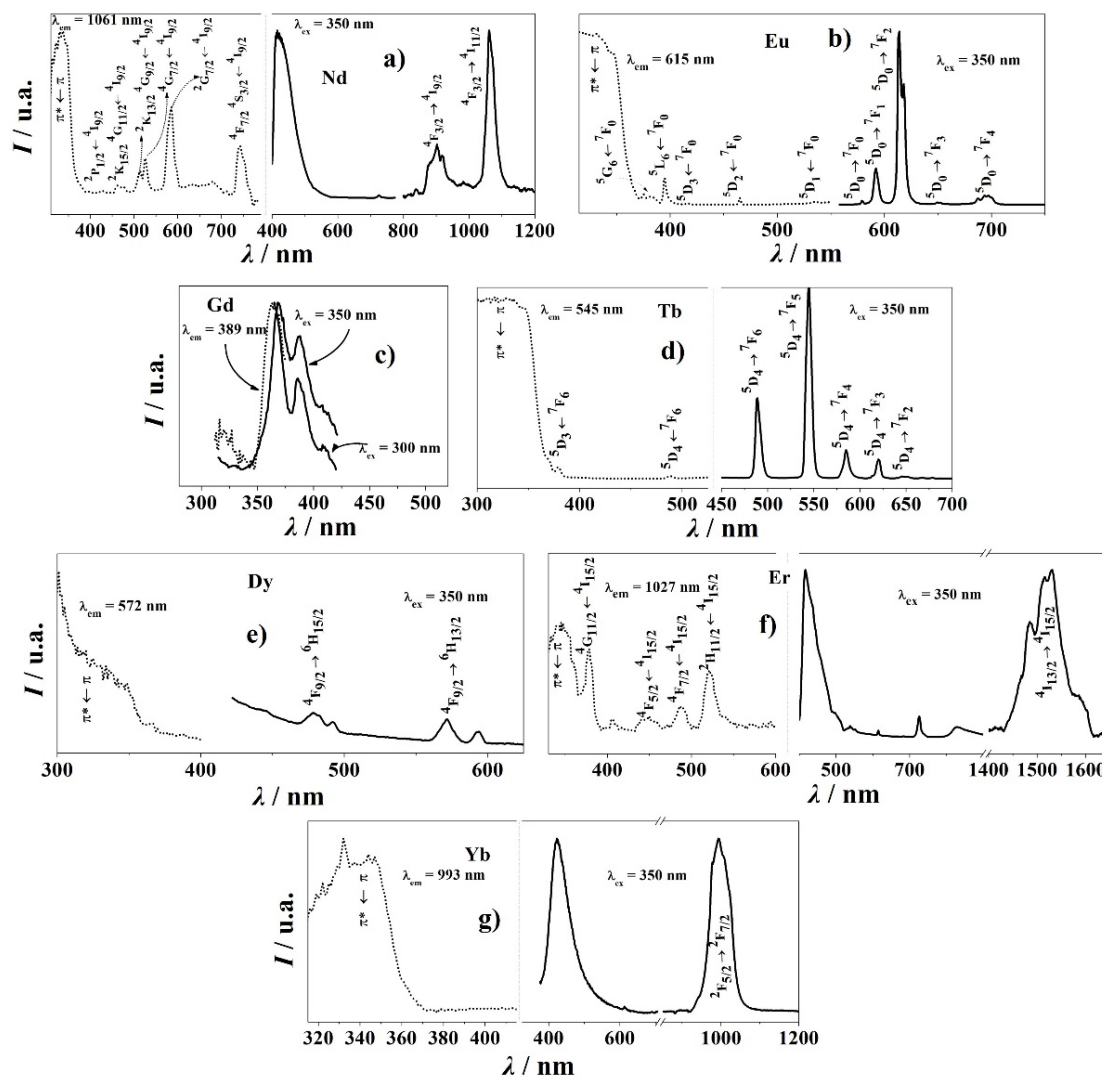


Figura 3.29. Espectres d'excitació (línia discontinua) i d'emissió (línia contínua) dels compostos 25-31.

El compost **25** presenta les bandes d'emissió típiques de l'ió Nd(III) ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ a 902 nm i ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ a 1061 nm sota una $\lambda_{ex} = 350$ nm. Per a aquesta mateixa longitud d'ona d'excitació s'observa també una banda de l'emissió residual dels lligands a 416 nm, indicant que la transferència energètica lligand-metall no és completa. L'espectre d'excitació ($\lambda_{em} = 1061$ nm) mostra una banda ampla entre 300 nm i 380 nm degut a l'absorbància dels lligands així com bandes d'absorció

del metall a 424 nm (${}^2P_{1/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$), a 468 nm (${}^2K_{15/2} + {}^4G_{11/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$), a 513 nm (${}^2K_{13/2} + {}^4G_{9/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$), a 526 nm (${}^4G_{7/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$), a 588 nm (${}^2G_{7/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$) i a 743 nm (${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$). La relació entre la intensitat de les bandes d'excitació del lligand amb les del metall demostren que l'emissió *f-f* és més eficaç quan s'excita dins del rang d'absorpcions dels lligands.

En l'espectre d'emissió del compost **26** (Eu(III)) mesurat a $\lambda_{ex} = 350$ nm s'observen les transicions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (579 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (592 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (615 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (649 nm) i ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (697 nm). La banda dominant hipersensible ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ és la responsable de l'emissió vermella del compost i mostra signes de desdoblament, fet que indica que l'ió Eu(III) no presenta centre d'inversió^[3,61] Per altra banda, la transició ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ és no desdoblada, revelant així que només hi ha un tipus d'entorn de coordinació d'Eu(III) en tota l'estructura, tal com es confirma en l'estructura centrosimètrica obtinguda per difracció de Raigs-X sobre monocristall. L'eficàcia de l'efecte antena es confirma per l'absència de bandes d'emissió dels lligands. L'espectre d'excitació mesurat a $\lambda_{em} = 615$ nm mostra l'absorció dels lligands entre 316 nm i 370 nm i la del metall a longituds d'ona majors, tot i així les intensitats de les bandes dels lligands són molt més intenses.

L'espectre d'excitació del compost de Tb(III) (**28**) també mostra bandes més intenses per als processos d'absorció dels lligands respecte les del metall. L'espectre d'emissió presenta bandes *f-f* assignades a les transicions ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ (489 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (545 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ (585 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ (620 nm) i ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$ (646 nm). La transició de major intensitat ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, és la que confereix el color verd a l'emissió del compost. No s'observen tampoc bandes d'emissió dels lligands i, per tant, la transferència energètica sembla ser també total en aquest compost.

Les transicions $\pi^* \leftarrow \pi$ dominen l'espectre d'excitació ($\lambda_{em} = 572$ nm) del compost de Dy(III) (**29**). L'espectre d'emissió presenta les transicions ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (478 nm) i ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (572 nm).

Al voltant dels 416 nm s'observa l'emissió dels lligands en el compost d'Er(III) (**30**). A més a més, a la zona de l'IR proper apareixen bandes centrades a 1513

nm corresponents a la transició $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. L'espectre d'excitació mesurat a aquesta longitud d'ona mostra bandes tant dels lligands com del metall, d'intensitat comparable.

El compost d'Yb(III) (31) també mostra sensibilització de la transició $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ a 993 nm. El corresponent espectre d'excitació només revela les absorpcions dels lligands, ja que aquest ió no presenta nivells electrònics amb energies dins del rang de mesura.^[62]

3.3.2. Compostos amb 2-fluorobenzoat i 2,2':6',2''-terpiridina

En aquest apartat es presenten nou nous compostos homodinuclears amb fórmula general $[Ln_2(2-FBz)_6(terpy)_2] \cdot H-2-FBz \cdot H_2O$ on Ln = La (32), Nd (33), Sm (34), Eu (35), Gd (36), Tb (37), Dy (38), Er (39) i Yb (40). Basats en els resultats disponibles de la *Cambridge Structural Database*, són els primers compostos obtinguts a partir dels lligands H-2-FBz i terpy.

A continuació es descriu la síntesi, l'estudi estructural, l'estudi magnètic i l'estudi de la luminescència per a cadascun dels dímers, a excepció del compost de La(III) (32), del qual només se'n descriu l'estructura degut a que no presenta electrons als orbitals *f*.

3.3.2.1. Procediment experimental

Per a obtenir els compostos d'aquesta família s'ha seguit el següent procediment experimental: a una solució de 20 mL d'etanol i aigua en proporcions 1:1 que conté 3 mmol d'àcid 2-fluorobenzoic i 0.3 mmol de 2,2':6',2''-terpiridina se li afegeix una solució de 0.25 mmol de $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (on Ln = La (32), Nd (33), Sm (34), Eu (35), Gd (36), Tb (37), Dy (38) i Er (39) i Yb (40)) en 10 mL d'etanol. La mescla incolora resultant s'agita durant una hora. Després d'uns 7 dies s'obtenen cristalls incoloros en forma d'agulles adients per a ser mesurats per difracció de Raigs-X sobre monocristall.

Taula 3.26. Anàlisis elementals teòriques i experimentals dels compostos 33-40.

Compost	Teòric			Experimental		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N
33	54.2	3.17	4.41	53.8	3.3	4.4
34	53.85	3.13	4.35	53.4	3.2	4.4
35	53.76	3.14	4.37	53.8	3.2	4.4
36	53.47	3.13	4.35	53.4	3.3	4.4
37	53.37	3.12	4.34	52.9	3.2	4.3
38	53.18	3.11	4.33	52.5	3.0	4.4
39	52.91	3.10	4.30	52.5	3.1	4.1
40	52.61	3.08	4.28	52.5	3.3	4.2

Taula 3.27. Intensitat (m = mitjana, f = forta i mf = molt forta) i assignació^[30] de les bandes de l'espectre d'IR més rellevants dels compostos 32-40. (a) = 2-FBz en mode de coordinació *syn-syn*. (b) = 2-FBz en mode de coordinació quelat.

Compost	Bandes IR seleccionades (cm ⁻¹)
32	3400 (f, ν_{OH}), 1722 (m, $\nu_{(COOH)}$), 1612 (mf, $\nu_{as(COO^-)^a}$), 1589 (f, $\nu_{C=N}$), 1537 (mf, $\nu_{as(COO^-)^b}$), 1482 (m, $\nu_{s(COO^-)^b}$), 1450 (m, $\nu_{s(COO^-)^a}$)
33	3406 (m, ν_{OH}), 1720 (m, $\nu_{(COOH)}$), 1613 (mf, $\nu_{as(COO^-)^a}$), 1592 (f, $\nu_{C=N}$), 1538 (f, $\nu_{as(COO^-)^b}$), 1485 (m, $\nu_{s(COO^-)^b}$), 1452 (m, $\nu_{s(COO^-)^a}$)
34	3383 (m, ν_{OH}), 1720 (m, $\nu_{(COOH)}$), 1614 (mf, $\nu_{as(COO^-)^a}$), 1592 (f, $\nu_{C=N}$), 1540 (f, $\nu_{as(COO^-)^b}$), 1485 (m, $\nu_{s(COO^-)^b}$), 1452 (f, $\nu_{s(COO^-)^a}$)
35	3374 (m, ν_{OH}), 1720 (m, $\nu_{(COOH)}$), 1614 (mf, $\nu_{as(COO^-)^a}$), 1592 (f, $\nu_{C=N}$), 1540 (f, $\nu_{as(COO^-)^b}$), 1485 (m, $\nu_{s(COO^-)^b}$), 1452 (f, $\nu_{s(COO^-)^a}$)
36	3409 (m, ν_{OH}), 1720 (m, $\nu_{(COOH)}$), 1614 (mf, $\nu_{as(COO^-)^a}$), 1592 (f, $\nu_{C=N}$), 1541 (f, $\nu_{as(COO^-)^b}$), 1485 (m, $\nu_{s(COO^-)^b}$), 1452 (f, $\nu_{s(COO^-)^a}$)
37	3377 (m, ν_{OH}), 1721 (m, $\nu_{(COOH)}$), 1615 (mf, $\nu_{as(COO^-)^a}$), 1593 (f, $\nu_{C=N}$), 1543 (f, $\nu_{as(COO^-)^b}$), 1486 (m, $\nu_{s(COO^-)^b}$), 1452 (f, $\nu_{s(COO^-)^a}$)
38	3383 (m, ν_{OH}), 1721 (m, $\nu_{(COOH)}$), 1614 (mf, $\nu_{as(COO^-)^a}$), 1593 (f, $\nu_{C=N}$), 1543 (f, $\nu_{as(COO^-)^b}$), 1485 (m, $\nu_{s(COO^-)^b}$), 1452 (f, $\nu_{s(COO^-)^a}$)
39	3375 (m, ν_{OH}), 1721 (m, $\nu_{(COOH)}$), 1613 (mf, $\nu_{as(COO^-)^a}$), 1594 (mf, $\nu_{C=N}$), 1544 (mf, $\nu_{as(COO^-)^b}$), 1486 (m, $\nu_{s(COO^-)^b}$), 1452 (f, $\nu_{s(COO^-)^a}$)
40	3413 (m, ν_{OH}), 1720 (m, $\nu_{(COOH)}$), 1614 (mf, $\nu_{as(COO^-)^a}$), 1596 (f, $\nu_{C=N}$), 1545 (f, $\nu_{as(COO^-)^b}$), 1486 (f, $\nu_{s(COO^-)^b}$), 1453 (m, $\nu_{s(COO^-)^a}$)

S'obtenen compostos amb fórmula general $[\text{Ln}_2(2\text{-FBz})_6(\text{terpy})_2]\cdot\text{H}\cdot 2\text{-FBz}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Les anàlisis elementals de C, H i N per a tots els complexos de coordinació d'aquesta sèrie es troben a la Taula 3.26. A la Taula 3.27 s'hi troba la descripció de les principals bandes observades a l'espectre IR.

3.3.2.2. Estudi estructural

Tots els compostos d'aquesta família cristal·litzen dins del grup espacial $\text{P}\bar{1}$ del sistema triclínic. Degut a que tots els complexos **32-40** són isoestructurals, a continuació es descriurà el complex de La(III) (**32**) com a representació de la família.

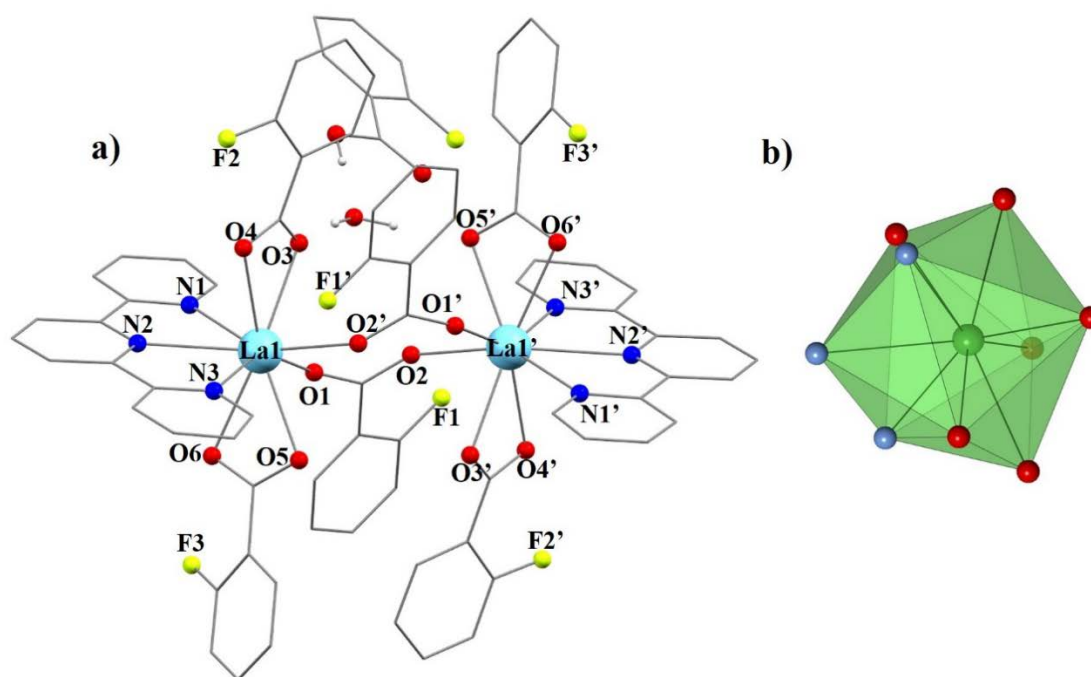


Figura 3.30. a) Representació de l'entitat dinuclear $[\text{La}_2(2\text{-FBz})_6(\text{terpy})_2]$ (**32**) parcialment etiquetada. Els hidrògens del complex dinuclear s'han omès per claredat. Codi de colors: gris = C, blau = N, vermell = O, blau turquesa = La. Es mostren també les molècules d'aigua i H-2-FBz que cocrystal·litzen amb el compost dinuclear. b) Representació del poliedre de coordinació dels ions La(III) en el compost **32**.

Compost [La₂(2-FBz)₆(terpy)₂]·H₂O (32)

L'estructura centrosimètrica del compost **32** conté dos ions La(III) que presenten el mateix entorn nona-coordinat. A la Figura 3.30.a es representa la molècula dinuclear del compost de La(III) parcialment numerada i a la Taula 3.28 es recullen les distàncies d'enllaç més importants tant pel compost de La(III) com per a la resta de compostos de la família.

En cada unitat dinuclear els dos àtoms de La(III) es troben units per dos lligands 2-FBz pont en mode de coordinació *syn-syn* (Esquema 3.3.a) amb enllaços La1-O1 de 2.4170(14) Å i La1-O2 de 2.4143(13) Å. El doble pont carboxilat genera una distància intramolecular La1...La1' igual a 5.6601(15) Å. A més a més, cada metall es coordina amb tres nitrògens d'un lligand terpy amb distàncies d'enllaç iguals a 2.6806(14), 2.7349(14) i 2.6476(15) Å per als enllaços La1-N1, La1-N2 i La1-N3 respectivament. L'entorn de coordinació de cada ió es completa amb quatre oxígens que provenen de dos lligands 2-FBz en mode de coordinació tipus quelat (Esquema 3.1.b). Les distàncies d'enllaç són iguals a 2.6462(13) i 2.6462(13) Å per als enllaços La1-O3 i La1-O4 d'un dels carboxilats terminals i de 2.5857(12) i 2.6232(13) Å per als enllaços La1-O5 i La1-O6, respectivament, del segon 2-FBz quelant. La geometria de coordinació de l'ió La(III), representada a la Figura 3.30.b, es pot descriure com un poliedre intermig entre el tipus *Muffin* (MFF-9), *spherical capped square antiprism* (CSAPR-9) i *tricapped trigonal prism* (JTCTPR-9). Les mesures de forma contínua tant per a aquest compost com per **33-40** es troben a la Taula 3.29.

Tenint en compte els paràmetres estructurals obtinguts per la sèrie dels compostos **32-40**, s'observa que les longituds dels enllaços Ln(III)-O i Ln(III)-N i de les distàncies intramoleculars Ln(III)...Ln(III) disminueixen lleugerament a mida que disminueix el radi iònic del Ln(III).

Taula 3.28. Distàncies d'enllaç (en Å) de l'esfera de coordinació del metall Ln(III) per als compostos 32-40.

Enllaç	32	33	34	35	36
Ln1-O1	2.4170(14)	2.3610(12)	2.3315(12)	2.3218(15)	2.3204(13)
Ln1-O3	2.5673(12)	2.5105(10)	2.4832(10)	2.4723(13)	2.4642(12)
Ln1-O4	2.6462(13)	2.5929(11)	2.5657(11)	2.5557(14)	2.5443(13)
Ln1-O5	2.5857(12)	2.5274(10)	2.5023(10)	2.4919(13)	2.4806(11)
Ln1-O6	2.6232(13)	2.5695(11)	2.5411(11)	2.5316(14)	2.5203(13)
Ln1-N1	2.6806(14)	2.6284(13)	2.6048(13)	2.5960(16)	2.5870(15)
Ln1-N2	2.7349(14)	2.6647(11)	2.6336(11)	2.6230(15)	2.6103(13)
Ln1-N3	2.6476(15)	2.5906(13)	2.5653(13)	2.5552(16)	2.5441(15)
Ln1-O2'	2.4143(13)	2.3658(11)	2.3408(11)	2.3305(14)	2.3106(14)
Ln1...Ln1'	5.6601(15)	5.6340(12)	5.6221(13)	5.6064(15)	5.5950(15)
(') =	1-x,1-y,1-z	1-x,1-y,1-z	1-x,1-y,1-z	1-x,1-y,1-z	1-x,1-y,1-z
Enllaç	37	38	39	40	
Ln1-O1	2.3023(10)	2.2775(13)	2.2605(12)	2.2380(14)	
Ln1-O3	2.4468(10)	2.4364(12)	2.4129(10)	2.3918(11)	
Ln1-O4	2.5368(11)	2.5261(14)	2.5078(11)	2.4973(13)	
Ln1-O5	2.4703(9)	2.4591(12)	2.4366(10)	2.4234(11)	
Ln1-O6	2.5049(11)	2.4963(13)	2.4718(11)	2.4516(13)	
Ln1-N1	2.5751(13)	2.5653(15)	2.5460(13)	2.5330(16)	
Ln1-N2	2.5904(11)	2.5751(14)	2.5509(11)	2.5273(13)	
Ln1-N3	2.5286(12)	2.5145(15)	2.4945(13)	2.4737(16)	
Ln1-O2'	2.2922(11)	2.2956(13)	2.2737(11)	2.2530(13)	
Ln1...Ln1'	5.5871(10)	5.5692(12)	5.548(13)	5.5329(5)	
(') =	1-x,1-y,1-z	1-x,1-y,1-z	1-x,1-y,1-z	1-x,1-y,1-z	

Taula 3.29. Mesures de forma contínua calculades amb el programa SHAPE per als compostos 32-40.

Poliedre	Simetria	32	33	34	35	36	37	38	39	40
CSAPR-9	C_{4v}	2.187	1.836	1.695	1.616	1.562	1.512	1.448	1.354	1.293
MFF-9	C_{2v}	2.085	1.833	1.742	1.68	1.643	1.628	1.584	1.524	1.504
TCTPR-9	D_{3h}	2.823	2.523	2.403	2.316	2.265	2.247	2.176	2.098	2.058

Taula 3.30. Distàncies (d; A = àtom acceptor, D = àtom donador) i angles dels diferents ponts d'hidrogen per als compostos **32-40**.

	Enllaç d'H	d(OD--H)/Å	d(H..OA)/Å	d(OD..OA)/Å	Angle/°	(°)
	O1W--H1W..O3'	0.900(16)	1.799(16)	2.6960(19)	174(2)	1-x,1-y,1-z
32	O1W--H2W..O5	0.900(16)	1.874(17)	2.7541(18)	166(2)	-
	O7--H2L..O1W'	0.89(2)	1.65(2)	2.539(2)	173(2)	-x,1-y,-z
	O1W--H1W..O3	0.822(17)	1.875(16)	2.6950(16)	175.4(19)	-
33	O1W--H2W..O5'	0.822(18)	1.935(18)	2.7471(16)	170(2)	1-x,1-y,1-z
	O7--H2L..O1W	0.83(2)	1.72(2)	2.5353(18)	171(3)	-
	O1W--H1W..O3'	0.83(2)	1.86(2)	2.6934(17)	174(2)	-x,1-y,-z
34	O1W--H2W..O5	0.81(2)	1.94(2)	2.7427(16)	168(2)	-
	O7--H2L..O1W'	0.80(2)	1.75(2)	2.5374(18)	173(3)	1-x,1-y,1-z
	O1W--H1W..O3	0.81(3)	1.89(3)	2.694(2)	174(3)	-
35	O1W--H2W..O5'	0.75(3)	2.00(3)	2.744(2)	169(4)	-x,1-y,-z
	O7--H2L..O1W	0.78(3)	1.76(3)	2.537(2)	175(3)	-
	O1W--H1W..O3	0.80(2)	1.90(2)	2.6919(19)	173(2)	-
36	O1W--H2W..O5'	0.799(16)	1.958(18)	2.7413(18)	167(2)	1-x,1-y,1-z
	O7--H2L..O1W'	0.85(3)	1.70(3)	2.537(2)	172(3)	-1+x,y,-1+z
	O1W--H1W..O3	0.929(14)	1.762(14)	2.6895(16)	175.4(13)	-
37	O1W--H2W..O5'	0.930(15)	1.819(16)	2.7353(15)	167.9(17)	1-x,1-y,1-z
	O7--H2L..O1W	0.85(2)	1.69(2)	2.5361(18)	173(2)	-
	O1W--H1W..O3'	0.900(17)	1.786(17)	2.6852(19)	177.0(14)	-x,1-y,-z
38	O1W--H2W..O5	0.898(16)	1.847(18)	2.7321(19)	167.9(19)	-
	O7--H2L..O1W'	0.84(3)	1.70(3)	2.536(2)	176(3)	1-x,1-y,1-z
	O1W--H1W..O3	0.79(3)	1.90(2)	2.6877(17)	176(2)	-
39	O1W--H2W..O5'	0.81(2)	1.93(2)	2.7296(16)	170(2)	1-x,1-y,1-z
	O7--H2L..O1W'	0.84(3)	1.70(3)	2.5350(18)	173(3)	-x,1-y,-z
	O1W--H1W..O3	0.89(2)	1.80(2)	2.681(2)	175.9(18)	1-x,1-y,1-z
40	O1W--H2W..O5'	0.89(2)	1.85(2)	2.7243(19)	168(2)	-
	O7--H2L..O1W'	0.83(3)	1.71(3)	2.536(2)	173(3)	-x,1-y,-z

Dins la cel·la unitat de tots els compostos d'aquesta família es troba una molècula d'aigua (O1W) que, mitjançant ponts d'hidrogen amb els oxígens O3 i O5, es coordina a cada unitat dinuclear $[\text{Ln}_2(2\text{-FBz})_6(\text{terpy})_2]$. A més a més, una molècula de H-2-FBz forma un altre enllaç d'hidrogen amb la molècula d'aigua. A la Taula 3.30 es recullen les distàncies i angles d'aquests enllaços d'hidrogen per a tots els compostos de la família.

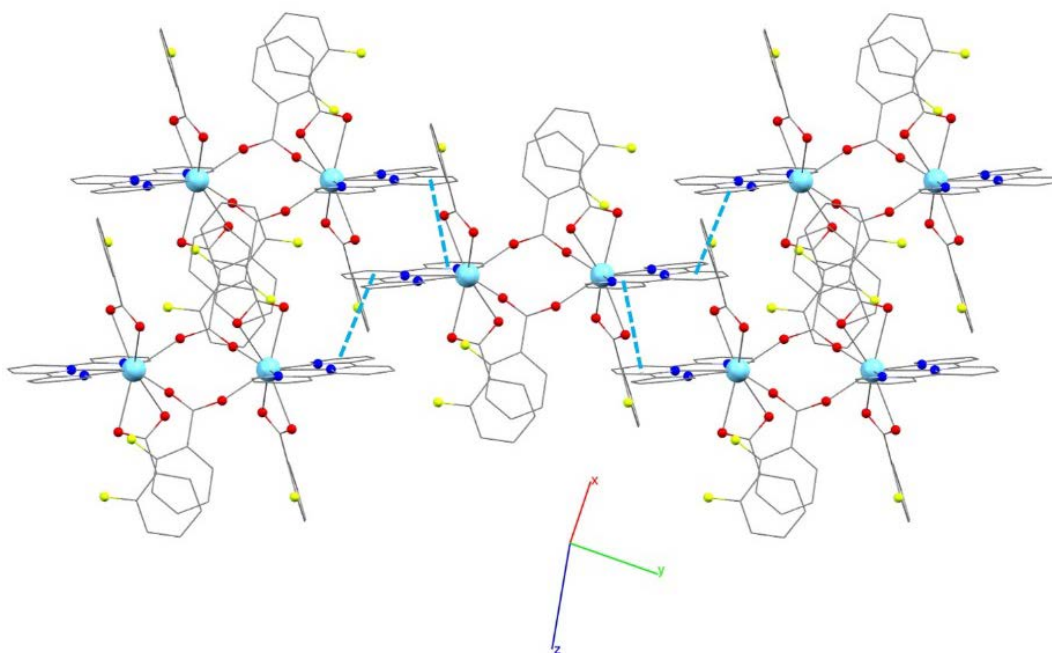


Figura 3.31. Representació de l'estructura supramolecular del compost $[\text{La}_2(2\text{-FBz})_6(\text{terpy})_2]$ (32). Les interaccions entre els anells aromàtics es representen amb línies blaves discontinües.

Cadascuna de les molècules dinuclears de Ln(III) experimenta un contacte tipus π -stacking intramolecular entre l'anell aromàtic del lligand pont 2-FBz (Cg 4 Taula 3.31) i l'anell aromàtic del lligand 2-FBz quelat que conté els oxígens O3 i O4 (Cg 5 Taula 3.31).

Taula 3.31. Operacions de simetria, distàncies (Å) i desplaçaments (Å) entre les molècules involucrades als contactes intermoleculars π - π observats en els compostos 32-40. (*) Els centres de gravetat dels anells aromàtics s'anomenen Cg.

Compost	Contacte*	Codi simetria (')	Distància Cg-Cg	Desplaçament
32	Cg(1)-Cg(2)'	1-x,-y,1-z	3.6719(10)	1.205
	Cg(2)-Cg(3)'	-x,-y,1-z	3.7231(11)	1.544
	Cg(4)-Cg(5)'	1-x,1-y,1-z	3.7631(11)	0.739
33	Cg(1)-Cg(2)'	1-x,-y,1-z	3.6759(9)	1.255
	Cg(2)-Cg(3)'	-x,-y,1-z	3.7727(9)	1.683
	Cg(4)-Cg(5)'	1-x,1-y,1-z	3.7517(10)	0.632
34	Cg(1)-Cg(2)'	1-x,-y,1-z	3.6791(9)	1.284
	Cg(2)-Cg(3)'	-x,-y,1-z	3.7970(9)	1.74
	Cg(4)-Cg(5)'	1-x,1-y,1-z	3.7529(10)	0.568
35	Cg(1)-Cg(2)'	1-x,-y,1-z	3.6857(11)	1.3
	Cg(2)-Cg(3)'	-x,-y,1-z	3.8162(12)	1.78
	Cg(4)-Cg(5)'	1-x,1-y,1-z	3.7581(12)	0.527
36	Cg(1)-Cg(2)'	1-x,-y,1-z	3.6865(10)	1.315
	Cg(2)-Cg(3)'	-x,-y,1-z	3.8332(11)	1.815
	Cg(4)-Cg(5)'	1-x,1-y,1-z	3.7610(11)	0.487
37	Cg(1)-Cg(2)'	1-x,-y,1-z	3.6868(8)	1.332
	Cg(2)-Cg(3)'	-x,-y,1-z	3.8439(9)	1.84
	Cg(4)-Cg(5)'	1-x,1-y,1-z	3.7644(9)	0.455
38	Cg(1)-Cg(2)'	1-x,-y,1-z	3.6952(11)	1.349
	Cg(2)-Cg(3)'	-x,-y,1-z	3.8589(12)	1.873
	Cg(4)-Cg(5)'	1-x,1-y,1-z	3.7679(12)	0.403
39	Cg(1)-Cg(2)'	1-x,-y,1-z	3.7003(9)	1.381
	Cg(2)-Cg(3)'	-x,-y,1-z	3.8888(9)	1.93
	Cg(4)-Cg(5)'	1-x,1-y,1-z	3.7727(10)	0.37
40	Cg(1)-Cg(2)'	1-x,-y,1-z	3.7076(11)	1.411
	Cg(2)-Cg(3)'	-x,-y,1-z	3.9115(11)	1.973
	Cg(4)-Cg(5)'	1-x,1-y,1-z	3.7859(12)	0.34

En estudiar la interacció entre les entitats dinuclears dins la xarxa cristal·lina s'observa que en tots els compostos existeixen dues interaccions supramoleculares de tipus π - π entre anells de lligands terpiridina de diferents molècules. Una d'elles es dona entre l'anell del lligand terpiridina que conté el nitrogen N1 (Cg 1 Taula 3.31) d'una molècula amb l'anell del lligand terpiridina que conté el nitrogen N2 (Cg 2 Taula 3.31) d'una altra molècula veïna. Aquesta interacció forma cadenes de molècules en la direcció [010] del sistema. Per altra banda es dona també un contacte π - π entre l'anell aromàtic d'una terpiridina que conté el nitrogen N2 amb l'anell que conté el nitrogen N3 (Cg 3 Taula 3.31) d'una altra terpiridina d'una molècula adjacent. En aquest cas es formen cadenes al llarg de la direcció [110]. La suma d'aquests dos contactes resulta en la formació d'una xarxa supramolecular. Les distàncies entre els centres de gravetat dels anells i els desplaçaments per a cadascun dels contactes π - π dels compostos es troben resumits a la Taula 3.31. Aquestes interaccions supramoleculares es troben representats a la Figura 3.31 per al compost **32**.

3.3.2.3. Estudi magnètic

Mesures magnètiques estàtiques (*dc*)

Per als compostos **33-40** s'ha mesurat la susceptibilitat magnètica en funció de la temperatura des de 2 fins als 300 K. Les corbes dels valors de $\chi_M T$ en funció de la temperatura de tots aquests compostos es troben a la Figura 3.32.a. Per als compostos **33** i **36-40** s'ha aplicat un camp magnètic estàtic de 0.3 T, mentre que per al compost **34** s'ha utilitzat un camp de 0.5 T i per al **35** un d'1 T.

Els valors de $\chi_M T$ a temperatura ambient són iguals a 3.17, 0.66, 2.80, 16.00, 24.03, 17.72, 20.01 i 4.96 cm³ mol⁻¹ K per als compostos **33-40**, respectivament. El compost **38** presenta un valor de susceptibilitat a temperatura ambient força menor de l'esperat, indicant una forta anisotropia magnètica dels ions Dy(III).^[3] Per a la resta de compostos els valors de $\chi_M T$ coincideixen amb els valors calculats per als corresponents dos ions totalment aïllats (Taula 1.1 del Capítol 1).

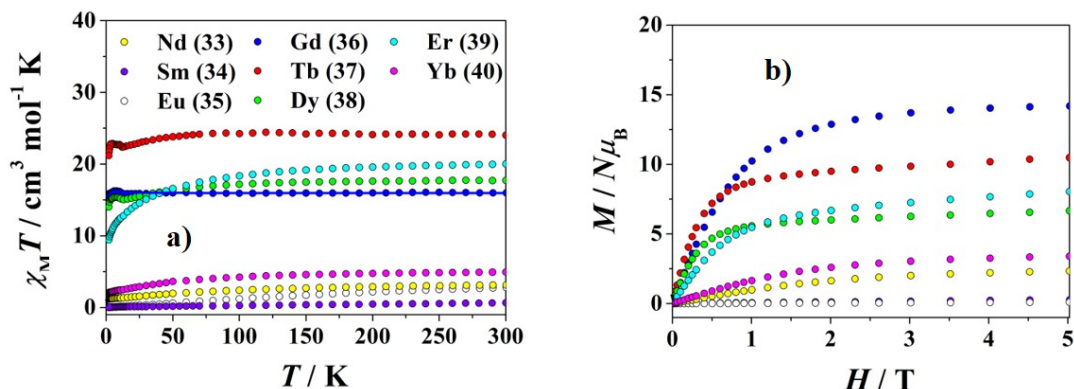


Figura 3.32. a) Gràfiques $\chi_{\text{M}}T$ enfront T per als compostos 33-40. La línia sòlida representa l'ajust pel compost de Gd(III) (36). b) M enfront H dels compostos 33-40.

Novament, en refredar la temperatura s'observen diferents comportaments de la corba de susceptibilitat per a cada compost.

Els compostos 33-35 i 40 presenten uns valors de $\chi_{\text{M}}T$ que disminueixen gradualment a mida que disminueix la temperatura. A 2 K s'observen uns valors de $\chi_{\text{M}}T$ iguals a $1.19 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (33), $0.07 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (34), $0.03 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (35) i $2.09 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (40). Pel valor de $\chi_{\text{M}}T$ a aquesta temperatura del compost d'Eu(III) es pot determinar que l'estat fonamental és el $m_J = 0$.

En el cas del compost dinuclear de Tb(III) (37) la corba dels valors de $\chi_{\text{M}}T$ enfront de T es manté gairebé constant a mida que la temperatura disminueix. A partir dels 60 K aproximadament, s'observa una baixada suau dels valors de $\chi_{\text{M}}T$ i, tot seguit, un augment d'aquests valors fins assolir un valor de $\chi_{\text{M}}T$ igual a $22.85 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 4.5 K abans de tornar a disminuir fins als $21.18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 2 K. Aquest comportament a baixa temperatura indica un possible acoblament ferromagnètic entre els ions Tb(III) dins la molècula combinat amb despoblació tèrmica dels estats excitats de baixa energia a baixes temperatures,^[63] tot i que no ha estat possible ajustar la corba amb els Hamiltonians habituals degut a la gran parametrització que comporta.

Tant els compost de Gd(III) (36) com el de Dy(III) (38) mostren una tendència molt similar al compost 37. Els màxims de $\chi_{\text{M}}T$ presenten uns valors de $16.26 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($T = 6 \text{ K}$) per al compost 36 i $15.36 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($T = 7 \text{ K}$) per al 38.

Les mesures experimentals del compost **36** s'han ajustat utilitzant el Hamiltonià d'espín isotròpic HDVV (equació 3.1) incloent-hi el paràmetre zJ' corresponent a interaccions intermoleculares. Del millor ajust obtingut s'obtenen uns paràmetres de $J = 0.076 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.01$ i $zJ' = -0.0075 \text{ cm}^{-1}$ amb $R = 2.55 \cdot 10^{-5}$, confirmant un feble acoblament ferromagnètic entre els ions Gd(III) dins la molècula.

La susceptibilitat magnètica del compost **39** disminueix gradualment a mida que disminueix la temperatura, degut a l'anisotropia magnètica del propi ió, fins arribar a assolir un valor de $\chi_{MT} = 9.43 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a $T = 2 \text{ K}$.

Per a tots els compostos s'ha mesurat també la dependència de la magnetització en funció del camp magnètic aplicat a $T = 2 \text{ K}$, Figura 3.32.b. D'aquesta gràfica cal destacar que els compostos **36-38** arriben a una magnetització de saturació de 17.17, 10.48 i 6.66 $N\mu_B$ respectivament, quan s'apliquen camps magnètics de 5 T. Aquest fet indica novament la possible anisotropia magnètica dels ions.

Per als altres ions no s'observa saturació de la magnetització i presenten uns valors de magnetització a $H = 5 \text{ T}$ iguals a 2.33 $N\mu_B$ (**33**), 0.27 $N\mu_B$ (**34**), 0.09 $N\mu_B$ (**35**) i 8.05 $N\mu_B$ (**39**).

Mesures magnètiques dinàmiques (*ac*)

S'han mesurat les propietats magnètiques dels compostos **33** i **37-40** sota camps magnètics alterns de $4 \cdot 10^{-4} \text{ T}$ per tal de comprovar si presenten comportament de molècula imant. Només el compost **38** ha mostrat dependència de la susceptibilitat en funció de la freqüència sense necessitat d'aplicar un camp magnètic extern (Figura 3.33.d). En el cas dels compostos **33**, **39** i **40** en aplicar un camp estàtic de 0.1 T s'observen els màxims de les susceptibilitats *ac* en funció de la freqüència i la temperatura (Figura 3.33.a, .g i .j, respectivament). Per altra banda, en aplicar camps magnètics *dc* de fins a 0.2 T al compost **37** no s'observa desdoblament de les corbes de χ_M'' .

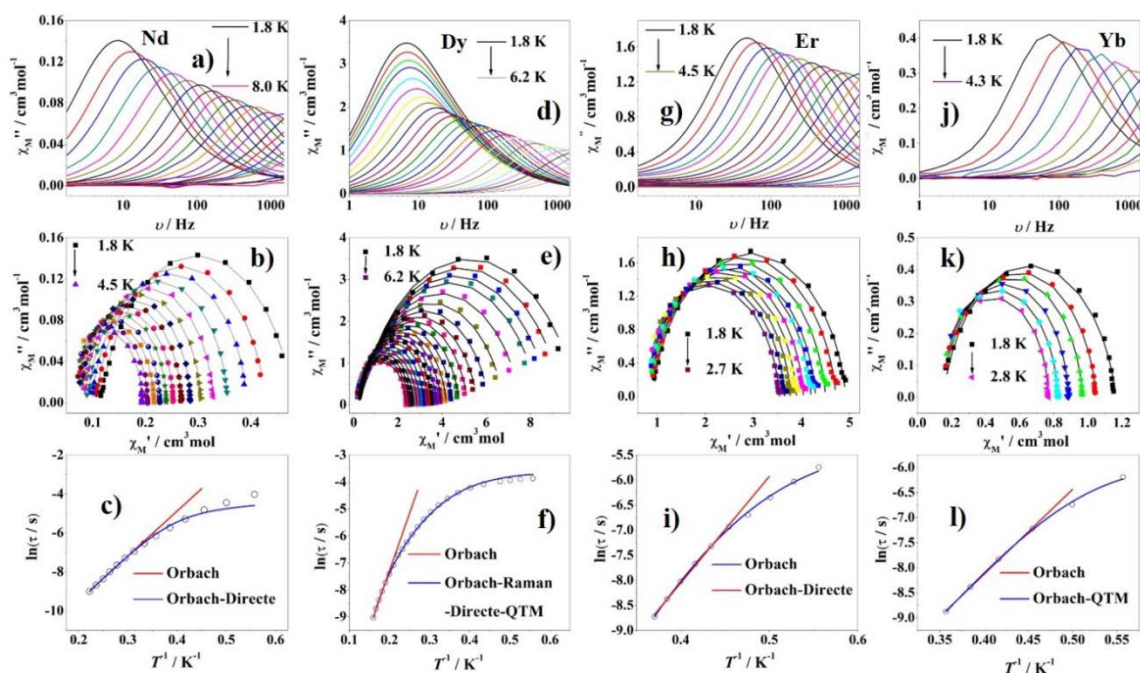


Figura 3.33. A dalt: dependència de χ_M'' en funció de la freqüència per als compostos **33** (Nd(III)) (a), **38** (Dy(III))(d), **39** (Er(III)) (g) i **40** (Yb(III)) (j). Al centre: diagrames Cole-Cole dels compostos **33** (b), **38** (e), **39** (h) i **40** (k) amb els ajustos de les dades experimentals representats amb la línia sòlida. A baix: dependència tèrmica dels temps de relaxació per el compost **33** (c), **38** (f), **39** (i) i **40** (l). Les línies vermelles i blaves representen els ajustos teòrics realitzats (veure text).

Les corbes de susceptibilitat *ac* dels compostos de **33**, **38-40** s'han modelitzat en funció de la freqüència utilitzant el model de Debye generalitzat per a temperatures d'entre 1.8 i 4.5 K (**33**), 1.8 i 6.2 K (**38**), 1.8 i 2.7 K (**39**) i 1.8 i 2.8 K (**40**). Els corresponents diagrames Argand, es mostren a la Figura 3.33.b, .e, .h i .k. Els paràmetres extrets dels ajustos realitzats (Taules xxix-xxvii del capítol Annexos) indiquen una tendència lineal dels temps de relaxació a altes temperatures que es pot ajustar a la llei d'Arrhenius (mecanisme Orbach) obtenint els paràmetres de barrera energètica efectiva (U_{eff}) i factors pre-exponencials (τ_0) de 16.1 cm^{-1} i $7.60 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ per al compost de Nd(III) (**33**), de 35.7 cm^{-1} i $3.03 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ per al de Dy(III) (**38**) de 14.8 cm^{-1} i $6.49 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ per al compost d'Er(III) (**39**) i de 11.8 cm^{-1} i $3.35 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ per al compost d'Yb(III) (**40**).

A mida que disminueix la temperatura entren en joc altres mecanismes. Per al compost **33** els valors de τ en funció de T s'ajusten tenint en compte els

processos Orbach i directe (equació 3.6) obtenint-se uns valors iguals a $\tau_0 = 5.16 \cdot 10^{-7}$ s, $U_{\text{eff}} = 17.2$ cm⁻¹ i $A = 53.93$ s⁻¹ K⁻¹. En el cas del compost **38** les dades s'han ajustat considerant tots els processos, és a dir l'Orbach, el Raman, el directe i el QTM (equació 3.8). A partir d'aquest ajust s'obtenen valors de $\tau_0 = 3.83 \cdot 10^{-9}$ s, $U_{\text{eff}} = 48.6$ cm⁻¹, $B = 0.19$ s⁻¹ K⁻ⁿ i $A = 6.17 \cdot 10^{-12}$ s⁻¹ K⁻¹ amb $n \approx 5.5$ i $\tau_{\text{QTM}} = 0.03$ s. La relaxació de la magnetització en el compost **39** es pot ajustar considerant els processos Raman i directe (equació 3.2) assolint uns paràmetres de $B = 0.34$ s⁻¹ K⁻ⁿ i $A = 126.90$ s⁻¹ K⁻¹ amb $n \approx 9$. Per al compost **40** la dependència tèrmica de τ sembla tenir lloc a través del mecanisme d'Orbach i de QTM, descrits a l'equació 3.5, amb uns paràmetres d'ajust de $\tau_0 = 1.52 \cdot 10^{-7}$ s, $U_{\text{eff}} = 11.8$ cm⁻¹ i $\tau_{\text{QTM}} = 0.003$ s.

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-U_{\text{eff}}/k_B T) + CT^n + AT + \tau_{\text{QTM}}^{-1} \quad 3.8$$

3.3.2.4. Estudi de la luminescència

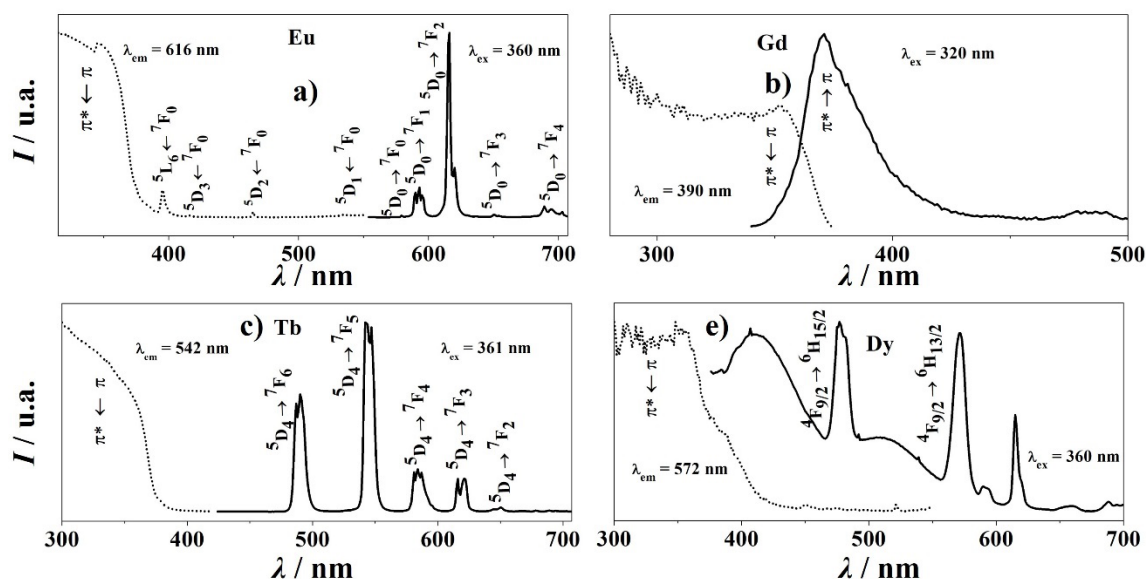


Figura 3.34. Espectres d'excitació (línia discontinua) i d'emissió (línia contínua) dels compostos **35** (a), **36** (b), **37** (b) i **38** (c) en estat sòlid i temperatura ambient.

Els espectres d'excitació i d'emissió dels compostos **33-40** s'han mesurat en estat sòlid a temperatura ambient i en el cas dels compostos emissors a l'IR proper de Nd(III) (**33**) i Er(III) (**39**) s'han realitzat també mesures a $T = 77$ K. Els espectres

es troben representats a la Figura 3.34 i a la Figura 3.35. En tots els casos, excepte en el compost de Gd(III), s'observa l'emissió de les transicions *f-f* per a cada Ln(III) corresponent. Els espectres d'excitació de les bandes d'emissió més intenses de cada compost mostren l'absorció dels lligands cromòfors 2-FBz i terpy, a longituds d'ona al voltant dels 360 nm. Per tant, es confirma la sensibilització de les emissions centrades en el metall degut a l'efecte antena dels lligands orgànics coordinats als ions 4f.

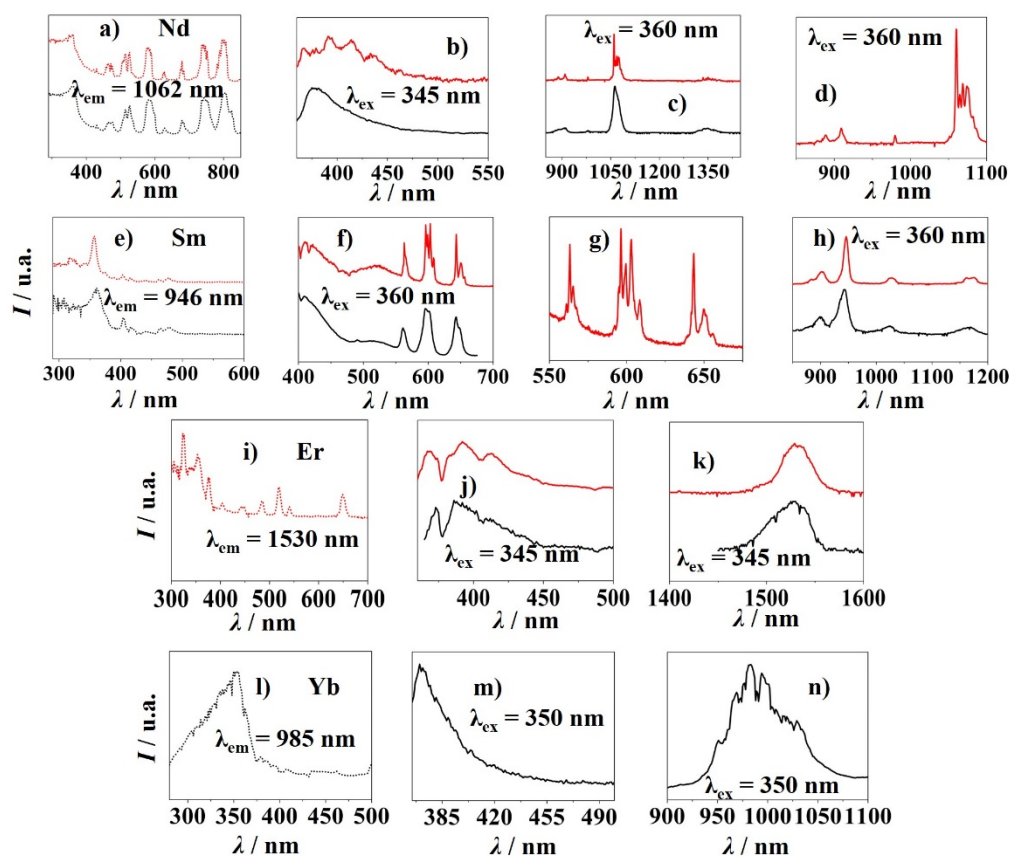


Figura 3.35. Espectres d'excitació (línia discontinua) per als compostos 33 (a), 34 (e), 39 (i) i 40 (l). Espectres d'emissió (línia contínua) per als compostos 33 (b-d), 34 (f-h), 39 (j i k) i 40 (m i n). Totes les mesures s'han realitzat en estat sòlid a temperatura ambient (línia negra) i/o a 77 K (línia vermella).

Els espectres de la luminescència del compost de Nd(III) (33) es mostren a la Figura 3.35.a - .d. Els espectres d'excitació mesurats a temperatura ambient i a 77 K ($\lambda_{em} = 1061$ nm) mostren una banda ampla deguda a l'absorbància dels lligands amb màxim a 360 nm. També s'observen bandes d'absorció del metall a 430 nm (${}^2P_{1/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$), a 465 nm (${}^2K_{15/2} + {}^4G_{11/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$), a 514 nm (${}^2K_{13/2} + {}^4G_{9/2} \leftarrow$

$^4I_{9/2}$), a 526 nm ($^4G_{7/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$), a 582 nm ($^2G_{7/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$), a 627 nm ($^2H_{11/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$), a 680 nm ($^4F_{9/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$), a 743 nm ($^4F_{7/2} + ^4S_{3/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$) i a 802 nm ($^4F_{5/2} + ^2H_{9/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$). La relació d'intensitats entre les bandes d'excitació π - π^* i les del metall indiquen que l'emissió del compost s'afavoreix quan s'excita dins del rang d'absorcions dels lligands. Per tant, quan la mostra s'excita a 360 nm s'observen les bandes d'emissió de les transicions $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ a 909 nm, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ a 1061 nm i $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ a 1349 nm així com l'emissió residual dels fragments orgànics al voltant dels 400 nm. L'espectre d'emissió a baixa temperatura presenta desdoblament de les bandes de les transicions $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ i $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, però en cap cas és possible observar totes les components Stark dels multiplets.

A temperatura ambient i sota una excitació de 360 nm el compost de Sm(III) (34) mostra les emissions a la zona del visible corresponents a les transicions $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ a longituds d'ona iguals a 561 nm ($J = 5/2$), 596 nm ($J = 7/2$) i 643 nm ($J = 9/2$) (Figura 3.35.f). A més a més, s'observa un pic ample centrat a 410 nm que s'atribueix a l'emissió residual dels lligands orgànics presents, indicant que en aquest compost la transferència energètica lligand-metall no és completament eficient. L'espectre mesurat a 77 K mostra les bandes d'emissió més definides, i en el cas de la transició $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ és possible observar les components Stark del multiplet fonamental a 561 nm, 563 nm i 565 nm (Figura 3.35.g). Per a la transició $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ es revelen bandes a 596 nm, 599 nm 603 nm i 608 nm, que podrien correspondre a les quatre components del multiplet $^6H_{7/2}$, tot i així s'intueixen bandes menys intenses al voltant dels 590 nm. Per a la transició $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ únicament s'observen tres desdoblements dels cinc subestats del multiplet $^6H_{9/2}$ a 643 nm, 650 nm i 655 nm. Aquest compost també presenta emissió a la zona de l'IR proper sota excitació a 360 nm. A la Figura 3.35.h es representen les bandes d'emissió centrades als 901 nm, 946 nm, 1025 nm i 1169 nm que s'assignen a les transicions $^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{1/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ i $^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$, respectivament. Dels espectres d'excitació mesurats a $\lambda_{em} = 946$ nm a 77 K i a temperatura ambient (Figura 3.35.e) destaquen els pics de baixa intensitat a 404 nm i 467 nm corresponents a l'absorció directa del Sm(III) des de l'estat fonamental $^6H_{5/2}$ als excitats $^4L_{13/2}$ i $^4G_{7/2}$, respectivament.

L'espectre d'excitació del compost d'Eu(III) (**35**), mesurat a $\lambda_{em} = 616$ nm, també mostra bandes d'absorció directa del metall poc intenses en comparació amb el senyal corresponent als lligands, assignades a la Figura 3.34.a. Per tant, en aquest cas, l'emissió del compost s'atribueix novament a la transferència energètica dels lligands cap al metall. A l'espectre d'emissió s'observen únicament les transicions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ de l'ió, centrades a 579 nm ($J = 0$), 593 nm ($J = 593$ nm), 616 nm ($J = 2$), 650 nm ($J = 3$) i 689 nm ($J = 4$). Entre les bandes d'emissió, la transició ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ és la més intensa, donant una coloració vermella al compost i mostra signes de desdoblament, indicant que el l'ió Eu(III) no presenta centre d'inversió.^[3,61] La transició no desdoblada ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ revela que només hi ha un tipus d'entorn de coordinació de l'ió Eu(III) en tota l'estructura, tal i com es dedueix de les mesures de difracció de Raigs-X en monocristall. L'absència de bandes d'emissió dels lligands indica l'eficiència de l'efecte antena en aquest compost.

L'estudi de la luminescència del compost de Gd(III) (**36**) ens revela novament la banda d'excitació de les transicions $\pi-\pi^*$ (Figura 3.34.b). L'espectre d'emissió, mostrat a la mateixa Figura 3.34.b, mostra les bandes dels lligands al voltant dels 374 nm degut a que en aquest cas l'efecte antena no és viable ja que l'estat electrònic excitat per a l'ió Gd(III) és de major energia que l'estat excitat π^* dels lligands.

L'espectre d'emissió del compost de Tb(III) (**7**), representat a la Figura 3.34.c, mostra les transicions ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ a 490 nm ($J = 6$), 542 nm ($J = 5$), 584 nm ($J = 4$), 616 nm ($J = 3$) i a 650 nm ($J = 2$). L'emissió és verda degut a la intensitat dominant de la transició ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. En observar l'espectre d'excitació (Figura 3.34.c), centrat a la longitud d'ona d'aquesta banda d'emissió, es demostra novament que les propietats emissores del compost són degudes a l'absorció de la llum per part del lligand. En no observar-se bandes d'emissió del lligand, es demostra que la transferència energètica és completa.

Tal i com es pot veure a la Figura 3.34.d les propietats luminescents del Dy(III) en el compost **38** mostren l'emissió de llum blava degut a les transicions ${}^7F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ a 477 nm i ${}^7F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ a 572 nm del metall lantànid. Destaca també el pic

de forma ampla centrat als 410 nm que correspon a l'emissió residual dels lligands. De l'espectre d'excitació del compost, mesurat a $\lambda_{em} = 572$ nm es conclou que l'emissió es dona gràcies a l'efecte antena, tot i que en aquest cas la transferència no és completament eficient, degut a la proximitat d'energies entre els estats excitats del metall i dels lligands.

La sensibilització de les transicions *f-f* també s'observa en el compost d'Er(III) (39) (Figura 3.35.i - .k). Els espectres d'emissió ($\lambda_{ex} = 345$ nm) mesurats a temperatura ambient i a 77 K mostren la transició ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ a 1530 nm i l'emissió residual dels lligands en forma de banda ampla centrada als 400 nm. L'espectre d'excitació mesurat a $\lambda_{em} = 1530$ nm i a 77 K mostra bandes d'absorció dels lligands per sota dels 390 nm així com bandes d'absorció dels ions Er(III), menys intenses, a 403 nm (${}^4G_{3/2}$, ${}^4F_{3/2}$ i ${}^2H_{3/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$), a 448 nm (${}^4F_{5/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$), a 486 nm (${}^4F_{7/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$), a 519 nm (${}^2H_{11/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$), a 540 nm (${}^4S_{3/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$) i a 649 nm (${}^4F_{9/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$).

El complex d'Yb(III) (40) mostra una feble emissió en forma de banda ampla centrada als 895 nm atribuïda a la transició interna del metall ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (Figura 3.35.n) quan la mostra s'excita a 350 nm. La transferència energètica lligand-metall no és completa, tal i com reflexa l'emissió residual dels lligands (Figura 3.35.m). L'espectre d'excitació mesurat a temperatura ambient i a $\lambda_{em} = 985$ nm mostra l'absorbància dels lligands per sota dels 375 nm (Figura 3.35.l).

3.4. Compostos derivats dels àcids (R)-(-)- o (S)-(+)-2-(6-metoxi-2-naftil)propioníc

L'enantiòmer (S) de l'àcid 2-(6-metoxi-2-naftil)propioníc (S-HL₁), comunament conegut amb el nom de Naproxèn, és un dels medicaments antiinflamatoris no esteroïdals (AINE) més utilitzats actualment. Pertanyent al grup AINE dels àcids arilacètics, el Naproxèn actua també com a analgèsic i antipirètic^[64] i

s'utilitza per a tractar malalties inflamatòries com l'artritis reumatoide, la espondilitis anquilosant i la osteoartritis.^[65]

A més, l'àcid 2-(6-metoxi-2-naftil)propioníc és capaç de coordinar-se amb metalls a partir del grup carboxilat. A la bibliografia existeixen exemples de complexos amb Naproxèn i metalls de transició com ara Cu(II),^[66-68] Co(II),^[69] Ni(II), Zn(II) i Cd(II),^[67] que poden presentar propietats bioactives podent-se enllaçar a l'ADN^[68] o presentar propietats antioxidants,^[69] així com propietats òptiques i ferroelèctriques derivades de la quiralitat del compost.^[67]

Degut al seu ús medicinal és necessari desenvolupar mètodes senzills per a la seva determinació en biofluids o en superfícies d'equipaments farmacèutics per a assegurar la seva neteja. Un dels mètodes de detecció utilitzats deriva de la sensibilització de les emissions característiques dels metalls 4f, majoritàriament aplicat amb ions Eu(III) i Tb(III), quan aquests metalls es coordinen a les espècies antiinflamatòries.^[70]

Fins al moment s'han publicat tres compostos amb Ln(III) obtinguts a partir de l'espècie desprotonada del Naproxèn i del lligand secundari phen amb fórmula molecular $[Ln_2(S-L_1)_6(phen)_2]$ on Ln = Gd, Dy i Er.^[71] L'estructura cristal·lina, obtinguda per als compostos de Dy(III) i Gd(III), revela que en cada molècula els dos ions Ln(III) es troben units per quatre lligands S-L₁ pont en mode de coordinació *syn-syn* i, per tant, el nucli dinuclear presenta una arquitectura com la que es representa a l'Esquema 3.3.b. L'estudi magnètic dels compostos revela comportament SMM del compost de Dy(III) sota l'aplicació d'un camp magnètic estàtic.

En aquest apartat es presenten els compostos de Ln(III) obtinguts a partir de les espècies enantiomèricament pures dels àcids (R)-(-)- o (S)-(+)-2-(6-metoxi-2-naftil)propioníc (R- o S-HL₁) i del lligand 1,10-fenantrolina (phen).

Les parelles enantiomèriques dels compostos **41-45** presenten la mateixa estructura amb fórmula molecular $[Ln_2(R-L_1)_6(phen)_2] \cdot 3DMF \cdot H_2O$ per Ln(III) = Nd (**R-41**), Eu (**R-42**), Gd (**R-43**), Tb (**R-44**) i Dy (**R-45**) i $[Ln_2(S-L_1)_6(phen)_2] \cdot 3DMF \cdot H_2O$ per Ln(III) = (**S-41**), Eu (**S-42**), Gd (**S-43**), Tb (**S-44**) i Dy

(S-45). Tal i com es veurà a continuació, aquests nous compostos no són isoestructurals respecte dels compostos anteriorment publicats, doncs en el cas de 41-45 els dos ions Ln(III) es troben units per quatre lligands carboxilat pont on dos dels lligands presenten coordinació *syn-syn* i els dos restants presenten mode pont/quelant (Esquema 3.3.d).

Malgrat els diferents intents, no ha estat possible obtenir l'estructura dels compostos d'Yb(III) (*R*- i *S*-46) que, tal i com es discutirà més endavant, han estat caracteritzats per difracció de Raigs-X en pols. No s'ha obtingut cap sòlid quan s'ha treballat amb Er(III) així com tampoc de les corresponents síntesis amb Ln(III) i lligands carboxilat L₁ sota la presència de lligands secundaris bpy o terpy.

Dels nous compostos 41-46 s'ha realitzat l'estudi estructural, el magnètic i el foto-físic, incloent-hi estudis de Dicroisme Circular (DC) i luminescència circularment polaritzada (CPL en referència a les corresponents sigles en anglès) degut a les propietats quirals dels complexos induïdes pel lligand carboxilat.

3.4.1. Procediment experimental

Per a l'obtenció dels compostos 41-46 s'ha seguit el següent procediment experimental: es prepara una dissolució de 1.5 mmol de lligand *R*- o *S*-HL₁ i 1.5 mmol de KOH en 15 mL de MeOH per tal de desprotonar l'àcid carboxílic i es deixa en agitació a temperatura ambient durant una hora. Tot seguit, s'addicionen a la mescla 0.3 mmol de phen en 10 mL de MeOH i una altra dissolució de 0.25 mmol de LnCl₃·6H₂O en 5 mL de DMF (on *S*-HL₁ i Ln = Nd per *S*-41, *R*-HL₁ i Ln = Nd per *R*-41, *S*-HL₁ i Ln = Eu per *S*-42, *R*-HL₁ i Ln = Eu per *R*-42, *S*-HL₁ i Ln = Gd per *S*-43, *R*-HL₁ i Ln = Gd per *R*-43, *S*-HL₁ i Ln = Tb per *S*-44, *R*-HL₁ i Ln = Tb per *R*-44, *S*-HL₁ i Ln = Dy per *S*-45, *R*-HL₁ i Ln = Dy per *R*-45 i *S*-HL₁ i Ln = Yb per *S*-46, *R*-HL₁ i Ln = Yb per *R*-46). La mescla incolora resultant es deixa agitant a temperatura ambient durant una hora més. Al cap d'aproximadament un mes s'obtenen cristalls dels compostos 41, 42, 44 i

45 adients per a ser mesurats per difracció de Raigs-X sobre monocristall. Per Ln = Gd(III) i Yb(III) no ha estat possible obtenir monocristalls. A la Taula 3.32 i a la Taula 3.33 es mostren, respectivament, les anàlisis elementals i les bandes més rellevants de l'espectre d'IR dels complexos **41-46**.

Taula 3.32. Anàlisis elementals teòriques i experimentals dels compostos **41-46**.

Compost	Teòric			Experimental		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N
S-41	62.13	5.21	4.33	61.3	5.2	4.4
R-41	62.13	5.21	4.33	62.3	5.1	4.3
S-42	61.71	5.18	4.30	60.0	4.9	3.7
R-42	61.71	5.18	4.30	59.6	4.8	3.6
S-43	61.43	5.15	4.28	61.5	5.2	4.3
R-43	61.43	5.15	4.28	61.4	5.2	4.3
S-44	61.34	5.15	4.28	59.3	4.6	3.4
R-44	61.34	5.15	4.28	56.1	4.6	3.7
S-45	61.14	5.13	4.27	59.9	5.14	4.0
R-45	61.14	5.13	4.27	59.0	4.9	3.9
S-46	60.59	5.08	4.33	61.0	5.1	4.5
R-46	60.59	5.08	4.33	60.9	5.2	4.2

Taula 3.33. Intensitat (m = mitjana, f = forta i mf = molt forta) i assignació^[30] de les bandes de l'espectre d'IR més rellevants dels compostos **41-46**. (a) = -COO⁻ en mode de coordinació *syn-syn*. (b) = -COO⁻ en mode de coordinació pont – quelat. (c) = -COO⁻ en mode de coordinació quelat.

Compost	Bandes IR seleccionades (cm ⁻¹)
S-41	3461 (m, $\nu_{\text{H}_2\text{O}(\text{O-H})}$), 3057-2835 (f, $\nu_{\text{CH}_3(\text{C-H})}$), 1673 (f, $\nu_{(\text{N=O})}$), 1635 (f, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$), 1599 (mf, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1585 (f, $\nu_{(\text{C=N})}$), 1558 (f, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1486 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1457 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1424 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$)
R-41	3461 (m, $\nu_{\text{H}_2\text{O}(\text{O-H})}$), 3057-2838 (f, $\nu_{\text{CH}_3(\text{C-H})}$), 1673 (f, $\nu_{(\text{N=O})}$), 1632 (f, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$), 1599 (mf, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1588 (f, $\nu_{(\text{C=N})}$), 1545 (f, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1486 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1458 (f, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1422 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$)
S-42	3454 (m, $\nu_{\text{H}_2\text{O}(\text{O-H})}$), 3047-2827 (f, $\nu_{\text{CH}_3(\text{C-H})}$), 1673 (m, $\nu_{(\text{N=O})}$), 1632 (f, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$), 1604 (mf, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1589 (f, $\nu_{(\text{C=N})}$), 1550 (f, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1486 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1460 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1426 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$)
R-42	3444 (m, $\nu_{\text{H}_2\text{O}(\text{O-H})}$), 3047-2819 (m, $\nu_{\text{CH}_3(\text{C-H})}$), 1673 (mf, $\nu_{(\text{N=O})}$), 1633 (f, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$), 1603 (mf, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1587 (f, $\nu_{(\text{C=N})}$), 1556 (f, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1486 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1462 (mf, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1425 (f, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$)
S-43	3419 (m, $\nu_{\text{H}_2\text{O}(\text{O-H})}$), 3047-2835 (m, $\nu_{\text{CH}_3(\text{C-H})}$), 1673 (f, $\nu_{(\text{N=O})}$), 1635 (f, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$), 1604 (mf, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1589 (f, $\nu_{(\text{C=N})}$), 1558 (m, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1486 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1458 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1425 (f, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$)
R-43	3443 (m, $\nu_{\text{H}_2\text{O}(\text{O-H})}$), 3047-2835 (m, $\nu_{\text{CH}_3(\text{C-H})}$), 1671 (f, $\nu_{(\text{N=O})}$), 1631 (f, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$), 1603 (mf, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1584 (f, $\nu_{(\text{C=N})}$), 1553 (m, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1485 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1456 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1423 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$)
S-44	3446 (m, $\nu_{\text{H}_2\text{O}(\text{O-H})}$), 3057-2838 (f, $\nu_{\text{CH}_3(\text{C-H})}$), 1673 (f, $\nu_{(\text{N=O})}$), 1633 (f, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$), 1604 (mf, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1589 (f, $\nu_{(\text{C=N})}$), 1553 (f, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1486 (f, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1450 (f, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1426 (f, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$)
R-44	3448 (m, $\nu_{\text{H}_2\text{O}(\text{O-H})}$), 3057-2835 (f, $\nu_{\text{CH}_3(\text{C-H})}$), 1672 (f, $\nu_{(\text{N=O})}$), 1631 (f, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$), 1604 (mf, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1588 (f, $\nu_{(\text{C=N})}$), 1552 (f, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1482 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1460 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1425 (f, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$)
S-45	3443 (m, $\nu_{\text{H}_2\text{O}(\text{O-H})}$), 3055-2827 (f, $\nu_{\text{CH}_3(\text{C-H})}$), 1671 (f, $\nu_{(\text{N=O})}$), 1633 (m, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$), 1604 (mf, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1588 (m, $\nu_{(\text{C=N})}$), 1554 (m, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1485 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1459 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1425 (f, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$)
R-45	3443 (m, $\nu_{\text{H}_2\text{O}(\text{O-H})}$), 3047-2835 (f, $\nu_{\text{CH}_3(\text{C-H})}$), 1671 (f, $\nu_{(\text{N=O})}$), 1633 (m, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$), 1604 (mf, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1585 (m, $\nu_{(\text{C=N})}$), 1554 (m, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1485 (f, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1459 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1425 (f, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$)
S-46	3446 (f, $\nu_{\text{H}_2\text{O}(\text{O-H})}$), 3057-2820 (m, $\nu_{\text{CH}_3(\text{C-H})}$), 1647 (f, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$), 1604 (f, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1579 (m, $\nu_{(\text{C=N})}$), 1550 (m, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1483 (f, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1455 (m, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1425 (f, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$)
R-45	3446 (m, $\nu_{\text{H}_2\text{O}(\text{O-H})}$), 3057-2839 (m, $\nu_{\text{CH}_3(\text{C-H})}$), 1648 (mf, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$), 1605 (m, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1578 (f, $\nu_{(\text{C=N})}$), 1550 (m, $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1484 (f, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{c}}}$), 1455 (f, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{b}}}$), 1424 (f, $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)^{\text{a}}}$)

3.4.2. Estudi estructural

Els compostos $[\text{Ln}_2(\text{R-L}_1)_6(\text{phen})_2] \cdot 3\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (on $\text{Ln}(\text{III}) = \text{Nd}$ (**R-41**), Eu (**R-42**), Tb (**R-44**) i Dy (**R-45**)) i els compostos $[\text{Ln}_2(\text{S-L}_1)_6(\text{phen})_2] \cdot 3\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (on $\text{Ln}(\text{III}) = \text{Nd}$ (**S-41**), Eu (**S-42**), Tb (**S-44**) i Dy (**S-45**)), són isomorfs entre ells i cristal·litzen en el grup espacial triclínic no centrosimètric P1. Basats en les anàlisis elementals, els espectres d'IR i els diagrames de difracció de Raigs-X en pols, mostrats a la Figura 3.36, es proposa que els compostos de $\text{Gd}(\text{III})$ **R-43** i **S-43** són isoestructurals als compostos enantiomèrics corresponents **41**, **42**, **44** i **45**.

El diagrama de difracció de Raigs-X en pols del compost d' $\text{Yb}(\text{III})$ **S-46** (Figura 3.36) mostra clarament que el compost no és isoestructural a **S-41-45**. Possiblement, per a aquest ió, amb el radi iònic més petit dins la sèrie dels lantànids, l'esfera de coordinació perd un punt de coordinació i passa a ser octacoordinada, tal i com s'ha observat en els compostos derivats de l'àcid 2-F-benzoic i 1,10-fenantrolina (apartat 3.3.1) i en altres compostos de la bibliografia.^[72]

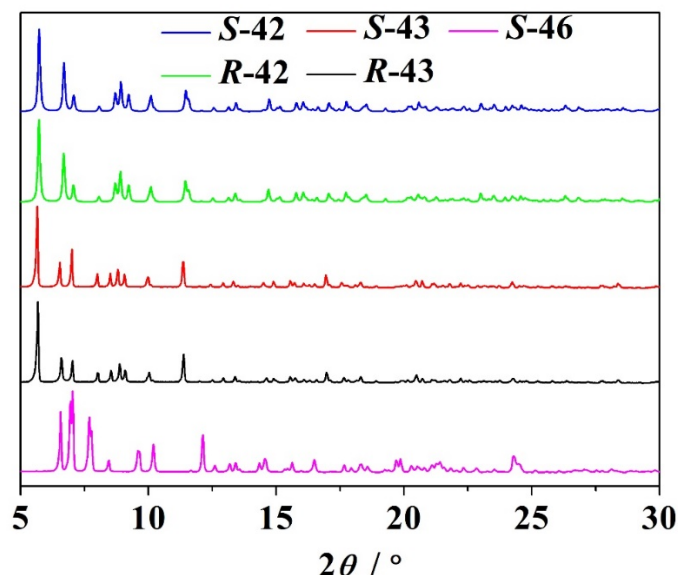


Figura 3.36. Diagrames de difracció de Raigs-X experimentals en pols dels compostos **R-43**, **S-43** i **S-46**. Els diagrames experimentals dels compostos de $\text{Gd}(\text{III})$ **R-43** i **S-43** coincideixen amb els diagrames calculats a partir de l'estructura cristal·lina dels compostos **R-42** i **S-42**. En canvi el compost de $\text{Yb}(\text{III})$ **S-46** mostra un diagrama experimental que demostra la no isoestructuralitat del complex respecte a **S-41-45**.

Per a la resta de compostos derivats dels lligands *R*- o *S*-L₁, l'estudi de la corresponent estructura cristal·lina per difracció de Raigs-X sobre monocristall revela que, deixant de banda la isomeria òptica, les unitats dinuclears són iguals tant per als enantiòmers *R* com per als *S*. És per això que per tal de descriure el fragment dinuclear d'aquest conjunt de compostos s'utilitza, com a mode d'exemple, el compost **S-44** (Figura 3.37.a).

Compost [Tb₂(S-L₁)₆(phen)₂]·3DMF·H₂O (S-44·3DMF·H₂O)****

El complex dinuclear **S-44** està format per sis lligands S-HL₁ desprotonats i dos lligands phen. Els dos ions Tb(III) presenten la mateixa esfera de coordinació nona-coordinada formada per dos àtoms de nitrogen (N1 i N2 per Tb1 i N3 i N4 per Tb2) d'un lligand 1,10-fenantrolina i per set àtoms d'oxigen que provenen dels sis lligands S-L₁. Els oxígens O9 i O10 per al Tb1 i els oxígens O11 i O12 per al Tb2 formen part del grup carboxilat dels dos lligands S-L₁ en mode de coordinació quelant (Esquema 3.1.b). Mitjançant els cinc oxígens restants coordinats a cadascun dels dos Tb(III), quatre lligands S-L₁ actuen com a pont entre els dos ions metàl·lics. Dos dels carboxilats ho fan amb mode de coordinació *syn-syn* via els oxígens O1 i O2 i O5 i O6, mentre que els altres dos lligands S-L₁ pont restants presenten el mode de coordinació tipus pont/quelant on els oxígens O3 i O7 es coordinen als dos ions Tb(III) i els oxígens O4 i O8 interaccionen, únicament, amb els ions Tb1 i Tb2, respectivament. Les distàncies d'enllaç de l'esfera de coordinació dels dos cations Tb(III) es troben recollides a la Taula 3.34.

Els entorns de coordinació TbN₂O₇ dels ions Tb1 i Tb2, representat a la Figura 3.37.b, presenten una geometria de mescla de poliedres tipus *Muffin* (MFF-9) i tipus *spherical capped square antiprism* (CSAPR-9). A la Taula 3.35 es recullen els valors de mesures de forma contínua per als ions Ln(III) tant del compost **S-44** com dels *R/S*- **42**, **44** i **45**. En tots aquests compostos els ions Ln1 i Ln2 presenten la mateixa mescla de poliedres de coordinació, però existeixen lleugeres diferències entre els entorns que poden provocar divergències en les propietats físiques associades als ions.

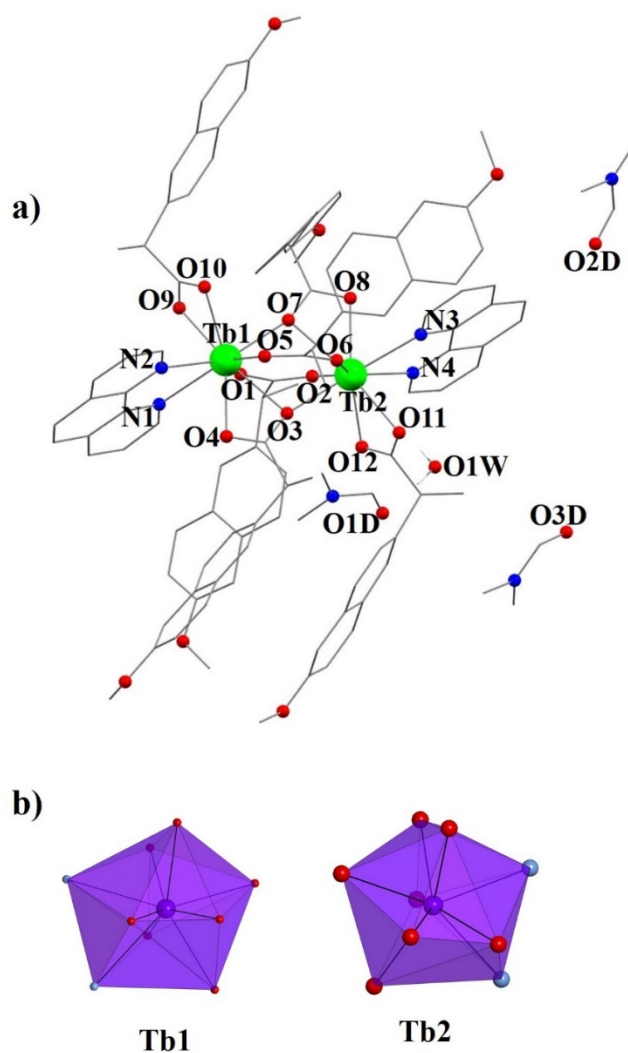


Figura 3.37. a) Representació parcialment numerada del compost S-44. Codi de colors: gris = C, blau = N, vermell = O, verd = Tb. b) Representació de les geometries de coordinació dels ions Tb1 i Tb2 en el compost S-44.

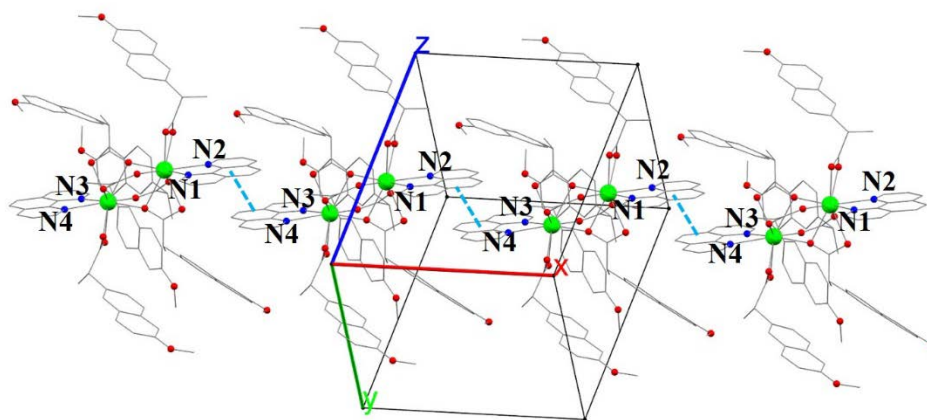


Figura 3.38. Estructura supramolecular del compost S-44. Les interaccions π -stacking es representen en blau.

Taula 3.34. Distàncies d'enllaç (en Å) de les esferes de coordinació dels ions Ln(III) i angles (en °) més rellevants per als compostos *R*- i *S*- 41, 42, 44 i 45.

Enllaç/angle	S-41	R-41	S-42	R-42	S-44	R-44	S-45	R-45
Ln1··Ln2	3.997(1)	3.999(4)	3.949(6)	3.946(4)	3.917(4)	3.917(5)	3.902(4)	3.904(4)
Ln1-O1	2.379(1)	2.440(6)	2.355(6)	2.386(6)	2.339(5)	2.370(6)	2.337(7)	2.345(6)
Ln1-O3	2.550(1)	2.620(5)	2.518(6)	2.567(6)	2.499(5)	2.544(5)	2.496(6)	2.538(5)
Ln1-O4	2.542(1)	2.512(6)	2.506(6)	2.486(6)	2.478(5)	2.459(5)	2.455(7)	2.451(6)
Ln1-O5	2.424(1)	2.422(7)	2.388(7)	2.388(5)	2.353(5)	2.357(5)	2.336(8)	2.373(5)
Ln1-O7	2.425(9)	2.392(6)	2.374(7)	2.368(5)	2.335(5)	2.351(5)	2.332(7)	2.335(5)
Ln1-O9	2.460(1)	2.566(6)	2.436(8)	2.508(7)	2.410(5)	2.482(6)	2.399(8)	2.476(6)
Ln1-O10	2.542(9)	2.492(6)	2.513(6)	2.466(6)	2.496(5)	2.443(6)	2.494(8)	2.422(6)
Ln1-N1	2.690(1)	2.645(7)	2.644(8)	2.615(7)	2.618(6)	2.587(7)	2.598(8)	2.583(7)
Ln1-N2	2.616(1)	2.650(7)	2.578(8)	2.613(7)	2.548(5)	2.585(7)	2.545(8)	2.557(7)
Ln2-O2	2.415(1)	2.422(7)	2.373(7)	2.378(7)	2.356(5)	2.353(5)	2.344(8)	2.334(5)
Ln2-O3	2.389(9)	2.421(5)	2.365(7)	2.369(5)	2.348(5)	2.335(5)	2.331(7)	2.326(5)
Ln2-O6	2.445(9)	2.395(6)	2.405(7)	2.365(6)	2.367(5)	2.337(5)	2.336(8)	2.334(5)
Ln2-O7	2.610(9)	2.549(6)	2.577(6)	2.522(6)	2.552(5)	2.504(5)	2.538(6)	2.495(6)
Ln2-O8	2.515(9)	2.553(5)	2.482(6)	2.500(6)	2.461(5)	2.481(5)	2.452(7)	2.454(5)
Ln2-O11	2.577(1)	2.469(7)	2.512(7)	2.432(7)	2.484(6)	2.410(7)	2.462(8)	2.406(5)
Ln2-O12	2.482(9)	2.539(6)	2.454(8)	2.506(6)	2.443(6)	2.497(5)	2.424(8)	2.501(6)
Ln2-N3	2.641(1)	2.677(6)	2.609(8)	2.637(6)	2.582(7)	2.623(6)	2.582(8)	2.591(6)
Ln2-N4	2.642(1)	2.616(7)	2.605(8)	2.570(7)	2.581(7)	2.552(5)	2.556(8)	2.536(7)
Ln1-O3-Ln2	108.0(4)	104.9(2)	107.9(2)	106.1(2)	107.8(2)	106.7(2)	107.8(2)	106.7(2)
Ln1-O7-Ln2	105.1(3)	108.0(2)	105.7(2)	107.6(2)	106.5(2)	107.5(2)	106.4(2)	107.8(2)

Taula 3.35. Mesures de forma contínua calculades amb el programa SHAPE per als compostos *R*- i *S*- 41, 42, 44 i 45.

Poliedre				Poliedre			
		CSAPR-9	MFF-9			CSAPR-9	MFF-9
Compost	Ln(III)	C _{4v}	C _{2v}	Compost	Ln(III)	C _{4v}	C _{2v}
<i>R</i> -41	<i>R</i> -Nd1	1.831	1.683	<i>R</i> -44	<i>R</i> -Tb1	1.612	1.452
	<i>R</i> -Nd2	1.66	1.228		<i>R</i> -Tb2	1.547	1.175
<i>S</i> -41	<i>S</i> -Nd1	1.742	1.284	<i>S</i> -44	<i>S</i> -Tb1	1.529	1.151
	<i>S</i> -Nd2	1.785	1.638		<i>S</i> -Tb2	1.613	1.464
<i>R</i> -42	<i>R</i> -Eu1	1.448	1.584	<i>R</i> -45	<i>R</i> -Dy1	1.62	1.436
	<i>R</i> -Eu2	1.448	1.584		<i>R</i> -Dy2	1.488	1.154
<i>S</i> -42	<i>S</i> -Eu1	1.577	1.183	<i>S</i> -45	<i>S</i> -Dy1	1.511	1.144
	<i>S</i> -Eu2	1.7	1.538		<i>S</i> -Dy2	1.61	1.432

En tots els compostos *R*- i *S*- **41**, **42**, **44** i **45** cocrystal·litzen tres molècules de DMF i una d'aigua. A nivell estructural, les diferències entre les estructures derivades de l'àcid *S*-HL₁ i les derivades de l'àcid *R*-HL₁ es troben en un dels ponts d'hidrogen que formen la molècula d'aigua i la unitat dinuclear. Mentre que en els enantiòmers amb el lligand *S*-L₁ l'H1W de l'aigua forma un pont amb l'àtom O11 d'un dels dos carboxilats quelants (mostrat a la Figura 3.38 per *S*-**44**), per als enantiòmers amb lligand *R*-L₁ l'H1W interacciona amb l'oxigen O9 de l'altre carboxilat quelant de l'estructura dinuclear. Per altra banda, l'hidrogen H2W de la molècula d'H₂O interacciona, en tots dos casos, amb l'oxigen O1D d'una de les molècules de DMF. Els paràmetres estructurals dels diferents enllaços d'hidrogen dels compostos *R*- i *S*- **41**, **42**, **44** i **45** es poden consultar a la Taula 3.36.

Taula 3.36. Distàncies (d; A = àtom acceptor, D = àtom donador) i angles dels diferents ponts d'hidrogen per als *R*- i *S*- **41**, **42**, **44** i **45**.

	Enllaç d'H	d(OD--H)/Å	d(H..A)/Å	d(OD..A)/Å	Angle/°	(°)
<i>S</i> - 41	O1W--H1W..O11	0.90(4)	2.01(5)	2.908(13)	173(13)	-
	O1W--H2W..O1D	0.90(6)	1.97(6)	2.866(12)	174(10)	-
<i>R</i> - 41	O1W--H1W..O9	0.90(3)	2.04(4)	2.929(9)	168(6)	-1+x,1+y,z
	O1W--H2W..O1D	0.90(3)	2.02(3)	2.865(9)	156(6)	-1+x,y,z
<i>S</i> - 42	O1W--H1W.. O11	0.90(2)	2.06(3)	2.921(9)	160(8)	-1+x,1+y,z
	O1W--H2W.. O1D	0.90(4)	2.01(5)	2.860(10)	158(6)	-
<i>R</i> - 42	O1W--H1W.. O9	0.93(3)	1.98(3)	2.905(8)	170(8)	-
	O1W--H2W.. O1D	0.94(4)	1.92(4)	2.856(8)	176(12)	-
<i>S</i> - 44	O1W--H1W.. O11	0.93(4)	2.03(4)	2.914(8)	159(9)	-
	O1W--H2W.. O1D	0.93(5)	1.93(5)	2.861(8)	173(5)	1+x,y,z
<i>R</i> - 44	O1W--H1W.. O9	0.94(4)	1.99(4)	2.910(8)	165(5)	x,-1+y,z
	O1W--H2W.. O1D	0.94(5)	2.02(5)	2.872(8)	150(7)	-
<i>S</i> - 45	O1W--H1W.. O11	0.95(5)	1.99(6)	2.907(11)	162(10)	1+x,-1+y,z
	O1W--H2W.. O1D	0.95(4)	1.94(5)	2.866(11)	167(11)	1+x,y,z
<i>R</i> - 45	O1W--H1W.. O9	0.94(3)	1.98(4)	2.907(8)	167(6)	-
	O1W--H2W.. O1D	0.94(5)	1.95(5)	2.877(8)	170(10)	x,-1+y,z

Dins de la xarxa cristal·lina de cadascun dels compostos *R*- i *S*- **41**, **42**, **44** i **45**, s'observen les mateixes interaccions supramoleculares entre els complexos dinuclears. Aquestes interaccions són de tipus π -stacking entre els anells aromàtics dels lligands 1,10-fenantrolina que contenen els nitrògens N1/N2 i els que contenen els nitrògens N3/N4. A la Taula 3.37 es resumeixen els paràmetres de contacte més rellevants, on els centres de gravetat Cg(2) i Cg(17) pertanyen a anells aromàtics de les fenantrolines que contenen els àtoms N1 i N2, mentre que els centres Cg(4) i Cg(18) formen part de la fenantrolina (N3/N4) enllaçada a l'ió Tb²⁺. Tal i com es representa a la Figura 3.38 per al compost *S*-**44**, la suma d'aquestes interaccions forma cadenes d'entitats dinuclears [Tb₂(S-L₁)₆(phen)₂] al llarg de la direcció [100] de la xarxa cristal·lina.

Taula 3.37. Operacions de simetria, distàncies (Å) i desplaçaments (Å) entre les molècules involucrades als contactes intermoleculars π - π dels compostos *R*- i *S*- **41**, **42**, **44** i **45**. (*) els centres de gravetat dels anells aromàtics s'anomenen com a Cg.

Compost	Contacte*	Codi simetria (')	Distància Cg-Cg	Desplaçament
<i>S</i> - 41	Cg(2)-Cg(18)'	1+x,y,z	3.645(7)	1.453
	Cg(4)-Cg(17)'	-1+x,y,z	3.713(6)	1.525
<i>R</i> - 41	Cg(2)-Cg(18)'	1+x,y,z	3.716(4)	1.527
	Cg(4)-Cg(17)'	-1+x,y,z	3.635(4)	1.454
<i>S</i> - 42	Cg(2)-Cg(18)'	1+x,y,z	3.617(4)	1.437
	Cg(4)-Cg(17)'	-1+x,y,z	3.710(5)	1.522
<i>R</i> - 42	Cg(2)-Cg(18)'	1+x,y,z	3.713(4)	1.538
	Cg(4)-Cg(17)'	-1+x,y,z	3.610(4)	1.417
<i>S</i> - 44	Cg(2)-Cg(18)'	1+x,y,z	3.616(4)	1.427
	Cg(4)-Cg(17)'	-1+x,y,z	3.713(4)	1.527
<i>R</i> - 44	Cg(2)-Cg(18)'	1+x,y,z	3.713(4)	1.522
	Cg(4)-Cg(17)'	-1+x,y,z	3.611(4)	1.425
<i>S</i> - 45	Cg(2)-Cg(18)'	1+x,y,z	3.608(5)	1.43
	Cg(4)-Cg(17)'	-1+x,y,z	3.713(6)	1.54
<i>R</i> - 45	Cg(2)-Cg(18)'	1+x,y,z	3.718(4)	1.558
	Cg(4)-Cg(17)'	-1+x,y,z	3.608(4)	1.428

En comparar els paràmetres estructurals (Taula 3.34) dels compostos *R*- i *S*- **41**, **42**, **44** i **45** s'observa una tendència general de disminució de la longitud dels enllaços Ln(III)-O i Ln(III)-N a mida que disminueix el radi iònic dels ions Ln(III). Aquesta tendència també s'observa en la longitud de les distàncies Ln1...Ln2 intramoleculares.

Pel que fa a les diferències entre cada parella *R*- i *S*- de compostos enantiomèrics, les diferències entre els ponts d'hidrogen provoquen variacions estructurals. S'observa que per als enantiòmers *S* el pont de l'oxigen O11 amb l'aigua provoca un augment de les distàncies dels enllaços Ln2-O que presenten, en general, longituds majors a les observades per als enllaços Ln1-O. Per aquests enantiòmers s'observa que l'angle Ln1-O3-Ln2 és més obert (entre 108.0° per *S*-**41** i 107.8° per *S*-**45**) que no pas l'angle Ln1-O7-Ln2, amb valors compresos entre 105.1° per *S*-**41** i 106.6° per *S*-**44**.

Per als compostos enantiomèrics *R*- **41**, **42**, **44** i **45** el pont d'hidrogen via l'oxigen O9 inverteix les tendències observades per als corresponents compostos *S*-. Així, en el cas dels enantiòmers *R*- les distàncies dels enllaços Ln1-O són, en general, majors que les corresponents a les dels enantiòmers *S*-. També s'observa que en els compostos *R*- **41**, **42**, **44** i **45**, les distàncies dels enllaços Ln1-O presenten, generalment, longituds majors que les dels enllaços Ln2-O. Degut als augments de les distàncies dels enllaços Ln1-O s'observa que els angles Ln1-O3-Ln2 són més tancats (entre 104.9° per *R*-**41** i 106.7° per *R*-**44** i *R*-**45**) que els angles Ln1-O7-Ln2 (entre 108.0° per *R*-**41** i 107.5° per *R*-**44**), ja que el carboxilat pont/quelant que conté l'O3 es coordina via els dos oxígens a l'ió Ln1.

Les distàncies dels enllaços Ln(III)-N no varien en funció de l'enantiòmer i només s'observa la tendència de la seva disminució quan es redueix el radi iònic de l'ió Ln(III).

3.4.3. Estudi magnètic

Mesures magnètiques estàtiques (*dc*)

Degut a la idèntica resposta magnètica de les corresponents parelles enantiomèriques dels complexos **41-45**, les propietats estàtiques s'han mesurat sobre un dels enantiòmers. Les corbes de susceptibilitat magnètica en funció de la temperatura s'han mesurat sota camps estàtics constants de 0.3 T pels compostos de **R-41**, **S-43**, **S-44** i **S-45** i de 0.5 T pel compost **S-42** i es poden consultar a la Figura 3.39.a. L'estudi magnètic *dc* dels compostos **R/S-46** no s'ha dut a terme ja que no es disposa de la massa molecular dels compostos.

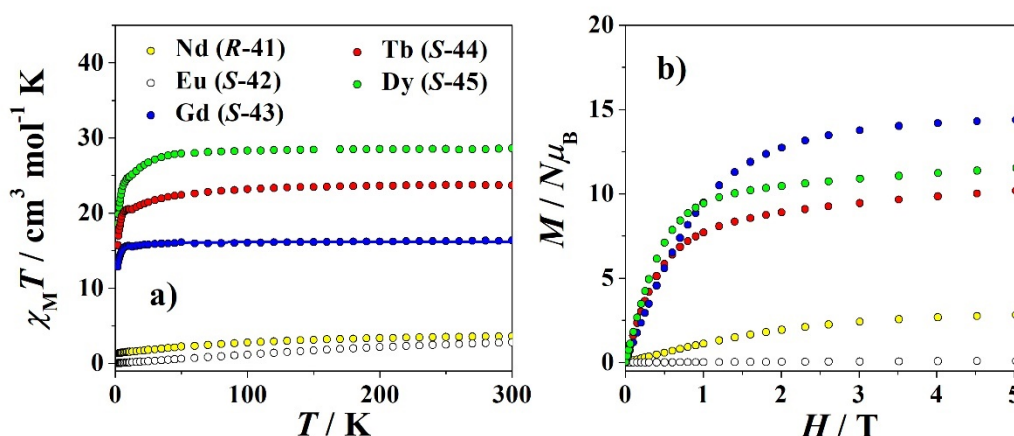


Figura 3.39. a) Gràfica $\chi_M T$ vs. T dels compostos **R-41**, **S-42**, **S-43**, **S-44** i **S-45**. La línia sòlida representa l'ajust teòric pel compost de Gd(III). b) Gràfica M vs. H dels compostos **R-41**, **S-42**, **S-43**, **S-44** i **S-45**.

Els valors de $\chi_M T$ a temperatura ambient són iguals a 3.60 (**R-41**), 2.81 (**S-42**), 16.18 (**S-43**), 23.69 (**S-44**) i 28.62 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ (**S-45**). Per tant, a tots els compostos, els valors de $\chi_M T$ a temperatura ambient coincideixen amb els valors esperats per als corresponents dos ions Ln(III) totalment desacoblats (Taula 1.1 del Capítol 1).

Tal i com era d'esperar, el comportament de la corba de $\chi_M T$ en funció de la temperatura varia en funció de l'ió Ln(III). En el cas dels compostos de Nd(III) (**R-41**) i Eu(III) (**S-42**) la disminució de $\chi_M T$ és contínua des dels 300 K fins els 2 K fins a arribar a valors de 1.31 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ per al compost (**R-41**) i de 0.03 cm^3

mol⁻¹ K per al compost (S-42) a 2 K. Per al compost d'Eu(III), el valor de χ_{MT} a 2 K confirma l'estabilització de l'estat fonamental $J = 0$.

El compost dinuclear de Gd(III) (S-43) presenta un valor de χ_{MT} gairebé constant dins del rang de temperatures que va des dels 300 K fins als 20 K, aproximadament. A partir d'aquesta temperatura la corba cau fins als 12.87 cm³ mol⁻¹ K a $T = 2$ K. Per tal d'estudiar l'origen de la forma de la corba χ_{MT} d'aquest compost, s'han ajustat les mesures experimentals amb l'equació 3.1 comentada al capítol d'introducció. Els paràmetres obtinguts a partir del millor ajust mostren una constant d'acoblament antiferromagnètica entre els ions Gd(III), responsable de la caiguda de la corba χ_{MT} , igual a $J = -0.03$ cm⁻¹ i una $g = 2.03$ amb $R = 4.18 \cdot 10^{-5}$. Els valors obtinguts són molt similars als calculats per als compostos dinuclears de Gd(III) 10, 16, 27 i 36.

Les corbes de χ_{MT} enfront de T corresponents als compostos de Tb(III) (S-44) i de Dy(III) (S-45) presenten un comportament molt similar. En ambdós casos els valors de χ_{MT} romanen constants fins als 50 K, quan s'observa una baixada suau de la corba a mida que es refreda la mostra fins a arribar a uns valors de χ_{MT} iguals a 20.25 cm³ mol⁻¹ K a 7 K per al compost S-44 i de 23.63 cm³ mol⁻¹ K a 6 K per al compost de S-45. A partir d'aquestes temperatures les corbes χ_{MT} dels dos compostos cauen amb més rapidesa fins a assolir valors de 15.74 cm³ mol⁻¹ K (S-44) i de 18.62 cm³ mol⁻¹ K (S-45) a $T = 2$ K.

Per als compostos R-41, S-42, S-43, S-44 i S-45 s'ha mesurat també la dependència de la magnetització en funció del camp magnètic estàtic aplicat a $T = 2$ K, tal i com es mostra a la Figura 3.39.b. Només en el cas del compost de Gd(III) s'observa saturació de la magnetització a camps pròxims a 5 T, amb un valor de M igual a $14.38 N\mu_B$.

Mesures magnètiques dinàmiques (ac)

Per als compostos de Nd(III) (R-41), Tb(III) (S-44) i Dy(III) (S-45) s'ha mesurat la susceptibilitat magnètica sota camps magnètics alterns (ac) de $4 \cdot 10^{-4}$ T per tal d'estudiar si presenten relaxació lenta de la magnetització i, per tant,

comportament de molècula imant. Els compostos *R-* i *S-44* no presenten relaxació lenta de la magnetització ni quan es mesuren les mostres sota camps magnètics de corrent directa (*dc*) de fins a 0.15 T.

Les mesures dinàmiques del compost *R-41* sota camps *ac* oscil·lants entre 1 i 1488 Hz, entre temperatures de 2.0 i 7.0 K i sota la presència d'un camp magnètic *dc* de 0.2 T mostren certa dependència de la susceptibilitat enfront la temperatura i de la freqüència (Figura 3.40.a) però sense màxims observables. Per tant, per a extreure els paràmetres de relaxació de la magnetització d'aquest compost es fa ús del model de Debye i de l'equació 3.7. Les diferents regressions lineals entre temperatures de 2.8 i 4.0 K (Figura 3.40.b, Taula xxviii del capítol Annexos) revelen un factor pre-exponencial (τ_0) entre $1.41 \cdot 10^{-6}$ i $4.33 \cdot 10^{-7}$ s i una barrera energètica efectiva (U_{eff}) d'entre 5.8 i 15.5 cm^{-1} .

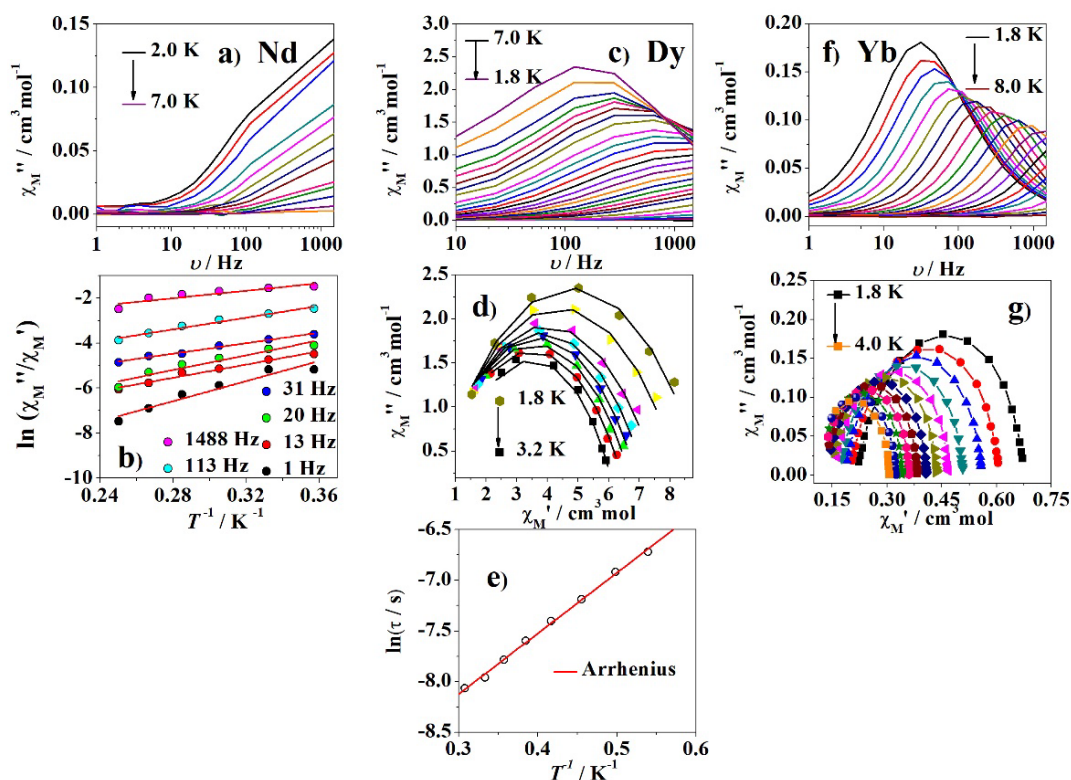


Figura 3.40. Representació de la component χ_M'' en funció de la freqüència per als compostos *R-41* (a), *S-45* (c) i *S-46* (f). b) Dependència tèrmica de $\ln(\chi_M''/\chi_M')$ per *R-41*, les línies vermelles representen els ajustos teòrics. Diagrames Cole-Cole dels compostos *S-45* (d) i *S-46* (g). Les línies sòlides negres en (d) representen l'ajust realitzat amb el model de Debye generalitzat per a les mesures a temperatures entre els 1.8 K i els 3.2 K. e) Logaritme neperià dels temps de relaxació obtinguts en funció de la temperatura i el corresponent ajust emprant la funció d'Arrhenius per al compost *S-45*.

Per al compost **S-45** si que s'observa dependència en funció de la freqüència i de la temperatura de la susceptibilitat *ac* però només quan se sotmet la mostra a camps magnètics estàtics de 0.2 T, indicant l'existència de QTM. La variació de χ_M'' en funció de freqüències d'entre 10 i 1488 Hz per a temperatures d'entre 1.8 K i 7.0 K es representa en la Figura 3.40.c. Les corbes obtingudes a temperatures entre 1.8 K i 3.2 K s'ajusten satisfactòriament amb el model de Debye generalitzat, tal i com es pot veure als gràfics Argand (Figura 3.40.d, Taula xxix del capítol Annexos). La dependència tèrmica dels temps de relaxació es pot modelar, en tot el rang de temperatures analitzat, amb la recta d'Arrhenius, obtenint-se uns valors de τ_0 de $4.9 \cdot 10^{-5}$ s i una barrera energètica efectiva de 4.2 cm^{-1} (Figura 3.40.e). Els paràmetres obtinguts són molt similars als corresponents per a altres compostos de Dy(III) d'estructura similar amb una discreta resposta SMM.^[71]

Tot i no haver obtingut l'estructura cristal·lina dels compostos **R-** i **S-46** es va decidir mesurar el magnetisme *ac* per tal de caracteritzar les mostres. Les dades es van recollir sota la presència d'un camp magnètic extern de 0.1 T i amb un camp magnètic *ac* oscil·lant a freqüències d'entre 1 i 1488 Hz dins d'un rang de temperatures de 1.8-8.0 K. Tal i com es pot observar a la Figura 3.40.f, amb les dades ajustades a un pes molecular orientatiu de 1000 g/mol, el compost presenta caràcter d'imant molecular amb màxims de la component χ_M'' que es desplacen a temperatures majors a mida que augmenta la freqüència. Per la forma semicircular poc distorsionada dels diagrames Cole-Cole, representats a la Figura 3.40.g, s'intueix que els temps de relaxació de la magnetització del complex segueixen una distribució estreta dins un sol procés de relaxació. Malauradament, com ja s'ha comentat, l'anàlisi de les dades no es pot dur a terme degut a que no es disposa del valor de massa molecular del complex.

3.4.4. Estudi de les propietats foto-físiques

Els espectres d'excitació i d'emissió dels compostos **R-** i **S- 41-45** s'han mesurat en estat sòlid i temperatura ambient. En el cas dels compostos de Nd(III) i d'Yb(III) s'han realitzat mesures a $T = 77$ K. Les propietats observades són

idèntiques per a cada parella d'enantiòmers, és per això que es mostren únicament els espectres de luminescència dels compostos **S-41-46**.

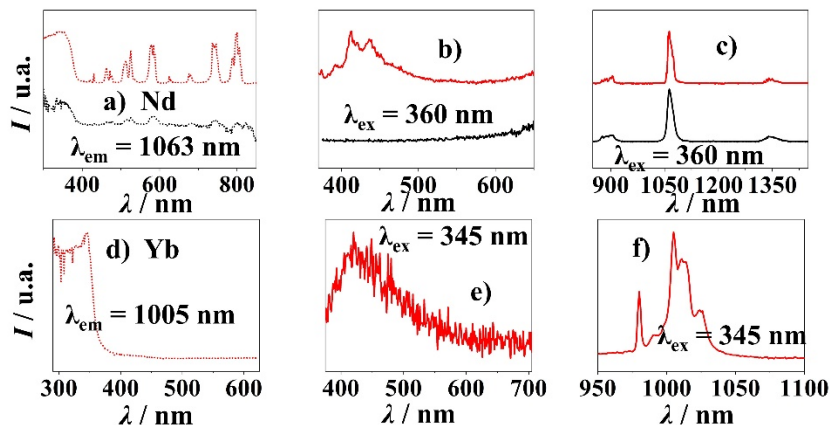


Figura 3.41. Espectres d'excitació (línia discontinua, gràfic (a) per **S-41**; (d) per **S-46**) i d'emissió (línia contínua, gràfics (b) i (c) **S-41**; (e) i (h) per **S-46**) mesurats en estat sòlid a temperatura ambient (línia negra) i a 77 K (línia vermella).

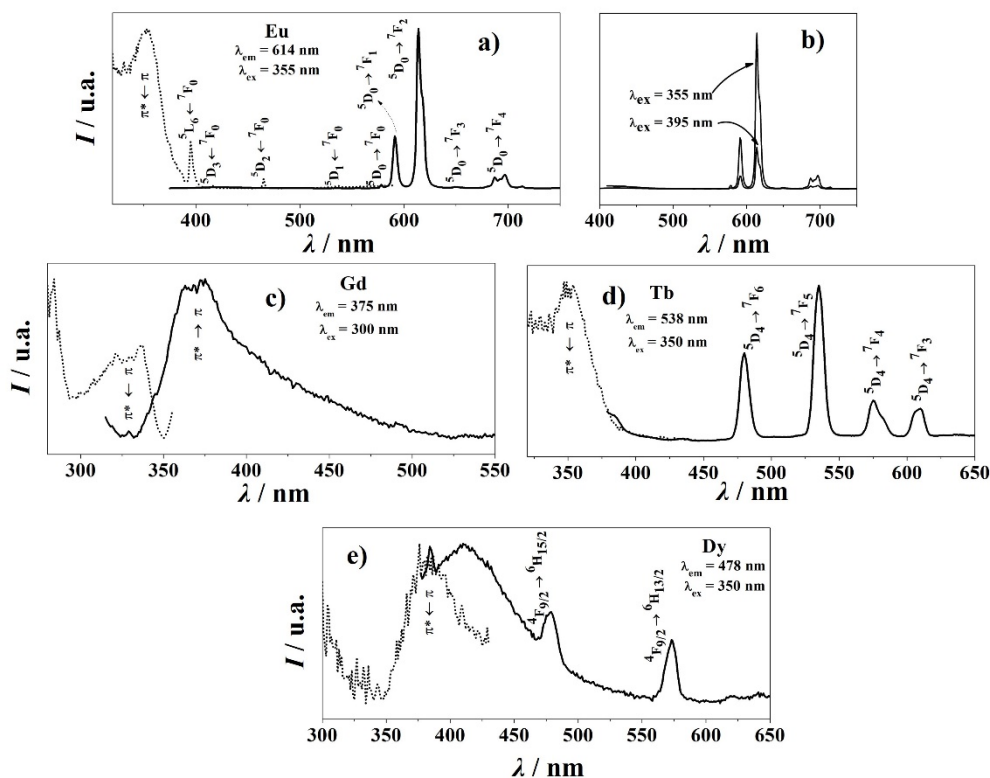


Figura 3.42. Espectres d'excitació (línia discontinua) i d'emissió (línia contínua) en estat sòlid i temperatura ambient dels compostos **S-42** (a) i (b), **S-43** (c), **S-44** (d) i **S-45** (e).

Els espectres de luminescència del compost **S-41** mostrats a la Figura 3.41.a-c, mostren la sensibilització de l'emissió de les transicions ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ de l'ió Nd(III) al voltant dels 850 nm, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ a 1063 nm i ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ a 1340 nm quan s'excita la mostra a longituds d'ona d'absorció del lligand phen ($\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm). Tot i que els espectres d'excitació mostren bandes d'absorció del lligand per sota dels 380 nm, s'observen també bandes intenses degudes a l'absorció directa dels ions Nd(III) que corresponen a les transicions ${}^2P_{1/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$ (a 430 nm), ${}^2K_{15/2} + {}^4G_{11/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$ (a 462 nm), ${}^2K_{13/2} + {}^4G_{9/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$ (a 510 nm), ${}^4G_{7/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$ (a 525 nm), ${}^2G_{7/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$ (a 578 nm), ${}^2H_{11/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$ (a 624 nm), ${}^4F_{9/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$ (a 678 nm), ${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$ (a 736 nm) i ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$ (a 799 nm). La feble emissió residual del lligand, només observable a baixa temperatura, indica que l'efecte antena en aquest compost és bastant eficient però no complet.

L'espectre d'emissió del compost **S-42** mesurat a $\lambda_{\text{ex}} = 355$ nm (Figura 3.42.a) mostra la sensibilització de les transicions $f-f$ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ del Eu(III) a 577 nm ($J = 0$), 591 nm ($J = 1$), 614 nm ($J = 2$), 650 nm ($J = 3$) i 697 nm ($J = 4$). La transició magnèticament permesa ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ mostra tan sols una banda suggerint que existeix un sol entorn de coordinació per als ions Eu(III) en aquest compost, tot i que les petites variacions entre els dos entorns de coordinació dels ions podrien ser revelades en les mesures de baixa temperatura. La transició ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ és la més intensa i presenta signes de desdoblament degut al camp dels lligand al qual està sotmès l'ió. Aquest desdoblament també s'observa a la transició ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. Tal i com es pot observar a la Figura 3.42.a la transferència energètica des del lligand cap al metall és pràcticament completa ja que no s'observa emissió del lligand per sota dels 500 nm. L'espectre d'excitació mesurat a la longitud d'ona de la banda d'emissió més intensa (614 nm) representat també a la Figura 3.42.a, mostra que, a part de l'absorció d'energia per part del lligand, existeix absorció directa del metall dins del rang de 390-540 nm, tot i que les bandes de les absorcions de l'Eu(III) són menys intenses. L'espectre d'emissió del compost mesurat a longituds d'ona d'absorció del metall ($\lambda_{\text{ex}} = 395$ nm, Figura 3.42.b) mostra, a part de les transicions internes del metall, l'emissió residual del lligand. Si es comparen els dos espectres d'emissió s'observa que la intensitat de les bandes $f-f$ és menor quan s'excita directament el metall. Per tant l'efecte

antena ofereix una eficàcia d'emissió major, com ja indicava la relació d'intensitats de les bandes d'excitació lligand/metall.

Les mesures del compost de Gd(III) (**S-43**) es mostren a la Figura 3.42.c. A l'espectre d'emissió mesurat sota $\lambda_{ex} = 300$ nm s'observa únicament la banda d'emissió dels lligands S-L₁ i phen amb un màxim als 375 nm. L'espectre d'excitació corresponent a aquesta banda d'emissió sembla mostrar dues bandes d'absorció, una a baixes longituds d'ona i l'altra a partir dels 300 nm.

Excitant a 350 nm, el compost de R-Tb(III) (**S-44**) presenta les bandes d'emissió *f-f* característiques de la transició $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ del metall a 480 nm ($J = 6$), 538 nm ($J = 5$), 575 nm ($J = 4$) i a 609 nm ($J = 3$) (Figura 3.42.d). L'espectre d'emissió sembla mostrar luminescència residual de les transicions $\pi-\pi^*$ del lligand. Per tant, sembla que en aquest compost l'eficiència de la transferència energètica del procés antena no és total i que pot existir una retrodonació energètica del metall cap al lligand. L'espectre d'excitació corresponent (Figura 3.42.d), centrat als 538 nm, confirma que en aquest cas l'absorció és només donada pel lligand phen.

L'espectre d'excitació del compost de S-Dy(III) (**S-45**) mesurat a $\lambda_{em} = 478$ nm (Figura 3.42.e) mostra una banda d'absorció ampla entre els 350-400 nm degut a l'absorció $\pi-\pi^*$. L'espectre d'emissió mesurat a $\lambda_{ex} = 350$ nm (Figura 3.42.e) revela l'emissió residual del fragment orgànic en forma de banda ampla entre els 400-450 nm, així com bandes poc intenses degudes a les transicions $^7F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (a 479 nm) i $^7F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (a 573 nm) del Dy(III). L'emissió residual del lligand indica que l'efecte antena és poc eficient en aquest compost.

També s'han estudiat les propietats luminescents del compost d'Yb(III) (**S-46**), encara que no se n'hagi pogut determinar l'estructura cristal·lina, per tal de caracteritzar-lo (Figura 3.41.d-f). La mostra presenta emissió a la zona de l'IR proper quan es mesura en estat sòlid a $T = 77$ K, degut a la sensibilització de la transició $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ a 980 nm per part del lligand phen, tal i com confirma la banda ampla d'absorció en l'espectre d'excitació del compost. En l'espectre d'emissió a la zona d'IR proper s'observa que la banda de la transició $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ té cinc components, una més de les corresponents al desdoblament dels

subnivells de l'estat $J = 7/2$, probablement degut a la presència de dos ions Yb(III) amb entorns de coordinació no equivalents, a transicions que provenen del multiplet excitat $^2F_{5/2}$ o bé a processos vibracionals.^[38-40] En estudiar l'emissió del compost a la zona del visible s'observa una banda feble corresponent a les transicions π - π^* del lligand, suggerint que la transferència d'energia entre aquestes i els estats excitats dels ions Yb(III) no és del tot completa.

Les propietats quirals dels compostos s'han confirmat a partir de les mesures de Dicroisme Circular (DC) en dissolució o bé e estat sòlid. A la Figura 3.43 es mostren els espectres DC dels enantiòmers R- i S- dels compostos **41** mesurats en dissolució (CH_2Cl_2) i en estat sòlid per als compostos R/S- **42**, **44**, **45** i **46**.

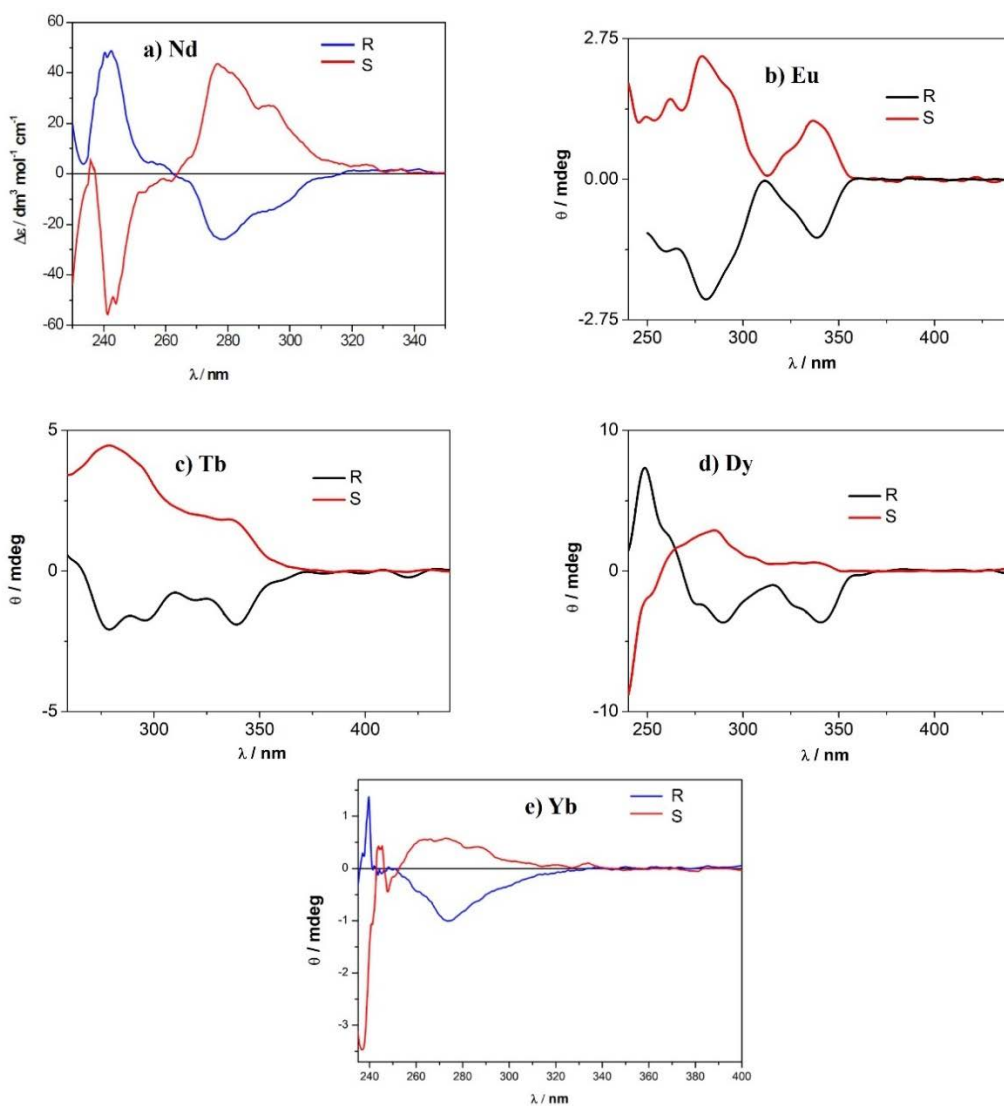


Figura 3.43. Espectres de DC en estat sòlid o en dissolució dels enantiòmers R- i S- dels compostos **41**, **42** i **44-46**.

Per als compostos de Nd(III) (*R/S-41*) els espectres mostren les bandes d'absorbància del lligand phen entre els 265-320 nm i del lligand L₁ per sota dels 265 nm amb intensitats oposades per a cada enantiòmer. Les mesures recollides en estat sòlid per els compostos *R/S-42* revelen bandes febles d'absorció del lligand phen per sobre dels 310 nm i les absorcions del lligand L₁ per sota d'aquesta longitud d'ona. En el cas del compostos enantiomèrics de Tb(III) (*R/S-44*) i de Dy(III) (*R/S-45*) els espectres presenten bandes febles, oposades per a cada enantiòmer, per sota dels 370 nm però aquestes no són definides, raó per la qual no es pot assignar l'origen dels senyals. En el cas dels complexos d'Yb(III) (*R/S-46*), d'estructura desconeguda, es confirma la quiralitat dels compostos per l'efecte Cotton observat. Les senyals corresponents a l'absorció del lligand phen s'observen entre els 255 i els 345 nm.

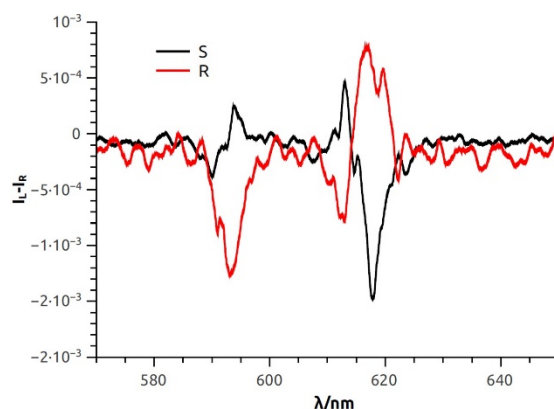


Figura 3.44. Espectres d'emissió CPL en estat sòlid (deposició CH₃CN) mesurats a temperatura ambient per els compostos *R/S-42*.

La conseqüent luminescència quiral en estat sòlid i temperatura ambient dels compostos d'Eu(III) i de Tb(III), amb emissions definides a la zona del visible, s'ha estudiat mitjançant la Luminescència Circularment Polaritzada (CPL per les sigles corresponents en anglès). Únicament els compostos *R-* i *S-42* presenten bandes, poc intenses, d'emissió polaritzada al voltant dels 593 nm i dels 617 nm, corresponents a les transicions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ i $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, respectivament (Figura 3.44). Degut a la baixa intensitat de les emissions només és possible quantificar l'emissió de la transició $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, de la qual s'obtenen valors de g_{lum} de $\pm 1 \cdot 10^{-3}$, positius per a l'enantiòmer *R-42* i negatius per el

compost **S-42**. Les mesures CPL en dissolució de CH₂Cl₂ revelen que el compost no presenta bandes d'emissió indicant, per tant, que en dissolució el compost perd les propietats emissores degut a la dissociació del lligand phen.

En el cas dels compostos enantiomèrics de **R/S-41** i **R/S-46** no ha estat possible mesurar les propietats emissores quirals ja que el detector de l'instrument emprat no arriba a detectar longituds d'ona dins del rang de l'IR proper.

3.5. Compostos derivats de l'àcid (S)- o (R)-(\pm)-2-fenilpropionàic

Els àcids quirals (R)- i (S)-(\pm)-2-fenilpropionàic han estat molt poc emprats en química de coordinació. A la bibliografia només es troben tres exemples de complexos amb aquest lligands carboxilats i metalls de transició. Prèviament s'han sintetitzat compostos tipus *host-guest* de Zn(II) i de Cu(II) quirals amb utilitats per al reconeixement de la configuració absoluta dels àcids carboxílics quirals.^[73,74] Per altra banda, també s'han publicat els compostos quirals dinuclears de Ni(II) coordinats a les espècies (R)- o (S)-(\pm)-2-fenilpropionats que formen cristalls polars amb propietats piroelèctriques i electro-òptiques de segon ordre.^[75]

A continuació es presenten els primers compostos amb Ln(III) obtinguts a partir de les espècies enantiomèricament pures de l'àcid (R)- o (S)-(\pm)-2-fenilpropionàic (R- o S-HL₂) i el lligand 1,10-fenantrolina (phen) amb fórmula molecular [Ln₂(S-L₂)₆(phen)₂] \cdot 2.5S-HL₂ on Ln(III) = Nd (**S-47**), Eu (**S-48**), Gd (**S-49**), Tb (**S-50**) i Dy (**S-51**) o bé [Ln₂(R-L₂)₆(phen)₂] \cdot 2.5R-HL₂ on Ln(III) = Nd (**R-47**), Eu (**R-48**), Gd (**R-49**), Tb (**R-50**) i Dy (**R-51**). Quan s'ha partit de la sal d'Yb(III) s'han obtingut els compostos [Yb₂(S-L₂)₄(NO₃)₂(phen)₂] \cdot 2S-HL₂ (**S-52**) i [Yb₂(R-L₂)₄(NO₃)₂(phen)₂] \cdot 2R-HL₂ (**R-52**).

Tot i els diferents intents realitzats no ha estat possible obtenir cap compost d'Er(III), així com tampoc s'han aconseguit productes quan es substitueix el lligand secundari phen per bpy o per terpy.

3.5.1. Procediment experimental

Els compostos *R*- i *S*- 47-52 s'han obtingut a partir de les reaccions de la corresponent espècie enantiomèricament pura de l'àcid (*S*)-(+)- o (*R*)-(-)-2-fenilpropioníc (*S*-HL₂ o *R*-HL₂ respectivament) (1.5 mmol) i de la 1,10-fenantrolina (0.3 mmol) dissolts en 20 ml d'etanol/aigua (v/v = 50:50) amb una solució de 0.25 mmol de la corresponent sal de Ln(NO₃)₃·6H₂O en 10 ml d'etanol (*S*-HL₂ i Ln = Nd per *S*-47, *R*-HL₂ i Ln = Nd per *R*-47, *S*-HL₂ i Ln = Eu per *S*-48, *R*-HL₂ i Ln = Eu per *R*-48, *S*-HL₂ i Ln = Gd per *S*-49, *R*-HL₂ i Ln = Gd per *R*-49, *S*-HL₂ i Ln = Tb per *S*-50, *R*-HL₂ i Ln = Tb per *R*-50, *S*-HL₂ i Ln = Dy per *S*-51, *R*-HL₂ i Ln = Dy per *R*-51, *S*-HL₂ i Ln = Yb per *S*-52, *R*-HL₂ i Ln = Yb per *R*-52). La mescla es deixa en agitació durant una hora a temperatura ambient. Al cap de 5-10 dies s'obtenen monocristalls incoloros en forma de prismes. Per als compostos *R/S*-49, *R*-51 i *S*-52 no ha estat possible aïllar monocristalls. A la Taula 3.38 i a la Taula 3.39 es mostren, respectivament, les anàlisis elementals de C, H i N i les bandes IR més rellevants dels compostos *R/S*- 47-52.

Taula 3.38. Anàlisis elementals teòriques i experimentals dels compostos *R/S*- 47-52.

Compost	Teòric			Experimental		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N
<i>S</i> -47	62.89	4.99	2.92	63.0	5.1	3.0
<i>R</i> -47	62.89	4.99	2.92	63.0	5.1	3.0
<i>S</i> -48	62.39	4.95	3.19	62.4	5.1	3.2
<i>R</i> -48	62.39	4.95	3.19	63.5	5.4	2.9
<i>S</i> -49	62.05	4.92	2.88	62.7	5.2	2.9
<i>R</i> -49	62.05	4.92	2.88	61.9	5.0	3.0
<i>S</i> -50	61.94	4.91	2.87	62.7	5.4	2.9
<i>R</i> -50	61.94	4.91	2.87	62.4	5.3	3.0
<i>S</i> -51	61.71	4.89	2.86	62.5	4.9	2.9
<i>R</i> -51	61.71	4.89	2.86	62.4	5.3	2.9
<i>S</i> -52	54.86	4.20	4.86	55.0	4.5	4.9
<i>R</i> -52	54.86	4.20	4.86	54.9	4.3	5.0

Taula 3.39. Intensitat (m = mitjana, f = forta i mf = molt forta) i assignació^[30] de les bandes de l'espectre d'IR més rellevants dels compostos *R/S*- 47-52. (a) = -COO⁻ en mode de coordinació *syn-syn*. (b) = -COO⁻ en mode de coordinació pont – quelant. (c) = -COO⁻ en mode de coordinació quelat.

Compost	Bandes IR seleccionades (cm ⁻¹)
S-47	3446 (m, $\nu_{(O-H)}$), 3081-2865 (m, $\nu_{CH_3(C-H)}$), 1727 (f, $\nu_{as(COOH)}$), 1599 (mf, $\nu_{as(COO^-)^a}$), 1589 (f, $\nu_{as(COO^-)^b}$), 1559 (f, $\nu_{(C=N)}$), 1516 (m, $\nu_{as(COO^-)^c}$), 1496 (m, $\nu_{s(COO^-)^c}$), 1458 (m, $\nu_{s(COO^-)^b}$), 1413 (f, $\nu_{s(COO^-)^a}$)
R-47	3447 (m, $\nu_{(O-H)}$), 3081-2868 (m, $\nu_{CH_3(C-H)}$), 1725 (f, $\nu_{as(COOH)}$), 1600 (f, $\nu_{as(COO^-)^a}$), 1589 (f, $\nu_{as(COO^-)^b}$), 1589 (f, $\nu_{(C=N)}$), 1516 (m, $\nu_{as(COO^-)^c}$), 1496 (m, $\nu_{s(COO^-)^c}$), 1458 (m, $\nu_{s(COO^-)^b}$), 1413 (f, $\nu_{s(COO^-)^a}$)
S-48	3435 (f, $\nu_{(O-H)}$), 3061-2934 (f, $\nu_{CH_3(C-H)}$), 1725 (f, $\nu_{as(COOH)}$), 1598 (mf, $\nu_{as(COO^-)^a}$), 1588 (f, $\nu_{as(COO^-)^b}$), 1559 (f, $\nu_{(C=N)}$), 1520 (f, $\nu_{as(COO^-)^c}$), 1496 (f, $\nu_{s(COO^-)^c}$), 1472 (m, $\nu_{s(COO^-)^b}$), 1419 (m, $\nu_{s(COO^-)^a}$)
R-48	3446 (m, $\nu_{(O-H)}$), 3082-2871 (m, $\nu_{CH_3(C-H)}$), 1724 (f, $\nu_{as(COOH)}$), 1600 (mf, $\nu_{as(COO^-)^a}$), 1586 (f, $\nu_{as(COO^-)^b}$), 1552 (f, $\nu_{(C=N)}$), 1518 (f, $\nu_{as(COO^-)^c}$), 1496 (m, $\nu_{s(COO^-)^c}$), 1460 (m, $\nu_{s(COO^-)^b}$), 1425 (f, $\nu_{s(COO^-)^a}$)
S-49	3434 (m, $\nu_{(O-H)}$), 3085-2865 (m, $\nu_{CH_3(C-H)}$), 1724 (f, $\nu_{as(COOH)}$), 1600 (mf, $\nu_{as(COO^-)^a}$), 1590 (mf, $\nu_{as(COO^-)^b}$), 1553 (f, $\nu_{(C=N)}$), 1518 (m, $\nu_{as(COO^-)^c}$), 1496 (m, $\nu_{s(COO^-)^c}$), 1461 (m, $\nu_{s(COO^-)^b}$), 1426 (f, $\nu_{s(COO^-)^a}$)
R-49	3440 (m, $\nu_{(O-H)}$), 3084-2867 (m, $\nu_{CH_3(C-H)}$), 1725 (f, $\nu_{as(COOH)}$), 1600 (mf, $\nu_{as(COO^-)^a}$), 1589 (mf, $\nu_{as(COO^-)^b}$), 1554 (m, $\nu_{(C=N)}$), 1519 (f, $\nu_{as(COO^-)^c}$), 1496 (f, $\nu_{s(COO^-)^c}$), 1461 (m, $\nu_{s(COO^-)^b}$), 1425 (f, $\nu_{s(COO^-)^a}$)
S-50	3434 (m, $\nu_{(O-H)}$), 3085-2871 (m, $\nu_{CH_3(C-H)}$), 1724 (f, $\nu_{as(COOH)}$), 1600 (mf, $\nu_{as(COO^-)^a}$), 1587 (f, $\nu_{as(COO^-)^b}$), 1552 (f, $\nu_{(C=N)}$), 1518 (m, $\nu_{as(COO^-)^c}$), 1496 (m, $\nu_{s(COO^-)^c}$), 1461 (f, $\nu_{s(COO^-)^b}$), 1426 (mf, $\nu_{s(COO^-)^a}$)
R-50	3435 (m, $\nu_{(O-H)}$), 3083-2874 (m, $\nu_{CH_3(C-H)}$), 1724 (f, $\nu_{as(COOH)}$), 1600 (mf, $\nu_{as(COO^-)^a}$), 1589 (mf, $\nu_{as(COO^-)^b}$), 1553 (f, $\nu_{(C=N)}$), 1518 (m, $\nu_{as(COO^-)^c}$), 1496 (m, $\nu_{s(COO^-)^c}$), 1461 (f, $\nu_{s(COO^-)^b}$), 1427 (mf, $\nu_{s(COO^-)^a}$)
S-51	3434 (m, $\nu_{(O-H)}$), 3088-2868 (m, $\nu_{CH_3(C-H)}$), 1725 (f, $\nu_{as(COOH)}$), 1601 (mf, $\nu_{as(COO^-)^a}$), 1590 (f, $\nu_{as(COO^-)^b}$), 1553 (f, $\nu_{(C=N)}$), 1518 (m, $\nu_{as(COO^-)^c}$), 1496 (m, $\nu_{s(COO^-)^c}$), 1461 (m, $\nu_{s(COO^-)^b}$), 1427 (mf, $\nu_{s(COO^-)^a}$)
R-51	3434 (m, $\nu_{(O-H)}$), 3085-2871 (m, $\nu_{CH_3(C-H)}$), 1725 (m, $\nu_{as(COOH)}$), 1601 (mf, $\nu_{as(COO^-)^a}$), 1589 (m, $\nu_{as(COO^-)^b}$), 1554 (f, $\nu_{(C=N)}$), 1518 (f, $\nu_{as(COO^-)^c}$), 1496 (m, $\nu_{s(COO^-)^c}$), 1461 (f, $\nu_{s(COO^-)^b}$), 1426 (f, $\nu_{s(COO^-)^a}$)
S-52	3421 (m, $\nu_{(O-H)}$), 3085-2874 (m, $\nu_{CH_3(C-H)}$), 1646 (mf, $\nu_{as(COOH)}$), 1604 (f, $\nu_{as(COO^-)^a}$), 1577 (f, $\nu_{(C=N)}$), 1520 (f, $\nu_{as(COO^-)^c}$), 1481 (mf, $\nu_{s(COO^-)^c}$), 1426 (m, $\nu_{s(COO^-)^a}$), 1384 (mf, $\nu_{(NO_3^-)}$)
R-52	3446 (m, $\nu_{(O-H)}$), 3088-2877 (m, $\nu_{CH_3(C-H)}$), 1652 (f, $\nu_{as(COOH)}$), 1600 (mf, $\nu_{as(COO^-)^a}$), 1572 (m, $\nu_{(C=N)}$), 1521 (f, $\nu_{as(COO^-)^c}$), 1480 (f, $\nu_{s(COO^-)^c}$), 1426 (mf, $\nu_{s(COO^-)^a}$), 1384 (mf, $\nu_{(NO_3^-)}$)

3.5.2. Estudi estructural

Les mesures de difracció de Raigs-X sobre monocristall revelen que els compostos *R/S*- 47, 48, 50 i *S*-51 presenten la mateixa estructura cristal·lina, que anomenarem tipus **I**, amb fórmula molecular $[\text{Ln}_2(\text{R/S-L}_2)_6(\text{phen})_2] \cdot 2.5 \text{ R/S-HL}_2$. Els diagrames de difracció de Raigs-X en pols dels compostos de Gd(III) *R/S*-49 i *R*-51 mostren que aquests també presenten l'estructura tipus **I** (Figura 3.45.a). Per altra banda, el compost *R*-52 presenta una estructura diferent, que anomenarem tipus **II**, amb fórmula molecular igual a $[\text{Yb}_2(\text{R-L}_2)_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2] \cdot 2\text{R-HL}_2$. La caracterització estructural del compost enantiomèric *S*-52 s'ha realitzat també per difracció de Raigs-X en pols (Figura 3.45.b). Els pics addicionals en l'espectre del compost *S*-52 respecte l'espectre calculat a partir de l'estructura cristal·lina del compost *R*-52 suggereixen la cocrystal·lització d'impureses en *S*-52.

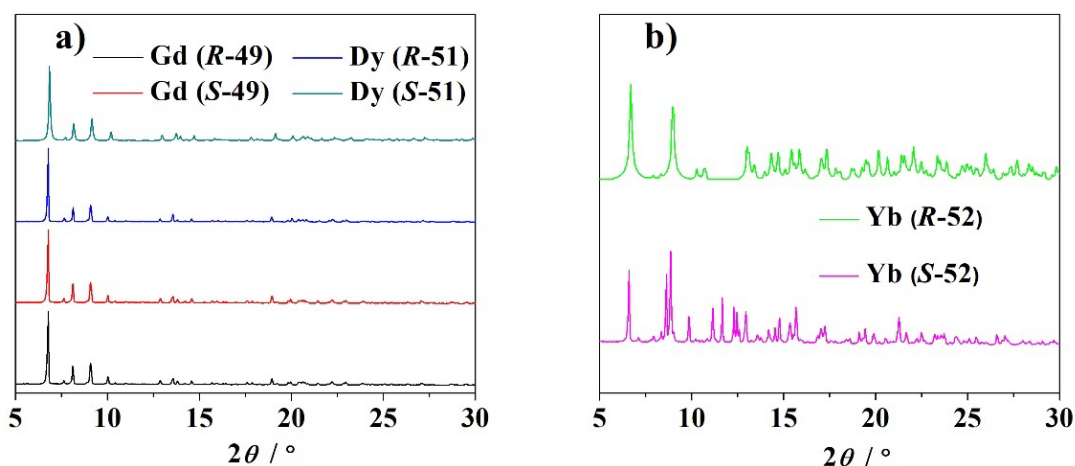


Figura 3.45. a) Diagrames de difracció de Raigs-X en pols dels compostos *R/S*- 49 i 51. Els diagrames experimentals dels compostos de Gd(III) *R/S*-49 i de *R*-51 coincideixen amb els diagrames calculats a partir de l'estructura cristal·lina del compost *S*-51. b) El diagrama experimental del compost *S*-52 mostra bandes extra a part de les observades en el diagrama calculat a partir de l'estructura cristal·lina *R*-52.

Estructura tipus I: $[\text{Ln}_2(\text{R/S-L}_2)_6(\text{phen})_2] \cdot 2.5 \text{ R/S-HL}_2$ (R/S- 47-51)

Els compostos *R/S*- 47-51 cristal·litzen al sistema monoclínic dins del grup espacial P2₁. La unitat asimètrica consisteix en dues unitats $[\text{Ln}_2(\text{R/S-L}_2)_6(\text{phen})_2]$ anomenades A i B i cinc lligands *R/S*-HL₂. Les unitats A i B són idèntiques a nivell de coordinació, la diferència entre elles s'hi troba en el nombre d'àtoms d'oxigen dels lligands carboxilat coordinats als Ln(III) que formen ponts d'hidrogen amb els cinc lligands *R/S*-HL₂ presents. La molècula A presenta dos enllaços d'hidrogen on hi participen els oxígens O9A i O11A, mentre que la molècula B presenta tres enllaços d'hidrogen via els oxígens O9B, O11B i O12B en els compostos derivats del lligand *S*-L₂, i via els oxígens O10B, O11B i O12B per als compostos derivats del lligand *R*-L₂. Aquests enllaços d'hidrogen no promouen la formació d'estructures supramoleculares, però existeixen diferents contactes tipus *π-stacking* entre molècules veïnes, diferents segons la quiralitat del compost. Per als enantiòmers *S* existeix una interacció *π-π* intermolecular entre els lligands phen que contenen els àtoms de nitrogen N1A-N2A i els que contenen els àtoms N3B-N4B i un altre entre els lligands phen que contenen els àtoms N3A-N4A i els àtoms N1B-N2B. Per als enantiòmers *R* s'observen dos contactes intermoleculares via fenantrolines de les unitats A i B. Per una banda existeix un contacte entre el lligand amb els àtoms N1A-N2A i la fenantrolina d'una molècula veïna que conté els àtoms N1B-N2B. Per altra banda, existeix un contacte supramolecular entre els dos lligands phen de dues molècules adjacents mitjançant els anells aromàtics on s'hi troben els àtoms N3A-N4A i els àtoms N3B-N4B. En ambdós casos les cadenes es formen al llarg de la direcció [001] i no s'observa interacció entre cadenes. A més a més, existeixen contactes intramoleculares d'aquesta mateixa naturalesa entre un dels lligands phen (N3A-N4A) per $[\text{Ln}_2(\text{S-L}_2)_6(\text{phen})_2]$ i N1A-N2A per $[\text{Ln}_2(\text{R-L}_2)_6(\text{phen})_2]$ i un dels carboxilats quelants (amb O11A-O12A per $[\text{Ln}_2(\text{S-L}_2)_6(\text{phen})_2]$ i amb O9A-O10A per $[\text{Ln}_2(\text{R-L}_2)_6(\text{phen})_2]$). Els paràmetres estructurals dels ponts d'hidrogen i de les interaccions *π-π* es troben descrits a la Taula 3.40 i a la Taula 3.41, respectivament.

Taula 3.40. Distàncies (d; A = àtom acceptor, D = àtom donador) i angles dels diferents ponts d'hidrogen per als compostos *R/S- 47, 48, 50, S-51 i R-52*.

	Enllaç d'H	d(OD--H)/Å	d(H..A)/Å	d(OD..A)/Å	Angle/°	(°)
S-47	O1L--H1O..O9A	0.90(4)	1.71(5)	2.59(1)	166(11)	-
	O3L--H3O..O11A	0.90(5)	1.77(4)	2.61(1)	154(6)	-
	O5L--H5O..O9B'	0.90(3)	1.72(3)	2.60(1)	165(11)	x,1+y,z
	O7L--H7O..O11B	0.89(5)	1.91(6)	2.71(1)	148(9)	-
	O9L--H9O..O12B'	0.90(4)	1.79(5)	2.628(9)	153(10)	1-x,1/2+y,1-z
R-47	O1L--H1O..O9A'	0.94(9)	1.71(9)	2.62(1)	166(7)	1-x,-1/2+y,1-z
	O3L--H3O..O11A'	0.90(6)	1.75(4)	2.59(1)	155(7)	1-x,-1/2+y,1-z
	O5L--H5O..O10B'	0.90(3)	1.72(3)	2.60(1)	166(16)	x,-1+y,z
	O7L--H7O..O11B	0.89(5)	1.79(6)	2.61(1)	152(6)	-
	O9L--H9O..O12B	0.90(5)	1.86(6)	2.71(1)	157(11)	-
S-48	O1L--H1OL..O9A'	0.80(3)	1.82(3)	2.597(4)	163(3)	x,1+y,z
	O3L--H3OL..O11A	0.80(3)	1.85(3)	2.627(5)	166(4)	-
	O5L--H5OL..O9B	0.800(12)	1.819(8)	2.618(6)	176(12)	-
	O5K--H5OK..O9B	0.8(3)	1.962(3)	2.627(4)	140.2(5)	-
	O7L--H7OL..O11B	0.80(3)	1.89(4)	2.691(4)	177(5)	-
	O9L--H9OL..O12B'	0.80(3)	1.82(3)	2.609(4)	167(4)	1+x,y,z
R-48	O1L--H1OL..O9A	0.82(3)	1.82(3)	2.615(5)	164(4)	-
	O3L--H3OL..O11A'	0.81(4)	1.81(3)	2.593(5)	166(5)	1-x,-1/2+y,1-z
	O5L--H5OL..O9B	0.814(17)	1.81(1)	2.615(5)	171(9)	-
	O5K--H5OK..O10B	0.81(4)	1.83(3)	2.633(5)	171(5)	-
	O7L--H7OL..O11B	0.82(4)	1.82(4)	2.628(4)	169(4)	-
	O9L--H9OL..O12B	0.85(5)	1.84(5)	2.689(5)	175(7)	-
S-49	O1L--H1OL..O9A	0.80(4)	1.81(4)	2.586(7)	166(6)	-
	O3L--H3OL..O11A	0.796	1.818	2.608	171.5	-
	O5L--H5OL..O9B'	0.80(2)	1.82(1)	2.609(9)	172	1-x,1/2+y,1-z
	O5K--H5OK..O9B'	0.797	1.878	2.632	172	1-x,1/2+y,1-z
	O7L--H7OL..O11B	0.800(9)	1.858(9)	2.658(6)	178(2)	-
	O9L--H9OL..O12B	0.800(4)	1.84(4)	2.639(5)	173(6)	-
R-49	O1L--H1OL..O9A	0.810(7)	1.81(6)	2.607(7)	169(8)	-
	O3L--H3OL..O11A	0.800(4)	1.85(5)	2.591(7)	155(5)	-
	O5L--H5OL..O9B	0.800(3)	1.83(2)	2.624(9)	178(5)	-
	O5K--H5OK..O10B	0.800(9)	1.85(7)	2.64(1)	168(16)	-
	O7L--H7OL..O11B	0.810(6)	1.86(6)	2.645(5)	165(5)	-
	O9L--H9OL..O12B'	0.810(8)	1.86(8)	2.663(7)	172(5)	1-x,1/2+y,1-z
S-50	O1L--H1OL..O9A	0.901(8)	1.70(2)	2.595(3)	172(3)	-
	O3L--H3OL..O11A'	0.889(6)	1.736(4)	2.616(3)	170(3)	x,-1+y,z
	O5L--H5OL..O9B'	0.893(4)	1.788(4)	2.64(4)	159(1)	1-x,1/2+y,1-z
	O5K--H5OK..O9B'	0.95(6)	1.73(6)	2.648(4)	163(2)	1-x,1/2+y,1-z
	O7L--H7OL..O11B	0.91(2)	1.77(2)	2.668(3)	170(3)	-
	O9L--H9OL..O12B	0.90(2)	1.78(2)	2.637(2)	160(2)	-
R-52	O1L--H1L..O10	0.91(7)	1.78(6)	2.678(7)	172(7)	-
	O4L--H4L..O6	0.91(13)	1.77(1)	2.67(1)	168(13)	-

Taula 3.41. Operacions de simetria, distàncies (Å) i desplaçaments (Å) entre les molècules involucrades als contactes intermoleculars π - π per als compostos *R/S- 47, 48, 50, S-51* i *R-52*. (*) Els centres de gravetat dels anells aromàtics s'anomenen com a Cg.

Compost	Contacte*	Codi simetria (')	Distància Cg-Cg	Desplaçament
S-47	Cg(1)-Cg(24)'	1-x,1/2+y,1-z	3.656(5)	1.491
	Cg(4)-Cg(10)'	x,y,z	3.813(5)	1.137
	Cg(4)-Cg(23)'	1-x,1/2+y,-z	3.613(5)	1.439
R-47	Cg(1)-Cg(9)'	x,y,z	3.820(6)	1.116
	Cg(1)-Cg(23)'	1-x,-1/2+y,1-z	3.620(6)	1.468
	Cg(4)-Cg(24)'	1-x,-1/2+y,-z	3.662(6)	1.507
S-48	Cg(1)-Cg(25)'	1-x,-1/2+y,1-z	3.655(3)	1.504
	Cg(4)-Cg(10)'	x,y,z	3.806(3)	1.163
	Cg(4)-Cg(24)'	1-x,-1/2+y,-z	3.633(3)	1.493
R-48	Cg(11)-Cg(14)'	x,y,z	3.630(2)	1.316
	Cg(12)-Cg(17)'	x,y,-1+z	3.670(2)	1.384
	Cg(14)-Cg(22)'	x,y,z	3.825(3)	1.154
S-50	Cg(1)-Cg(25)'	1-x,1/2+y,1-z	3.652(3)	1.5
	Cg(4)-Cg(11)'	x,y,z	3.831(4)	1.181
	Cg(4)-Cg(24)'	1-x,1/2+y,-z	3.629(4)	1.522
R-50	Cg(1)-Cg(26)'	1-x,1/2+y,-z	3.626(3)	1.517
	Cg(4)-Cg(27)'	1-x,1/2+y,1-z	3.651(3)	1.515
	Cg(11)-Cg(13)'	x,y,z	3.840(4)	1.145
S-51	Cg(1)-Cg(26)'	1-x,1/2+y,1-z	3.6487(15)	1.503
	Cg(4)-Cg(10)'	x,y,z	3.8212(15)	1.18
	Cg(4)-Cg(25)'	1-x,1/2+y,-z	3.6193(15)	1.501
R-52	Cg(1)-Cg(7)'	x,y,z	3.772(4)	1.103
	Cg(4)-Cg(5)'	x,y,z	3.730(4)	1.031
	Cg(49)-Cg(11)'	1/2+x,1/2+y,z	3.492(4)	0.615

Per tal de descriure les entitats dinuclears $[\text{Ln}_2(\text{R/S-L}_2)_6(\text{phen})_2]$ es pren, a mode d'exemple, la unitat A del compost **S-50**.

A la Figura 3.46.a es pot observar la representació del fragment dinuclear A del compost **S-50** i a la Taula 3.42 es recullen les distàncies d'enllaç més importants dels fragments A i B tant d'aquest compost com per als *R/S- 47, 48, R-50* i *S-51*.

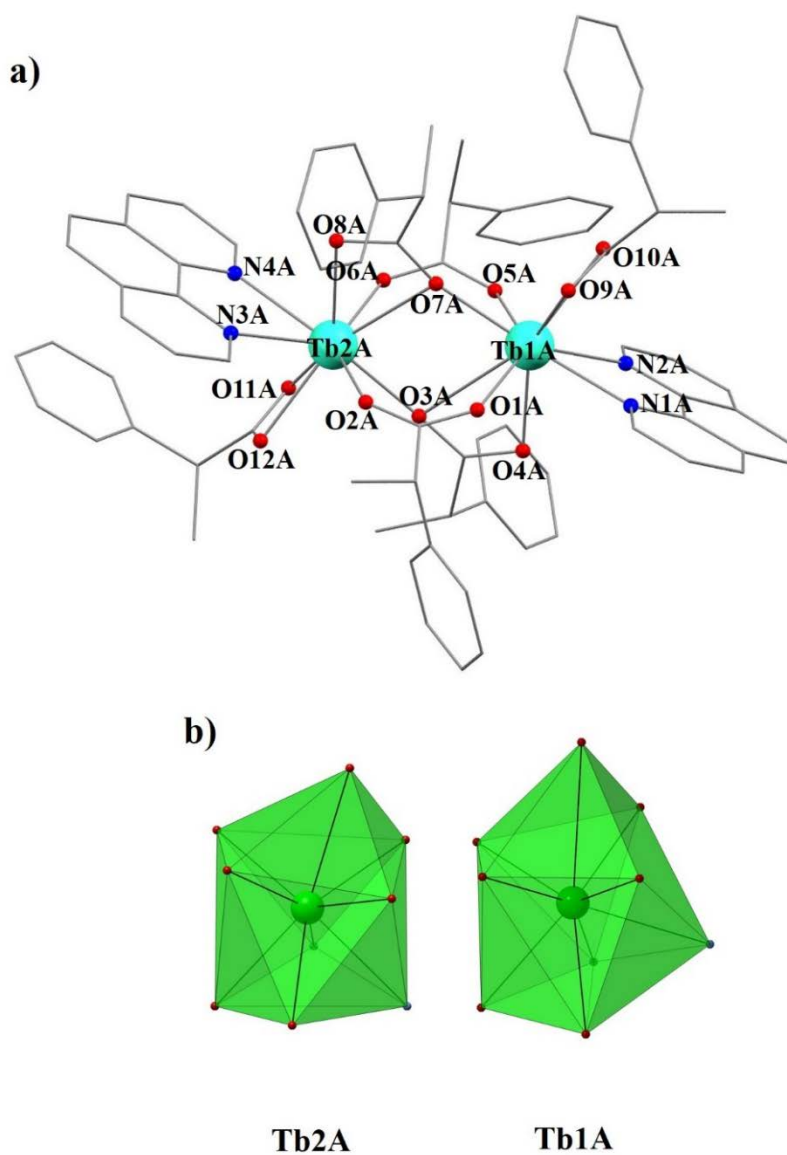


Figura 3.46. a) Representació del fragment dinuclear $[\text{Tb}_2(\text{S-L}_2)_6(\text{phen})_2]$ A (*S-50*) parcialment etiquetat. Els àtoms d'hidrogen s'han omès per claredat. Codi de colors: groc = C, blau = N, vermell = O, verd = Tb. b) Representació de les geometries de coordinació dels ions Tb1A i Tb2A en el compost *S-50*.

Taula 3.42. Distàncies d'enllaç (en Å) de l'esfera de coordinació dels metalls Ln1A, Ln2A, Ln1B i Ln2B per als compostos R/S- 47, 48, 50 i S-51.

Enllaç o Angle	S-47	R-47	S-48	R-48	S-50	R-50	S-51
Ln1A-O1A	2.380(7)	2.390(7)	2.341(3)	2.361(3)	2.317(4)	2.333(4)	2.2950(18)
Ln1A-O3A	2.798(7)	2.622(7)	2.806(3)	2.606(3)	2.869(4)	2.615(4)	2.8834(18)
Ln1A-O4A	2.441(6)	2.513(8)	2.394(3)	2.466(3)	2.365(4)	2.433(4)	2.3442(18)
Ln1A-O5A	2.406(6)	2.425(8)	2.364(3)	2.388(3)	2.339(4)	2.359(4)	2.3275(17)
Ln1A-O7A	2.398(5)	2.434(8)	2.349(3)	2.382(3)	2.324(4)	2.343(4)	2.3128(17)
Ln1A-O9A	2.519(6)	2.507(8)	2.488(3)	2.479(3)	2.479(4)	2.465(4)	2.4715(18)
Ln1A-O10A	2.516(7)	2.502(7)	2.469(3)	2.462(3)	2.446(4)	2.436(4)	2.4233(17)
Ln1A-N1A	2.621(8)	2.632(8)	2.587(4)	2.604(3)	2.545(5)	2.579(4)	2.539(2)
Ln1A-N2A	2.617(8)	2.657(8)	2.576(4)	2.630(3)	2.579(5)	2.606(5)	2.558(2)
Ln2A-O2A	2.420(6)	2.416(8)	2.395(3)	2.369(3)	2.363(4)	2.336(4)	2.3484(17)
Ln2A-O3A	2.428(5)	2.393(8)	2.370(3)	2.352(2)	2.343(4)	2.318(3)	2.3196(19)
Ln2A-O6A	2.399(7)	2.391(7)	2.342(3)	2.343(3)	2.330(4)	2.312(4)	2.3205(18)
Ln2A-O7A	2.606(7)	2.804(7)	2.596(3)	2.821(3)	2.610(4)	2.872(4)	2.6090(16)
Ln2A-O8A	2.500(6)	2.442(7)	2.465(3)	2.401(3)	2.433(4)	2.365(4)	2.4215(17)
Ln2A-O11A	2.508(6)	2.532(6)	2.477(3)	2.500(3)	2.465(4)	2.478(4)	2.4573(18)
Ln2A-O12A	2.501(7)	2.517(7)	2.463(3)	2.476(3)	2.439(4)	2.441(4)	2.4162(18)
Ln2A-N3A	2.664(8)	2.622(8)	2.623(4)	2.598(3)	2.608(5)	2.575(5)	2.599(2)
Ln2A-N4A	2.630(8)	2.621(8)	2.588(4)	2.576(3)	2.576(5)	2.550(5)	2.566(2)
Ln1B-O1B	2.383(7)	2.385(6)	2.353(3)	2.352(3)	2.328(4)	2.328(4)	2.3217(18)
Ln1B-O3B	2.590(6)	2.591(7)	2.556(3)	2.564(3)	2.534(4)	2.534(4)	2.5282(16)
Ln1B-O4B	2.560(6)	2.562(6)	2.492(3)	2.510(3)	2.476(4)	2.470(4)	2.4536(16)
Ln1B-O5B	2.380(6)	2.382(7)	2.337(3)	2.357(3)	2.329(4)	2.325(4)	2.3141(17)
Ln1B-O7B	2.408(5)	2.409(8)	2.383(3)	2.377(3)	2.344(4)	2.348(4)	2.3421(17)
Ln1B-O9B	2.554(6)	2.515(7)	2.505(3)	2.470(3)	2.504(4)	2.433(4)	2.4906(18)
Ln1B-O10B	2.503(7)	2.558(8)	2.461(3)	2.525(3)	2.440(4)	2.496(4)	2.4195(18)
Ln1B-N1B	2.655(8)	2.666(8)	2.590(4)	2.623(3)	2.596(5)	2.607(4)	2.579(2)
Ln1B-N2B	2.650(6)	2.656(8)	2.626(4)	2.612(4)	2.603(5)	2.590(5)	2.5914(19)
Ln2B-O2B	2.409(6)	2.410(7)	2.384(3)	2.370(3)	2.370(4)	2.337(4)	2.3485(17)
Ln2B-O3B	2.383(5)	2.383(8)	2.336(3)	2.338(2)	2.316(4)	2.311(3)	2.3043(17)
Ln2B-O6B	2.400(7)	2.413(8)	2.363(3)	2.391(3)	2.339(4)	2.362(4)	2.3222(18)
Ln2B-O7B	2.596(7)	2.598(7)	2.552(3)	2.565(3)	2.544(4)	2.545(4)	2.5371(18)
Ln2B-O8B	2.479(5)	2.476(7)	2.438(3)	2.437(3)	2.416(4)	2.415(4)	2.3999(17)
Ln2B-O11B	2.565(6)	2.519(7)	2.531(3)	2.480(3)	2.521(4)	2.452(4)	2.4952(18)
Ln2B-O12B	2.506(7)	2.575(6)	2.490(3)	2.545(3)	2.451(4)	2.517(4)	2.4445(17)
Ln2B-N3B	2.647(8)	2.633(8)	2.601(4)	2.593(3)	2.579(5)	2.560(4)	2.5649(19)
Ln2B-N4B	2.636(8)	2.643(8)	2.586(4)	2.606(3)	2.561(5)	2.575(4)	2.550(2)
Ln1A...Ln2A	3.9952(8)	3.9964(8)	3.9651(7)	3.9707(7)	3.9629(8)	3.9628(7)	3.9594(7)
Ln1B...Ln2B	3.9504(8)	3.9522(8)	3.9098(7)	3.9077(7)	3.8809(9)	3.8811(7)	3.8668(7)
Ln1A-O3A-Ln2A	99.5(2)	105.6(3)	99.67(11)	106.30(10)	98.47(14)	106.75(13)	98.52(6)
Ln1A-O7A-Ln2A	105.9(2)	99.2(3)	106.53(11)	99.15(10)	106.72(14)	98.39(13)	106.96(6)
Ln1B-O3B-Ln2B	104.2(3)	105.1(3)	106.05(11)	105.64(10)	106.23(14)	106.37(14)	106.20(6)
Ln1B-O7B-Ln2B	105.1(3)	104.2(3)	104.74(12)	104.42(10)	105.06(14)	104.91(14)	104.77(7)

A cadascuna de les unitats dinuclears $[\text{Tb}_2(\text{S-L}_2)_6(\text{phen})_2]$ els dos ions Tb(III) es troben en un entorn de coordinació nona-coordinat tipus TbN_2O_7 . Els dos nitrògens de l'esfera de coordinació de cada Tb(III) provenen d'un lligand fenantrolina, mentre que els set oxígens pertanyen a sis lligands S-L₂ diferents. Dos d'aquests lligands carboxilat es coordinen, un a cada un dels Tb(III), en mode quelant (Esquema 3.1.b) via els oxígens O9A i O9A pel Tb1A i via els oxígens O11A i O12A pel Tb2A. Els quatre lligands S-L₂ restants fan de pont entre els ions Tb1A i Tb2A. Dos d'aquests carboxilats connecten els ions metàl·lics adoptant una coordinació tipus *syn-syn* via els àtoms O1A i O2A i els O5A i O6A. Els altres dos lligands S-L₂ pont presenten un mode tipus pont/quelant on els oxígens O3A i O7A es coordinen als ions Tb1A i Tb2A i l'oxigen O4A es coordina únicament al metall Tb1A i l'àtom O8A a l'ió Tb2A. S'obté, per tant, un nucli dinuclear com el que es representa a l'Esquema 3.3.d.

En comprar els paràmetres estructurals dels compostos *R/S*- 47, 48, 50 i *S*-51 s'observa una tendència general de disminució de la longitud dels enllaços Ln(III)-O i Ln(III)-N i de les distàncies Ln1...Ln2 intramoleculares (tant per la molècula A com per la B) a mida que disminueix el radi iònic.

Si es comparen les respectives parelles enantiomèriques *R/S*- 47, 48, 50 i *S*-51 també es detecten algunes periodicitats. Per a les molècules A dels enantiòmers *S*- s'observa que les distàncies dels enllaços Ln1A-O són majors (entre 2.295 Å per Ln1A-O1A en *S*-51 i 2.8834 Å per Ln1A-O3A en *S*-51) a les observades per a Ln2A-O (entre 2.3196 Å per Ln2A-O3A en *S*-51 i 2.609 Å per Ln2A-O7A en *S*-51). Aquesta tendència s'inverteix en els enantiòmers *R*- ja que els enllaços Ln1A-O es troben compresos entre 2.333 Å (per Ln1A-O1A en *R*-50) i 2.615 Å (per Ln1A-O3A en *R*-50) i els enllaços Ln2A-O prenen valors entre 2.312 Å (per Ln2A-O6A en *R*-50) i 2.872 Å (per Ln2A-O7A en *R*-50). Per als compostos *S*- 47, 48, 50 i 51, els angles Ln1A-O3A-Ln2A són més tancats (valors entre 98.47° per *S*-50 i 99.67° per *S*-48) que els angles Ln1A-O7A-Ln2A (valors entre 105.9° per *S*-47 i 106.96° per *S*-51). En canvi per els compostos *R* - 47, 48 i 50 s'observa la tendència contrària, al presentar majors distàncies dels enllaços Ln2A-O, l'angle Ln1A-O3A-Ln2A és considerablement més obert (entre 105.6° per *R*-47 i 106.75° per *R*-50) que no pas Ln1A-O7A-Ln2A (valors entre 98.39° per *R*-50 i 99.2° per

R-47). Pel que fa a les distàncies dels enllaços Ln(III)-N, les molècules A dels enantiòmers *S*- presenten, en general, distàncies dels enllaços Ln1A-N menors a les observades per als enllaços Ln2A-N, al contrari que per als enantiòmers *R*-.

Per altra banda les molècules B presenten distàncies dels enllaços Ln1B-O i Ln1B-N més grans que les observades per als enllaços Ln2B-O i Ln2B-N, tant per als enantiòmers *R*- com per als *S*-. Amb l'excepció dels compostos **R/S-47** (Nd(III)) s'observa que els angles Ln1B-O3B-Ln2B són sempre lleugerament més oberts (entre 105.1° per **R-47** i 106.37° per **R-50**) que els Ln1B-O7B-Ln2B (entre 104.2° per **R-47** i 105.06° per **S-50**).

També s'observa que les distàncies Ln1...Ln2 en la molècula A (entre 3.9594 Å per **S-51** i 3.9964 Å per **R-47**) són sempre majors que les corresponents per la molècula B (valors entre 3.8668 Å per **S-51** i 3.9522 Å per **R-47**).

Taula 3.43. Mesures de forma contínua calculades amb el programa SHAPE per als compostos **R/S- 47, 48, 50** i **S-51**.

Poliedre				Poliedre			
CSAPR-9 MFF-9				CSAPR-9 MFF-9			
Compost	Ln(III)	C _{4v}	C _{2v}	Compost	Ln(III)	C _{4v}	C _{2v}
R-47	R-Nd1A	2.244	1.540	R-50	R-Tb1A	2.118	1.407
	R-Nd2A	2.010	1.689		R-Tb2A	2.209	1.853
	R-Nd1B	1.976	1.719		R-Tb1B	1.885	1.619
	R-Nd2B	1.882	2.011		R-Tb2B	1.693	1.739
S-47	S-Nd1A	2.035	1.693	S-50	S-Tb1A	2.185	1.849
	S-Nd2A	2.214	1.545		S-Tb2A	2.120	1.405
	S-Nd1B	1.929	1.671		S-Tb1B	1.885	1.618
	S-Nd2B	1.862	1.983		S-Tb2B	1.678	1.720
R-48	R-Eu1A	2.159	1.454	S-51	S-Dy1A	2.258	1.909
	R-Eu2A	2.058	1.719		S-Dy2A	2.100	1.396
	R-Eu1B	1.897	1.633		S-Dy1B	1.863	1.592
	R-Eu2B	1.720	1.794		S-Dy2B	1.665	1.691
S-48	S-Eu1A	2.040	1.693				
	S-Eu2A	2.125	1.420				
	S-Eu1B	1.888	1.638				
	S-Eu2B	1.711	1.777				

La geometria de l'entorn de coordinació dels ions Tb(III), representada a la Figura 3.46.b per la molècula A, es pot descriure com una mescla de poliedres tipus *Muffin* (MFF-9) i *spherical capped square antiprism* (CSAPR-9). Els valors de mesures de forma contínua per als ions Ln(III) tant de les molècules A com de les molècules B del compost **S-50** com per als complexos *R/S- 47, 48, R-50* i **S-51** es troben a la Taula 3.43. Tot i que tots els ions Ln(III) d'aquests compostos presenten la mateixa mescla de poliedres de coordinació, existeixen lleugeres diferències entre els entorns dels cations Ln1A/B i Ln2A/B.

Estructura tipus II: [Yb₂(R/S-L₂)₄(NO₃)₂(phen)₂]·**2R-HL₂ (R/S-52)**

El compost [Yb₂(R-L₂)₄(NO₃)₂(phen)₂]**·**2R-HL₂ (**R-52**) cristal·litza dins del grup no centrosimètric C₂ del sistema monoclínic. La unitat asimètrica d'aquesta estructura consisteix únicament en una unitat dinuclear i dos lligands R-HL₂ tal i com es mostra a la Figura 3.47.a. Els dos àcids carboxílics formen ponts d'hidrogen amb els oxígens O₆ i O₁₀ (Taula 3.40). Els paràmetres estructurals d'aquest complex es recullen a la Taula 3.44. En el compost [Yb₂(R-L₂)₄(NO₃)₂(phen)₂] els dos ions Yb(III) presenten el mateix entorn de coordinació, en aquest cas octa-coordinat, tipus YbN₂O₆. La diferència estructural del fragment dinuclear d'aquest compost amb el corresponent de l'estructura tipus I dels compostos *R/S- 47-51* radica en que els dos ions Yb(III) s'uneixen únicament a través de dos carboxilats en mode de coordinació *syn-syn* pels oxígens O₁ i O₂ i pels oxígens O₃ i O₄ (Esquema 3.3.b) i a cada ió Yb(III) es coordina un anió NO₃⁻ en mode bidentat via els oxígens O₅ i O₆ per al Yb1 i via els oxígens O₁₂ i O₁₃ per a l'ió Yb2.

L'esfera octa-coordinada dels ions Yb(III) en aquest compost (Figura 3.47.b) presenta una geometria intermèdia entre els poliedres *triangular dodecahedron* (TDD-8) i *biaugmented trigonal prism* (BTPR-8). Els valors de mesura de forma contínua dels ions Yb1 i Yb2, resumits a la Taula 3.45, són lleugerament diferents i, per tant, és possible que presentin propietats físiques diferents.

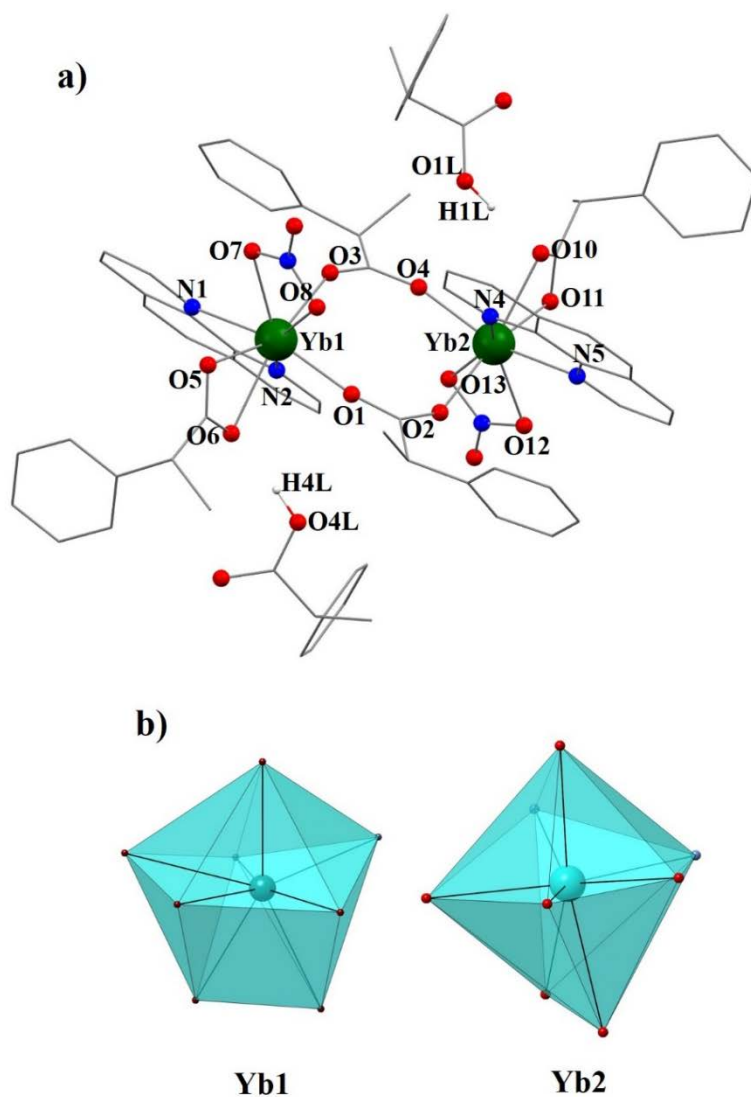


Figura 3.47. a) Representació del compost dinuclear $[\text{Yb}_2(\text{R-L}_2)_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ (**R-52**) parcialment etiquetada. Codi de colors: groc = C, blau = N, vermell = O, verd fosc = Yb. b) Representació de les geometries de coordinació dels ions Yb1 i Yb2 en **R-52**.

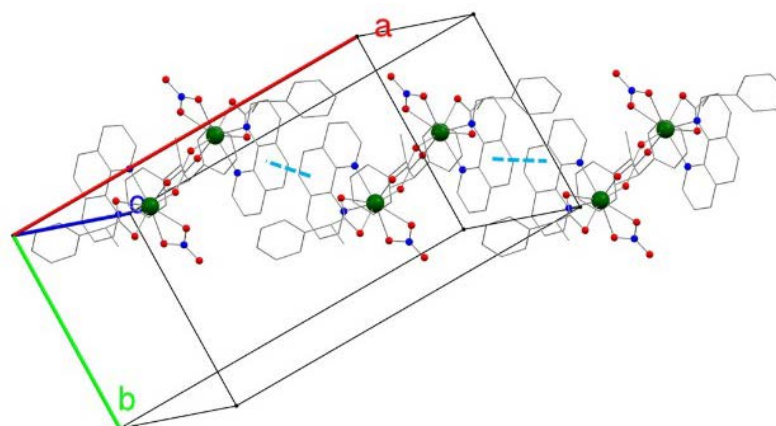


Figura 3.48. Representació de l'estructura supramolecular del compost **R-52**. Les línies blaves discontinües representen les interaccions π -stacking.

Taula 3.44. Distàncies d'enllaç (en Å) de l'esfera de coordinació dels metalls Ln1A, Ln2A, Ln1B i Ln2B per al compost **R-52**.

Enllaç			Enllaç		
Yb1	-O1	2.180(5)	Yb2	-O2	2.222(4)
Yb1	-O3	2.228(4)	Yb2	-O4	2.194(5)
Yb1	-O5	2.303(5)	Yb2	-O10	2.372(5)
Yb1	-O6	2.424(5)	Yb2	-O11	2.376(5)
Yb1	-O7	2.442(5)	Yb2	-O12	2.393(6)
Yb1	-O8	2.371(5)	Yb2	-O13	2.388(5)
Yb1	-N1	2.418(5)	Yb2	-N4	2.444(5)
Yb1	-N2	2.479(5)	Yb2	-N5	2.412(6)
Yb1...Yb2		5.2479(8)			

Taula 3.45. Mesures de forma contínua calculades amb el programa SHAPE per al compost **R-52**.

	Simetria	R-Yb1	R-Yb2
TDD-8	D _{2d}	2.7	2.346
BTPR-8	C _{2v}	2.812	3.227

Existeix un contacte π -stacking intramolecular entre una fenantrolina (N1-N2) i l'anell fenil d'un dels lligands carboxilat pont (O3-O4). Les molècules veïnes interaccionen també via contactes π - π entre un lligand fenantrolina d'una molècula (N4-N5) i l'anell fenil d'un dels carboxilats pont (O1-O2). A més a més, existeix un altre contacte intermolecular entre els anells aromàtics de fenantrolines (ligand amb N1-N2 amb lligand amb N4-N5). Com a resultat, es formen cadenes supramoleculares en la direcció [110], tal i com es mostra a la Figura 3.48. A la Taula 3.41 es recullen els paràmetres estructurals d'aquest tipus de contactes.

Tal i com s'havia observat en els compostos derivats dels lligands 2-FBz i phen (**25-31**), la contracció dels lantànids provoca l'obtenció de dos tipus d'estructures dinuclears. Per als ions Nd(III), Eu(III), Tb(III) i Dy(III) s'obtenen compostos amb estructura tipus **I** on els Ln(III) presenten entorns de coordinació amb nombre igual a nou units entre ells per quatre lligands L₂ pont en modes de coordinació *syn-syn* i quelant/pont (Esquema 3.3.d). Per a l'ió Yb(III), la disminució del radi iònic força la disminució també dels punts de

coordinació, obtenint-se l'estructura tipus **II** on els dos ions Yb(III) presenten una esfera octa-coordinada i s'uneixen via dos lligands L₂ pont en mode *syn-syn* (Esquema 3.3.b).

3.5.3. Estudi magnètic

Mesures magnètiques estàtiques (*dc*)

La dependència tèrmica (des de 300 K fins a 2 K) del paràmetre $\chi_{\text{M}}T$ (Figura 3.49.a) s'ha mesurat sota camps magnètics de 0.5 T per al compost **S-48** i sota camps de 0.3 T en el cas dels compostos **R-47**, **S-49**, **S-50**, **R-51** i **R-52**. Tal i com es pot observar, l'estudi magnètic estàtic i també el dinàmic s'ha realitzat sobre un dels enantiòmers de cada parella de compostos degut a que les propietats estudiades no es veuen afectades per la quiralitat dels compostos.

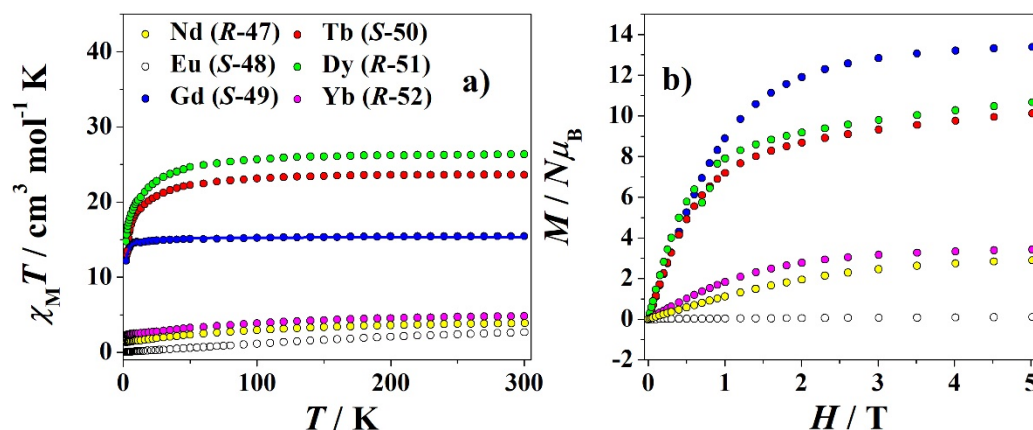


Figura 3.49 (a) $\chi_{\text{M}}T$ enfront de T per als compostos **R-47**, **S-48**, **S-49**, **S-50**, **R-51** i **R-52**. La línia sòlida representa l'ajust teòric per al compost de Gd(III). (b) Magnetització en funció del camp magnètic *dc* aplicat per als compostos **R-47**, **S-48**, **S-49**, **S-50**, **R-51** i **R-52** mesurada a $T = 2\text{K}$.

Els valors de $\chi_{\text{M}}T$ a temperatura ambient són iguals a $3.88\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ K}$ (**R-47**), $2.67\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ K}$ (**S-48**), $15.48\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ K}$ (**S-48**), $23.62\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ K}$ (**S-50**), $26.36\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ K}$ (**R-51**) i $4.82\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ K}$ (**R-52**). En tots els casos els valors obtinguts són propers als valors esperats per als corresponents a dos ions

Ln(III) totalment aïllats a aquesta temperatura, tal i com es pot consultar a la Taula 1.1 del capítol d'Introducció.

A mida que disminueix la temperatura s'observa que la corba de $\chi_{\text{M}}T$ enfront de T del compost de Nd(III) (**R-47**) disminueix gradualment a causa de la despoblació dels estats excitats del terme fonamental. A $T = 2$ K la corba presenta un valor mínim igual a $1.31 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$.

El compost d'Eu(III) (**S-48**) presenta una corba de $\chi_{\text{M}}T$ enfront de T que disminueix a mida que ho fa la temperatura, fins arribar a un valor mínim de $\chi_{\text{M}}T$ igual a $0.04 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a $T = 2$ K. La disminució gradual de la corba $\chi_{\text{M}}T$ indica la despoblació tèrmica dels termes excitats (${}^7\text{F}_J$, $J = 1-6$) fins a assolir el terme fonamental ${}^7\text{F}_0$ a $T = 2$ K.

La corba de $\chi_{\text{M}}T$ enfront de T del compost de Gd(III) (**S-49**) es manté gairebé constant a mida que es refreda la mostra fins a arribar a una $T = 13$ K, quan cau bruscament fins a assolir un valor de $\chi_{\text{M}}T = 12.19 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a $T = 2$ K. L'ajust de la corba emprant l'equació 3.1, representat a la Figura 3.49.a com a una línia sòlida, indica que existeix un acoblament antiferromagnètic molt feble entre els dos ions Gd(III) amb una constant d'acoblament $J = -0.03 \text{ cm}^{-1}$ i $g = 1.97$ amb $R = 6.54 \cdot 10^{-5}$. Els paràmetres d'ajust són similars als trobats en els compostos dinuclears de Gd(III) **11**, **16**, **27**, **36** i **43**.

Les corbes de susceptibilitat dels complexos de Tb(III) (**S-50**) i de Dy(III) (**R-51**) mostren un comportament molt semblant a mida que la temperatura disminueix. Els valors de $\chi_{\text{M}}T$ es mantenen constants fins que, en arribar a $T \approx 50$ K, comencen a disminuir gradualment fins als $13.02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (**S-50**) i $14.77 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (**R-51**) a la mínima temperatura mesurada (2 K). Aquesta disminució s'atribueix a la despoblació tèrmica dels subestats m_J excitats o de possibles interaccions antiferromagnètiques molt febles entre els ions Ln(III).

La corba $\chi_{\text{M}}T$ del compost d'Yb(III) (**R-52**) disminueix al mateix temps que es va refredant la temperatura arribant a un valor de $2.30 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a $T = 2$ K.

Les magnetitzacions dels compostos **R-47**, **S-48**, **S-49**, **S-50**, **R-51** i **R-52**, mesurades a la temperatura constant de 2.0 K i sota camps d'entre 0 i 5 T, es

mostren a la Figura 3.49.b. Únicament s'observa saturació de la magnetització, a alts camps magnètics, en els productes de Gd(III) (**S-49**) i d'Yb(III) (**R-52**), assolint valors de M iguals a $13.37 N\mu_B$ i $3.42 N\mu_B$ respectivament, indicant que els corresponents estats m_J es troben ben aïllats dels excitats.

Mesures magnètiques dinàmiques (ac)

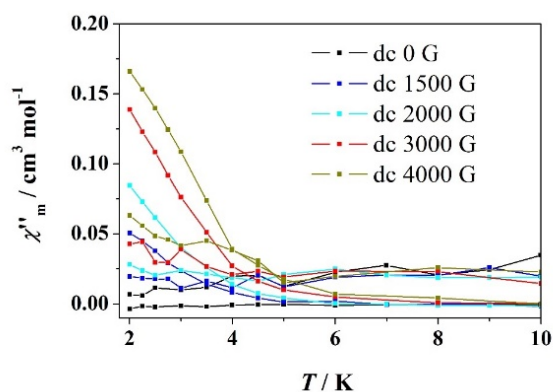


Figura 3.50. Dependències tèrmiques de χ_M'' a H_{ac} oscil·lant a 10 Hz i 100 Hz a diferents H_{dc} per al compost **S-50**.

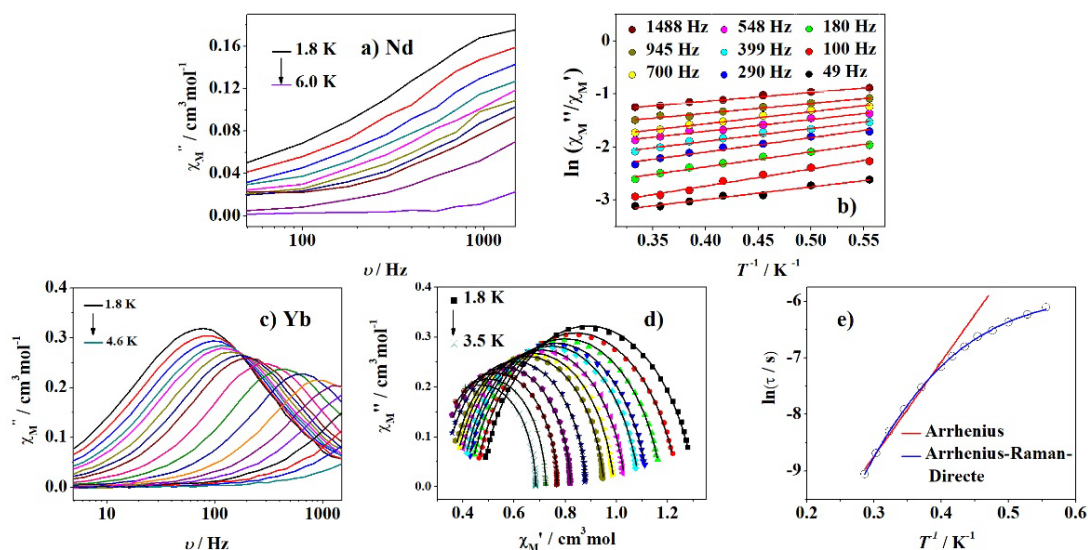


Figura 3.51. Dependència χ_M'' en funció de la freqüència dels compostos **R-47** (a) i **R-52** (c). Dependència tèrmica de $\ln(\chi_M'' / \chi_M')$ per a **R-47** (b). Diagrames Cole-Cole amb l'ajust de les dades experimentals representat amb la línia sòlida (d) i dependència tèrmica dels temps de relaxació (e) del compost **R-52**. Les línies sòlides representen els ajustos teòrics (veure text).

S'ha mesurat la susceptibilitat magnètica sota camps magnètics alterns (*ac*) de $4 \cdot 10^{-4}$ T dels compostos de Nd(III) (**R-47**), Tb(III) (**S-50**), Dy(III) (**R-51**) i Yb(III) (**R-52**) per tal d'investigar si presenten relaxació lenta de la magnetització. En cap cas s'ha observat aquesta propietat sense l'aplicació d'un camp magnètic *dc* indicant, per tant, que existeix relaxació magnètica a través de l'efecte túnel en aquests compostos. Per tal de contrarestar aquest mecanisme de relaxació s'apliquen diferents camps estàtics *dc* als compostos **R-47**, **S-50**, **R-51** i **R-52**. En el cas del compost **S-50** s'arriba a veure una feble dependència de la component χ_M'' sota l'aplicació de camps *dc* > 2000 G i camps *ac* oscil·lants a freqüències d'entre 10 i 1000 Hz, però sense màxim per sobre dels 2 K, tal com s'observa a la Figura 3.50. Per altra banda, el compost de **R-51** presenta una dependència de la freqüència de χ_M'' negligible sota la presència de camps $H_{dc} = 1000$ G. Aquest fet pot ser degut a que ambdós compostos presenten una barrera energètica entre els estats fonamentals d'espín de baixa energia o bé a que l'efecte QTM no s'ha suprimit del tot.

Les mesures dinàmiques del compost de Nd(III) (**R-47**) sota un camp *dc* de 0.1 T entre temperatures de 1.8 i 6.0 K i freqüències entre 49 i 1488 Hz revelen que la susceptibilitat *ac* és feblement dependent de la temperatura i de la freqüència (Figura 3.51.a). En no observar-se màxim de les components χ_M' i χ_M'' s'ha optat per analitzar les dades amb l'equació 3.7, tal i com es representa a la Figura 3.51.b. Els paràmetres d'ajust obtinguts per a les dades entre 1.8 K i 3.0 K, resumits a la Taula xxx del capítol Annexos, aporten uns valors de τ_0 entre $1.75 \cdot 10^{-5}$ i $6.34 \cdot 10^{-5}$ s i una barrera energètica efectiva d'entre 1.2 i 2.2 cm^{-1} .

En el cas del compost d'Yb(III) (**R-52**), en aplicar un camp *dc* de $5 \cdot 10^{-2}$ T s'observa la dependència en funció de la temperatura (1.8-4.6 K) i també de la freqüència (5-1488 Hz) de les components χ_M' i χ_M'' . Les corbes χ_M'' en funció de la freqüència (Figura 3.51.c) a temperatures entre els 1.8 K i els 3.5 K s'ajusten satisfactòriament seguint el model de Debye generalitzat tal i com es pot observar en el corresponent gràfic tipus Argand (Figura 3.51.d, Taula xxxi del capítol Annexos). Els valors d' α obtinguts són propers a zero, indicant la baixa distribució dels temps de relaxació del procés. La representació de la dependència tèrmica dels temps de relaxació obtinguts (Figura 3.51.e) mostra

que a altes temperatures els temps segueixen la llei d'Arrhenius (procés Orbach) obtenint-se valors de barrera energètica (U_{eff}) i factor pre-exponencial (τ_0) iguals a 11.6 cm^{-1} i $1.08 \cdot 10^{-6} \text{ s}$, respectivament, uns valors similars als d'altres compostos dinuclears d'Yb(III) prèviament publicats.^[33,76] Per sota dels 2.5 K els valors no segueixen la linealitat a baixes temperatures suggerint l'existència d'altres mecanismes de relaxació del procés. La variació de τ a temperatures entre 1.8 i 3.5 K es pot modelar tenint en compte les relaxacions tipus Orbach, Raman i Directe, descrits a l'equació 3.4, considerant $n = 9$. L'ajust, representat a la Figura 3.51.e, aporta uns paràmetres de $\tau_0 = 1.54 \cdot 10^{-6} \text{ s}$, $U_{\text{eff}} = 12.49 \text{ cm}^{-1}$, $C = 0.05 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-9}$ i $A = 236 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

3.5.4. Estudi foto-físic

S'han mesurat els espectres d'excitació i d'emissió dels compostos *R/S*- 47-52 en estat sòlid a temperatura ambient. Per als compostos *R/S*-47 s'han mesurat també els espectres a 77 K. Els espectres obtinguts per a cada parella de compostos enantiomèrics són idèntics en tots els casos. Per això, a continuació només es descriuran els espectres d'excitació i d'emissió d'un dels dos compostos enantiomèrics per a cada Ln(III).

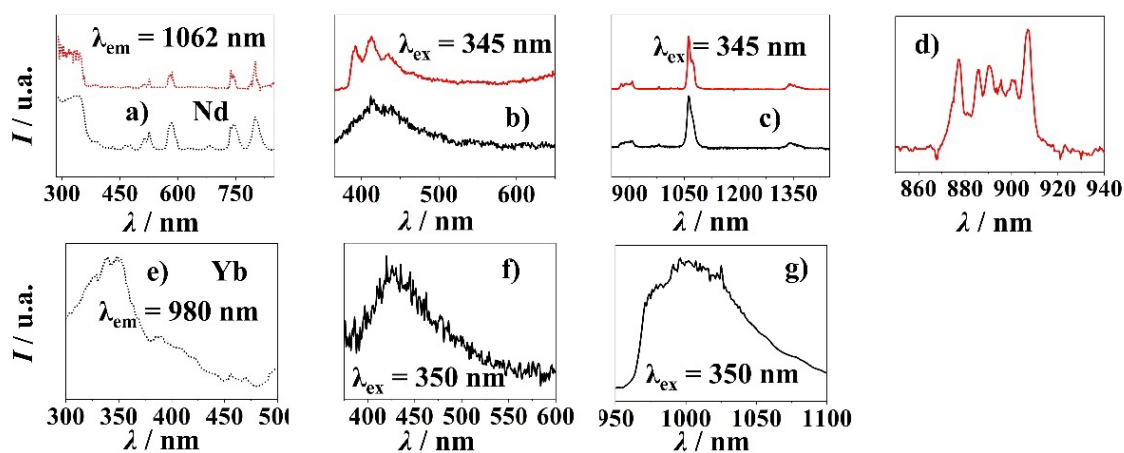


Figura 3.52. Espectres d'excitació per a *S*-47 (a) i per a *R*-52 (e). Espectres d'emissió del compost *S*-47 (b-c) i del compost *R*-52 (f i g). Les línies negres representen mesures a temperatura ambient i les línies vermelles les mesures a $T = 77 \text{ K}$.

A temperatura ambient l'espectre d'excitació ($\lambda_{em} = 1062$ nm) del compost de Nd(III) (**S-47**), representat a la Figura 3.52.a, mostra una banda ampla entre 300 nm i 370 nm deguda a l'absorció del lligand phen, així com bandes menys intenses d'absorció del metall a 429 nm (${}^2P_{1/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$), a 465 nm (${}^2K_{15/2} + {}^4G_{11/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$), a 515 nm (${}^2K_{13/2} + {}^4G_{9/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$), a 527 nm (${}^4G_{7/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$), a 584 nm (${}^2G_{7/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$), a 680 nm (${}^4F_{9/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$), a 745 nm (${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$) i a 800 nm (${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$). En excitar el compost **S-47** dins del rang d'absorcions del lligand phen ($\lambda_{ex} = 345$ nm), es sensibilitzen les transicions ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (905 nm), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1062 nm) i ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ a 1342 nm (Figura 3.52.c). L'observació de la banda ampla de l'emissió residual del lligand centrada a 413 nm (Figura 3.52.b) indica que la transferència energètica lligand-metall no és completa. Els espectres mesurats a $T = 77$ K permeten observar les bandes d'excitació i d'emissió amb més resolució. A aquesta temperatura l'emissió corresponent a la transició ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ a 860 nm presenta sis bandes estretes entre 877 i 907 nm, tal i com es pot observar a la Figura 3.52.d. Teòricament el nivell $J = 9/2$ ha de presentar, com a màxim, cinc bandes corresponents als cinc estats de Stark derivats d'aquest. El fet que s'observin més bandes pot ser degut a que els centres de Nd(III) no són completament equivalents a nivell estructural.

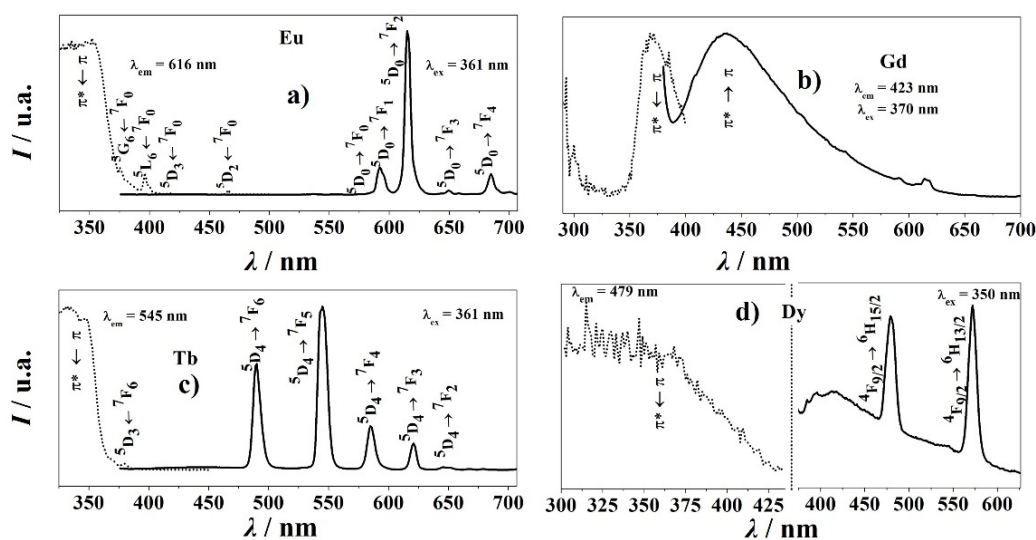


Figura 3.53. Espectres d'excitació (línia discontinua) i d'emissió (línia contínua) dels compostos **S-48-S-51**.

Els espectres de luminescència del compost d'Eu(III) (**S-48**) es mostren a la Figura 3.53.a. L'espectre d'excitació mesurat a $\lambda_{em} = 616$ nm mostra bandes d'absorció del lligand phen amb un màxim a 350 nm. També s'observen bandes, molt menys intenses, d'absorció directa del catió Eu(III). Excitant la mostra a longituds d'ona del lligand orgànic ($\lambda_{ex} = 350$ nm) s'observen les emissions de les transicions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ a 579 nm ($J = 0$), 592 nm ($J = 1$), 616 nm ($J = 2$), 656 nm ($J = 3$) i 697 nm ($J = 4$). L'absència de bandes corresponents a l'emissió de transicions electròniques del lligand demostra que la transferència energètica de l'efecte antena en aquest compost és pràcticament completa.

Les mesures a temperatura ambient del compost de Gd(III) (**S-49**) que es mostren a la Figura 3.53.b, revelen únicament transicions pròpies del lligand phen, degut a que l'estat excitat del metall té una energia molt superior a la corresponent del lligand orgànic i no és possible la sensibilització de les corresponents transicions *f-f*.

Els espectres d'excitació i emissió del compost de Tb(III) (**S-50**) es mostren a la Figura 3.53.c. De nou l'espectre d'excitació, mesurat en aquest cas a $\lambda_{em} = 545$ nm, està dominat per les transicions del lligand phen. Al voltant dels 379 nm s'observa també l'absorció de la transició ${}^5D_3 \leftarrow {}^7F_6$ del Tb(III), molt poc intensa. L'espectre d'emissió del compost **S-50** mesurat a $\lambda_{ex} = 361$ nm mostra les diferents transicions ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ a 489 nm ($J = 6$), a 545 nm ($J = 5$), a 584 nm ($J = 4$), a 621 nm ($J = 3$) i a 646 nm ($J = 2$). La transició més intensa és la ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ i és la responsable de l'emissió de llum verda del compost. En aquest compost tampoc s'observen emissions del lligand phen, confirmant, com en el cas del compost d'Eu(III), l'eficiència de l'efecte antena.

El compost de Dy(III) (**S-51**) presenta també sensibilització de l'emissió del metall, tal i com es pot comprovar a la Figura 3.53.d, excitant la mostra a $\lambda_{ex} = 350$ nm. Les transicions ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$ s'observen a 479 nm ($J = 15/2$) i a 572 nm ($J = 13/2$). A l'espectre d'emissió hi apareixen també bandes pròpies del lligand, confirmant que la transferència energètica lligand-metall en aquest compost no és gaire eficient.

El compost d'Yb(III) (**R-52**) presenta emissió a la zona de l'IR proper degut a la sensibilització de la transició ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ a 980 nm per part del lligand fenantrolina (Figura 3.52.g, $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm). Tot i així, la banda és ampla i poc definida, i no s'arriben a apreciar les components de la transició. L'emissió del compost a la zona del visible presenta una banda feble corresponent a les transicions π - π^* del lligand centrada als 445 nm (Figura 3.52.f), suggerint que la transferència d'energia entre aquestes i els estats excitats dels ions Yb(III) no és del tot completa.

Aprofitant les propietats quirals dels compostos, derivades de la utilització de les espècies enantiomèricament pures dels àcids (*R*)- o (*S*)-(\pm)-2-fenilpropioníc, s'han mesurat els espectres DC dels compostos *R/S*- **47**, **48**, **50** i **R-52**, mostrats a la Figura 3.54. Per a cada parella de compostos mesurats s'obtenen els espectres amb senyals oposats per a cada enantiòmer. En tots els casos s'observen les bandes d'absorció per sota dels 320 nm que s'atribueixen al lligand 1,10-fenantrolina.

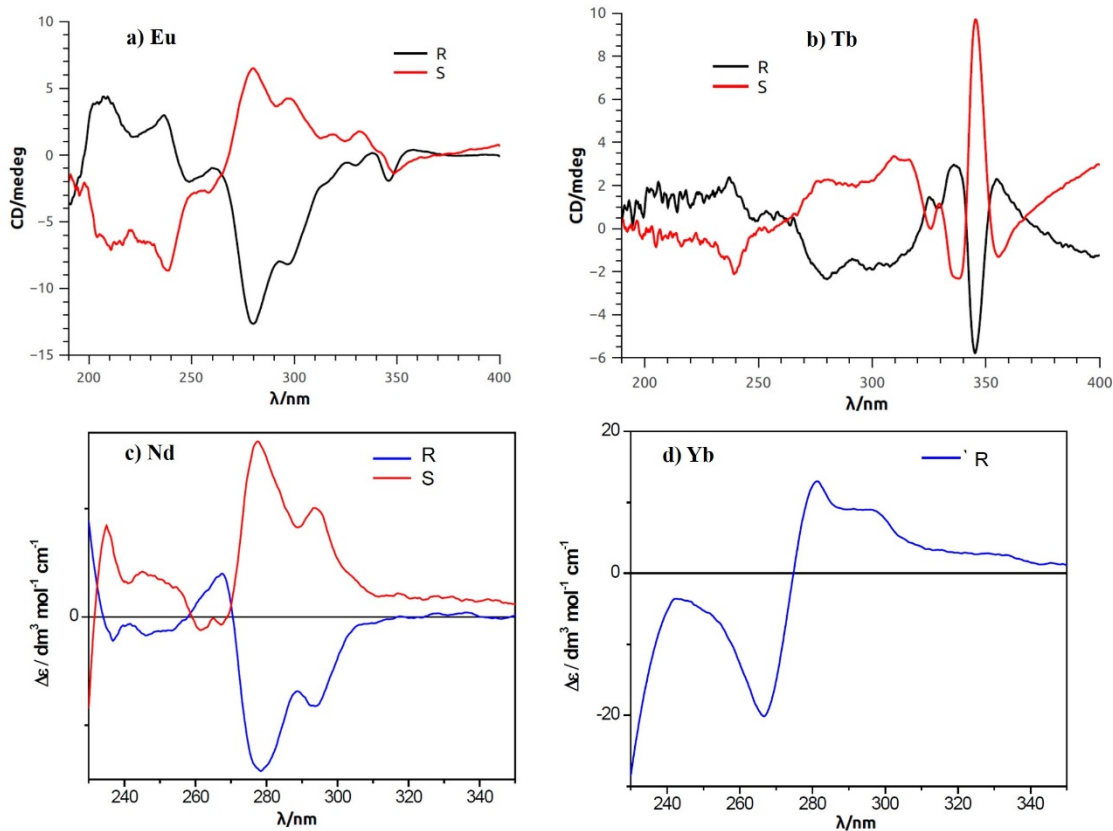


Figura 3.54. Espectres DC dels compostos *R/S*- **47**, **48**, **50** i **R-52**.

Els espectres CD dels compostos **R/S-48** d'Eu(III) (Figura 3.54.a) mostren bandes febles per sobre dels 300 nm atribuïdes a absorbàncies *f-f*.

Per als compostos **R/S-50** de Tb(III) (Figura 3.54.b) és possible associar les bandes estretes entre els 320 i els 360 nm a les absorcions de les transicions $^5D_3 / ^5G_5 / ^5D_2 \leftarrow ^7F_4$ del lantànid.

Degut a les elevades intensitats de les emissions dels compostos d'Eu(III) i dels de Tb(III) s'ha pogut mesurar la Luminescència Circularment Polaritzada (CPL per les sigles corresponents en anglès) en estat sòlid i a temperatura ambient. Per als compostos de Dy(III) no ha sigut possible mesurar aquesta propietat degut a la baixa intensitat de les emissions en relació a la sensibilitat del detector de l'instrument utilitzat. En el cas dels compostos de Nd(III) i d'Yb(III), emissors a l'IR proper, no s'han realitzat aquestes mesures degut a que el detector de l'instrument no arriba a longituds d'ona majors de les del rang visible.

Els espectres de les emissions CPL en estat sòlid dels complexos d'Eu(III) es troben representats a la Figura 3.55.a i els corresponents als compostos de Tb(III) a la Figura 3.55.b.

Els espectres de la Figura 3.55.a mostren les emissions polaritzades oposades de les transicions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1, ^7F_2$ i 7F_4 dels compostos enantiomèrics *R*- i *S*- d'Eu(III). Per a cada transició s'ha calculat el corresponent factor g_{lum} , recollits a la Taula 3.46g. De la transició $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, centrada al voltant dels 620 nm, s'observen diferents components de la transició. Un fet destacable és la alta intensitat, en termes de g_{lum} , de la transició elèctricament permesa $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ respecte la transició magnèticament permesa $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ quan, usualment, s'observa la relació inversa d'intensitats. Aquest fet pot ser degut a que en un entorn C_2 de coordinació de l'ió, la banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ pot emascarar fins a tres transicions no degenerades amb signes oposats que es cancel·len entre elles fent disminuir així la intensitat de la banda resultant.

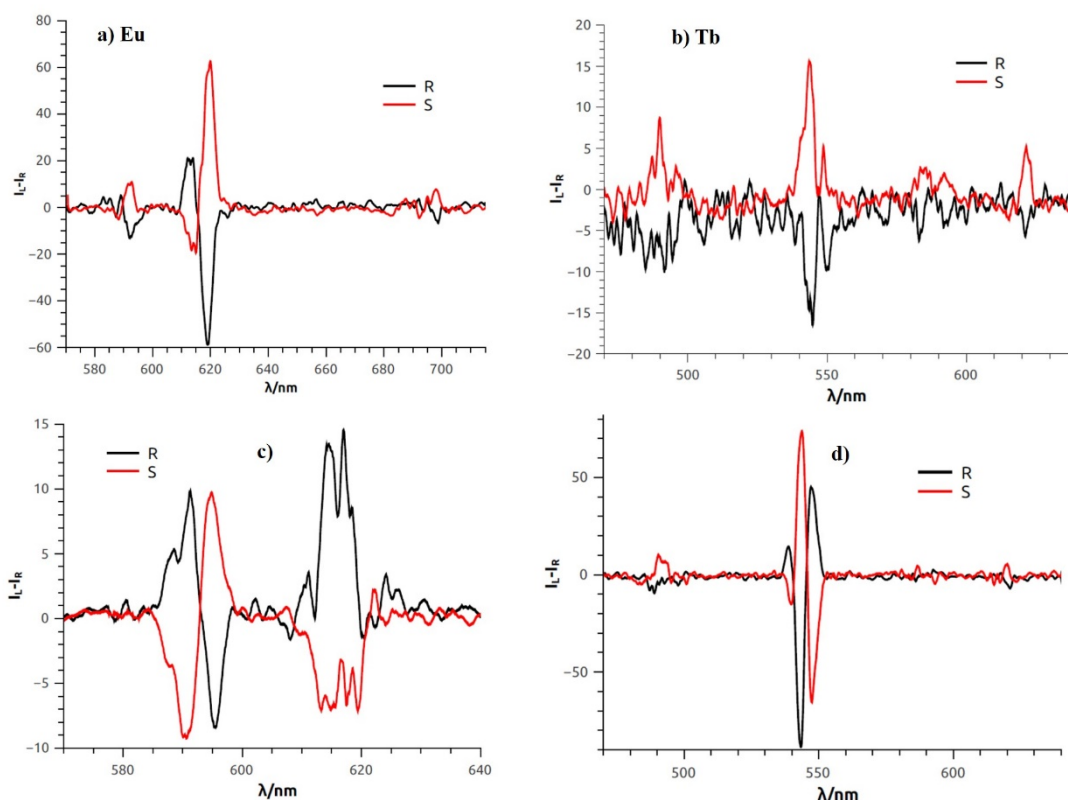


Figura 3.55. Espectres d'emissió CPL en estat sòlid (deposició CH_3CN , a dalt) i en dissolució (CH_2Cl_2 , a baix) mesurats a temperatura ambient dels compostos *R/S*-48 (gràfics (a) i (c)) i *R/S*-50 (gràfics (b) i (d)).

Taula 3.46. Valors dels factors g_{lum} en estat sòlid i en solució (entre parèntesis) dels compostos *R/S*-48 i *R/S*-50.

Ln(III)	λ_{em}	(<i>R</i>) g_{lum}	(<i>S</i>) g_{lum}
Tb	544 nm	$-3.5 \cdot 10^{-3}$	$+3.5 \cdot 10^{-3}$
	593 nm	$-9 \cdot 10^{-3} (-2.5 \cdot 10^{-3})$	$+9 \cdot 10^{-3} (+2.5 \cdot 10^{-3})$
Eu	613 nm	$+7 \cdot 10^{-3}$	$-7 \cdot 10^{-3}$
	620 nm	$-1.2 \cdot 10^{-2} (-1 \cdot 10^{-3})$	$+1.3 \cdot 10^{-2} (+1 \cdot 10^{-3})$
	698 nm	$-1.8 \cdot 10^{-2}$	$+2.0 \cdot 10^{-2}$

Els espectres d'emissió CPL en estat sòlid dels compostos de Tb(III) (Figura 3.55.b), presenten bandes, més febles que en el cas dels compostos d'Eu(III), amb intensitats oposades per a cada enantiòmer. La quantificació de l'emissió únicament és possible via l'observació de la banda corresponent a la transició

$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ a 544 nm. El factor g_{lum} associat a aquesta banda és igual a $\pm 3.5 \cdot 10^{-3}$, tal i com es pot observar a la Taula 3.45.

Per a aquests quatre compostos s'han mesurat també els espectres CPL en solució emprant CH_2Cl_2 com a dissolvent (Figura 3.55.c i Figura 3.55.d). Per als compostos d'Eu(III) únicament s'observen les transicions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ i $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, mentre que per als compostos de Tb(III) es mostra novament la banda corresponent a la transició $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ a 544 nm. En tots els casos, els valors dels factors g_{lum} són de major magnitud quan les mesures es prenen en dissolució comparats amb els corresponents valors adquirits en deposició sobre CH_3CN . Aquestes diferències experimentals poden estar relacionades amb un canvi d'estructura en dissolució.

Per tal de comprovar l'estabilitat dels compostos s'han realitzat espectres 1H -RMN en solució ($CDCl_3$) per als compostos **S-48** i **S-50** (Figura 3.56.a i .b, respectivament).

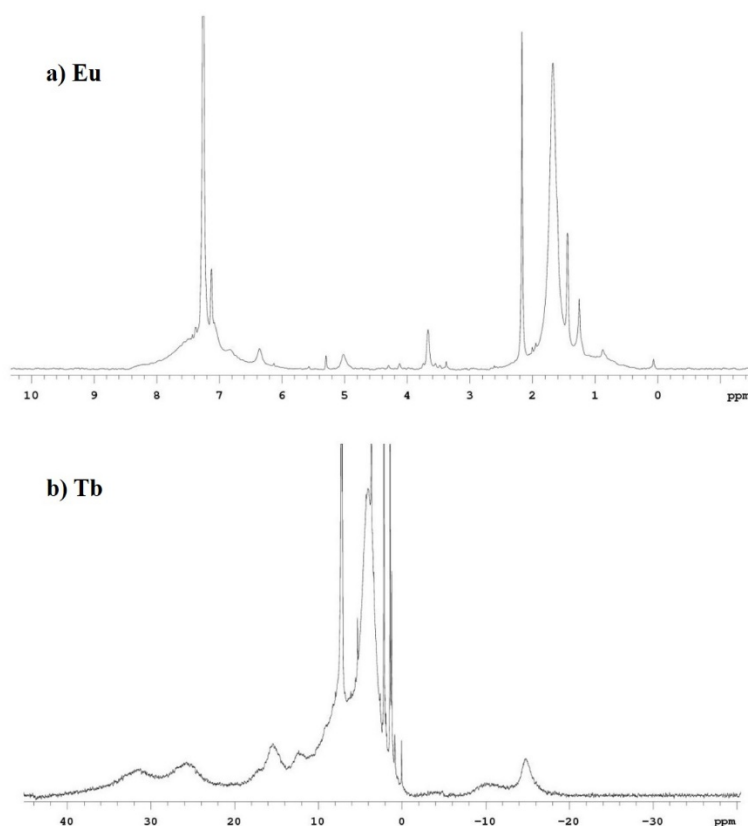


Figura 3.56. Espectres 1H -RMN en $CDCl_3$ del compost **S-48** (a) i del compost **S-50** (b).

Els dos espectres presenten bandes amples (HWHM \approx 1000-10000 Hz), confirmant l'existència d'un equilibri ràpid/intermedi respecte l'escala de temps de les mesures de RMN en solució, entre diferents espècies. En tots els espectres s'observen també ressonàncies corresponents als àcids (*S*)-(±)-2-fenilpropioníc lliures, però els desplaçaments associats al lligand phen només s'observen feblement en el cas de l'espectre del compost d'Eu(III). Aquest fet fa pensar que el lligand phen es troba majoritàriament complexat als ions Ln(III) quan els compostos es dissolen, justificant per tant l'observació de bandes d'emissió en els espectres CPL en dissolució via l'efecte antena.

3.6. Discussió general dels compostos amb Ln(III) i lligands carboxilat obtinguts

Tal i com s'ha narrat al llarg d'aquest capítol, l'ús dels àcids carboxílics 9-antracecarboxílic (H-9-AC), 2-fluorobenzoic (H-2-FBz), (*R*)/(*S*)-(±)-2-(6-metoxi-2-naftil)propioníc (*R*- o *S*-HL₁) i (*R*)/(*S*)-(±)-2-fenilpropioníc (*R*- o *S*-HL₂) i dels lligands secundaris 1,10-fenantrolina (phen), 2,2'-bipiridina (bpy) o 2,2':6',2''-terpiridina (terpy) amb sals de Ln(III) ha portat a l'obtenció dels compostos de coordinació 8-52. Segons les diferents combinacions de lligands i nombres de coordinació dels Ln(III) s'han obtingut diferents estructures que es resumeixen a la Taula 3.47.

A partir de l'ús de l'àcid 9-antracecarboxilat i el lligand 2,2'-bipiridina s'han obtingut els compostos dinuclears [Ln₂(9-AC)₆(bpy)₂] on Ln(III) = Nd (8), Eu (9), Gd (10), Tb (11), Er (12) i Yb (13). En aquest tipus d'estructura els ions Ln(III) són nona-coordinats i es troben units per quatre lligands 9-AC pont en modes *syn-syn* o pont/quelant.

Taula 3.47. Fórmula molecular, modes de coordinació dels lligands carboxilat pont i nombres de coordinació (N. C.) dels ions Ln(III) en els diferents tipus d'estructures observades en els compostos 8-52.

Fórmula	Pont	N. C.	Ln(III)
[Ln ₂ (9-AC) ₆ (bpy) ₂]	<i>syn-syn</i> pont/quelant	9	Nd (8), Eu (9), Gd (10), Tb (11), Er (12), Yb (13)
[Ln ₂ (9-AC) ₆ (phen) ₂]	<i>syn-syn</i> pont/quelant	9	Nd (14), Eu (15), Gd (16), Tb (17), ^[42] Er (18), ^[44] Yb (19)
[Eu(9-AC) ₃ (terpy)(DMF)]	-	9	Eu (20)
[Ln(9-AC) ₃ (terpy)(H ₂ O)]	-	8	Tb (21), Dy (22), Er (23) i Yb (24)
[Ln ₂ (2-FBz) ₄ (NO ₃) ₂ (phen) ₂]	<i>syn-syn</i> pont/quelant	9	Nd (25), Eu (26), Gd (27), Tb (28), ^[47] Dy (29) i Er (30)
[Yb ₂ (2-FBz) ₆ (phen) ₂]	<i>syn-syn</i>	8	Yb (31)
[Ln ₂ (2-FBz) ₆ (terpy) ₂]	<i>syn-syn</i>	9	La (32), Nd (33), Sm (34), Eu (35), Gd (36), Tb (37), Dy (38), Er (39) i Yb (40)
[Ln ₂ (R/S-L ₁) ₆ (phen) ₂]	<i>syn-syn</i> pont/quelant	9	Nd (R/S-41), Eu (R/S-42), Gd (R/S-43), Tb (R/S-44), Dy (R/S-45)
[Ln ₂ (R/S-L ₂) ₆ (phen) ₂]	<i>syn-syn</i> pont/quelant	9	Nd (R/S-47), Eu (R/S-48), Gd (R/S-49), Tb (R/S-50), Dy (R/S-51)
[Yb ₂ (S-L ₂) ₄ (NO ₃) ₂ (phen) ₂]	<i>syn-syn</i>	8	Yb (R/S-52)

L'estudi magnètic d'aquests compostos revela relaxació lenta de la magnetització, sota la presència de camps magnètics estàtics, per als compostos 8 ($U_{\text{eff}} = 8.0 \text{ cm}^{-1}$), 12 ($U_{\text{eff}} = 5.6 \text{ cm}^{-1}$) i 13 ($U_{\text{eff}} = 16.4 \text{ cm}^{-1}$). L'estudi de la dependència tèrmica dels temps de relaxació suggereix, en els tres complexos, que el procés de relaxació no és purament Orbach. El compost isoestructural prèviament publicat [Dy₂(9-AC)₆(bpy)₂]^[29] presenta comportament SMM sense necessitat de camp magnètic extern amb $U_{\text{eff}} = 35.6 \text{ cm}^{-1}$.

Per altra banda, els compostos 8, 12 i 13 presenten luminescència a la zona de l'IR proper en estat sòlid, degut a la sensibilització de les transicions *f-f* via el lligand 9-AC. En el cas del compost 8 les mesures d'emissió enregistrades a baixa temperatura revelen que l'energia de desdoblament del camp del lligand

del multiplet fonamental $^4I_{9/2}$ és d'aproximadament 150 cm^{-1} , confirmant novament que la relaxació de la magnetització en aquest compost no es dona via el mecanisme d'Orbach. Així, els compostos **8**, **12** i **13** presenten propietats magnètiques i luminescents, i es poden considerar materials multifuncionals.

Quan s'ha substituït el lligand secundari per 1,10'-fenantrolina s'han obtingut els compostos dinuclears $[\text{Ln}_2(9\text{-AC})_6(\text{phen})_2]$ on Ln(III) = Nd (**14**), Eu (**15**), Gd (**16**), Tb(III) (**17**),^[41] Er(III) (**18**)^[43] i Yb (**19**). Aquests presenten una estructura equivalent a **8-13** amb paràmetres estructurals lleugerament diferents degut al canvi de volum del lligand secundari (Figura 3.57). Per una banda, el valor mig de les distàncies dels enllaços Ln(III)-O és lleugerament més elevat per **14-19** que per **8-13**. Per altra banda, pels enllaços Ln(III)-N s'observa la tendència contrària, ja que els valors mitjans de les distàncies són sempre lleugerament majors en **8-13** que en **14-19**. Aquesta dependència s'observa també en les distàncies intramoleculares Ln(III)··Ln(III), de manera més accentuada. Els angles Ln(III)-O3-Ln(III), oferts pels carboxilats 9-AC en mode pont/quelant, són sempre més oberts en **14-19** que en **8-13**.

L'estudi magnètic de **14-19** revela caràcter SMM, sota la presència de camp *dc*, per als compostos d'Er(III) (**18**, $U_{\text{eff}} = 5.2\text{ cm}^{-1}$) i d'Yb(III) (**19**, $U_{\text{eff}} = 20.9\text{ cm}^{-1}$). El compost anteriorment publicat $[\text{Dy}_2(9\text{-AC})_6(\text{phen})_2]$ ^[29] presenta també relaxació lenta de la magnetització, sota camp *dc* nul, amb $U_{\text{eff}} = 34.3\text{ cm}^{-1}$. A més, l'estudi luminescent revela sensibilització de les transicions *f-f* a l'IR proper per part del lligand 9-AC per als compostos **14**, **18** i **19** i, per tant, aquests dos darrers compostos presenten bifuncionalitat.

Per altra banda en emprar terpy com a lligand secundari s'ha obtingut el compost mononuclear $[\text{Eu}(9\text{-AC})_3(\text{terpy})(\text{DMF})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**20**) i els compostos, també mononuclears, $[\text{Ln}(9\text{-AC})_3(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMF}$ on Ln(III) = Tb (**21**), Dy (**22**), Er (**23**) i Yb (**24**). Els dos tipus d'arquitectures estructurals obtingudes depenen dels radis iònics dels Ln(III). Per el compost d'Eu(III), amb el radi iònic més gran, s'observa que l'esfera de coordinació de l'ió és nona-coordinada, mentre que per a la resta d'ions Ln(III) l'estructura obtinguda presenta una geometria de coordinació octa-coordinada.

Mitjançant l'estudi de les propietats magnètiques dels compostos **20-24** s'ha observat relaxació lenta de la magnetització, sota camps magnètics externs, per als compostos **22** ($U_{\text{eff}} = 21.7 \text{ cm}^{-1}$), **23** ($U_{\text{eff}} = 9.3 \text{ cm}^{-1}$) i **24** ($U_{\text{eff}} = 6.8 \text{ cm}^{-1}$). En els tres casos, la dependència tèrmica dels temps de relaxació de la magnetització mostra que els processos d'inversió de les magnetitzacions no són purament Orbach.

L'estudi de la luminescència revela la sensibilització de les transicions de l'ió Eu(III) en **20** degut a la presència dels lligands terpy i 9-AC. Els compostos **23** i **24** són feblement emissors a la zona de l'IR proper degut a la sensibilització de les transicions $f-f$ per part del lligand 9-AC. Per tant, aquests dos compostos presenten propietats magnètiques i luminescents interessants.

La combinació de l'anió derivat de l'àcid 2-fluorobenzoic (2-FBz) amb el lligand secundari phen ha derivat en l'obtenció de dos tipus d'estructures dinuclears en funció del radi iònic de l'ió Ln(III). Per una banda s'han obtingut els compostos amb fórmula $[\text{Ln}_2(2\text{-FBz})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ on Ln(III) = Nd (**25**), Eu (**26**), Gd (**27**), Tb (**28**), Dy (**29**) i Er (**30**), on el Ln(III) és nona-coordinat i els ions es troben units per quatre lligands 2-FBz pont en modes *syn-syn* o pont/quelant. Per altra banda, s'ha obtingut el compost $[\text{Yb}_2(2\text{-FBz})_6(\text{phen})_2]$ (**31**) on els Yb(III) presenten nombre de coordinació igual a vuit i els ions es troben units per dos lligands 2-FBz pont en mode de *syn-syn*.

Exceptuant el compost de Gd(III), els compostos presenten sensibilització de les corresponents transicions $f-f$, ja sigui en la zona del visible o en la d'IR proper, gràcies als lligands 2-FBz i phen, que actuen com a antenes.

Les mesures magnètiques mostren relaxació lenta de la magnetització induïda per camps magnètics estàtics en els compostos **25**, **29**, **30** i **31** amb barreres energètiques aparents iguals a 10.16 cm^{-1} , 6.6 cm^{-1} , 7.1 cm^{-1} i 5.5 cm^{-1} , respectivament. Per tant, aquests són compostos amb propietats magnètiques i luminescents, és a dir, multifuncionals.

En substituir el lligand phen per terpy s'ha obtingut la família de compostos dinuclears isoestructurals $[\text{Ln}_2(2\text{-FBz})_6(\text{terpy})_2]$ on Ln = La (**32**), Nd (**33**), Sm (**34**),

Eu (35), Gd (36), Tb (37), Dy (38), Er (39) i Yb (40). En aquests complexos els ions Ln(III) són nona-coordinats i s'uneixen via dos lligands 2-FBz en mode *syn-syn*.

L'estudi magnètic de 33-40 revela comportament SMM a camp nul per al compost 38 ($U_{\text{eff}} = 35.7 \text{ cm}^{-1}$) i sota la presència de camps *dc* per als compostos 33 ($U_{\text{eff}} = 16.1 \text{ cm}^{-1}$), 39 ($U_{\text{eff}} = 14.8 \text{ cm}^{-1}$) i 40 ($U_{\text{eff}} = 11.8 \text{ cm}^{-1}$). En tots els casos s'observa que el procés de relaxació de la magnetització no és purament Orbach.

Tots els compostos, a excepció dels de La(III) i Gd(III), presenten sensibilització de l'emissió de les transicions *f-f* per part dels lligands 2-FBz i terpy. Per tant, els compostos de 33, 38, 39 i 40 tenen propietats magnètiques i luminescents rellevants.

Malauradament no ha estat possible obtenir compostos amb lligand 2-FBz i lligand auxiliar bpy.

Per altra banda, quan s'han combinat els àcids carboxílics quirals (*R*)- o (*S*)-(\pm)-2-(6-metoxi-2-naftil)propioníc (*R*- o *S*-HL₁) amb lligand secundari phen s'han obtingut les parelles *R*- i *S*- dels compostos 41-45 amb fórmula molecular [Ln₂(*R*-L₁)₆(phen)₂] \cdot 3DMF \cdot H₂O per Ln = Nd (**R-41**), Eu (**R-42**), Gd (**R-43**), Tb (**R-44**) i Dy (**R-45**) i [Ln₂(*S*-L₁)₆(phen)₂] \cdot 3DMF \cdot H₂O per Ln = (**S-41**), Eu (**S-42**), Gd (**S-43**), Tb (**S-44**) i Dy (**S-45**). En aquest tipus d'estructura els dos ions Ln(III) de cada molècula dinuclear presenten entorn nona-coordinat i es troben units per quatre carboxilats, dos en mode de coordinació *syn-syn* i dos en mode quelant.

Malgrat els diferents intents, no ha estat possible obtenir monocristalls dels compostos d'Yb(III) (**R**- i **S-46**). A partir de l'estudi per difracció de Raigs-X en pols s'ha determinat que aquests dos compostos no són isoestructurals a 41-45.

L'estudi magnètic dels compostos *R/S*- 41-46 revela un feble caràcter d'imant molecular en els compostos *R/S*-41 ($U_{\text{eff}} = 5.8 \text{ cm}^{-1}$) i *R/S*-45 ($U_{\text{eff}} = 4.2 \text{ cm}^{-1}$), sota presència de camps magnètics estàtics. En el cas dels compostos *R/S*-46 les mesures de susceptibilitat *ac* mostren relaxació lenta de la magnetització, però en no disposar de l'estructura cristal·lina dels compostos no ha estat possible analitzar les dades experimentals.

El lligand phen actua com a antena en la sensibilització de les emissions de les transicions $f-f$ dels compostos **R/S- 41, 42, 44-46**.

La quiralitat dels compostos, derivada de les espècies enantiomèricament pures dels lligands carboxilat *R*- i *S*- H-L₁, ha estat confirmada a partir de les mesures de DC. En el cas del compost d'Eu(III) ha estat possible mesurar l'emissió polaritzada per la tècnica CPL.

Així, els compostos **R/S- 41 i 45** presenten propietats magnètiques, luminescents i quirals interessants. Per altra banda els compostos **R/S-46** semblen presentar també la coexistència d'aquestes dues propietats, però és fonamental poder determinar la seva estructura.

A partir dels àcids carboxílics, també quirals, (*R*)- o (*S*)-(\pm)-2-fenilpropioníc (*R*- o *S*-HL₂) i lligand phen s'han obtingut els complexos amb fórmula molecular [Ln₂(S-L₂)₆(phen)₂] \cdot 2.5S-HL₂ on Ln(III) = Nd (**S-47**), Eu (**S-48**), Gd (**S-49**), Tb (**S-50**) i Dy (**S-51**) o bé [Ln₂(*R*-L₂)₆(phen)₂] \cdot 2.5*R*-HL₂ on Ln(III) = Nd (**R-47**), Eu (**R-48**), Gd (**R-49**), Tb (**R-50**) i Dy (**R-51**) i [Yb₂(*R/S*-L₂)₄(NO₃)₂(phen)₂] \cdot 2*R*-HL₂ (**R/S-52**). L'obtenció de dos tipus d'estructura dinuclear és conseqüència de la contracció del radi iònic dins la sèrie dels Ln(III), com s'ha observat en els compostos **25-31**. En **R/S- 47-51** els ions Ln(III) es troben en un entorn nona-coordinat i en cada unitat dinuclear els dos cations es troben units per quatre carboxilats pont en modes de coordinació *syn-syn* o quelant. Per altra banda, en els complexos **R/S-52**, els dos ions Yb(III) presenten un entorn octa-coordinat, units per dos lligands L₂ en mode de coordinació *syn-syn*.

L'estudi magnètic dels compostos **R/S- 47-52** mostra un feble caràcter tipus imant, sota camps *dc*, per els compostos **R/S-47** ($U_{\text{eff}} = 1.2 \text{ cm}^{-1}$) i **R/S-52** ($U_{\text{eff}} = 11.6 \text{ cm}^{-1}$).

El lligand phen actua com a antena en la sensibilització de les emissions de les transicions $f-f$ en els compostos **R/S- 47, 48, 50-52**. Les propietats quirals dels compostos queden evidenciades amb els espectres de CD i, en el cas dels compostos **R/S-48** i **R/S-50**, a partir de les mesures de les corresponents emissions polaritzades (CPL).

Per tant, els compostos *R/S*- 47-52 presenten propietats luminescents i quirals interessants i, a més, per *R/S*- 47 i *R/S*- 47-51 s'ha observat un feble caràcter imant.

Tot i els diferents intents, fins al moment no s'han pogut obtenir els corresponents compostos amb els lligands carboxilat L_1 o L_2 i lligands secundaris bpy o terpy en comptes de phen.

Degut a la similitud estructural entre alguns compostos amb diferents lligands carboxilat i/o lligands secundaris és necessari analitzar breument les coincidències per tal d'intentar relacionar algunes de les propietats físiques observades en els complexos 8-52.

▪ **Compostos dinuclears amb pont *syn-syn* i pont/quelant i Ln(III) nona-coordinat:**

Els compostos dinuclears $[Ln_2(9-AC)_6(bpy)_2]$ 8-13, $[Ln_2(9-AC)_6(phen)_2]$ 14-19, $[Ln_2(2-FBz)_4(NO_3)_2(phen)_2]$ 25-30, $[Ln_2(R/S-L_1)_6(phen)_2]$ *R/S*- 41-45 i $[Ln_2(R/S - L_2)_6(phen)_2]$ *R/S*- 47-51 presenten el nucli representat a l'Esquema 3.3.d on els dos ions Ln(III) es troben units per quatre carboxilats pont, dos en mode de coordinació *syn-syn* i dos en mode pont/quelant. Exceptuant 8-13, el lligand auxiliar en aquests compostos és la 1,10-fenantrolina.

La comparació dels valors mitjans de les longituds d'enllaç Ln(III)-O i Ln(III)-N, de l'angle Ln(III)-O-Ln(III) del pont i de les distàncies intranuclears Ln(III)⋯Ln(III) per a cada ió Ln(III) (Figura 3.57), mostra que els diferents lligands carboxilat presents en aquests compostos promouen estructures amb lleugeres variacions. Les distàncies Ln(III)-O més llargues s'observen en les estructures amb els lligands L_1 (*R/S*- 41-45) i L_2 (*R/S*- 47-51), i les més curtes, generalment, en els compostos amb lligand carboxilat 2-FBz (25-30). Els compostos amb lligands 9-AC i bpy presenten les distàncies Ln(III)-N més llargues, seguits per els compostos amb aquest mateix lligand carboxilat però amb lligand secundari phen. En canvi els compostos amb lligand 2-FBz presenten, en general, les distàncies Ln(III)-N més curtes. Els angles Ln(III)-O-

Ln(III), oferts pels carboxilats pont/quelant, prenen valors mitjans per sobre dels 106.0° per als compostos amb lligand L_1 (*R/S*- **41-45**), mentre que per a les estructures **25-31** (2-FBz i phen) s'observen angles més tancats d'entre 102.3° i 102.7° . Precisament aquests complexos dinuclears amb lligands 2-FBz i phen són els que presenten majors distàncies intramoleculares Ln(III)···Ln(III), mentre que els complexos **14-19** són els que ofereixen un nucli molecular amb els ions Ln(III) més propers.

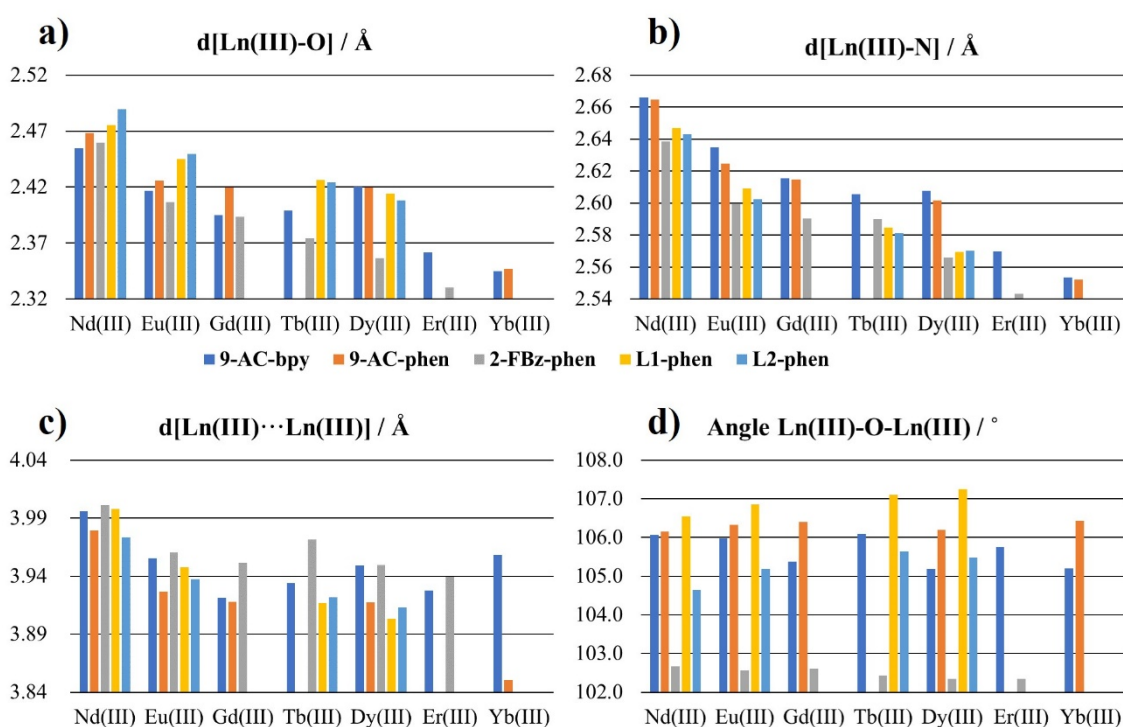


Figura 3.57. Comparació dels valors mitjans de les distàncies d'enllaç Ln(III)-O (a), Ln(III)-N (b), de les distàncies intramoleculares Ln(III)···Ln(III) (c) i dels angles Ln(III)-O-Ln(III) oferts pels lligands carboxilat en mode pont/quelant (d) per als compostos dinuclears **8-19**, **25-30**, **41-45** i **47-51** i per als compostos $[\text{Dy}_2(9\text{-AC})_6(\text{bpy})_2]$ i $[\text{Dy}_2(9\text{-AC})_6(\text{phen})_2]$.^[29]

En tots aquests compostos els ions Ln(III) es troben en un entorn nonacoordinat LnN_2O_7 de baixa simetria, que es pot descriure com a un intermedi entre els poliedres tipus *Muffin* (MFF-9) i *spherical capped square antiprism* (CSAPR-9).

L'estudi magnètic revela que en aquest entorn s'observa relaxació lenta de la magnetització, sempre sota la presència de camps magnètics externs, en els compostos de Nd(III) **8**, **25**, *R/S-41* i *R/S-47*; de Dy(III) [Dy₂(9-AC)₆(bpy)₂]^[29] [Dy₂(9-AC)₆(phen)₂]^[29] **29** i *R/S-45*; d'Er(III) **12**, **18** i **30**; i d'Yb(III) **13** i **19**. En cap d'aquestes famílies de compostos s'observa comportament tipus imant per als complexos amb Tb(III). S'ha de tenir en compte, que per poder relacionar les propietats magnètiques dinàmiques observades amb els camps del lligand generats en les diferents estructures serà necessari realitzar càlculs teòrics.

Pel que fa a la luminescència dels compostos, la presència del lligand phen sensibilitza les transicions *f-f* dels Ln(III), excepte en els complexos **8-19**, on és el lligand antracè el que actua com a antena i sensibilitza únicament les emissions dels ions Nd(III), Er(III) i Yb(III).

▪ **Compostos dinculars amb doble pont *syn-syn* i Ln(III) octa-coordinats:**

Els compostos [Yb₂(2-FBz)₆(phen)₂] (**31**) i [Yb₂(*R/S-L2*)₄(NO₃)₂(phen)₂] (*R/S-52*) presenten el mateix tipus d'estructura amb nucli dinuclear com el que es mostra a l'Esquema 3.3.b, on els dos ions Yb(III) es troben units per dos lligands pont carboxilat en mode de coordinació *syn-syn*. Els ions Yb(III) presenten un entorn tipus YbN₂O₆ que es pot descriure com una mescla de poliedres tipus *biaugmented trigonal prism* (BTPR-8) i *triangular dodecahedron* (TDD-8) en els dos compostos.

Els paràmetres estructurals són lleugerament diferents entre els dos compostos amb unes longituds amb valor mig dels enllaços Yb(III)-O i Yb(III)-N de 2.3775 Å i 2.4220 Å per **31** i de 2.3555 Å i 2.4382 Å per *R-52*. En aquest darrer compost s'observa que la distància intranuclear Yb(III)⋯Yb(III) és de 5.2479 Å, més llarga que per **31** (5.1519 Å).

En ambdós compostos s'observa la sensibilització de les transicions *f-f* de l'Yb(III) per part dels cromòfors dels lligands coordinats.

L'entorn octa-coordinat dels ions Yb(III), indueix relaxació lenta de la magnetització, sota camps *dc*, amb barreres energètiques aparents iguals a 5.0 cm⁻¹ per **31** i a 12.49 cm⁻¹ per **R/S-52**.

3.7. Bibliografia

- [1] B. H. Ketelle, G. E. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2800–2812.
- [2] A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Ohki, Y. Koizumi, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *92*, 29–43.
- [3] D. A. Atwood, Ed. , *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, **2005**.
- [4] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2016**, *72*, 171–179.
- [5] M. Ptak, K. Pasińska, P. Głuchowski, A. Łukowiak, A. Ciupa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 22733–22742.
- [6] M. Guo, Y. Xu, J. Wu, L. Zhao, J. Tang, *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 8252–8258.
- [7] P.-P. Shen, X.-H. Wu, N. Ren, J.-J. Zhang, S.-P. Wang, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2017**, *643*, 889–894.
- [8] J. Wu, X.-L. Li, L. Zhao, M. Guo, J. Tang, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4104–4111.
- [9] C.-H. Zeng, F.-L. Zhao, Y.-Y. Yang, M.-Y. Xie, X.-M. Ding, D.-J. Hou, S. W. Ng, *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 2052–2061.
- [10] S.-S. Xu, P. Tao, C.-H. Zeng, Y. Wang, L.-F. Gao, Q.-Q. Nie, S.-L. Zhong, S. W. Ng, *Inorganica Chim. Acta* **2016**, *447*, 92–97.
- [11] M. Hu, H. Zhao, E. C. Sañudo, M. Chen, *Polyhedron* **2015**, *101*, 270–275.
- [12] R. J. Batrice, J. A. Ridenour, R. L. Ayscue III, J. A. Bertke, K. E. Knope, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 5300–5312.
- [13] L. Sun, S. Wei, J. Zhang, W. Wang, S. Chen, Y. Zhang, Q. Wei, G. Xie, S. Gao, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 9488–9495.
- [14] M. U. Anwar, S. S. Tandon, L. N. Dawe, F. Habib, M. Murugesu, L. K. Thompson, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1028–1034.
- [15] R. J. Batrice, A. K. Adcock, P. M. Cantos, J. A. Bertke, K. E. Knope, *Cryst.*

- Growth Des.* **2017**, *17*, 4603–4612.
- [16] W.-H. Zhu, X. Xiong, C. Gao, S. Li, Y. Zhang, J. Wang, C. Zhang, A. K. Powell, S. Gao, *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 14114–14121.
- [17] J.-Z. Gu, Y. Cai, Y. Liu, X.-X. Liang, A. M. Kirillov, *Inorganica Chim. Acta* **2018**, *469*, 98–104.
- [18] A. J. Calahorro, I. Oyarzabal, B. Fernández, J. M. Seco, T. Tian, D. Fairen-Jimenez, E. Colacio, A. Rodríguez-Diéguez, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 591–598.
- [19] J.-C. G. Bünzli, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 104–109.
- [20] O. M. Yaghi, H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [21] J. Perles, M. Iglesias, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2683.
- [22] W. Gao, F. Liu, B.-Y. Zhang, X.-M. Zhang, J.-P. Liu, E.-Q. Gao, Q.-Y. Gao, *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 13878–13887.
- [23] D. Peng, L. Yin, P. Hu, B. Li, Z.-W. Ouyang, G.-L. Zhuang, Z. Wang, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2577–2583.
- [24] N. C. Anastasiadis, D. A. Kalofolias, A. Philippidis, S. Tzani, C. Raptopoulou, V. Psycharis, C. J. Milios, A. Escuer, S. P. Perlepes, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 10200–10209.
- [25] B. Branchi, P. Ceroni, V. Balzani, F. G. Klärner, F. Vögtle, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 6048–6055.
- [26] M. A. Palacios, S. Titos-Padilla, J. Ruiz, J. M. Herrera, S. J. A. Pope, E. K. Brechin, E. Colacio, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1465–1474.
- [27] A. J. Calahorro, I. Oyarzabal, B. Fernández, J. M. Seco, T. Tian, D. Fairen-Jimenez, E. Colacio, A. Rodríguez-Diéguez, *Dalton Trans.* **2015**, *45*, 591–598.
- [28] C.-S. Liu, L.-F. Yan, Z. Chang, J.-J. Wang, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2008**, *64*, m15–m16.
- [29] Y. L. Wang, C. B. Han, Y. Q. Zhang, Q. Y. Liu, C. M. Liu, S. G. Yin, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5578–5584.
- [30] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2008**.
- [31] A. Rohde, W. Urland, *Inorganica Chim. Acta* **2006**, *359*, 2448–2454.

- [32] J. Zhang, H. Zhang, Y. Chen, X. Zhang, Y. Li, W. Liu, Y. Dong, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 16463–16470.
- [33] T. Q. Liu, P. F. Yan, F. Luan, Y. X. Li, J. W. Sun, C. Chen, F. Yang, H. Chen, X. Y. Zou, G. M. Li, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 221–228.
- [34] F. Pointillart, O. Cador, B. Le Guennic, L. Ouahab, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 150–175.
- [35] J. J. Le Roy, S. I. Gorelsky, I. Korobkov, M. Murugesu, *Organometallics* **2015**, *34*, 1415–1418.
- [36] V. V Utochnikova, A. S. Kalyakina, I. S. Bushmarinov, A. A. Vashchenko, L. Marciniak, A. M. Kaczmarek, R. Van Deun, S. Bräse, N. P. Kuzmina, J. *Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 9848–9855.
- [37] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, in *Lanthan. Lumin. Photophysical, Anal. Biol. Asp.* (Eds.: P. Hänninen, H. Härmä), Springer Series On Fluorescence, **2010**, pp. 1–45.
- [38] G. Cosquer, F. Pointillart, B. Le Guennic, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8488–8501.
- [39] S. Speed, M. Feng, G. Fernandez Garcia, F. Pointillart, B. Lefeuvre, F. Riobé, S. Golhen, B. Le Guennic, F. Totti, Y. Guyot, et al., *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *4*, 604–617.
- [40] P. Goldner, F. Pell, D. Meicheninb, F. Auzey, *ELSEVIER J. Lumin.* **1997**, *71*, 137–150.
- [41] C.-B. Han, Y.-L. Wang, Q.-Y. Liu, *CSD Commun. Commun.* **2016**.
- [42] C.-S. Liu, M. Hu, Q. Zhang, *J. Chem. Crystallogr.* **2010**, *40*, 1002–1005.
- [43] C.-S. Liu, L.-Q. Guo, L.-F. Yan, J.-J. Wang, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2008**, *64*, m292–m295.
- [44] L. Li, X. Zhao, N. Xiao, Y. Wang, Z. Wang, S. Yang, X. Zhou, *Inorganica Chim. Acta* **2015**, *426*, 107–112.
- [45] B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. Qian, Y. Luo, J. Zhang, E. B. Lobkovsky, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8882–8886.
- [46] S.-J. Sun, D.-H. Zhang, J.-J. Zhang, H.-M. Ye, S.-P. Wang, K.-Z. Wu, *J. Mol. Struct.* **2010**, *977*, 17–25.
- [47] W. Wen-Hua, L. Du, Y.-R. Zheng, Y.-J. Qu, *Z. Krist.* **2016**, *231*, 823–825.
- [48] L.-J. Xu, S.-P. Wang, R.-F. Wang, J.-J. Zhang, *J. Coord. Chem.* **2008**, *61*, 237–250.

- [49] X. Li, Z.-Y. Zhang, *J. Coord. Chem.* **2006**, *59*, 1873–1882.
- [50] X. Li, Z.-Y. Zhang, Y.-Q. Zou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 2909–2918.
- [51] X. Li, Z.-Y. Zhang, H.-B. Song, *J. Chem. Crystallogr.* **2006**, *36*, 99–103.
- [52] X. Li, Z.-Y. Zhang, H.-B. Song, *J. Mol. Struct.* **2005**, *751*, 33–40.
- [53] X. Li, L. Jin, S. Lu, J. Zhang, *J. Mol. Struct.* **2002**, *604*, 65–71.
- [54] K. P. Carter, S. J. A. Pope, C. L. Cahill, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 1873–1884.
- [55] J. A. Ridenour, K. P. Carter, R. J. Butcher, C. L. Cahill, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 1172–1189.
- [56] M. V. Marinho, D. O. Reis, W. X. C. Oliveira, L. F. Marques, H. O. Stumpf, M. Déniz, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, J. Cano, F. Lloret, et al., *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2108–2123.
- [57] I. F. Díaz-Ortega, J. M. Herrera, T. Gupta, G. Rajaraman, H. Nojiri, E. Colacio, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5594–5610.
- [58] J. Long, B. G. Shestakov, D. Liu, L. F. Chibotaru, Y. Guari, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov, J. Larionova, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4706–4709.
- [59] A. Mondal, V. Parmar, S. Konar, *Magnetochemistry* **2016**, *2*, 35.
- [60] A. S. Kalyakina, V. V. Utochnikova, I. S. Bushmarinov, I. V. Ananyev, I. L. Eremenko, D. Volz, F. Röncke, U. Schepers, R. Van Deun, A. L. Trigub, et al., *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 17921–17932.
- [61] A. de Bettencourt-Dias, Ed. , *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Ltd., **2014**.
- [62] I. Martinić, S. V. Eliseeva, T. N. Nguyen, V. L. Pecoraro, S. Petoud, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8388–8391.
- [63] S. G. Reis, M. Briganti, S. Soriano, G. P. Guedes, S. Calancea, C. Tiseanu, M. A. Novak, M. A. Del Águila-Sánchez, F. Totti, F. Lopez-Ortiz, et al., *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11676–11684.
- [64] S. . Etcheverry, D. . Barrio, A. . Cortizo, P. A. . Williams, *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *88*, 94–100.
- [65] J. Sharma, *Int. J. Pharm.* **2003**, *260*, 217–227.
- [66] M. Koman, M. Melnik, T. Glowiak, **2000**, 489–492.
- [67] Y. Wang, G. Tang, W. Wan, Y. Wu, T.-C. Tian, J.-H. Wang, C. He, X.-F. Long, J.-J. Wang, S. W. Ng, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3802–3812.

- [68] F. Dimiza, F. Perdih, V. Tangoulis, I. Turel, D. P. Kessissoglou, G. Psomas, *J. Inorg. Biochem.* **2011**, *105*, 476–489.
- [69] F. Dimiza, A. N. Papadopoulos, V. Tangoulis, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, D. P. Kessissoglou, G. Psomas, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 4517.
- [70] A. V. Egorova, A. V. Anelchik, I. I. Leonenko, Y. V. Skripinets, V. P. Antonovich, *J. Anal. Chem.* **2015**, *70*, 440–449.
- [71] Y.-L. Li, Q.-Y. Liu, C.-M. Liu, Y.-L. Wang, L. Chen, *Aust. J. Chem.* **2015**, *68*, 488.
- [72] A.-J. Hutchings, F. Habib, R. J. Holmberg, I. Korobkov, M. Murugesu, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2102–2112.
- [73] S. J. Wezenberg, G. Salassa, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 713–716.
- [74] S. Zhao, S. Ito, Y. Ohba, H. Katagiri, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 2097–2100.
- [75] H. Sakiyama, M. Yamasaki, T. Suzuki, Y. Watanabe, R. Ito, A. Ohnishi, Y. Nishida, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 18–20.
- [76] F. Pointillart, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cador, O. Maury, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 615–617.

4. Resum

Amb l'objectiu d'obtenir materials moleculars amb una o, preferentment, més d'una propietat física, tals com magnetisme, luminescència i/o quiralitat, en aquest treball s'han obtingut nous compostos de coordinació basats en metalls de transició, concretament amb manganès, o bé amb ions lantànid trivalents. Les propietats físiques observades en aquests complexos deriven dels propis metalls, dels lligands orgànics coordinats a aquests o bé es deuen a la cooperativitat metall-lligands.

Treballant amb ions manganès i lligands salicilaldoxima (H₂-salox) i azidur s'ha obtingut el compost octanuclear (Pr₄N)₂[Mn^{II}₂Mn^{III}₆(μ₃-O)₂(μ_{1,1}-N₃)₆(salox)₆Cl₂(H₂O)₂](H₂O) (**1**). L'estudi magnètic revela un comportament ferromagnètic global amb estat d'espín fonamental màxim de $S = 17$. Aquest compost també és moderadament anisotròpic i presenta resposta SMM amb una $U_{\text{eff}} = 35 \text{ cm}^{-1}$. L'estat S fonamental observat no concorda amb el bescanvi antiferromagnètic entre ions Mn(III) per a angles de torsió Mn^{III}-N-O-Mn^{III} menors a 31°. Aquest fet és degut a que l'acoblament ferromagnètic entre els ions Mn(II) (amb entorn tetraèdric) i Mn(III) via el pont azidur amb mode de coordinació *end-on* és dominant respecte a les interaccions entre els ions Mn(III) dins dels triangles a través dels ponts N-O.

Per altra banda, s'han presentat sis compostos obtinguts a partir de diferents lligands H₂-R-salox (R= H per H₂-salox; 3-CH₃ per H₂-3-Me-salox; CH₃ per H₂-Me-salox; CH₂CH₃ per H₂-Et-salox) i anions 9-antracecarboxilat (9-AC). Quan s'ha treballat amb lligands R-salox²⁻ amb àtoms d'hidrogen coordinats al carboni del grup oxima, s'ha observat que la topologia del compost obtingut canvia en funció de si hi ha presència d'ions Na⁺ o de Cs⁺ degut al diferent valor de radi iònic entre aquests dos cations alcalins. Així, a partir de Na(9-AC) s'han obtingut els complexos [Mn₃NaO(salox)₃(9-AC)₂(EtOH)₃H₂O]_n·2EtOH (**2**·2EtOH) i [Mn₃NaO(3-Me-salox)₃(9-AC)₂(EtOH)₃H₂O]_n·EtOH (**3**·EtOH), ambdós amb estructures tipus cadenes formades per triangles {Mn^{III}₃(μ₃-O)(R-salox)₃}⁺ units per cations Na⁺ hexacoordinats i anions carboxilat. Per contra, en canviar el catió de la sal carboxílica per Cs⁺, s'han obtingut els compostos de baixa nuclearitat [Mn₆O₂(salox)₆(9-AC)₂(EtOH)₂(H₂O)₂]_n·3EtOH (**4**·3EtOH) i [Mn₃O(3-Me-salox)₃(9-AC)(EtOH)₃(H₂O)]_n·1.8EtOH·3H₂O (**5**·1.8EtOH·3H₂O).

En emprar lligands H₂-R-salox amb grups alquil coordinats al carboni del grup oxima, s'han obtingut els compostos hexanuclears [Mn₆O₂(Me-salox)₆(9-AC)₂(EtOH)₄(H₂O)₂]·0.5H₂O (**6**·0.5H₂O) i [Mn₆O₂(Et-salox)₆(9-AC)₂(EtOH)₄(H₂O)₂]·3EtOH (**7**·3EtOH) tant si es parteix de la sal de sodi o la de cesi d'antracecarboxilat.

L'estudi magnètic dels compostos **2-7** indica un conjunt d'interaccions antiferromagnètiques en **2** i **3** i una combinació d'interaccions antiferromagnètiques i ferromagnètiques en els compostos **4**, **6** i **7**. En tots els casos analitzats s'ha observat el compliment de la correlació magneto-estructural que relaciona la torsió intramolecular Mn^{III}-N-O-Mn^{III} amb el bescanvi magnètic dins d'aquestes unitats. Per als compostos **6** i **7** les mesures magnètiques han revelat relaxació lenta de la magnetització, amb barreres energètiques moderades de 19.9 cm⁻¹ i 31.1 cm⁻¹, respectivament.

Les mesures d'absorbància i de fluorescència en dissolució mostren les transicions del cromòfor del 9-antracecarboxilat per **2-7**. En conseqüència, els compostos **6** i **7**, amb propietats tipus imant i luminescents, es poden considerar materials moleculars bifuncionals.

La segona línia de recerca presentada engloba els complexos de coordinació de ions lantànid trivalent, Ln(III), obtinguts sota la presència dels àcids carboxílics 9-antracecarboxílic (H-9-AC), el 2-fluorobenzoic (H-2-FBz), els (R)/(S)-(±)-2-(6-metoxi-2-naftil)propioníc (R- o S-HL₁) i els (R)/(S)-(±)-2-fenilpropioníc (R- o S-HL₂) i lligands secundaris N-donadors 1,10-fenantrolina (phen), 2,2'-bipiridina (bpy) o 2,2':6',2''-terpiridina (terpy).

A partir de l'àcid 9-antracecarboxílic (H-9-AC) i del lligand 2,2'-bipiridina (bpy) s'han obtingut sis nous compostos amb fórmula general [Ln₂(9-AC)₆(bpy)₂] (Ln(III) = Nd (**8**), Eu (**9**), Gd (**10**), Tb (**11**), Er (**12**) i Yb (**13**)). En aquest tipus d'estructura els ions Ln(III) són nona-coordinats i es troben units per quatre lligands 9-AC en modes de coordinació en mode de coordinació *syn-syn* o pont/quelant.

L'estudi magnètic d'aquests compostos revela relaxació lenta de la magnetització sota la presència de camps magnètics estàtics per als compostos

8, 12 i 13. L'estudi de la dependència tèrmica dels temps de relaxació suggereix, en els tres complexos, que el procés de relaxació no és purament Orbach.

A més, aquests tres compostos presenten luminescència a la zona de l'IR proper en estat sòlid, degut a la sensibilització de les transicions $f-f$ via el lligand 9-AC. En el cas del compost **8** les mesures d'emissió enregistrades a baixa temperatura revelen que l'energia de desdoblament del camp del lligand del multiplet fonamental $^4I_{9/2}$ és d'aproximadament 150 cm^{-1} , confirmant novament que la relaxació de la magnetització en aquest compost no es dona via el mecanisme d'Orbach ($U_{\text{eff}} = 8.0\text{ cm}^{-1}$).

Així, els compostos **8, 12 i 13** presenten propietats magnètiques i luminescents, i es poden considerar materials multifuncionals.

En substituir el lligand bpy per phen s'han obtingut els compostos dinucleats amb fórmula $[\text{Ln}_2(9\text{-AC})_6(\text{phen})_2]$ on $\text{Ln(III)} = \text{Nd}$ (**14**), Eu (**15**), Gd (**16**) i Yb (**19**), isosegmentals respecte els compostos anteriorment publicats amb $\text{Ln(III)} = \text{Tb(III)}$ (**17**), $^{[42]}$ Dy(III) , Ho(III) i Er(III) (**18**).^[44] Com en el cas de **8-13**, els ions Ln(III) presenten nombre de coordinació igual a nou i es troben units per quatre lligands 9-AC en modes de coordinació *syn-syn* o pont/quelant.

L'estudi magnètic revela comportament imant induït per camps *dc* pels compostos Er(III) (**18**) i Yb(III) (**19**) mentre que l'estudi luminescent revela sensibilització de les transicions $f-f$ a l'IR proper per part del lligand 9-AC per als compostos Nd(III) (**14**), Er(III) (**18**) i Yb(III) (**19**). Per tant els compostos Er(III) (**18**) i Yb(III) (**19**) són bifuncionals.

Per altra banda s'han obtingut els primers cinc compostos amb Ln(III) , 9-AC i terpy, amb fórmules $[\text{Eu}(9\text{-AC})_3(\text{terpy})(\text{DMF})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**20**) i $[\text{Ln}(9\text{-AC})_3(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMF}$ on $\text{Ln(III)} = \text{Tb}$ (**21**), Dy (**22**), Er (**23**) i Yb (**24**). S'han observat dos tipus d'arquitectures mononuclears en funció dels radis iònics dels Ln(III) . Per al compost d' Eu(III) , amb el radi iònic més gran, l'esfera de coordinació de l'ió és nona-coordinada, mentre que per la resta d'ions Ln(III) l'estructura obtinguda presenta una geometria de coordinació octa-coordinada.

Mitjançant l'estudi de les propietats magnètiques dels compostos **20-24** s'ha observat relaxació lenta de la magnetització, sota camps magnètics externs, per els compostos **22**, **23** i **24**. En els tres casos, la dependència tèrmica dels temps de relaxació de la magnetització mostra que els processos d'inversió de les magnetitzacions no són purament Orbach.

L'estudi de la luminescència revela la sensibilització de les transicions de l'ió Eu(III) en **20** degut a la presència dels lligands terpy i 9-AC. Els compostos **23** i **24** són feblement emissors a la zona de l'IR proper degut a la sensibilització de les transicions *f-f* per part del lligand 9-AC. Per tant, aquests dos compostos presenten bifuncionalitat.

En emprar H-2-FBz, phen i $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, s'ha comprovat que, degut a la contracció del radi iònic dins la sèrie dels lantànids, a partir de la mateixa ruta sintètica s'obtenen dos tipus d'estructures dinuclears. Un dels dos tipus d'estructura, amb entorn dels ions nona-coordinat i quatre lligands 2-FBz en modes de coordinació coordinació *syn-syn* o pont/quelant, presenta fórmula general $[\text{Ln}_2(2\text{-FBz})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ pels ions Ln(III) = Nd (**25**), Eu (**26**), Gd (**27**), Tb (**28**), Dy (**29**) i Er (**30**). Per altra banda, en el compost $[\text{Yb}_2(2\text{-FBz})_6(\text{phen})_2]$ (**31**) els ions tenen nombre de coordinació igual a vuit i s'uneixen via dos lligands 2-FBz pont *syn-syn*. Exceptuant el compost de Gd(III), els compostos presenten sensibilització de les corresponents transicions *f-f* ja sigui en la zona del visible o en la d'IR proper.

Les mesures magnètiques de la susceptibilitat ac sota camps magnètics estàtics mostren que els compostos **25**, **29**, **30** i **31** presenten comportament SMM i, per tant, són compostos amb propietats magnètiques i luminescents, és a dir, multifuncionals.

En substituir el lligand secundari phen per terpy s'han obtingut els compostos dinuclears amb fórmula molecular $[\text{Ln}_2(2\text{-FBz})_6(\text{terpy})_2] \cdot \text{H-2-FBz} \cdot \text{H}_2\text{O}$ on Ln(III) = La (**32**), Nd (**33**), Sm (**34**), Eu (**35**), Gd (**36**), Tb (**37**), Dy (**38**), Er (**39**) i Yb (**40**), on els ions Ln(III) presenten entorn de coordinació nona-coordinat units per dos carboxilats pont en mode *syn-syn*.

L'estudi magnètic revela comportament SMM a camp nul pel compost **38** i sota la presència de camps *dc* pels compostos **33**, **39** i **40**. En tots els casos el procés de relaxació de la magnetització no és purament Orbach.

Tots els compostos, a excepció dels de La(III) i Gd(III), presenten sensibilització de l'emissió de les transicions *f-f* per part dels lligands 2-FBz i terpy. Per tant, els compostos de **33**, **38**, **39** i **40** tenen propietats magnètiques i luminescents rellevants.

A partir dels àcids *R*- o *S*-HL₁ s'han obtingut les parelles *R*- i *S*- dels compostos **41-45**, que presenten la mateixa estructura amb fórmula molecular [Ln₂(*R*-L₁)₆(phen)₂] \cdot 3DMF \cdot H₂O per Ln(III) = Nd (**R-41**), Eu (**R-42**), Gd (**R-43**), Tb (**R-44**) i Dy (**R-45**) i [Ln₂(*S*-L₁)₆(phen)₂] \cdot 3DMF \cdot H₂O per Ln(III) = (**S-41**), Eu (**S-42**), Gd (**S-43**), Tb (**S-44**) i Dy (**S-45**). En aquest tipus d'estructura els dos ions Ln(III) de cada molècula dinuclear presenten entorn nona-coordinat, i es troben units per quatre carboxilats, dos en mode de coordinació *syn-syn* i dos en mode pont/quelant.

Malgrat els diferents intents, no ha estat possible obtenir monocristalls dels compostos d'Yb(III) (**R**- i **S-46**). Tot i així, a partir de l'estudi per difracció de Raigs-X en pols s'ha determinat que aquests dos compostos no són isoestructurals a **41-45**.

L'estudi magnètic dels compostos *R/S*- **41-46** revela un feble caràcter d'imant molecular en els compostos *R/S*-**41**, i *R/S*-**45** sota presència de camps magnètics estàtics. En el cas dels compostos *R/S*-**46** les mesures de susceptibilitat *ac* mostren relaxació lenta de la magnetització, però en no disposar de l'estructura cristal·lina dels compostos no ha estat possible analitzar les dades experimentals.

L'efecte antena del lligand phen sensibilitza les emissions de les transicions *f-f* dels compostos *R/S*- **41**, **42**, **44-46**. La quiralitat dels compostos, derivada de les espècies enantiomèricament pures dels lligands carboxilat *R*- i *S*- H-L₁, ha estat confirmada a partir de les mesures de DC. En el cas del compost d'Eu(III) ha estat possible mesurar l'emissió polaritzada per la tècnica CPL.

Així, els compostos **R/S- 41** i **45** presenten propietats magnètiques, luminescents i quirals interessants. Per altra banda els compostos **R/S-46** semblen presentar també la coexistència d'aquestes dues propietats, però és fonamental poder determinar la seva estructura per poder ser caracteritzats.

Per últim s'han presentat els primers compostos amb Ln(III) obtinguts a partir de les espècies enantiomèricament pures dels àcids *R*- o *S*-HL₂ amb fórmula molecular [Ln₂(*S*-L₂)₆(phen)₂] \cdot 2.5*S*-HL₂ on Ln(III) = Nd (**S-47**), Eu (**S-48**), Gd (**S-49**), Tb (**S-50**) i Dy (**S-51**) o bé [Ln₂(*R*-L₂)₆(phen)₂] \cdot 2.5*R*-HL₂ on Ln(III) = Nd (**R-47**), Eu (**R-48**), Gd (**R-49**), Tb (**R-50**) i Dy (**R-51**) i [Yb₂(*R/S*-L₂)₄(NO₃)₂(phen)₂] \cdot 2*R*-HL₂ (**R/S-52**). L'obtenció de dos tipus d'estructura és conseqüència, novament, de la contracció del radi iònic dins la sèrie dels Ln(III), com ja s'ha observat per als compostos **25-31**. Per als complexos amb fórmula molecular [Ln₂(*S*-L₂)₆(phen)₂] els ions Ln(III) es troben en un entorn de coordinació nonacoordinat i en cada unitat dinuclear els dos cations es troben units per quatre carboxilats pont en modes de coordinació *syn-syn* o pont/quelant. Per altra banda, en els complexos **R/S-52** els dos ions Yb(III) presenten un entorn octacoordinat, units per dos lligands L₂ en mode de coordinació *syn-syn*.

L'estudi magnètic dels compostos **R/S- 47-52** mostra un feble caràcter tipus imant, sota camps *dc*, per als compostos **R/S-47** i **R/S-52**.

El lligand phen actua com a antena per a la sensibilització de les emissions de les transicions *f-f* en els compostos **R/S- 47, 48, 50-52**. Les propietats quirals dels compostos queden evidenciades amb els espectres de CD i, en el cas dels compostos **R/S-48** i **R/S-50**, a partir de les mesures de la corresponent emissió polaritzada (CPL).

Per tant, els compostos **R/S- 47-52** presenten propietats luminescents i quirals interessants i, a més, per **R/S- 47** i **R/S- 52** s'ha observat un feble caràcter imant.

5. Conclusions

A partir de l'estudi estructural, magnètic, luminescent i òptic dels compostos de coordinació **1-52**, obtinguts en el transcurs d'aquesta tesi doctoral, podem extreure les següents conclusions:

- En el compost octanuclear $(\text{Pr}_4\text{N})_2[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_6(\text{salox})_6\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{H}_2\text{O})$ (**1**) l'acoblament ferromagnètic entre els ions Mn(II) (amb entorn tetraèdric) i Mn(III) via el pont azidur amb mode de coordinació *end-on* és dominant respecte a les interaccions entre els ions Mn(III) dins dels triangles amb angles de torsió Mn^{III}-N-O-Mn^{III} menors a 31°. Aquest fet provoca l'estabilització de l'estat d'espín fonamental màxim de $S = 17$. Aquest compost presenta comportament SMM.
- Pels compostos de manganès amb lligands 9-AC i R-salox²⁻ amb àtoms d'hidrogen coordinats al carboni del grup oxima, s'ha observat un canvi en la topologia del complex obtingut en funció de si hi ha presència d'ions Na⁺ o Cs⁺ degut al diferent valor de radi iònic entre aquests dos cations alcalins. Així, quan es parteix de Na(9-AC) s'obtenen els complexos $[\text{Mn}_3\text{NaO}(\text{salox})_3(9\text{-AC})_2(\text{EtOH})_3\text{H}_2\text{O}]_n \cdot 2\text{EtOH}$ (**2**·2EtOH) i $[\text{Mn}_3\text{NaO}(3\text{-Me-salox})_3(9\text{-AC})_2(\text{EtOH})_3\text{H}_2\text{O}]_n \cdot \text{EtOH}$ (**3**·EtOH) amb estructures tipus cadena formades per triangles $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{R-salox})_3\}^+$ units per cations Na⁺ hexacoordinats i anions carboxilat. Per contra, en canviar el catió de la sal carboxílica per Cs⁺, s'han obtingut els compostos de baixa nuclearitat $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{salox})_6(9\text{-AC})_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{EtOH}$ (**4**·3EtOH) i $[\text{Mn}_3\text{O}(3\text{-Me-salox})_3(9\text{-AC})(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.8\text{EtOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5**·1.8EtOH·3H₂O).
- La presència de grups alquil voluminosos enllaçats al carboni del grup oxima en els lligands H₂-Me-salox i H₂-Et-salox impedeix la formació d'estructures monodimensionals. És per això que els compostos hexanuclears $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Me-salox})_6(9\text{-AC})_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**6**·0.5H₂O) i $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-salox})_6(9\text{-AC})_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{EtOH}$ (**7**·3EtOH) s'obtenen tant si es parteix de la sal de sodi com la de cesi d'antracecarboxilat.

- L'anàlisi de les propietats magnètiques estàtiques dels compostos **2-7** mostra que en tots els casos es compleix la correlació magnetoestructural que estableix la predicció d'acoblements antiferromagnètics o ferromagnètics per angles de torsió Mn-N-O-Mn amb valors per sota o per sobre, respectivament, de l'interval de 30.4° a 31.3°.
- Els compostos **2-5** presenten propietats luminescents derivades de la coordinació del lligand 9-AC.
- En els compostos **6** i **7** s'ha observat caràcter tipus SMM i també luminescència.
- S'ha comprovat que la diferència entre el nombre i tipus de molècules de dissolvent de cristallització entre el compost **7·3EtOH** i el compost prèviament publicat **7·0.66EtOH·0.33H₂O**^[44] afecta als angles de torsió Mn-N-O-Mn i, per tant, a les seves propietats magnètiques.
- Els compostos derivats de la 3-Me-saliciladoxima, amb el grup alquil enllaçat a l'anell aromàtic a una posició orto respecte el grup OH, segueixen també la correlació magneto-estructural dels compostos amb unitats {Mn^{III}₃(μ₃-O)(R-salox)₃}⁺. Aleshores, es pot concloure que no només és el volum del grup substituent el que afecta a l'angle de torsió, sinó també la posició d'aquest relativa al grup oxima que s'enllaça al Mn, tal i com s'ha suggerit en altres treballs.^[35]
- Amb l'obtenció dels complexos **8-52**, s'ha corroborat la viabilitat dels processos experimentals realitzats a temperatura i pressió ambient per a l'obtenció de compostos de coordinació de baixa nuclearitat amb Ln(III) a partir de diferents lligands carboxilat.
- El lligand secundari phen (compostos **14-19**, **25-31** i *R/S-41-52*) afavoreix l'obtenció d'estructures dinuclears.
- A partir de la mateixa relació estequiomètrica entre sal de Ln(III), àcid carboxílic i lligand secundari terpy s'ha observat que es poden obtenir

compostos mononuclears (compostos **20-24**) o bé dinuclears (compostos **32-40**). Per tant en aquests compostos la tria de l'àcid carboxílic és la que determina l'estructura obtinguda.

- Degut a la no obtenció de compostos amb lligand N-donador bpy i els àcids H-2-FBz), *R*- o *S*-HL₁ i *R*- o *S*-HL₂, es pot concloure que aquest lligand secundari no estabilitza tant la formació de compostos de coordinació amb Ln(III) com els lligands phen i terpy.
- S'ha observat canvi d'estructura i de l'esfera de coordinació dels ions Ln(III) a causa de la contracció del radi iònic dels ions Ln(III) en el conjunt de compostos obtinguts a partir de la mateixa combinació de lligands carboxilat i lligands secundaris **20-24**, **25-31** i *R/S*-**47-52**.
- Els compost de Dy(III) **22** mostra propietats magnètiques rellevants, ja que s'ha observat que presenta comportament d'imant molecular.
- L'estudi de les propietats dels compostos de Nd(III) **14**; de Sm(III) **34**; d'Eu(III) **20**; **26**, **35**; i de Tb(III) **28**, **37**, mostra que aquests són emissors degut a la sensibilització de les transicions *f-f* dels ions Ln(III) per part dels lligands orgànics coordinats.
- S'ha observat la coexistència de propietats magnètiques (SMM) i luminescents en els compostos de Nd(III) **8**, **25**, **33**, *R/S*-**41** i *R/S*-**47**; de Dy(III) **29**, **38** i *R/S*-**45**; d'Er(III) **12**, **18**, **23**, **30** i **39**; i d'Yb(III) **13**, **19**, **24**, **31**, **40** i *R/S*-**52**.
- Els compostos de Nd(III) *R/S*-**41** i *R/S*-**47**; de Dy(III) *R/S*-**45** i d'Yb(III) *R/S*-**52** presenten propietats SMM, luminescents i, a més, degut a la coordinació de les espècies enantiomèricament pures dels carboxilats *R/S*-L₁ o bé *R/S*-L₂, aquests complexos també són quirals.
- Els compostos d'Eu(III) *R/S*-**42** i *R/S*-**48** i els de Tb(III) *R/S*-**50** presenten luminescència circularment polaritzada (CPL).

Annexos

A.1. Tècniques experimentals i programes utilitzats

Les **anàlisis elementals** de C, H i N dels compostos 1-52 s'han realitzat als Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona.

Els **espectres d'infra-roig** (4000-400 cm^{-1}) s'han mesurat amb un espectrofotòmetre Perkin-Elmer 380-B. Les mostres mesurat mesclant-les amb KBr.

Els espectres de **fluorescència** enregistrats a la Secció de Química Inorgànica del Departament de Química Inorgànica i Orgànica de la facultat de Química de la Universitat de Barcelona s'han realitzat amb un espectrofotòmetre Horiba Jobin Yvon SPEX Nanolog a temperatura ambient. Alguns dels espectres s'han mesurat a CNRS-Ecole Normale Supérieure de Lyon de la Universitat de Lió amb un espectrofluorímetre Horiba-Jobin Yvon Fluorolog-3 a temperatura ambient, a 77 K o a 10 K. Per tal de realitzar les mesures en estat sòlid s'han confinat les mostres entre dues plaques de quars.

Els espectres de **Dicroisme Circular** s'han enregistrat amb un espectropolarímetre Jasco J-710 al *Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale* de la Universitat de Pisa. Per tal de descartar l'aparició de contribucions del dicroisme lineal o de birefringència lineal, es van registrar i comparar diferents espectres registrats després de girar la mostra per 90° al voltant de l'eix òptic o al voltant d'un eix perpendicular al eix òptic i es va realitzar la mitjana de tots els espectres.

Els espectres de **Luminescència Circularment Polaritzada** s'han mesurat també al *Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale* de la Universitat de Pisa amb un espectrofluoropolarímetre de fabricació pròpia.

Les **mesures magnètiques** s'han realitzat sobre mostres sòlides policristal·lines amb un magnetòmetre Quantum Design MPMS-XL SQUID a la unitat de

Mesures Magnètiques dels Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona.

Les mesures de **difracció de Raigs-X sobre monocristall** s'han mesurat amb un difractòmetre D8VENTURE (Bruker) amb un detector CMOS. Les intensitats han estat enregistrades amb monocromador de grafit utilitzant radiació Mo-K α . En totes les mostres s'han realitzat correccions de polarització i absorció de Lorentz. Les estructures s'han resolt mitjançant mètodes directes, utilitzant el programa informàtic SHELXS-97^[1] i refinades via mètodes de mínims quadrats de matriu completa, utilitzant el programa informàtic SHELXL-2014.^[2] Com a interfaça gràfica s'ha utilitzat el programa SHELXLE. Els àtoms, excloent els d'hidrogen, es van localitzar a partir de successives diferències de síntesis de Fourier i es van refinar amb paràmetres tèrmics anisòtrops (F²). En la majoria dels casos, els àtoms d'hidrogen han estat calculats, assignant els factors de temperatura isotròpica com a 1.2 o 1.5 vegades respecte als àtoms enllaçats.

Les dades de **difracció de Raigs-X en pols** s'han enregistrat als Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona amb el difractòmetre PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ de 240 mil·límetres de radi, en una configuració de feix convergent amb un mirall focalitzador i geometria de transmissió amb mostres planes contingudes entre dues plaques de baixa absorció de radiació Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Potència de treball: 45 kV - 40 mA. Feixos d'incidents amb alçada de 0.4 mil·límetres. Detector Soller PIXcel amb feix incident i difractat de 0.02 radians (longitud activa = 3.347°). 2 θ/θ scans de 2 a 70° 2θ amb una mida de mesura de 0.026 ° 2θ i un temps de mesura de 298 segons.

Per tal d'ajustar les mesures de susceptibilitat magnètics s'ha utilitzat el programa PHI.^[3] L'error associat entre la divergència dels valors experimentals i calculats dels ajustos s'ha calculat segons la següent equació:

$$R = \frac{\sum(\chi_M T_{exp})^2 - (\chi_M T_{cal})^2}{(\chi_M T_{exp})^2}$$

Les mesures de forma contínua dels poliedres de coordinació dels ions Ln(III) s'han realitzat mitjançant el programa SHAPE.^[4,5]

A.2. Taules cristal·logràfiques

Taula i. Dades cristal·logràfiques del compost 1.

Compost	1
Fórmula	Mn ₈ C ₆₆ H ₉₄ Cl ₁₂ N ₂₆ O ₁₈
P. M. / g·mol ⁻¹	2050.09
Sistema	Monoclínic
Grup Espacial	P 21/c
a/Å	12.812(2)
b/Å	26.867(4)
c/Å	13.384(2)
α/°	90
β/°	106.674(5)
γ/°	90
V/Å ³	4413(1)
Z	2
T/K	100(2)
λ(MoKα)/Å	0.71073
D _{calc} /g·cm ⁻³	1.543
μ(MoKα) / mm ⁻¹	1.243
R	0.0617
wR ₂	0.1468

Taula ii. Dades cristal·logràfiques dels compostos 2-7.

Compost	2	3	4	5	6	7
Fórmula	$C_{57}H_{52}Mn_3N_3NaO_{15}$ 2(C ₂ H ₆ O)	$C_{60}H_{59}Mn_3N_3NaO_{15}$ C ₂ H ₆ O	$C_{76}H_{64}Mn_6N_6O_{22}$ 3(C ₂ H ₆ O)	$C_{43.4}H_{44.8}Mn_3N_3O_{12}$ 1.8(C ₂ H ₆ O), 3 (H ₂ O)	$C_{86}H_{88}Mn_6N_6O_{24}$ 0.5(H ₂ O)	$C_{92}H_{100}Mn_6N_6O_{24}$ 3(C ₂ H ₆ O)
P. M. / g·mol⁻¹	1298.97	1295.98	1881.18	2107.92	1928.27	2141.62
Sistema	Monoclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic
Grup Espacial	C2/c	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
a/Å	29.0422(19)	12.3917(7)	12.036(2)	14.4715(11)	13.0615(18)	12.5976(5)
b/Å	12.3321(8)	17.0807(9)	13.319(2)	15.9069(14)	13.1385(18)	13.1345(5)
c/Å	34.219(2)	17.2696(10)	14.971(3)	21.0790(19)	15.588(2)	15.7361(7)
α/°	90	117.511(2)	78.052(8)	86.007(4)	80.065(6)	95.073(2)
β/°	95.840(2)	105.904(2)	68.173(8)	82.319(4)	65.609(5)	95.092(2)
γ/°	90	95.322(2)	71.458(7)	79.480(4)	68.519(5)	110.376(2)
V/Å³	12192.0(13)	3013.0(3)	2101.5(6)	4722.9(7)	2266.3(5)	2411.26(17)
Z	8	2	1	2	1	1
T/K	100	100	100	100	100	100
λ(MoKα)/Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
D_{calc}/g·cm⁻³	1.415	1.429	1.487	1.479	1.413	1.462
μ(MoKα) / mm⁻¹	0.691	0.698	0.954	0.861	0.886	0.843
R	0.0521	0.0341	0.0465	0.0513	0.0679	0.0598
wR₂	0.1415	0.0873	0.1302	0.1323	0.2007	0.1705

Taula iii. Dades cristal·logràfiques dels compostos 8-13.

Compost	8	9	10	11	12	13
Fórmula	C ₁₁₀ H ₇₀ Nd ₂ N ₄ O ₁₂	C ₁₁₀ H ₇₀ Eu ₂ N ₄ O ₁₂	C ₁₁₀ H ₇₀ Gd ₂ N ₄ O ₁₂	C ₁₁₀ H ₇₀ Tb ₂ N ₄ O ₁₂	C ₁₁₀ H ₇₀ Er ₂ N ₄ O ₁₂	C ₁₁₀ H ₇₀ Yb ₂ N ₄ O ₁₂
P. M. / g·mol⁻¹	1928.18	1943.62	1954.20	1957.56	1974.22	1985.78
Sistema	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic
Grup Espacial	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
a/Å	11.9069(4)	11.8747(6)	12.2974(9)	11.8596(2)	11.7813(4)	11.7650(6)
b/Å	13.3817(5)	13.4607(7)	13.8404(11)	13.5247(2)	13.5709(6)	13.6275(7)
c/Å	15.3555(6)	15.3005(6)	14.5631(11)	15.1751(3)	15.1192(6)	15.0737(7)
α/°	113.130(2)	108.514(3)	66.483(3)	108.626(1)	109.426(2)	109.790(2)
β/°	103.680(2)	110.459(3)	69.688(4)	110.888(1)	110.382(1)	110.311(2)
γ/°	102.614(2)	101.567(3)	69.254(3)	100.768(1)	100.427(2)	100.270(2)
V/Å³	2049.21(14)	2034.87(19)	2063.3(3)	2026.86(7)	1974.22	2009.21(18)
Z	1	1	1	1	1	1
T/K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ(MoKα)/Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
D_{calc}/g·cm⁻³	1.563	1.586	1.573	1.604	1.629	1.641
μ(MoKα) / mm⁻¹	1.326	1.601	1.666	1.805	2.145	2.388
R	0.0210	0.0278	0.0393	0.0253	0.0156	0.0142
wR₂	0.0466	0.0594	0.0965	0.0551	0.0367	0.0364

Taula iv. Dades cristal·logràfiques dels compostos 14-16 i 19.

Compost	14	15	16	19
Fórmula	$C_{114}H_{70}N_4Nd_2O_{12}$	$C_{114}H_{70}Eu_2N_4O_{12}$	$C_{114}H_{70}Gd_2N_4O_{12}$	$C_{114}H_{70}N_4O_{12}Yb_2$
P. M. / g·mol⁻¹	1976.22	1991.66	2002.24	2033.82
Sistema	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic
Grup Espacial	P-1	P-1	P-1	P-1
a/Å	12.5184(5)	12.4240(5)	12.4305(4)	12.409(2)
b/Å	13.2062(6)	13.1880(6)	13.1944(6)	13.214(3)
c/Å	15.0361(7)	14.9930(6)	14.9902(6)	14.804(3)
α/°	109.648(2)	109.875(2)	109.953(2)	110.288(9)
β/°	102.489(2)	102.556(2)	102.632(2)	103.509(9)
γ/°	108.105(2)	107.891(2)	107.772(2)	107.165(8)
V/Å³	2077.39(17)	2051.46(16)	2052.59(15)	2016.8(7)
Z	1	1	1	1
T/K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ(MoKα)/ Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
D_{calc}/g·cm⁻³	1.58	1.612	1.62	1.675
μ(MoKα) /	1.31	1.59	1.677	2.381
R	0.0263	0.0236	0.0194	0.0372
wR₂	0.0598	0.049	0.043	0.0996

Taula v. Dades cristal·logràfiques dels compostos 20-24.

Compost	20	21	22	23	24
Fórmula	C ₆₃ H ₄₅ EuN ₄ O ₇ , H ₂ O	C ₆₀ H ₄₀ N ₃ O ₇ Tb, C ₃ H ₇ NO, H ₂ O	C ₆₀ H ₄₀ DyN ₃ O ₇ , C ₃ H ₇ NO, H ₂ O	C ₆₀ H ₄₀ ErN ₃ O ₇ , C ₃ H ₇ NO, H ₂ O	C ₆₀ H ₄₀ N ₃ O ₇ Yb, C ₃ H ₇ NO, H ₂ O
P. M. / g·mol⁻¹	1140.01	1164.99	1168.56	1173.32	1179.1
Sistema Espacial	Monoclínic P21/c	Monoclínic P21/n	Monoclínic P21/n	Monoclínic P21/n	Monoclínic P21/n
a/Å	10.3824(6)	13.9192(8)	13.9408(7)	11.262(1)	11.2612(4)
b/Å	33.0002(17)	25.6243(15)	25.5845(12)	17.3804(16)	17.3724(5)
c/Å	14.9696(8)	14.5847(9)	14.5560(6)	26.931(2)	26.9285(9)
α/°	90	90	90	90	90
β/°	99.981(2)	98.792(2)	98.892(2)	90.316(3)	90.313(1)
γ/°	90	90	90	90	90
V/Å³	5051.3(5)	5140.8(5)	5129.3(4)	5271.3(8)	5268.1(3)
Z	4	4	4	4	4
T/K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ(MoKα) / Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
D_{calc} / g·cm⁻³	1.499	1.505	1.513	1.479	1.487
μ(MoKα) / mm⁻¹	1.306	1.441	1.523	1.656	1.839
R	0.0449	0.0188	0.023	0.0367	0.0312
wR₂	0.0787	0.0535	0.0668	0.0756	0.0841

Taula vi. Dades cristal·logràfiques dels compostos 25-27 i 29-31.

Compost	25	26	27	29	30	31
Fórmula	$C_{52}H_{32}F_4N_6Nd_2O_{14}$	$C_{52}H_{32}Eu_{12}F_4N_6O_{14}$	$C_{52}H_{32}Gd_2F_4N_6O_{14}$	$C_{52}H_{32}Dy_2F_4N_6O_{14}$	$C_{52}H_{32}Er_2F_4N_6O_{14}$	$C_{66}H_{40}Yb_2F_6N_4O_{12}$
P. M. / g·mol⁻¹	1329.32	1344.76	1355.34	1365.84	1375.36	1541.10
Sistema	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic
Grup Espacial	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
a/Å	10.6739(7)	10.6539(2)	10.6487(3)	10.6699(7)	10.6433(4)	11.5251(15)
b/Å	10.7928(7)	10.8226(3)	10.8322(3)	10.8859(7)	10.8789(4)	11.6743(11)
c/Å	11.2992(7)	11.1880(3)	11.1560(3)	11.1024(7)	11.0468(4)	11.9243(11)
α°	83.332(2)	83.521(2)	83.599(2)	83.870(2)	83.902(1)	114.216(8)
β°	82.070(2)	81.661(2)	81.561(2)	81.282(2)	81.129(1)	99.451(5)
γ°	70.223(2)	70.001(2)	69.942(2)	69.645(2)	69.463(1)	92.998(5)
V/Å³	1209.82(14)	1196.63(5)	1193.10(6)	1193.03(13)	1181.58(8)	1430.5(3)
Z	1	1	1	1	1	1
T/K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ(MoKα)/ Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
D_{calc}/g·cm⁻³	1.825	1.866	1.886	1.901	1.933	1.789
μ(MoKα) / mm⁻¹	2.215	2.691	2.849	3.202	3.622	3.339
R	0.0568(7009)	0.0237(6769)	0.0152(13986)	0.0254(7176)	0.0151 (6938)	0.0337 (7481)
wR₂	0.0206(7260)	0.0562(7278)	0.0353(15022)	0.0648(7312)	0.0384 (7208)	0.0709 (8878)

Taula vii. Dades cristal·logràfiques dels compostos 32-36.

Compost	32	33	34	35	36
Fórmula	$C_{72}H_{46}F_6La_2N_6O_{12}$, 2($C_7H_5FO_2$), 2(H_2O)	$C_{72}H_{46}F_6Nd_2O_{12}$, 2($C_7H_5FO_2$), 2(H_2O)	$C_{72}H_{46}F_6N_6O_{12}Sm_2$, 2($C_7H_5FO_2$), 2(H_2O)	$C_{72}H_{46}Eu_2F_6N_6O_{12}$, 2($C_7H_5FO_2$), 2(H_2O)	$C_{72}H_{46}F_6Gd_2N_6O_{12}$, 2($C_7H_5FO_2$), 2(H_2O)
P. M. / g·mol⁻¹	1895.22	1905.88	1918.12	1921.32	1931.9
Sistema	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic
Grup Espacial	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
a/Å	10.7913(5)	10.9127(5)	10.9613(7)	11.0193(4)	11.0627(4)
b/Å	13.5966(6)	13.5366(7)	13.5126(9)	13.5033(5)	13.4934(5)
c/Å	15.4675(7)	15.3713(8)	15.3316(11)	15.3147(6)	15.2851(6)
$\alpha/^\circ$	96.784(2)	96.979(2)	97.067(2)	97.036(1)	97.036(2)
$\beta/^\circ$	109.707(2)	109.967(2)	110.043(2)	110.119(1)	110.188(2)
$\gamma/^\circ$	109.904(2)	110.454(2)	110.700(2)	110.910(1)	111.082(2)
V/Å³	1938.12(16)	1923.39(17)	1917.0(2)	1919.09(13)	1917.28(14)
Z	1	1	1	1	1
T/K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ(MoKα)/Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
D_{calc}/g·cm⁻³	1.624	1.645	1.661	1.663	1.673
μ(MoKα) / mm⁻¹	1.184	1.432	1.614	1.716	1.812
R	0.0241	0.0181	0.0175	0.0173	0.0203
wR₂	0.0508	0.0437	0.0435	0.0452	0.0448

Taula viii. Dades cristal·logràfiques dels compostos 37-40.

Compost	37	38	39	40
Fórmula	$C_{72}H_{46}F_6N_6O_{12}Tb_2$ $2(C_7H_5FO_2), 2(H_2O)$	$C_{72}H_{46}Dy_2F_6N_6O_{12}$ $2(C_7H_5FO_2), 2(H_2O)$	$C_{72}H_{46}F_6Er_2N_6O_{12}$ $2(C_7H_5FO_2), 2(H_2O)$	$C_{72}H_{46}F_6N_6O_{12}Yb_2$ $2(C_7H_5FO_2), 2(H_2O)$
P. M. / g·mol⁻¹	1935.26	1942.4	1951.92	1963.48
Sistema	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic
Grup Espacial	P-1	P-1	P-1	P-1
a/Å	11.0650(5)	11.1198(15)	11.1606(5)	11.2041(5)
b/Å	13.4742(6)	13.462(2)	13.4363(7)	13.4224(6)
c/Å	15.2634(7)	15.224(2)	15.2053(8)	15.1608(8)
α/°	97.081(2)	96.957(7)	97.054(2)	97.043(2)
β/°	110.238(2)	110.307(6)	110.419(2)	110.486(2)
γ/°	111.160(2)	111.476(6)	111.587(2)	111.844(2)
V/Å³	1909.45(16)	1906.8(5)	1902.68(17)	1896.77(17)
Z	1	1	1	1
T/K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ(MoKα)/Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
D_{calc}/g·cm⁻³	1.683	1.692	1.704	1.719
μ(MoKα) / mm⁻¹	1.935	2.042	2.288	2.549
R	0.0159	0.0192	0.0153	0.0177
wR₂	0.0388	0.0436	0.0382	0.0404

Taula ix. Dades cristal·logràfiques dels compostos R/S-41-45.

Compost	S-41	R-41	S-42	R-42	S-44	R-44	S-45	R-45
Fórmula	$C_{108}H_{94}N_4Nd_2O_{18}$, $3(C_3H_7NO), H_2O$	$C_{108}H_{94}N_4Nd_2O_{18}$, $3(C_3H_7NO), H_2O$	$C_{108}H_{94}Eu_2N_4O_{18}$, $3(C_3H_7NO), H_2O$	$C_{108}H_{94}Eu_2N_4O_{18}$, $3(C_3H_7NO), H_2O$	$C_{108}H_{94}N_4O_{18}Tb_2$, $3(C_3H_7NO), H_2O$	$C_{108}H_{94}N_4O_{18}Tb_2$, $3(C_3H_7NO), H_2O$	$C_{108}H_{94}Dy_2N_4O_{18}$, $3(C_3H_7NO), H_2O$	$C_{108}H_{94}Dy_2N_4O_{18}$, $3(C_3H_7NO), H_2O$
P. M. / g·mol⁻¹	2261.66	2261.66	2277.1	2277.1	2291.04	2291.04	2298.18	2298.18
Sistema	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Grup Espacial	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1
a/Å	12.9115(5)	12.9251(5)	12.8688(4)	12.8552(5)	12.8145(5)	12.8446(9)	12.8193(4)	12.8163(5)
b/Å	13.3225(7)	13.3052(7)	13.2752(4)	13.2618(6)	13.2959(6)	13.2530(11)	13.2636(5)	13.2907(7)
c/Å	15.7975(8)	15.8063(8)	15.8294(5)	15.8132(7)	15.8108(7)	15.8329(13)	15.7926(6)	15.8134(8)
a°	89.976(2)	89.981(2)	90.038(1)	90.122(2)	89.955(2)	90.020(3)	89.848(2)	89.888(2)
β°	77.546(2)	77.518(1)	102.534(1)	102.580(2)	77.517(2)	102.538(3)	77.537(1)	77.570(2)
γ°	84.465(2)	84.466(2)	95.685(1)	95.812(2)	84.175(2)	95.859(3)	84.055(1)	84.163(2)
V/Å³	2640.5(2)	2641.0(2)	2626.11(14)	2616.8(2)	2616.0(2)	2616.5(4)	2607.30(16)	2616.3(2)
Z	1	1	1	1	1	1	1	1
T/K	100	100	100	100	100	100	100	100
$\lambda(MoK\alpha)$/Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
D_{calc} /g·cm⁻³	1.422	1.422	1.44	1.445	1.454	1.454	1.464	1.459
$\mu(MoK\alpha)$ /mm⁻¹	1.048	1.048	1.259	1.264	1.417	1.417	1.499	1.493
R	0.0441	0.0393	0.0333	0.0294	0.0242	0.0273	0.0338	0.0198
wR₂	0.1019	0.0927	0.0822	0.0664	0.0592	0.0632	0.0851	0.0516

Taula x. Dades cristal·logràfiques dels compostos R/S- 47, 48 i 50.

Compost	S-47	R-47	S-48	R-48	S-50	R-50
Fórmula	$2(\text{C}_{78}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{Nd}_2\text{O}_{12}) \cdot 5(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2)$	$2(\text{C}_{78}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{Nd}_2\text{O}_{12}) \cdot 5(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2)$	$2(\text{C}_{78}\text{H}_{70}\text{Eu}_2\text{N}_4\text{O}_{12}) \cdot 5(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2)$	$2(\text{C}_{78}\text{H}_{70}\text{Eu}_2\text{N}_4\text{O}_{12}) \cdot 5(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2)$	$2(\text{C}_{78}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Tb}_2) \cdot 5(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2)$	$2(\text{C}_{78}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Tb}_2) \cdot 5(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2)$
P. M. / g·mol⁻¹	3838.58	3838.58	3869.46	3869.46	3897.34	3897.34
Sistema	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic
Grup Espacial	P21	P21	P21	P21	P21	P21
a/Å	17.5363(8)	17.5389(7)	17.5649(9)	17.5789(10)	17.6062(11)	17.5693(9)
b/Å	19.2931(9)	19.3338(7)	19.2624(10)	19.2932(11)	19.2507(12)	19.2449(10)
c/Å	26.8613(10)	26.8672(9)	26.7346(12)	26.7404(13)	26.6339(15)	26.6290(13)
a°	90	90	90	90	90	90
β°	100.419(2)	100.118(1)	100.137(2)	99.993(2)	99.980(2)	99.938(2)
g°	90	90	90	90	90	90
V/ Å³	8938.1(7)	8968.8(6)	8904.2(8)	8931.5(8)	8890.5(9)	8868.7(8)
Z	2	2	2	2	2	2
T/ K	100	100	100	100	100	100
λ(MoKα)/ Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
D_{calc}/g·cm⁻³	1.426	1.421	1.443	1.439	1.456	1.459
μ(MoKα) / mm⁻¹	1.219	1.215	1.467	1.462	1.649	1.653
R	0.0474	0.0416	0.0283	0.0317	0.0427	0.0394
wR₂	0.0868	0.0779	0.0493	0.0694	0.0887	0.0886

Taula xi. Dades cristal·logràfiques dels compostos S-51 i R-52.

Compost	S-51	R-52
Fórmula	$2(\text{C}_{78}\text{H}_{70}\text{Dy}_2\text{Ni}_4\text{O}_{12}) \cdot 5(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2)$	$\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{Ni}_6\text{O}_{14}\text{Yb}_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2)$
P. M. / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	3911.62	1727.5
Sistema	Monoclínic	Monoclínic
Grup Espacial	P21	C2
a/Å	17.6032(12)	22.333(2)
b/Å	19.2316(13)	12.0424(9)
c/Å	26.5516(18)	26.400(2)
a/°	90	90
β /°	100.001(2)	90.987(5)
g/°	90	90
V/Å ³	8852.1(10)	7099.0(10)
Z	2	4
T/K	100	100
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$ /Å	0.71073	0.71073
$D_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.468	1.616
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ / mm^{-1}	1.746	2.696
R	0.0245	0.031
wR_2	0.0364	0.0738

A.3. Taules d'ajustos de mesures magnètiques

Taula xii. Paràmetres d'ajust de les mesures χ_M' i χ_M'' enfront de la freqüència emprant el model de Debye generalitzat per el compost **8**.

T / K	$\chi_s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	τ / s	α
1.8	0.4	0.7	$6.39 \cdot 10^{-4}$	0.16
1.9	0.4	0.7	$6.09 \cdot 10^{-4}$	0.16
2	0.3	0.7	$5.74 \cdot 10^{-4}$	0.15
2.1	0.3	0.6	$5.48 \cdot 10^{-4}$	0.15
2.3	0.3	0.6	$4.93 \cdot 10^{-4}$	0.14
2.5	0.3	0.6	$4.4 \cdot 10^{-4}$	0.14
2.7	0.3	0.5	$3.83 \cdot 10^{-4}$	0.13
3	0.2	0.5	$3.12 \cdot 10^{-4}$	0.11
3.3	0.2	0.4	$2.46 \cdot 10^{-4}$	0.08
3.6	0.2	0.4	$1.85 \cdot 10^{-4}$	0.08
3.9	0.2	0.4	$1.44 \cdot 10^{-4}$	0.04
4.2	0.2	0.4	$1.03 \cdot 10^{-4}$	0.04
4.5	0.1	0.3	$6.71 \cdot 10^{-5}$	0.06
5	0.1	0.3	$4.98 \cdot 10^{-5}$	0.01
5.5	0.1	0.3	$3.40 \cdot 10^{-5}$	0.02

Taula xiii. Paràmetres d'ajust de les mesures χ_M' i χ_M'' enfront de la freqüència emprant el model de Debye generalitzat per el compost **12**.

T / K	$\chi_s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	τ / s	α
2.6	1.2	3.3	9.48E-05	0.08
2.4	1.2	3.5	1.31E-04	0.10
2.2	1.3	3.7	1.79E-04	0.10
2.0	1.3	4.0	2.42E-04	0.09
1.8	1.4	4.4	3.03E-04	0.11

Taula xiv. Paràmetres d'ajust de les mesures χ_M' i χ_M'' enfront de la freqüència emprant el model de Debye generalitzat per el compost **13**.

T / K	$\chi_s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	τ / s	α
1.8	0.4	1.9	$2.18 \cdot 10^{-2}$	0.23
1.9	0.4	1.8	$1.91 \cdot 10^{-2}$	0.22
2	0.4	1.7	$1.66 \cdot 10^{-2}$	0.21
2.1	0.4	1.6	$1.41 \cdot 10^{-2}$	0.19
2.2	0.4	1.5	$1.24 \cdot 10^{-2}$	0.18
2.3	0.4	1.4	$9.99 \cdot 10^{-3}$	0.16
2.4	0.3	1.4	$8.08 \cdot 10^{-3}$	0.14
2.5	0.3	1.3	$6.50 \cdot 10^{-3}$	0.12
2.6	0.3	1.3	$5.19 \cdot 10^{-3}$	0.11
2.7	0.3	1.2	$4.14 \cdot 10^{-3}$	0.09
2.8	0.3	1.2	$3.27 \cdot 10^{-3}$	0.08
2.9	0.3	1.1	$2.59 \cdot 10^{-3}$	0.07
3	0.3	1.1	$1.99 \cdot 10^{-3}$	0.06
3.2	0.2	1.0	$1.22 \cdot 10^{-3}$	0.05
3.4	0.2	0.9	$8.03 \cdot 10^{-4}$	0.04
3.6	0.2	0.9	$5.49 \cdot 10^{-4}$	0.03
3.8	0.2	0.9	$4.03 \cdot 10^{-4}$	0.03
4	0.2	0.8	$2.82 \cdot 10^{-4}$	0.02
4.25	0.2	0.8	$1.79 \cdot 10^{-4}$	0.02
4.5	0.2	0.7	$1.24 \cdot 10^{-4}$	0.02

Taula xv. Paràmetres d'ajust de les mesures χ_M' i χ_M'' enfront de la freqüència emprant el model de Debye generalitzat per el compost **18**.

T / K	$\chi_s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	τ / s	α
1.8	2.5	4.7	3.6E-04	0.13
2.0	2.3	4.3	3.1E-04	0.13
2.2	2.1	4.0	2.7E-04	0.13
2.4	2.0	3.7	2.3E-04	0.11
2.6	1.9	3.5	1.9E-04	0.10
2.8	1.8	3.3	1.5E-04	0.08

Taula xvi. Paràmetres d'ajust de les mesures χ_M' i χ_M'' enfront de la freqüència emprant el model de Debye generalitzat per el compost **19**.

T / K	$\chi_s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	τ / s	α
5.2	0.1	0.6	1.5E-04	0.01
5.0	0.0	0.6	1.9E-04	0.02
4.8	0.0	0.6	2.4E-04	0.03
4.6	0.0	0.7	3.3E-04	0.03
4.4	0.0	0.7	4.4E-04	0.05
4.2	0.1	0.7	6.2E-04	0.05
4.0	0.1	0.8	9.0E-04	0.05
3.8	0.1	0.8	1.3E-03	0.06
3.7	0.1	0.9	1.6E-03	0.06
3.6	0.1	0.9	1.9E-03	0.08
3.5	0.1	0.9	2.3E-03	0.09
3.4	0.1	1.0	2.7E-03	0.11
3.3	0.1	1.0	3.3E-03	0.12
3.2	0.1	1.0	4.1E-03	0.14
3.1	0.1	1.1	5.1E-03	0.17
3.0	0.1	1.1	6.2E-03	0.19
2.9	0.1	1.2	7.8E-03	0.21
2.8	0.1	1.2	9.9E-03	0.24

Taula xvii. Paràmetres d'ajust de les mesures χ_M' i χ_M'' enfront de la freqüència emprant el model de Debye generalitzat per el compost **22**.

T / K	$\chi_s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	τ / s	α
6.2	0.1	2.2	2.0E-04	0.06
6.0	0.1	2.2	2.6E-04	0.06
5.7	0.1	2.3	3.3E-04	0.06
5.5	0.1	2.4	4.3E-04	0.07
5.3	0.1	2.5	5.6E-04	0.07
5.0	0.1	2.7	7.5E-04	0.07
4.7	0.1	2.8	1.0E-03	0.08
4.5	0.1	3.0	1.4E-03	0.08
4.3	0.1	3.1	1.9E-03	0.08
4.1	0.1	3.2	2.5E-03	0.09
4.0	0.1	3.3	2.9E-03	0.09
3.9	0.1	3.4	3.4E-03	0.10
3.8	0.1	3.5	4.1E-03	0.10
3.7	0.1	3.6	4.9E-03	0.11
3.6	0.1	3.7	5.8E-03	0.11
3.5	0.1	3.8	7.0E-03	0.12
3.4	0.1	4.0	8.5E-03	0.13

Taula xviii. Paràmetres d'ajust de les mesures χ_M' i χ_M'' enfront de la freqüència emprant el model de Debye generalitzat per el compost **23**.

T / K	$\chi_s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	τ / s	α
2.7	0.31	2.17	1.21E-04	0.05
2.6	0.32	2.24	1.54E-04	0.05
2.5	0.32	2.31	1.92E-04	0.06
2.4	0.32	2.38	2.35E-04	0.07
2.3	0.33	2.47	2.85E-04	0.08
2.2	0.33	2.58	3.53E-04	0.09
2.1	0.33	2.65	3.94E-04	0.09
2.0	0.34	2.78	4.64E-04	0.10
1.9	0.34	2.92	5.40E-04	0.11
1.8	0.35	2.98	5.87E-04	0.10

Taula xix. Paràmetres d'ajust de les mesures χ_M' i χ_M'' enfront de la freqüència emprant el model de Debye generalitzat per el compost **24**.

T / K	$\chi_s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	τ / s	α
3.2	0.03	0.51	1.63E-04	0.12
3.0	0.04	0.55	2.14E-04	0.13
2.8	0.04	0.59	2.79E-04	0.14
2.5	0.04	0.65	3.89E-04	0.16
2.3	0.04	0.72	5.78E-04	0.19
2.0	0.04	0.82	8.74E-04	0.21
1.8	0.04	0.89	1.21E-03	0.24

Taula xx. Paràmetres d'ajust de les mesures χ_M' i χ_M'' enfront de la freqüència emprant el model de Debye generalitzat per el compost **25**.

T / K	$\chi_s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	τ / s	α
1.8	0.3	0.6	$1.9 \cdot 10^{-3}$	0.11
2	0.3	0.6	$1.4 \cdot 10^{-3}$	0.1
2.2	0.2	0.5	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.09
2.4	0.2	0.5	$8.5 \cdot 10^{-4}$	0.08
2.6	0.2	0.4	$6.5 \cdot 10^{-4}$	0.07
2.8	0.2	0.4	$5.0 \cdot 10^{-4}$	0.06
3	0.2	0.4	$3.7 \cdot 10^{-4}$	0.05
3.2	0.2	0.4	$2.8 \cdot 10^{-4}$	0.03
3.4	0.2	0.3	$2.1 \cdot 10^{-4}$	0.03
3.6	0.2	0.3	$1.6 \cdot 10^{-4}$	0.02

Taula xxi. Paràmetres d'ajust de les mesures χ_M' i χ_M'' enfront de la temperatura per el compost **29**.

Freqüència	τ_0 / s	$U_{\text{eff}} / \text{cm}^{-1}$	R^2
10 Hz	$1.6 \cdot 10^{-5}$	3.3	0.85405
100 Hz	$8.2 \cdot 10^{-7}$	6.6	0.98702
220 Hz	$3.2 \cdot 10^{-7}$	7.9	0.97811
455 Hz	$2.0 \cdot 10^{-7}$	8.6	0.98525
700 Hz	$1.6 \cdot 10^{-7}$	8.9	0.97975
1488 Hz	$1.5 \cdot 10^{-7}$	8.9	0.96889

Taula xxii. Paràmetres d'ajust de les mesures χ_M' i χ_M'' enfront de la freqüència emprant el model de Debye generalitzat per el compost **30**.

T / K	$\chi_s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	τ / s	α
1.8	1.8	9.2	$4.3 \cdot 10^{-4}$	0.31
1.9	1.7	8.7	$4.0 \cdot 10^{-4}$	0.3
2	1.6	8.4	$3.7 \cdot 10^{-4}$	0.3
2.1	1.6	8	$3.4 \cdot 10^{-4}$	0.3
2.3	1.5	7.5	$3.2 \cdot 10^{-4}$	0.27
2.5	1.5	7	$2.9 \cdot 10^{-4}$	0.25
2.7	1.4	6.5	$2.5 \cdot 10^{-4}$	0.22
3	1.4	5.9	$1.9 \cdot 10^{-4}$	0.18
3.3	1.3	5.4	$1.2 \cdot 10^{-4}$	0.14
3.6	1.3	5	$7.4 \cdot 10^{-5}$	0.11
3.9	1.4	4.6	$4.1 \cdot 10^{-5}$	0.1
4.2	1.6	4.3	$2.4 \cdot 10^{-5}$	0.1
4.5	2.7	4.1	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.13

Taula xxiii. Paràmetres d'ajust de les mesures χ_M' i χ_M'' enfront de la freqüència emprant el model de Debye generalitzat per el compost **31**.

T / K	$\chi_s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	τ / s	α
1.8	$2.9 \cdot 10^{-2}$	1.2	$4.0 \cdot 10^{-4}$	0.16
1.9	$2.8 \cdot 10^{-2}$	1.1	$3.5 \cdot 10^{-4}$	0.15
2	$1.5 \cdot 10^{-2}$	1.1	$3.0 \cdot 10^{-4}$	0.16
2.1	$6.2 \cdot 10^{-3}$	1	$2.6 \cdot 10^{-4}$	0.15
2.2	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$9.8 \cdot 10^{-1}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	0.14
2.4	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$8.9 \cdot 10^{-1}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	0.13
2.6	$2.4 \cdot 10^{-16}$	$8.3 \cdot 10^{-1}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	0.12
2.8	$5.2 \cdot 10^{-16}$	$7.8 \cdot 10^{-1}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	0.1
3	$8.4 \cdot 10^{-16}$	$7.3 \cdot 10^{-1}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	0.07
3.2	$9.7 \cdot 10^{-16}$	$6.8 \cdot 10^{-1}$	$8.5 \cdot 10^{-5}$	0.06
3.4	$1.2 \cdot 10^{-15}$	$6.5 \cdot 10^{-1}$	$7.0 \cdot 10^{-5}$	0.05
3.6	$1.6 \cdot 10^{-15}$	$6.1 \cdot 10^{-1}$	$6.0 \cdot 10^{-5}$	0.03
3.9	$4.1 \cdot 10^{-15}$	$5.7 \cdot 10^{-1}$	$4.7 \cdot 10^{-5}$	0.02
4.2	$6.6 \cdot 10^{-15}$	$5.3 \cdot 10^{-1}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	0.02
4.5	$5.5 \cdot 10^{-15}$	$4.9 \cdot 10^{-1}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	0.01

Taula xxiv. Paràmetres d'ajust de les mesures χ_M' i χ_M'' enfront de la freqüència emprant el model de Debye generalitzat per el compost **33**.

T / K	$\chi_s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	τ / s	α
1.8	0.1	0.5	1.8E-02	0.15
2.0	0.1	0.4	1.2E-02	0.12
2.2	0.1	0.4	8.2E-03	0.10
2.4	0.1	0.4	5.1E-03	0.08
2.6	0.1	0.3	3.3E-03	0.06
2.8	0.1	0.3	2.1E-03	0.05
3.0	0.1	0.3	1.5E-03	0.04
3.2	0.1	0.3	9.7E-04	0.04
3.4	0.1	0.3	6.8E-04	0.02
3.6	0.1	0.2	4.8E-04	0.02
3.8	0.1	0.2	3.4E-04	0.02
4.0	0.1	0.2	2.4E-04	0.03
4.2	0.1	0.2	1.7E-04	0.01
4.5	0.1	0.2	1.2E-04	0.00

Taula xxv. Paràmetres d'ajust de les mesures χ_M' i χ_M'' enfront de la freqüència emprant el model de Debye generalitzat per el compost **38**.

T / K	$\chi_s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	τ / s	α
1.8	0.3	10.2	2.1E-02	0.22
1.9	0.3	9.5	2.0E-02	0.22
2.0	0.3	8.9	2.0E-02	0.21
2.1	0.3	8.4	1.9E-02	0.21
2.3	0.3	7.6	1.7E-02	0.20
2.5	0.2	6.8	1.5E-02	0.19
2.7	0.2	6.2	1.2E-02	0.17
2.9	0.2	5.6	1.0E-02	0.15
3.1	0.2	5.2	7.8E-03	0.13
3.3	0.2	4.8	6.0E-03	0.12
3.5	0.2	4.5	4.6E-03	0.10
3.7	0.2	4.2	3.5E-03	0.09
3.9	0.2	4.0	2.6E-03	0.08
4.1	0.2	3.8	2.0E-03	0.07
4.3	0.2	3.6	1.5E-03	0.06
4.5	0.2	3.4	1.2E-03	0.05
4.8	0.2	3.2	8.4E-04	0.05
5.0	0.1	3.0	6.1E-04	0.05
5.3	0.2	2.9	4.4E-04	0.05
5.5	0.2	2.7	3.2E-04	0.04
5.8	0.2	2.6	2.3E-04	0.04
6.0	0.2	2.5	1.7E-04	0.04
6.2	0.2	2.4	1.2E-04	0.04

Taula xxvi. Paràmetres d'ajust de les mesures χ_M' i χ_M'' enfront de la freqüència emprant el model de Debye generalitzat per el compost **39**.

T / K	$\chi_s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	τ / s	α
1.8	0.9	4.9	3.2E-03	0.10
1.9	0.9	4.7	2.4E-03	0.09
2.0	0.8	4.5	1.8E-03	0.09
2.1	0.8	4.3	1.2E-03	0.08
2.2	0.8	4.2	9.8E-04	0.07
2.3	0.7	4.0	6.6E-04	0.07
2.4	0.7	3.9	4.7E-04	0.07
2.5	0.7	3.8	3.3E-04	0.07
2.6	0.6	3.7	2.3E-04	0.07
2.7	0.6	3.5	1.6E-04	0.07

Taula xxvii. Paràmetres d'ajust de les mesures χ_M' i χ_M'' enfront de la freqüència emprant el model de Debye generalitzat per el compost **40**.

T / K	$\chi_s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	τ / s	α
1.8	0.2	1.2	2.1E-03	0.13
2.0	0.1	1.0	1.2E-03	0.09
2.2	0.1	1.0	7.3E-04	0.07
2.4	0.1	0.9	4.0E-04	0.04
2.6	0.1	0.8	2.3E-04	0.04
2.8	0.1	0.8	1.4E-04	0.02

Taula xxviii. Paràmetres d'ajust de les mesures χ_M' i χ_M'' enfront de la temperatura per el compost **R-41**.

Freqüència/ Hz	τ_0 / s	$U_{\text{eff}} / \text{cm}^{-1}$	R^2
1	4.33E-07	15.5	0.92160
13	7.87E-07	10.2	0.97076
20	4.35E-07	11.4	0.91149
31	2.25E-06	8.1	0.98561
113	1.25E-06	9.0	0.96781
1488	1.41E-06	5.8	0.80218

Taula xxix. Paràmetres d'ajust de les mesures χ_M' i χ_M'' enfront de la freqüència emprant el model de Debye generalitzat per el compost **S-45**.

T / K	$\chi_s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	τ / s	α
3.2	0.78	6.20	3.14E-04	0.35
3.0	0.41	6.58	3.48E-04	0.38
2.8	0.33	6.83	4.16E-04	0.38
2.6	0.31	7.05	5.02E-04	0.38
2.4	0.28	7.32	6.10E-04	0.39
2.2	0.25	7.71	7.57E-04	0.39
2.0	0.33	8.44	9.90E-04	0.38
1.9	0.40	9.17	1.21E-03	0.37

Taula xxx. Paràmetres d'ajust de les mesures χ_M' i χ_M'' enfront de la temperatura per el compost **R-47**.

Freqüència/ Hz	τ_0 / s	U_{eff} / cm^{-1}	R^2
49	6.34E-05	1.6	0.96439
100	2.85E-05	2.2	0.97989
180	2.66E-05	2.0	0.97894
290	2.27E-05	1.9	0.96993
399	2.28E-05	1.7	0.97997
548	2.17E-05	1.5	0.98040
700	1.92E-05	1.6	0.98222
947	2.06E-05	1.3	0.97868
1488	1.75E-05	1.2	0.99031

Taula xxxi. Paràmetres d'ajust de les mesures χ_M' i χ_M'' enfront de la freqüència emprant el model de Debye generalitzat per el compost **R-52**.

T / K	χ_s / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	χ_T / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	τ / s	α
1.8	0.47	1.31	2.23E-03	0.17
1.9	0.44	1.24	1.97E-03	0.16
2.0	0.42	1.18	1.71E-03	0.15
2.1	0.41	1.12	1.48E-03	0.14
2.2	0.39	1.09	1.33E-03	0.13
2.3	0.38	1.03	1.11E-03	0.11
2.4	0.36	0.99	9.37E-04	0.10
2.5	0.35	0.95	7.82E-04	0.09
2.7	0.33	0.88	5.41E-04	0.06
2.9	0.31	0.82	3.67E-04	0.04
3.1	0.29	0.77	2.49E-04	0.02
3.3	0.28	0.72	1.69E-04	0.02
3.5	0.27	0.68	1.16E-04	0.01

A.4. Espectres de luminescència dels lligands orgànics utilitzats

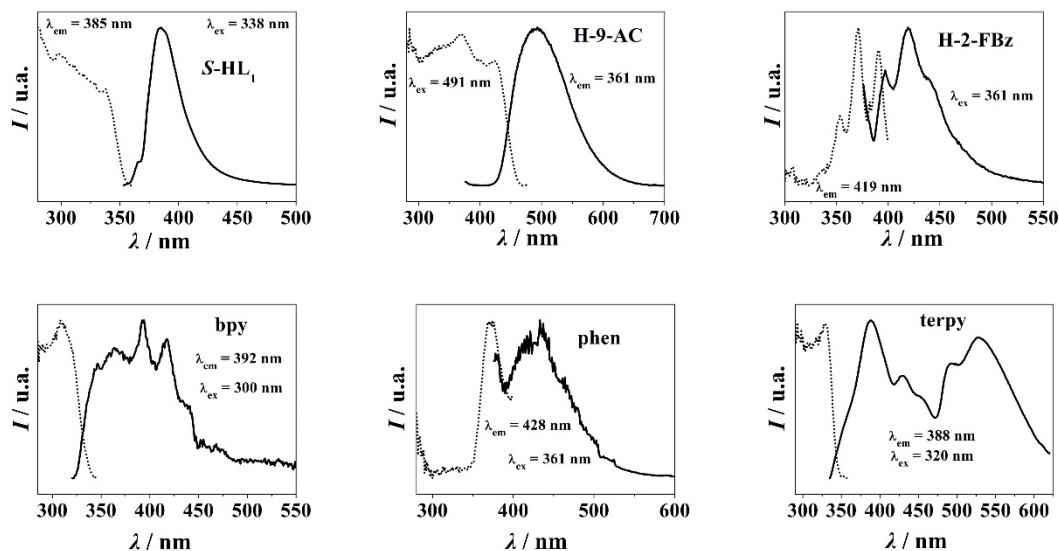


Figura i. Espectres d'excitació (línia discontinua) i d'emissió (línia contínua) mesurats a temperatura ambient i en estat sòlid dels lligands orgànics emprats en l'obtenció dels compostos 8-52.

A.5. Bibliografia

- [1] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst* **2008**, *64*, 112–122.
- [2] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [3] N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1164–1175.
- [4] S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Lluell, D. Avnir, in *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, pp. 1693–1708.
- [5] M. Lluell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, **2013**.

Treballs publicats

A Ferromagnetic Salicylaldoximate/Azide $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_6$ Cluster with an $S = 17$ Ground State and a Single-Molecule-Magnet Response

R. Vicente,^{*,†} M. S. El Fallah,[†] B. Casanovas,[†] M. Font-Bardia,[‡] and A. Escuer^{*,†}

[†]Department de Química Inorgànica i Orgànica, Secció Inorgànica and Institut de Nanociència i Nanotecnologia, Universitat de Barcelona, Martí Franquès 1–11, 08028 Barcelona, Spain

[‡]Departament de Mineralogia, Cristal·lografia i Dipòsits Minerals and Unitat de Difracció de R-X, Centre Científic i Tecnològic de la Universitat de Barcelona, Universitat de Barcelona, Solé i Sabarís 1-3, 08028 Barcelona, Spain

Supporting Information

ABSTRACT: One new $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_6$ cluster exhibiting an $S = 17$ spin ground state and single-molecule-magnet properties has been designed linking Mn^{III} -salicylaldoximate triangles and tetracoordinated Mn^{II} cations by means of end-on azido bridges. The ferromagnetic coupling has been rationalized as a function of their structural parameters.

After the discovery of the first members of the Mn^{III}_6 family of single molecule magnets (SMMs) employing the salicylaldoxime (H_2salox) ligand¹ and further systematic study in the last 10 years by Brechin et al.,^{2–11} $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})\}$ triangular fragments with salicyloximate side bridges have been one of the most fruitful and better studied systems in the search for a SMM response. The factors that control the sign and magnitude of the magnetic interaction inside the triangular units were rationalized as a function of the $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-N-O-Mn}^{\text{III}}$ torsion angle, establishing the border between ferromagnetic (FM) and antiferromagnetic (AF) interaction around 31° .^{4,5}

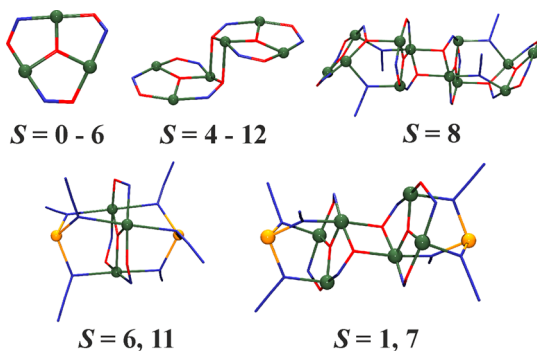
The ground state for a $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})\}$ triangle is restricted to the $S = 0–6$ range, but the hexanuclear systems, consisting of two linked triangles by means of $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ -oximate bridges, can reach the larger $S = 12$ ground state (Chart 1). It is worth noting that for these systems the easy axes of the Mn^{III} cations are roughly parallel, and they reached the largest energy barrier to

magnetization reversal for d transition-metal clusters.⁶ In addition to the Mn^{III}_3 and Mn^{III}_6 cores, other molecular clusters, based in the $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})\}$ fragment, are those consisting of four stacked triangles¹² ($\text{Mn}^{\text{III}}_{12}$), Mn^{II} bicapped triangles^{13,14} with a $\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})\}$ core, or Mn^{II} bicapped hexanuclears with a $\text{Mn}^{\text{II}}_2\{\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-O})_2\}$ ^{15–17} core. The presence of two additional Mn^{II} cations can reduce or increase the S ground state by up to five units as a function of the sign and magnitude of the magnetic interactions. In fact, Hendrickson proved experimentally that the pentanuclear $\text{Mn}^{\text{II}}_2\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})\}$ core can reach up to the maximum $S = 11$ ground state,¹⁴ whereas only AF interactions between the Mn^{II} and Mn^{III} cations have been found until now for the $\text{Mn}^{\text{II}}_2\{\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-O})_2\}$ core, resulting in $S = 1$ and 7 ground states.^{15–17}

On the basis of these premises, we have designed the synthesis of one new octanuclear compound with a $\text{Mn}^{\text{II}}_2\{\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-O})_2\}$ core with the goal of obtaining FM interactions between the inner hexanuclear fragment and the capping Mn^{II} cations and reaching the $S = 17$ record ground state for this wide family of complexes. The reaction of H_2salox , sodium azide, and manganese chloride in a methanolic medium, employing Pr_4NOH as a base, yields compound $(\text{Pr}_4\text{N})_2[\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_6^{\text{III}}(\text{O})_2(\text{salox})_6(\text{N}_3)_6(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} (1 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$; Supporting Information, synthetic details). Analysis of its magnetic properties reveals a SMM response with a medium energy barrier.

Complex 1 can be described as two stacked $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{salox})_3\}$ triangles bicapped by Mn^{II} cations (Figure 1, and

Chart 1. Isolated, Stacked, or Capped Mn^{III}_3 -Salox Triangles and Their Range of S Ground States^a



^aColor key: Mn^{II} , orange; Mn^{III} , dark green; O, red; N, navy blue.

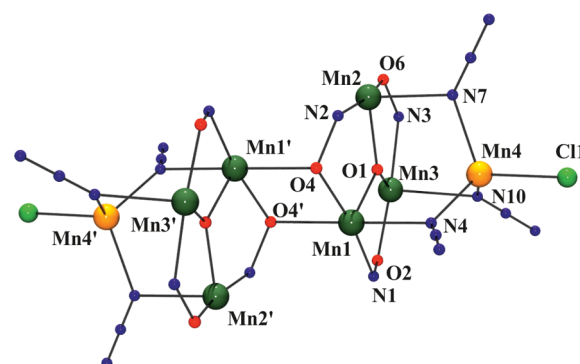


Figure 1. Labelled plot of the core of compound 1.

Received: March 16, 2016

Published: May 26, 2016

BSV calculations in Table S1). The Mn^{III} cations are linked by salox²⁻ ligands, four of them in the main plane of the triangular subunits in its $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_2$ coordination mode and two in its $\eta^1:\eta^2:\eta^1:\mu_3$ mode, connecting both triangles. Mn1 and Mn3 are hexacoordinated, whereas Mn2 shows a square-pyramidal environment, with weak contact with the phenoxo O3' atom. Each triangular subunit is capped by one Mn^{II} cation, linked by means of three end-on azido bridges with similar Mn^{II}–N_{azido}–Mn^{III} bond angles close to 104.0°. The Mn^{II} cation is tetraordinated, and the coordination sphere is fulfilled with one Cl⁻ anion. Mn–N–O–Mn torsion angles are relatively low with 13.7(5)°, 25.5(5)°, and 32.1(4)° values. Charge balance is achieved with two Pr₄N⁺ cations, which efficiently isolate the octanuclear clusters. The only intermolecular interaction involves the coordinated and crystallization water molecules and one azido N atom. Additional plots and structural data can be found in Tables S2 and S3 and Figures S1 and S2.

The room temperature $\chi_M T$ value is 28.96 cm³·mol⁻¹·K, slightly larger than the expected value for two Mn^{II} and six Mn^{III} noninteracting ions ($g = 2.00$; Figure 2). Upon cooling, $\chi_M T$

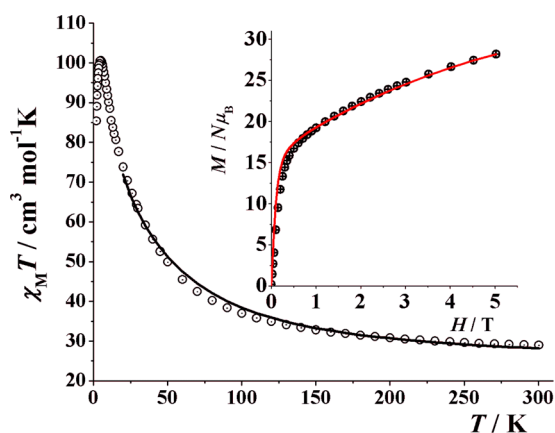


Figure 2. $\chi_M T$ product for compound 1. Inset: magnetization plot at 2 K. Solid lines show the best obtained fits.

increases up to a maximum value of 100.6 cm³·mol⁻¹·K at 5 K, and below this temperature, $\chi_M T$ decays to a final value of 85.4 cm³·mol⁻¹·K at 2 K. The most simplified coupling scheme to describe the system requires four J constants, assuming J_1 as the intertriangle interaction, J_2 and J_3 as the interactions mediated by the Mn–O–N–Mn pathways with torsions larger or lower than 30°, respectively, and J_4 as the Mn^{II}...Mn^{III} interaction mediated by end-on azido bridges (Figure S3).

The system was fitted¹⁸ isotropically in the 25–300 K range of temperature to avoid low-temperature effects as zero-field splitting. Best-fit parameters under these conditions were $J_1 = +3.9$ cm⁻¹, $J_2 = 14.0$ cm⁻¹, $J_3 = -2.7$ cm⁻¹, $J_4 = +7.4$ cm⁻¹, and $g = 1.88$ with $R = 6.0 \times 10^{-4}$, suggesting an $S = 17$ ground state. As will be further discussed, the sign and magnitude of the J and g constants lie in the normal range for these kinds of systems, but absolute values of J are obviously poorly reliable as a consequence of the simplified fit procedure.

Magnetization measurements at 2 K in the 0–5 T field range show a maximum unsaturated value equivalent to 28.2 electrons, which can be fitted¹⁸ to the maximum spin $S = 17$ for $g = 1.87$ and $D \approx 0.15$ cm⁻¹ (Figure 2). In light of these results and the more reliable further fit of the reduced magnetization, which gives a D value of -0.12 cm⁻¹ (Figure S4), alternating-current measurements were performed in the 1488–10 Hz range of frequencies.

Well-defined χ'' peaks in the 3.96–2.85 K range were observed (Figure 3). The Arrhenius fit of the peak maxima gives $E_a = 35.2$

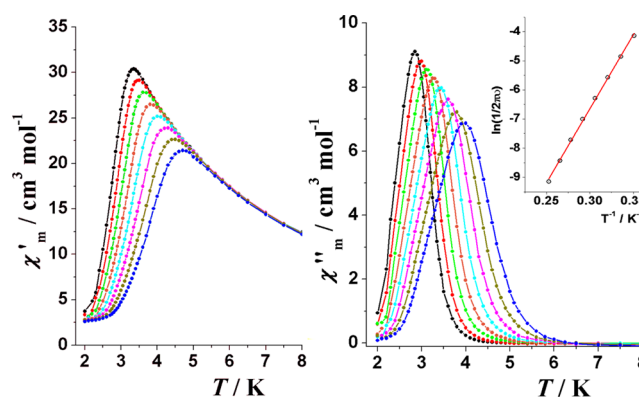


Figure 3. Alternating-current measurements for compound 1. Inset: Arrhenius plot from the position of the χ'' peaks.

cm⁻¹, $\tau_0 = 3.25 \times 10^{-10}$ s, and $D = -0.12$ cm⁻¹, in excellent agreement with the D value obtained from the reduced magnetization measurement and indicating that tunneling relaxation is not operative. Measurements at 2 K do not show magnetic hysteresis.

Nevertheless, an interesting question arises from analysis of the structural data: following the rule of the Mn^{III}–N–O–Mn^{III} torsion angle⁵ and compared with Mn^{III}₆ complexes with a similar range of torsion angles (summarized in Table S4),^{10,19–21} the inner hexanuclear unit should have an $S = 4$ local spin and, apparently, complex 1 should only reach $S = 9$ if the interaction with the Mn^{II} cations was FM. Thus, why does this complex reach its maximum spin?

The answer requires detailed analysis of selected bond parameters of the related octanuclear [Mn^{II}₂Mn^{III}₆(O)₂(naphsalox)₆(N₃)₆(MeOH)₈] and [Mn^{II}₂Mn^{III}₆(O)₂(Me-sao)₆(N₃)₆(MeOH)₈] clusters (CCDC codes CIGYIB and CIGYOH)^{15,16} and the pentanuclear [Mn^{II}₂Mn^{III}₃(O)(salox)₃(N₃)₆X₂]²⁻ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) and [Mn^{II}₂Mn^{III}₃(O)(Me-sao)₃(N₃)₆Cl₂]²⁻ complexes,^{13,14} (CCDC codes TEZNES, WAJKOJ, and WAJKUP; Table S5). If the capping Mn^{II} cation is octahedrally coordinated, as occurs for CIGYIB and CIGYOH, the Mn^{II}–N_{azido} bond distances are larger than 2.2 Å, the N_{azido}–Mn^{II}–N_{azido} angles are close to 90°, and the Mn^{II}–N_{azido}–Mn^{III} bond angles are close to 120°. When the capping Mn^{II} cation is tetrahedrally coordinated, the N_{azido}–Mn^{II}–N_{azido} bond angles increase up to 110° and the remainder of the bond parameters are also modified: Mn^{II}–N_{azido} distances become 0.1 Å shorter, axial Mn^{III}–N_{azido} distances increase, the Mn^{II}–N_{azido}–Mn^{III} bond angles decrease below 110°, and the Mn^{II} cation is closer to the centroid of the Mn^{III}₃ plane, giving a compressed {Mn^{II}(N₃)₃Mn^{III}₃} fragment (Figure 4).

End-on azido bridges usually induce FM interaction,²² but for large Mn–N–Mn bond angles, it becomes AF, as was demonstrated by Alvarez et al.²³ Tetrahedral coordination of the capping Mn^{II} for 1 leads to Mn^{II}–N_{azido}–Mn^{III} bond angles in the typical range of FM interactions.

When the oximate torsion and azide bond angle rules are combined, the S ground state for the systems in which the interactions inside the $\{(\mu_3\text{-O})\text{Mn}^{\text{III}}_3\}$ units are FM is trivial: S ground states become a combination of the local S_L spin of the inner hexanuclear or trinuclear fragments and the $5/2$ spins of each Mn^{II}, and thus applying $S = |S_L \pm 5/2 \pm 5/2|$, we obtain $|12 -$

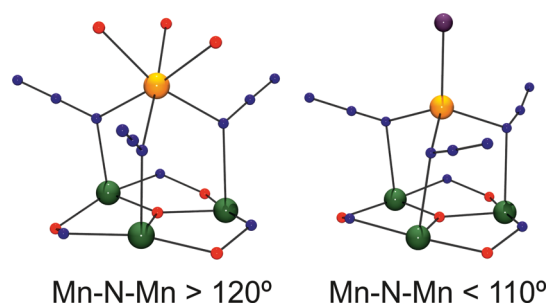


Figure 4. Triangular $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{oximate})_3\}$ fragments with end-on azido bridges linking an additional Mn^{II} cation in octahedral or tetrahedral environments.

$^5/2 - ^5/2 = 7$ for CIGYOH, $|6 + ^5/2 + ^5/2| = 11$ for TEZNES or WAJKOJ, and $|6 - ^5/2 + ^5/2| = 6$ for WAJKUP, in full agreement with the experimental values (Table S5). In contrast, for the octanuclear systems with $S = 4$ local spin for the inner hexanuclear unit, the overall S ground state is a function of the dominant interaction, and in that case, the $S = |S_L \pm ^5/2 \pm ^5/2|$ sum is no longer applicable because all intermediate S ground states are possible. In fact, if the $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{III}}$ interaction is AF and dominant, the ground state will be $S = 7$, and if this interaction is FM and dominant, the ground state will be $S = 17$. In contrast, if the $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{III}}$ interaction is weakly AF, the ground state must be $S = 1$, as occurs for the octanuclear complex CIGYIB (Figure S5).

In conclusion, we have reported a new member of the $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_6$ family of clusters based on bicapped stacked Mn^{III} triangles. The new system is FM, reaching the limit of the $S = 17$ ground state, and it is moderately anisotropic and exhibits a SMM response with $E_a = 35 \text{ cm}^{-1}$. The FM response is attributed to a subtle combination of factors such as the tetrahedral environment of the Mn^{II} cation and the end-on azido bridges with low $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-N-Mn}^{\text{III}}$ bond angles.

■ ASSOCIATED CONTENT

● Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00662.

Synthetic, crystallographic, and magnetic data, structural figures, and tables (PDF)
CCDC 1436727 (CIF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: rvicente@ub.edu (R.V.).

*E-mail: albert.escuer@ub.edu (A.E.).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge DGICT Project CTQ2015-63614-P for funding and Prof. Eliseo Ruiz for computation facilities.

■ REFERENCES

- (1) Milios, C. J.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Lloret, F.; Vicente, R.; Perlepes, S. P.; Escuer, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 210–212.
- (2) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wood, P. A.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Perlepes, S. P.; Brechin, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8–9.

- (3) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Prescimone, A.; Wood, P. A.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6547–6561.

- (4) Milios, C. J.; Inglis, R.; Vinslava, A.; Bagai, R.; Wernsdorfer, W.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12505–12511.

- (5) Milios, C. J.; Inglis, R.; Bagai, R.; Wernsdorfer, W.; Collins, A.; Moggach, S.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Chem. Commun.* **2007**, 3476–3478.

- (6) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Moggach, S.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2754–2755.

- (7) Milios, C. J.; Piligkos, S.; Brechin, E. K. *Dalton Trans.* **2008**, 1809–1817.

- (8) Inglis, R.; Milios, C. J.; Jones, L. F.; Piligkos, S.; Brechin, E. K. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 181–190.

- (9) Martinez-Lillo, J.; Tomsa, A. R.; Li, Y.; Chamoreau, L. M.; Cremades, E.; Ruiz, E.; Barra, A. L.; Proust, A.; Verdaguer, M.; Gouzerh, P. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 13668–13681.

- (10) Martinez-Lillo, J.; Dolan, N.; Brechin, E. K. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 12824–12827.

- (11) Martinez-Lillo, J.; Dolan, N.; Brechin, E. K. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 4408–4414.

- (12) Cordero, B.; Roubeau, O.; Teat, S. J.; Escuer, A. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7127–7129.

- (13) Yang, C.-L.; Wernsdorfer, W.; Lee, G.-H.; Tsai, H.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 456–457.

- (14) Feng, P. L.; Stephenson, C. J.; Amjad, A.; Ogawa, G.; del Barco, E.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1304–1306.

- (15) Milios, C. J.; Inglis, R.; Vinslava, A.; Prescimone, A.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Chem. Commun.* **2007**, 2738–2740.

- (16) Milios, C. J.; Inglis, R.; Jones, L. F.; Prescimone, A.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K. *Dalton Trans.* **2009**, 2812–2822.

- (17) Escuer, A.; Cordero, B.; Font-Bardia, M.; Teat, S. J.; Roubeau, O. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 1232–1241.

- (18) PHI program: Chilton, N. F.; Anderson, R. P.; Turner, L. D.; Soncini, A.; Murray, K. S. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1164–1175.

- (19) Inglis, R.; Jones, L. F.; Milios, C. J.; Datta, S.; Collins, A.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Hill, S.; Perlepes, S. P.; Piligkos, S.; Brechin, E. K. *Dalton Trans.* **2009**, 3403–3412.

- (20) Holynska, M.; Dehnen, S. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 763–769.

- (21) Inglis, R.; Dalgarno, S. J.; Brechin, E. K. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4826–4831.

- (22) Escuer, A.; Esteban, J.; Perlepes, S. P.; Stamatatos, T. C. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *275*, 87–129.

- (23) Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11122–11129.

Cite this: *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 6349Circularly polarized luminescence on dinuclear Tb(III) and Eu(III) complexes with (*S*-) and (*R*-) 2-phenylpropionate†Berta Casanovas,^a Francesco Zinna,^b Lorenzo Di Bari,^c *^b
Mohamed Salah El Fallah,^a Mercè Font-Bardía^c and Ramon Vicente *^a

The reaction of $\text{Ln}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ and Eu) with (*S*)-(+)-2-phenylpropionic acid (*S*-HL) and 1,10-phenanthroline (phen) in EtOH/H₂O allows the isolation of the dinuclear chiral compounds of the formula $[\text{Ln}_2(\text{S-L})_6(\text{phen})_2] \cdot 2.5 \cdot \text{S-HL}$ in which $\text{Ln} = \text{Tb}$ (**S-1**), $\text{Ln} = \text{Eu}$ (**S-2**). The same synthesis by using (*R*)-(-)-2-phenylpropionic acid (*R*-HL) instead of (*S*)-(+)-2-phenylpropionic acid allows the isolation of the enantiomeric compounds with the formula $[\text{Ln}_2(\text{R-L})_6(\text{phen})_2] \cdot 2.5 \cdot \text{R-HL}$ where $\text{Ln} = \text{Tb}$ (**R-1**), $\text{Ln} = \text{Eu}$ (**R-2**). All compounds show sensitized luminescence. The luminescence study, including the circularly polarized luminescence spectra of the four compounds, is reported. The magnetic behavior of **S-1** and **S-2** is also reported.

Received 12th December 2016,
Accepted 19th April 2017

DOI: 10.1039/c6dt04686j

rsc.li/dalton

Introduction

Currently, lanthanide compounds are mainly studied for their magnetic and luminescence properties. From the magnetic point of view, since the discovery of mononuclear lanthanide complexes functioning as single molecule magnets (SMMs),¹ an increasing number of mono and polynuclear SMM complexes derived from lanthanide ions with large orbital momentum and strong magnetic anisotropy have been reported.² On the other hand, luminescent lanthanide complexes are of interest due to their wide range of applications in materials and biosciences.³ Due to their potential use in nonlinear optics or circularly polarized luminescent materials, the preparation of chiral lanthanide coordination compounds is of high current interest.⁴

Moreover, the first observation of magnetochiral dichroism was made on the emission properties of a Eu complex⁵ and also recently there is significant interest in lanthanide com-

pounds for studying magnetochiral effects.⁶ For similar applications, the simultaneous evaluation of magnetic and chiroptical properties of one complex is a necessary pre-requisite.

The reported examples of chiral lanthanide complexes are mainly limited to the mono- and bi-nuclear structures,⁷ although higher nuclearity systems were also reported.⁸ In general, three approaches are available for the introduction of chirality into metal complex assemblies: (i) spontaneous chiral symmetry breaking, (ii) chiral induction, and (iii) ligand chirality. We have used the ligand chirality approach to synthesize dinuclear 4f-metal ion complexes by employing simultaneously bidentate bridging carboxylate ligands generated from (*S*)-(+)- or (*R*)-(-)-2-phenylpropionic acid (*S*- and *R*-HL respectively) with neutral chelating 1,10-phenanthroline ligands which block two coordination sites per Ln(III) ion and terminate further aggregation or potential polymerization. The 1,10-phenanthroline ligands also play the role of sensitizing the luminescence of the lanthanide ion, through the so-called *antenna effect*. In fact, because of the weak f-f absorption of trivalent lanthanide ions, a suitable chromophoric organic ligand should be employed to populate the lanthanide emitting states through an energy transfer process.⁹

The chiral ligands naturally induce a dissymmetric environment around Ln(III), which determines the onset of chiroptical properties allied to the f-f transitions of the ion. In emission this is sensitively monitored through circularly polarized luminescence (CPL), which can be conveniently quantified by means of the dissymmetry factor g_{lum} :

$$g_{\text{lum}} = 2 \frac{I_{\text{L}} - I_{\text{R}}}{I_{\text{L}} + I_{\text{R}}} = \frac{\Delta I}{I}$$

^aDepartament de Química Inorgànica i Orgànica, Secció de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain.

E-mail: r.vicente@ub.edu

^bDipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa, via Moruzzi 13, I-56124 Pisa, Italy. E-mail: lorenzo.dibari@unipi.it

^cDepartament de Mineralogia, Cristallografia i Dipòsits Minerals and Unitat de Difracció de R-X, Centre Científic i Tecnològic de la Universitat de Barcelona (CCiTUB), Universitat de Barcelona, Solé i Sabaris 1-3, 08028 Barcelona, Spain

†Electronic supplementary information (ESI) available: Tables S1, S2 and Fig. S1–S8. CCDC 1521197 (**S-1**), 1521152 (**S-2**), 1521153 (**R-1**) and 1521198 (**R-2**). For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c6dt04686j

where I_L and I_R are the left and right circularly polarized components of the emission.

Usually non-aggregated organic molecules or d-metal complexes display g_{lum} factors of the order of 10^{-4} – 10^{-3} ,¹⁰ while much higher values (10^{-1} – 1)¹¹ are reported for lanthanide complexes. For such outstanding CPL properties, chiral Ln complexes are used in several applications such as responsive bioprobes¹² or more recently in electronic devices able to directly emit circularly polarized electroluminescence.¹³ Usually, CPL is measured for mononuclear Eu complexes, while reports of CPL from complexes with higher nuclearity, such as binuclear helicates¹⁴ or trinuclear¹⁵ and heptanuclear¹⁶ systems, remain rare.

Moreover, polydentate and often macrocyclic ligands are commonly used in this context,¹⁷ while to the best of our knowledge, simple monofunctional (*i.e.* monotopic) chiral carboxylates seem to be unprecedented in this context.

Experimental section

Starting materials

$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salts, (*S*)-(+)- or (*R*)-(–)-2-phenylpropionic acid and 1,10-phenanthroline (Aldrich) were used as received.

Synthesis

Preparation of dinuclear complexes $[\text{Ln}_2(\text{R}/\text{S-L})_6(\text{phen})_2]_2 \cdot 2.5\text{-R}/\text{SHL}$ (*S/R-1-S/R-2*). The preparation of compounds *S/R-1-S/R-2* was achieved *via* the reactions of the corresponding enantiomerically pure (*S*)-(+)- or (*R*)-(–)-2-phenylpropionic acid (*S* or *R*-HL, 1.5 mmol) and 1,10-phenanthroline (*phen*, 0.3 mmol) dissolved in 20 mL of EtOH/H₂O (*v/v* = 50 : 50) with a solution of 0.25 mmol of the corresponding $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salt in 10 mL of EtOH (*S*-HL and Ln = Tb in **S-1**, *S*-HL and Ln = Eu in **S-2**, *R*-HL and Ln = Tb in **R-1**, *R*-HL and Ln = Eu in **R-2**). The mixture was stirred for 1 hour at room temperature. Good crystals suitable for X-ray analysis of compounds *S/R-1-S/R-2* were obtained within 5–10 days after the slow evaporation of the mixture. Anal. calc. (%) for **S-1** C, 61.94; H, 4.91; N, 2.87. Found: C, 62.7; H, 5.4; N, 2.9, calc. (%) for **S-2** C, 62.39; H, 4.95; N, 3.19. Found: C, 62.4; H, 5.1; N, 3.2, calc. (%) for **R-1** C, 61.94; H, 4.91; N, 2.87. Found: C, 62.4; H, 5.3; N, 3.0. calc. (%) for **R-2** C, 62.39; H, 4.95; N, 3.19. Found: C, 63.5; H, 5.4; N, 2.9.

IR and magnetic measurements

Infrared spectra (4000–400 cm^{-1}) were recorded from KBr pellets on a PerkinElmer 380-B spectrophotometer.

Magnetic measurements were performed on solid polycrystalline samples with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer at the Magnetic Measurements Unit of the University of Barcelona. Pascal's constants were used to estimate the diamagnetic corrections, which were subtracted from the experimental susceptibilities to give the corrected molar magnetic susceptibilities.

Chiroptical spectroscopy measurements

ECD spectra. ECD spectra were recorded with a Jasco J-710 spectropolarimeter on the same samples used for CPL measurements. In order to rule out the occurrence of contributions from linear dichroism/linear birefringence, different spectra recorded after rotating the sample by 90° around the optical axis or around an axis perpendicular to the optical axis were recorded and compared; all the spectra were averaged.

CPL spectra. We ran simultaneously the fluorescence and circularly polarized luminescence measurements with our home-built CPL spectrofluoropolarimeter¹⁸ under UV irradiation ($\lambda_{max} = 365$ nm) on quartz plate depositions. The depositions of the complexes were obtained from CH₃CN dispersions. CH₃CN was chosen as a dispersant because it does not dissolve compounds *S/R-1-S/R-2*, in this way the complexes are deposited as a microcrystalline powder film (see Fig. S4a and S4b†). This ensures that the complexes do not change their structures, as it happens in solution (see Results and discussion). Several spectra were acquired rotating the sample as described above for ECD.

X-ray crystallography

Good quality crystals of *S/R-1-S/R-2* were selected and mounted on a D8VENTURE (Bruker) diffractometer with a CMOS detector. The crystallographic data, conditions retained for the intensity data collection, and some features of the structure refinements are listed in Table 1. All the structures were refined by the least-squares method. Intensities were collected with multilayer monochromated Mo-K α radiation. Lorentz polarization and absorption corrections were made for *S/R-1-S/R-2*. The structures were solved by direct methods, using the SHELXS-97 computer program¹⁹ and refined by the full-matrix least-squares method, using the SHELXL-2014 computer program.²⁰ The non-hydrogen atoms were located in successive difference Fourier syntheses and refined with anisotropic thermal parameters on F^2 . For hydrogen atoms isotropic temperature factors have been assigned as 1.2 or 1.5 times the respective parent.

NMR spectra

NMR spectroscopy was performed with an Agilent INOVA 600 spectrometer operating at 600 MHz for ¹H. Temperature was set to 25.0 ± 0.1 °C. The spectra were measured in CDCl₃.

Results and discussion

General syntheses

The solvothermal method has been extensively employed to produce polymeric lanthanide compounds with bridging carboxylate ligands with diverse interesting structures although the mechanism is not completely clear so far.^{3a} In our experiment, we used a straightforward room temperature synthetic procedure avoiding the solvothermal process.

Complexes *S/R-1-S/R-2* exhibit very similar IR spectra and, thus, only the IR spectrum of **S-1** will be discussed. The

Table 1 Crystal data and collection details for the X-ray structure of complexes *S/R-1–S/R-2*

	S-1	S-2	R-1	R-2
Formula	2(C ₇₈ H ₇₀ N ₄ O ₁₂ Tb ₂)· 5(C ₉ H ₁₀ O ₂)	2(C ₇₈ H ₇₀ N ₄ O ₁₂ Eu ₂)· 5(C ₉ H ₁₀ O ₂)	2(C ₇₈ H ₇₀ N ₄ O ₁₂ Tb ₂)· 5(C ₉ H ₁₀ O ₂)	2(C ₇₈ H ₇₀ N ₄ O ₁₂ Eu ₂)· 5(C ₉ H ₁₀ O ₂)
FW	3897.34	3869.46	3897.34	3869.46
System	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> /Å	17.6062(11)	17.5649(9)	17.5693(9)	17.5789(10)
<i>b</i> /Å	19.2507(12)	19.2624(10)	19.2449(10)	19.2932(11)
<i>c</i> /Å	26.6339(15)	26.7346(12)	26.6290(13)	26.7404(13)
α /°	90	90	90	90
β /°	99.980(2)	100.137(2)	99.938(2)	99.993(2)
γ /°	90	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	8890.5(9)	8904.2(8)	8868.7(8)	8931.5(8)
<i>Z</i>	2	2	2	2
<i>T</i> , K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ (MoK α), Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>D</i> _{calc} , (g cm ⁻³)	1.4546	1.443	1.459	1.439
μ (MoK α), mm ⁻¹	1.649	1.467	1.653	1.462
<i>R</i>	0.0427	0.0283	0.0394	0.0317
<i>wR</i> ₂	0.0887	0.0493	0.0894	0.0695

characteristic bands of carboxyl groups appear at 1599 cm⁻¹ for asymmetric stretching (ν_{as}) and 1426 cm⁻¹ for symmetric stretching (ν_s). Absorption bands observed in the range 3060–2934 cm⁻¹ are ascribed to the C–H stretching from the methyl group of *S*(+)-2-phenylpropionate. In addition, the presence of a strong absorption peak at 1725 cm⁻¹ (–COOH) and a broad band at 3433 cm⁻¹ (ν (O–H)) confirms the presence of the protonated *S*-HL ligand.

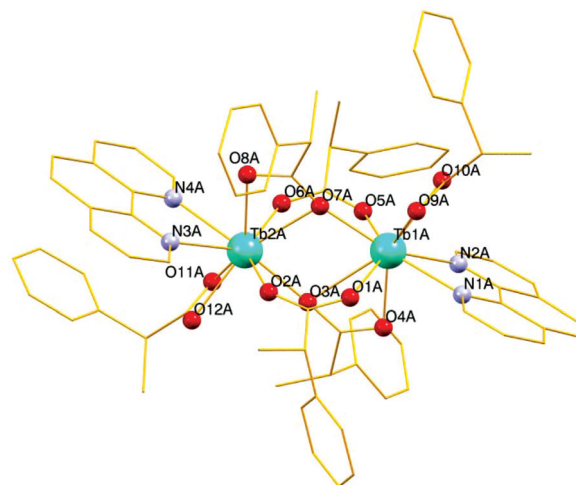
Molecular structures of *S/R-1–S/R-2*

Single-crystal X-ray analysis of complexes *S/R-1–S/R-2* reveals that all the complexes crystallize in the monoclinic *P*2₁ space group. The asymmetric unit of *S/R-1–S/R-2* consists of two dinuclear [Ln₂(*R/S*-L)₆(phen)₂] units named A and B. The difference between the dinuclear A–B entities increases based on the number and the acceptor oxygen atom of the hydrogen bonds with the five *S*-HL or *R*-HL non-coordinated ligands. Molecule A exhibits two hydrogen bonds at O9A and O11A, meanwhile molecule B forms three hydrogen bonds with O9B, O11B and O12B for compounds **S-1** and **S-2** (*S*-L), and with O10B, O11B and O12B for compounds **R-1** and **R-2** (*R*-L). The hydrogen bonds between the dinuclear entities and the *S*- or *R*-HL carboxylic acids do not promote 1D, 2D or 3D supramolecular arrangement between the dinuclear fragments.

As mentioned above, *S/R-1–S/R-2* exhibit the same structure with only differences in the structural parameters and thus, only the structure of dinuclear unit A from compound **S-1** will be discussed.

[Tb₂(*S*-L)₆(phen)₂]₂·2.5·*S*-HL (**S-1**)

A labelled plot of the structure of the dinuclear fragment A of compound **S-1** is shown in Fig. 1. Selected bond distances of the dinuclear fragment A for *S/R-1–S/R-2* are listed in Table 2. The same structural parameters for the fragment B and hydro-

**Fig. 1** Partially labeled plot of fragment A from compound **S-1**.

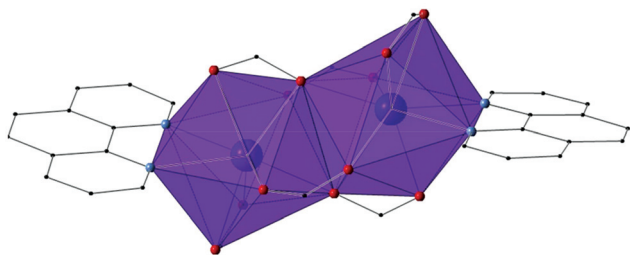
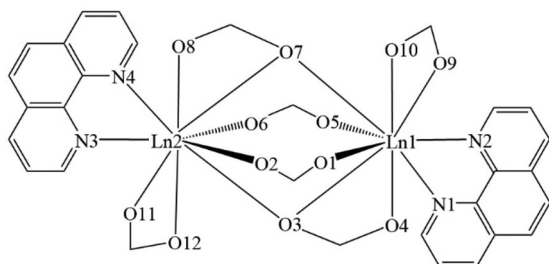
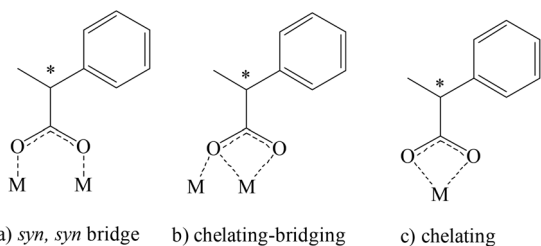
gen bonds and angles for all compounds are given in Tables S1 and S2† respectively.

The structure consists of dinuclear molecules in which each Tb(III) is TbN₂O₇ nonacoordinated (Fig. 2).

In each unit, the two Tb(III) atoms are bridged through four (*S*)-(+)-2-phenylpropionate ligands, Fig. 1 and Scheme 1. The Tb1A...Tb2A distance is 3.963 Å. There are two different kinds of coordination modes for the bridging ligands (Scheme 2). One of them is a symmetrical *syn,syn* bridge ($\eta_1:\eta_1:\mu$ or 2.11 using Harris notation) (Scheme 2a) with the Tb1A–O1A, Tb1A–O5A, Tb2A–O2A, Tb2A–O6A bond lengths being 2.317(4), 2.339(4), 2.363(4) and 2.330(4) Å, respectively. The second kind of (*S*)-(+)-2-phenylpropionate bridging ligand is best described as chelating-bridging ($\eta_1:\eta_2:\mu$ or 2.21), Scheme 2b, in which O3A and O7A act as bridges between the two Tb atoms with distances of 2.869(4) for Tb1A–O3A, 2.343(4) Å for Tb2A–O3A,

Table 2 Selected bond distances (Å) in the dinuclear fragment A for compounds *S/R-1–S/R-2*

	<i>S-1</i>	<i>S-2</i>	<i>R-1</i>	<i>R-2</i>
Ln1A–O1A	2.317(4)	2.341(3)	2.333(4)	2.361(3)
Ln1A–O3A	2.869(4)	2.806(3)	2.615(4)	2.606(3)
Ln1A–O4A	2.365(4)	2.394(3)	2.433(4)	2.466(3)
Ln1A–O5A	2.339(4)	2.364(3)	2.359(4)	2.388(3)
Ln1A–O7A	2.324(4)	2.349(3)	2.343(4)	2.382(3)
Ln1A–O9A	2.479(4)	2.488(3)	2.465(4)	2.479(3)
Ln1A–O10A	2.446(4)	2.469(3)	2.435(4)	2.462(3)
Ln1A–N1A	2.545(5)	2.587(4)	2.579(4)	2.604(3)
Ln1A–N2A	2.579(5)	2.576(4)	2.606(5)	2.630(3)
Ln2A–O2A	2.363(4)	2.395(3)	2.336(4)	2.369(3)
Ln2A–O3A	2.343(4)	2.370(3)	2.318(3)	2.352(2)
Ln2A–O6A	2.330(4)	2.342(3)	2.312(4)	2.343(3)
Ln2A–O7A	2.610(4)	2.596(3)	2.872(4)	2.821(3)
Ln2A–O8A	2.433(4)	2.465(3)	2.365(4)	2.401(3)
Ln2A–O11A	2.465(4)	2.477(3)	2.478(4)	2.500(3)
Ln2A–O12A	2.439(4)	2.463(3)	2.441(4)	2.476(3)
Ln2A–N3A	2.608(5)	2.623(4)	2.575(5)	2.598(3)
Ln2A–N4A	2.576(5)	2.588(4)	2.550(5)	2.576(3)
Ln1A...Ln2A	3.963	3.965	3.963	3.971

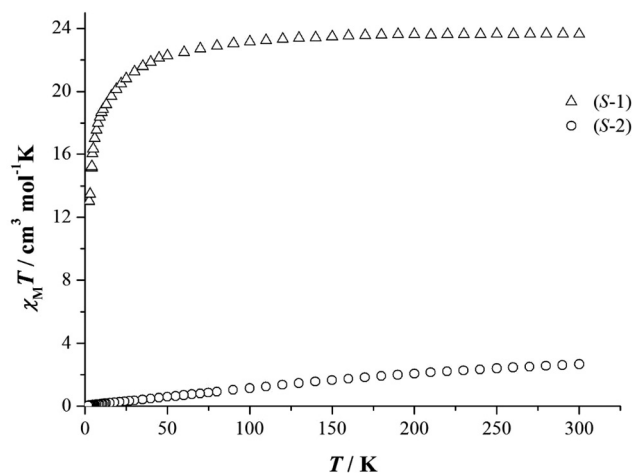
**Fig. 2** Coordination polyhedron of the Tb(III) ions in *S-1A*.**Scheme 1** Partially labeled diagram of the dinuclear fragment of compound *S-1*.**Scheme 2** Coordination modes of the *S/R-2*-phenylpropionate ligand.

2.610(4) for Tb2A–O7A and 2.324(4) Å for Tb1A–O7A, meanwhile O4A and O8A are bonded only with a Tb atom with distances for Tb1A–O4A and Tb2A–O8A of 2.365(4) and 2.433(4) Å respectively. The coordination sphere of each metal is completed by the two N atoms of the 1,10-phenanthroline ligand with bond lengths of Tb1A–N1A, Tb1A–N2A, Tb2A–N3A and Tb2A–N4A of 2.545(5), 2.579(5), 2.608(5) and 2.576(5) Å, respectively, and by the two carboxylic oxygen atoms from terminal chelating (*S*)-(+)-2-phenylpropionate anions, Scheme 2c, with bond lengths for Tb1A–O9A, Tb1A–O10A, Tb2A–O11A and Tb2A–O12A of 2.479(4), 2.446(4), 2.465(4) and 2.439(4) Å respectively. The hydrogen bonds between the complex and the ligand do not promote 2D or 3D supramolecular arrangement.

Magnetic properties

Solid-state direct-current (dc) magnetic susceptibility (χ_M) data on the powder samples of complexes *S-1* and *S-2* were collected under the applied fields of 0.3 T (300–2.0 K) and 0.5 T (300–2.0 K), respectively. The data are plotted as $\chi_M T$ products versus T in Fig. 3. Magnetization dependence of the applied field at 2 K for compounds *S-1* and *S-2* is shown in Fig. 4a and b, respectively.

The room-temperature value of $\chi_M T$ for *S-1* is 23.62 cm³ K mol^{−1}, in good agreement for the calculated values of two free Tb(III) ions with the ⁷F₆ ground state (23.64 cm³ K mol^{−1}).^{3a} The value of the $\chi_M T$ product remains almost constant down to ~50 K and then decreases to 13.02 cm³ K mol^{−1} at 2.0 K. This behaviour can be attributed to weak antiferromagnetic interactions between the metal centers of the same dinuclear unit (the hydrogen bonds offered by the *S*- or *R*-HL molecules do not connect the dinuclear entities) in conjunction with a thermal depopulation of the m_J sublevels of the Tb(III) ion, which arise from the splitting of the ground term by the ligand field in Ln(III) ions with an unquenched orbital momentum.²¹ The magnetization in front of the applied field in compound *S-1* reaches a maximum value of 10.12N μ_B at 5 T. The

**Fig. 3** $\chi_M T$ vs. T plot for compounds *S-1* and *S-2*.

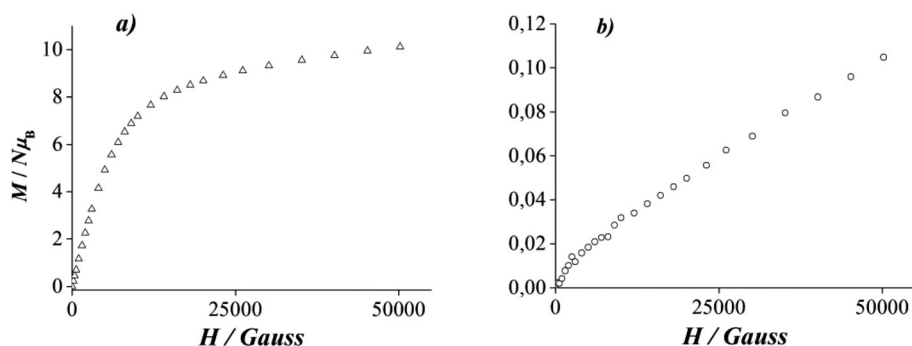


Fig. 4 Magnetization vs. applied field in Gauss at 2 K for compounds S-1 (a) and S-2 (b).

non-saturation of the magnetization is due to the magnetic anisotropy of the Tb(III) ion and/or to the partially populated excited states.²²

Compound S-2 presents a $\chi_M T$ of 2.67 at 300 K, a lower value than expected for two Eu(III) free isolated ions ($3.06 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$).^{3a,23} With cooling, $\chi_M T$ decreases gradually, reaching a value of $0.04 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ at 2 K, which should be explained through the depopulation of the excited states ($^7F_{J=1-6}$) to the ground state 7F_0 .²³ Magnetization measurements for complex S-2 show a value of $0.1N\mu_B$ under an applied field of 5 T without saturation.

With the aim to investigate whether Tb(III) complexes show slow relaxation of the magnetization, alternating-current (ac) magnetic measurements for compound S-1 were performed on polycrystalline samples in the 2–10 K range and under a dc field of 0, 1500, 2000, 3000 and 4000 G with an ac field oscillating at 10 and 1000 Hz (Fig. S1†). No maxima in the out-of-phase (χ''_M) signal were observed without the static applied field, as a consequence of the low energy barrier of the flipping of the magnetization, not energetically high enough to maintain single configuration of the magnetization²⁴ or due to the quantum tunnelling of magnetization effect (QTM) on the diminution of the energy barrier.²⁵ Frequency dependence of the susceptibility for compound S-1 is observed under high dc applied fields (>2000 G) but without a net maximum above 2 K demonstrating that the QTM effect is not completely vanished.

Photophysical studies: emission spectral analysis

Circular dichroism. Electronic circular dichroism (ECD) spectra in the solid state of complexes S-1 and R-1 and S-2–R-2 are shown in Fig. 5 and 6, respectively, and display rather weak Cotton effects. In the ECD spectra of Tb(III) compounds S-1 and R-1, the bands between 320 and 360 nm can be assigned to Tb f \rightarrow f transitions (probably $^7F_4 \rightarrow ^5D_3/^5G_5/^5D_2$). Only a small contribution from the 1,10-phenanthroline ligands is visible, despite 1,10-phenanthroline transitions having a much greater absorption cross section than Ln(III) ones. Similarly, in the ECD spectra of Eu(III) compounds S-2, R-2, the bands around 300 nm can be attributed to f \rightarrow f transitions, since their width and spacing are not compatible with 1,10-phenanthroline transitions.

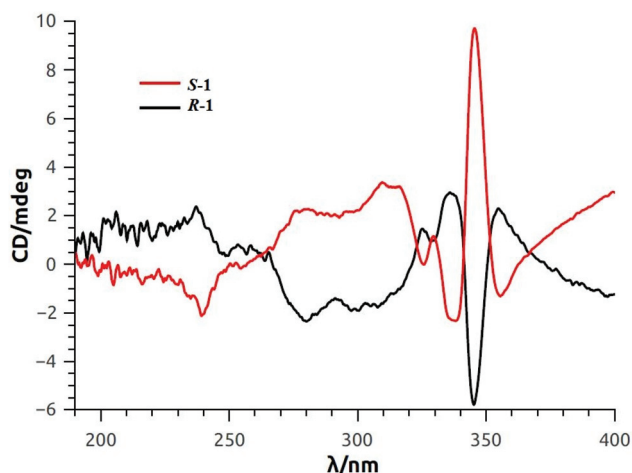


Fig. 5 Solid state ECD spectra of S-1 and R-1 complexes.

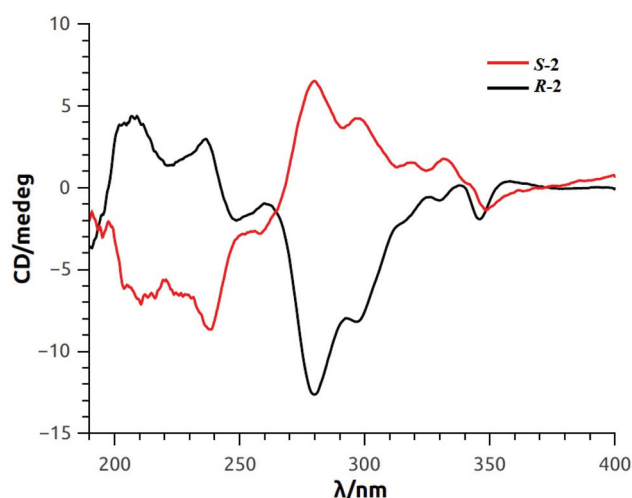


Fig. 6 Solid state ECD spectra of S-2 and R-2 complexes.

Emission spectra analysis. Emission spectra of microcrystalline compounds S/R-1–S/R-2 on a quartz plate deposition ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) at room temperature are shown in Fig. 7 and 8. The corresponding solid state absorption spectra are shown in

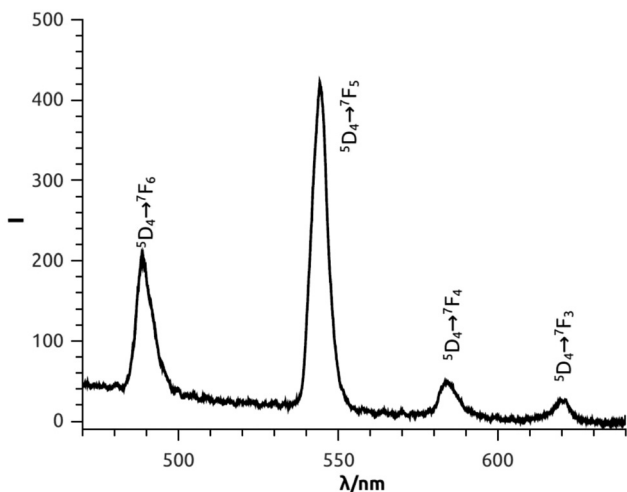


Fig. 7 Solid state emission spectra of Tb(III) complexes **S-1** and **R-1** on a quartz plate deposition.

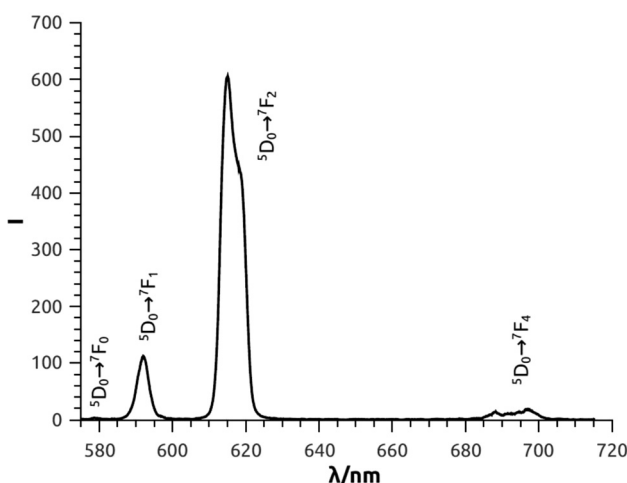


Fig. 8 Solid state emission spectra of Eu(III) complexes **S-2** and **R-2** on a quartz plate deposition.

Fig. S2 and S3,[†] respectively. The sensitized Ln(III) based luminescence from the 1,10-phenanthroline ligand leads to the observation of the f-f transition of Tb(III) complexes **S-1** and **R-1** (Fig. 7). The spectra show the corresponding emission peaks due to the electronic transitions from the excited spectroscopic level 5D_4 to the fundamental sublevels 7F_J at 489 ($J = 6$), 544 ($J = 5$), 584 ($J = 4$) and 620 nm ($J = 3$). The emission peaks from the 1,10-phenanthroline antenna ligand are not observed confirming the efficiency of the phen-Ln energy transfer process (Fig. S4c[†]). Similarly, upon exciting 1,10-phenanthroline at 365 nm, the Eu(III) compounds **S-2** and **R-2** (Fig. 8) display a set of transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ at $\lambda_{em} = 579$ nm ($J = 0$), 592 nm ($J = 1$), 614 nm (hypersensitive transition $J = 2$), 656 nm ($J = 3$) and 697 ($J = 4$). The $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ hypersensitive transition is electric-dipole allowed and can be extremely sensitive to the geometry of the first coordination sphere of the Eu

center.²⁶ On the contrary the magnetic dipole transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ at 592 nm is rather insensitive to the coordination environment and provides a normalization to the hypersensitive transition. The fact that the total emission is stronger at 614 nm than at 593 nm indicates that the coordination sphere of Eu(III) does not present an inversion center.²⁷ The emission shows only one peak for the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition indicating the presence of a single chemical environment around the Eu(III) ion. As in the Tb(III) compound, the sensitization from the ligand to Eu(III) is nearly complete as also in this case no ligand based emission bands are observed. It is worth noting that the emission spectra recorded on quartz plate depositions, casted from acetonitrile dispersion (Fig. 7 and 8), closely retrace the spectra measured on the crystalline powder (Fig. S4a and b[†]), thus confirming that the crystal structure and packing do not change significantly upon dispersing the sample in acetonitrile.

The solid state CPL spectra of Tb(III) compounds **S-1** and **R-1** appear rather weak but measurable, yielding the expected mirror image spectra for the two enantiomers (Fig. 9). Only the CPL of the most intense $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ band at 544 nm is reliably detectable. The g_{lum} factor of this band is around $\pm 3.5 \times 10^{-3}$ (see Table 3).

The CPL spectra of Eu(III) compounds **S-2** and **R-2** display mirror image bands corresponding to $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1,2,4$) transitions (Fig. 10).

The luminescence spectrum in Fig. 8 clearly shows that the hypersensitive transitions have at least two resolved components. In the CPL spectrum (Fig. 10) all the $2J + 1$ components of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ manifold can be recognized. Indeed, the couplet-like structure around 617 nm displays two bands in the lower energy region (negative component compound **S-2**) and a bifid structure in the higher energy region (exactly reproduced in the mirror image by the enantiomer **R-2**). This structure calls for at least three unresolved bands with different signs (negative–positive–negative for the *S* enantio-

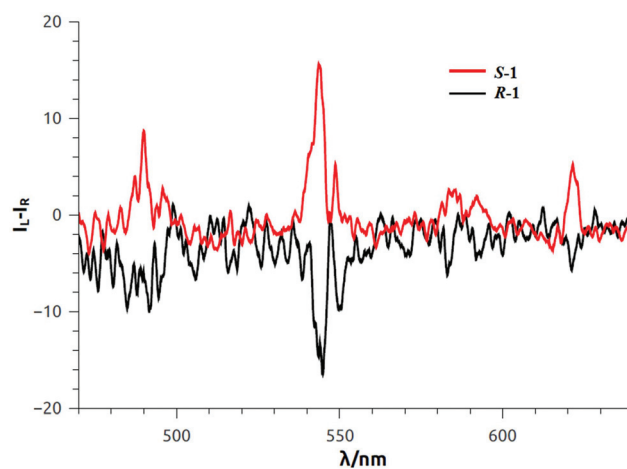
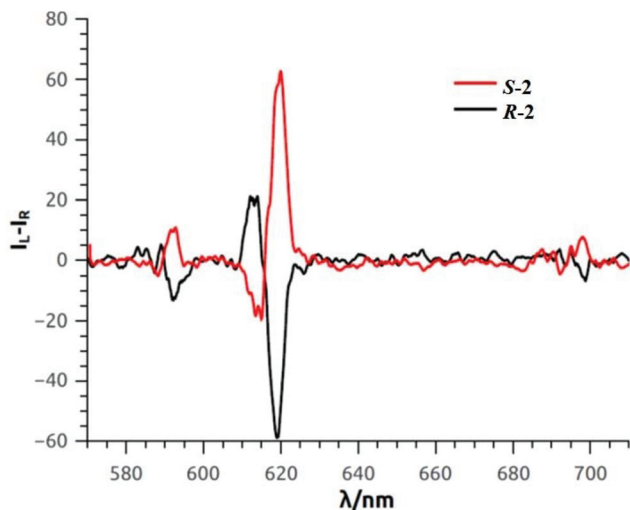


Fig. 9 Solid state CPL spectra of Tb(III) complexes **S-1** and **R-1** on a quartz plate deposition.

Table 3 g_{lum} factors for different transitions of the compounds *S/R-1-S/R-2* on a quartz plate deposition

	(<i>R</i>) g_{lum}	(<i>S</i>) g_{lum}
Tb		
544 nm	-3.5×10^{-3}	$+3.5 \times 10^{-3}$
Eu		
593 nm	-9×10^{-3}	$+9 \times 10^{-3}$
613 nm	$+7 \times 10^{-3}$	-7×10^{-3}
620 nm	-1.2×10^{-2}	$+1.3 \times 10^{-2}$
698 nm	-1.8×10^{-2}	$+2.0 \times 10^{-2}$

**Fig. 10** Solid state CPL spectra of Eu(III) complexes *S-2* and *R-2* on a quartz plate deposition.

mer, compound *S-2*). This is again consistent with a low symmetry coordination environment.

Interestingly, the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition is less intense than the hypersensitive transition in terms of g_{lum} , (Table 3). Usually the magnetically allowed-electrically forbidden $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition yields a higher g_{lum} than forced electrical dipole transitions (including $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). An explanation for this unusual behaviour may lie in the fact that up to 3 non-degenerate transitions can be hidden under the band around 593 nm in a C_2 environment. It is possible that these unresolved transitions have opposite signs, partially cancelling out the total intensity of this band.

At this point, we investigated the CPL properties of the same compounds in CH_2Cl_2 solution. Interestingly, under such conditions the CPL spectra of both Tb(III) and Eu(III) are significantly different from the ones measured on the deposition.

In the case of Tb compounds a bright green luminescence and a rather strong CPL spectrum (Fig. S5†) can be recorded. The dominant feature is again the band around 544 nm. This transition displays a rich CPL spectrum with a g_{lum} factor of about $\pm 1.6 \times 10^{-2}$, higher than the solid state value by almost an order of magnitude.

Again, in the case of Eu(III) compounds (Fig. S6†), the CPL spectra show a relatively intense couplet-like band around 593 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) with a g_{lum} factor about $\pm 2.5 \times 10^{-2}$. The g_{lum} corresponding to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition is of the order of magnitude of 10^{-3} .

The differences between the CPL spectra in solution and in the solid state are a strong indication that the geometry of the complexes in the solid state determined by X-ray diffraction undergoes a deep change upon dissolution in a good solvent. It is known that Ln complexes can undergo a wealth of fast equilibria in solution, losing the well-ordered crystal structure.

In order to obtain a deeper insight into the processes that such compounds undergo in solution, we recorded the $^1\text{H-NMR}$ spectra of Eu_2 and Tb_2 complexes in CDCl_3 . In both cases, the NMR spectra display very broad bands (HWHM ≈ 1000 – $10\,000$ Hz). This confirms the fluxional nature of the compounds and the presence of more than one species in fast/intermediate equilibrium on the NMR time scale in solution (Fig. S7 and S8†). In all the spectra, the resonances due to the unbound (*S*)-(+)- or (*R*)-(-)-2-phenylpropionic acid ligand are clearly visible, while the unbound 1,10-phenanthroline bands are not visible in the case of Tb. In the Eu spectrum instead, they are visible but their relative intensity is much smaller than expected from the intensity of free (*S*)-(+)- or (*R*)-(-)-2-phenylpropionic acid signals.

This suggests that in all cases, most of the 1,10-phenanthroline is complexed with the lanthanide.

This is in agreement with CPL data. Indeed, since it is possible to measure luminescence and CPL spectra also in solution under 365 nm irradiation, it is necessary that each Ln(III) giving rise to a CPL signal interacts with both 1,10-phenanthroline (acting as the sensitizer) and (*S*)-(+)- or (*R*)-(-)-2-phenylpropionic acid (acting as the chirality source).

Conclusion

We have successfully isolated dinuclear chiral compounds of the formula $[\text{Ln}_2(\text{S-L})_6(\text{phen})_2] \cdot 2.5\text{S-HL}$ in which Ln = Tb (**S-1**), Ln = Eu (**S-2**) and $[\text{Ln}_2(\text{R-L})_6(\text{phen})_2] \cdot 2.5\text{R-HL}$ where Ln = Tb (**R-1**), Ln = Eu (**R-2**). *S/R-HL* = (*S*)-(+)- and (*R*)-(-)-phenylpropionic acid respectively. Magnetic and luminescence studies of compounds **S-2** and **S-2** indicate the ground states 7F_6 for Tb(III) and 7F_0 for Eu(III) centres. In the Tb(III) compounds magnetic measurements have been carried out showing the frequency dependence of χ''_{M} only under very high dc fields demonstrating that the QTM is not completely vanished. The neutral chelating 1,10-phenanthroline ligands block two coordination sites per Ln(III) ion and terminate further aggregation or potential polymerization, playing also the role of sensitizing the luminescence of the lanthanide ion, through the so-called *antenna effect*. *S/R-1-S/R-2* show sensitized luminescence. We have reported the luminescence study of the new chiral compounds including the circularly polarized luminescence spectra of *S/R-1-S/R-2*. Usually, CPL is measured for mononuclear Eu complexes, while reports of CPL from com-

plexes with higher nuclearity, such as binuclear helicates¹⁴ or trinuclear¹⁵ and heptanuclear¹⁶ systems, remain rare. Moreover, in the context of chiral luminescent complexes commonly polydentate and often macrocyclic ligands have been used,¹⁷ while to the best of our knowledge, simple monofunctional (*i.e.* monotopic) chiral carboxylates seem to be unprecedented.

Acknowledgements

R. V. acknowledges the financial support from the Spanish government grant CTQ2015-63614-P.

References

- N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Y. Koshihara and Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8694.
- (a) J. Tang and P. Zhang, *Lanthanide Single Molecule Magnets*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2015; (b) H. L. C. Feltham and S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, **276**, 1; (c) D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny and R. A. Layfield, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 5110.
- (a) *The Rare Earth Elements, Fundamentals and Applications*, ed. D. A. Atwood, John Wiley & Sons Ltd, 2012; (b) Z. Xia, Z. Xu, M. Chen and Q. Liu, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 11214; (c) J.-C. G. Bünzli and C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 1048; (d) J.-C. G. Bünzli, *Acc. Chem. Res.*, 2006, **39**, 53; (e) S. Swavey and R. Swavey, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 2627; (f) S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 189; (g) E. G. Moore, A. P. S. Samuel and K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 542; (h) C. P. Montgomery, B. S. Murray, E. J. New, R. Pal and D. Parker, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 925; (i) S. J. Butler, M. Delbianco, L. Lamarque, B. K. McMahon, E. R. Neil, R. Pal, D. Parker, J. W. Walton and J. M. Zwieter, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 4791.
- (a) G. Koeckelberghs, S. Sioncke, T. Verbiest, A. Persoons and C. Samyn, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 2870; (b) S. Dang, J.-H. Zhang, Z.-M. Sun and H.-J. Zhang, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 11139; (c) E. Peeters, M. P. T. Christiaans, R. A. J. Janssen, H. F. M. Schoo, H. P. J. M. Dekkers and E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 9909; (d) J. P. Leonard, P. Jensen, T. McCabe, J. E. O'Brien, R. D. Peacock, P. E. Kruger and T. Gunnlaugsson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 10986; (e) F. Stomeo, C. Lincheneau, J. P. Leonard, J. E. O'Brien, R. D. Peacock, C. P. McCoy and T. Gunnlaugsson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9636.
- G. L. J. A. Rikken and E. Raupach, *Nature*, 1997, **390**, 493.
- I. Mihalcea, M. Perfetti, F. Pineider, L. Tesi, V. Mereacre, F. Wilhelm, A. Rogalev, C. E. Anson, A. K. Powell and R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 10068.
- (a) J. P. Leonard, P. Jensen, T. McCabe, J. E. O'Brien, R. D. Peacock, P. E. Kruger and T. Gunnlaugsson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 10986; (b) F. Stomeo, C. Lincheneau, J. P. Leonard, J. E. O'Brien, R. D. Peacock, C. P. McCoy and T. Gunnlaugsson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9636; (c) C. Lincheneau, C. Destribats, D. E. Barry, J. A. Kitchen, R. D. Peacock and T. Gunnlaugsson, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 12056; (d) C.-T. Yeung, W. T. K. Chan, S.-C. Yan, K.-L. Yu, K.-H. Yim, W.-T. Wong and G.-L. Law, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 592.
- (a) M. Lama, O. Mamula, G. S. Kottas, L. De Cola, H. Stoeckli-Evans and S. Shova, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 8000; (b) G. Bozoklu, C. Gateau, D. Imbert, J. Pécaut, K. Robeyns, Y. Filinchuk, F. Memon, G. Muller and M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 8372.
- (a) K. Miyata, Y. Konno, T. Nakanishi, A. Kobayashi, M. Kato, K. Fushimi and Y. Hasegawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 6413; (b) Y. Kuramochi, T. Nakagawa, T. Yokoo, J. Yuasa, T. Kawaia and Y. Hasegawa, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 6634; (c) H. Xin, F.-Y. Li, M. Shi, Z.-Q. Bian and C.-H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 7166; (d) A. P. Bassett, S. W. Magennis, P. B. Glover, D. J. Lewis, N. Spencer, S. Parsons, R. M. Williams, L. D. Cola and Z. Pikramenou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 9413; (e) X.-P. Yang, R. A. Jones and S.-M. Huang, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, **273**, 63; (f) M. Tropiano, N. L. Kilah, M. Morten, H. Rahman, J. J. Davis, P. D. Beer and S. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 11847; (g) J. D. Moore, R. L. Lord, G. A. Cisneros and M. J. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 17372; (h) B. Alpha, J.-M. Lehn and G. Mathis, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 266; (i) C. Bazzicalupi, A. Bencini, A. Bianchi, C. Giorgi, V. Fusi, A. Masotti, B. Valtancoli, A. Roque and F. Pina, *Chem. Commun.*, 2000, 561.
- E. M. Sánchez-Carnerero, A. R. Agarrabeitia, F. Moreno, B. L. Maroto, G. Muller, M. J. Ortiz and S. de la Moya, *Chem. – Eur. J.*, 2015, **21**, 13488.
- (a) F. Zinna and L. Di Bari, *Chirality*, 2015, **27**, 1; (b) J. L. Lunkley, D. Shirotnani, K. Yamanari, S. Kaizaki and G. Muller, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 12724; (c) F. Zinna, C. Resta, S. Abbate, E. Castiglioni, G. Longhi, P. Mineo and L. Di Bari, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 11903.
- (a) C. P. Montgomery, B. S. Murray, E. J. New, R. Pal and D. Parker, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 925; (b) R. Carr, N. H. Evans and D. Parker, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 7673.
- (a) F. Zinna, U. Giovanella and L. Di Bari, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 1791; (b) F. Zinna, M. Pasini, F. Galeotti, C. Botta, L. Di Bari and U. Giovanella, *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27**, 1603719.
- (a) M. Cantuel, G. Bernardinelli, G. Muller, J. P. Riehl and C. Piguet, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 1840; (b) F. Stomeo, C. Lincheneau, J. P. Leonard, J. E. O'Brien, R. D. Peacock, C. P. McCoy and T. Gunnlaugsson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **31**, 9636.
- (a) O. Mamula, M. Lama, S. G. Telfer, A. Nakamura, R. Kuroda, H. Stoeckli-Evans and R. Scopelitti, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **117**, 2583; (b) M. Lama, O. Mamula, G. S. Kottas, F. Rizzo, L. De Cola, A. Nakamura, R. Kuroda and H. Stoeckli-Evans, *Chem. – Eur. J.*, 2007, **13**, 7358.

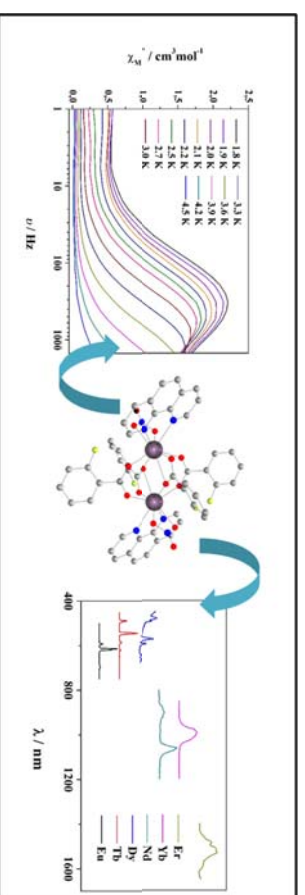
- 16 G. Bozoklu, C. Gateau, D. Imbert, J. Pecaut, K. Robeyns, Y. Filinchuk, F. Memon, G. Muller and M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 8372.
- 17 G. Muller, *Dalton Trans.*, 2009, 9692.
- 18 F. Zinna, T. Bruhn, C. A. Guido, J. Ahrens, M. Broring, L. Di Bari and G. Pescitelli, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 16089.
- 19 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112.
- 20 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 2015, **71**, 3.
- 21 E. Colacio, J. Ruiz, A. J. Mota, M. A. Palacios, E. Cremades, E. Ruiz, F. J. White and E. K. Brechin, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 5857.
- 22 P. Bag, C. K. Rastogi, S. Biswas, S. Sivakumar, V. Mereacre and V. Chandrasekhar, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 4328.
- 23 X. Mei, X. Wang, J. Wang, Y. Ma, L. Li and D. Liao, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 3620.
- 24 M. A. Palacios, S. Titos-Padilla, J. Ruiz, J. M. Herrera, S. J. A. Pope, E. K. Brechin and E. Colacio, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 1465.
- 25 S. Biswas, S. Das, G. Rogez and V. Chandrasekhar, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 3322.
- 26 D. B. Ambili Raj, B. Francis, M. L. P. Reddy, R. R. Butorac, V. M. Lynch and A. H. Cowley, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 9055.
- 27 A. R. Ramya, M. L. P. Reddy, A. H. Cowley and K. V. Vasudevan, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 2407.

Field Induced SMM and Visible/NIR-luminescence behaviour for dinuclear Ln(III) complexes with 2-fluorobenzoate

Berta Casanovas, Mercè Font-Bardia, Saskia Speed, Mohamed Salah El Fallah, and Ramon Vicente.

New dinuclear compounds of formula $[\text{Ln}_2(2\text{-FBz})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ and $[\text{Yb}_2(2\text{-FBz})_6(\text{phen})_2]$) are reported. The structural, luminescent and magnetic study is reported. The Nd, Dy, Er and Yb compounds show both field-induced SMM and luminescent properties and thus they are considered to be multifunctional complexes.

Artwork



Field Induced SMM and Visible/NIR-luminescence behaviour of dinuclear Ln(III) complexes with 2-fluorobenzoate

Berta Casanovas,^a Mercè Font-Bardia,^b Saskia Speed,^a Mohamed Salah El Fallah,^a and Ramon Vicente^{*a}

Table of contents:

Structural, magnetic and luminescence studies have been performed on Ln(III) compounds with general formula $[\text{Ln}_2(2\text{-FBz})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ for $\text{Ln} = \text{Nd}$ (**1**), Eu (**2**), Gd (**3**), Tb (**4**), Dy (**5**), Er (**6**) and $[\text{Yb}_2(2\text{-FBz})_6(\text{phen})_2]$ (**7**). Results indicate that complexes **1**, **6** and **7** display both luminescent emission and field-induced single molecule properties.

Keywords: lanthanides / Dinuclear compounds / 2-Fluorobenzoate / Magnetic properties / Luminescent properties/

The reaction of $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salts ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$ and Yb) with 2-fluorobenzoic acid (H-2-FBz) and 1,10-phenanthroline (phen) in ethanol/water mixture allows the isolation of dinuclear compounds of formula $[\text{Ln}_2(2\text{-FBz})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (**1**), Eu (**2**), Gd (**3**), Tb (**4**), Dy (**5**), Er (**6**)) and $[\text{Yb}_2(2\text{-FBz})_6(\text{phen})_2]$ (**7**). The solid-state photoluminescence study of the complexes shows the $4f\text{-}4f'$ lanthanide transitions in the visible range in the case of **2**, **4** and **5** and in the NIR range for **1**, **6** and **7**. Magnetic studies reveal field induced single molecule magnet (SMM) behaviour for compounds **1**, **5**, **6** and **7**.

^aDepartament de Química Inorgànica i Orgànica, Secció de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain. E-mail: rvicente@ub.edu

^bDepartament de Mineralogia, Cristallografia i Dipòsits Minerals and Unitat de Difracció de R-X. Centre Científic i Tecnològic de la Universitat de Barcelona (CCITUB). Universitat de Barcelona. Solé i Sabarís 1-3. 08028 Barcelona, Spain

Electronic supplementary information (ESI) available: CCDC 1822670 (1) 1577089 (2) 1577090 (3) 1577091 (5) 157734 (6) 157735 (7). Tables S1-S7. Figures S1-S9. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: ...

Introduction

Multifunctional molecular materials can be defined as compounds which involve coexistence, interplay or synergy between multiple physical properties.^{[1],[2]} Restricting the discussion to the combination of luminescence and single molecule magnet (SMM) properties, the Ln(III) coordination compounds are ideal candidates for the construction of this kind of hybrid molecular materials.^{[3],[4],[5],[6],[7],[8]} On the one hand, the $4f-4f$ electronic transitions (responsible for the light emission) are narrow and characteristic for each Ln(III), and the emitting excited states are long-lived. Since the $f-f$ transitions are parity-forbidden, free Ln(III) ions have low extinction coefficients leading to low luminescence intensity. To overcome this problem, the presence of light-harvesting ligands coordinated to the Ln(III) can enhance the metal luminescence via an energy transfer process, commonly known as antenna effect.^[9] The R-benzoate ligands have been widely used in Ln coordination compounds due to the strong interaction between the Ln(III) ions and the oxygen atoms from the carboxylate group and also because of the strong absorbing chromophore group of the organic fragment.^[10] The use of a fluorinated benzoate such as 2-fluorobenzoic acid could enhance the NIR emission of Nd, Er and Yb since the C-F vibrational quenching is much lower than the one produced by the C-H bonds.^[11] Moreover, chelating ligands such as 1,10-phenanthroline (phen) can block two coordination sites per Ln(III) ion and terminate further aggregation or potential polymerization.^[12] The 1,10-phenanthroline ligand can also sensitize the luminescence of lanthanide ions through their large pi system.^[13]

On the other hand, some compounds with Ln(III) ions with high anisotropic magnetic moments, show single molecule magnet (SMM) properties.^[14] Among the lanthanide ions, Dy(III) has yielded the largest number of 4f-based SMMs followed by Tb(III).^{[9],[15],[16],[17]} Nevertheless, Er(III) and Yb(III) are also good candidates to present SMM properties.^{[18],[19],[20]} Slow relaxation of the magnetization has been observed on several lanthanide compounds containing different R-benzoate ligands.^{[21],[22],[23],[24],[25]}

In this work we present the structure of six new dinuclear 4f-metal complexes by using simultaneously bidentate bridging carboxylate groups derived from 2-fluorobenzoic acid (H-2-FBz), chelating 1,10-phenanthroline (phen) and nitrate capping ligands. Four of the new reported compounds have the formula $[\text{Ln}_2(\text{2-FBz})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ (Ln = Nd (1), Eu (2), Ln = Gd (3), Ln = Dy (5), Ln = Er (6)) which are isostructural to the

previously reported^[26] $[\text{Tb}_2(\text{2-FBz})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ (4) compound. The coordination number of the lanthanide ions is 9 for 1-6. The same synthetic procedure for Ln = Yb yielded a new dinuclear compound without the nitrate ligand with formula $[\text{Yb}_2(\text{2-FBz})_6(\text{phen})_2]$ (7). The coordination number of the Tb(III) ion in this compound is 8. For the new compounds, we report here the syntheses, crystal structure, magnetic behaviour and luminescence properties. And for the previously published $[\text{Tb}_2(\text{2-FBz})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ (4) compound as only the structure was reported, we have also studied its magnetic and luminescent properties.

Results and discussion

X-ray Crystal Structures

Complexes 1-6 are isomorphs and crystallize in the triclinic space group P-1 and, thus, as an example only the structure of 2 will be discussed in detail.

Table 1. Crystal data and collection details for the X-ray structure of complexes 1-3 and 5-7.

	1	2	3	5	6	7
Formula	$\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{F}_4\text{N}_6$	$\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{Er}_2\text{F}_4\text{N}_6$	$\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{Gd}_2\text{F}_4\text{N}_6$	$\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{Dy}_2\text{F}_4\text{N}_6$	$\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{Er}_2\text{F}_4\text{N}_6$	$\text{C}_{66}\text{H}_{40}\text{Yb}_2\text{F}_8\text{N}_{12}$
FW	1329.32	1344.76	1355.34	1365.84	1375.36	1541.10
System	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
a/Å	10.6739(7)	10.6539(2)	10.6487(3)	10.6699(7)	10.6433(4)	11.5251(15)
b/Å	10.7928(7)	10.8226(3)	10.8322(3)	10.8859(7)	10.8789(4)	11.6743(11)
c/Å	11.2992(7)	11.1880(3)	11.1560(3)	11.1024(7)	11.0468(4)	11.9243(11)
α /deg.	83.332(2)	83.521(2)	83.599(2)	83.870(2)	83.902(1)	114.216(8)
β /deg.	82.070(2)	81.661(2)	81.561(2)	81.282(2)	81.129(1)	99.451(5)
γ /deg.	70.223(2)	70.001(2)	69.942(2)	69.645(2)	69.463(1)	92.998(5)
V/Å ³	1209.82(1)	1196.65(5)	1193.10(6)	1193.03(13)	1181.58(8)	1430.5(3)
Z	1	1	1	1	1	1
T/K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ (MoK α)/Å	1.825	1.866	1.886	1.901	1.933	1.789
μ (MoK α)/mm ⁻¹	2.215	2.691	2.849	3.202	3.622	3.339
R	0.0568(70)	0.0237(6769)	0.0152(13986)	0.0254(7176)	0.0151(6938)	0.0337(7481)
wR ₂	0.0206(72)	0.0562(7278)	0.0353(15022)	0.0648(7312)	0.0384(7208)	0.0709(8878)

[Eu₂(2-Fbz)₄(NO₃)₂(phen)₂](2).

A partially labelled plot of the structure of the dinuclear compound **2** is shown in Figure 1a. Selected bond distances are listed in Table 2. The structure of compound **2** consists of centrosymmetric dinuclear molecules in which each Eu(III) is nona-coordinated. The two Eu(III) atoms are bridged through four 2-fluorobenzoate ligands with two different kinds of bridging modes. One of them is a symmetrical *syn-syn* bridge (q1:n1:μ or 2.11 using Harris notation) (Scheme 1a), the Eu1-O1 and Eu1-O2' bond lengths being 2.3698 (1) and 2.3531 (1) Å, respectively. The second type of 2-fluorobenzoate bridging ligands are best described as chelating-bridging (q1:n2:μ or 2.21) (Scheme 1b), in which O3 acts as a bridge between the two Eu atoms with a distance of 2.6989 (1) for Eu1-O3 and 2.3705 (1) Å for Eu1 - O3', meanwhile O4 is bonded only to one Eu with a 2.4066 (1) Å bond length. The intramolecular Eu1...Eu1' distance is 3.9605(1) Å. The coordination sphere of the metals is completed by N1 and N2 atoms of a phenanthroline ligand with Eu1-N1 and Eu1-N2 bond lengths of 2.5811(1) and 2.6170(1) Å, respectively, and by O5 and O6 from a nitrate anion with Eu1-O5 and Eu1-O6 bond length of 2.5329 (1) and 2.4604 (1) Å, respectively. The calculation of the degree of distortion of the EuN₂O₇ coordination polyhedron for **2** with respect to the ideal nine vertex polyhedra, by using the continuous shape measure theory and SHAPE software^[27] shows that EuN₂O₇ arrangement for **2** is intermediate between various coordination polyhedra (Table S1 in the Supporting Information). The best SHAPE calculations lead to Muffin (MFF-9), spherical capped square antiprism (CSAPR-9) and tricapped trigonal prism (TCTPR-9) geometries with continuous shape measures (CSHM's) values of 2.170, 2.327 and 2.819 respectively. The calculation of the degree of distortion of the LnN₂O₇ coordination polyhedron for **1**, **3**, **5** and **6** with respect to the ideal nine vertex polyhedra are also shown in Table S1. A graphical representation of the metal coordination geometry of **2** is shown in Figure 1b.

The dinuclear entities are assembled into 1D chains in the [101] direction through π -stacking interactions between the central rings of two adjacent phenanthrolines from two different units (Figure 2). These chains are connected forming a 2D sheet in the (111) plane via another π -stacking bond between two adjacent phenyl rings from the 2-F-benzoate chelating/bridging ligand. No classical hydrogen bonds were found in the crystal structures of complexes **1-3**, **5** and **6** but there is an intramolecular hydrogen bond formed by C26-H26...F1 with a distance of 3.115(3) Å and an angle of 136°

(Figure 2). π -stacking intermolecular interaction distances and intramolecular hydrogen bond distances and angles for compounds **1-3**, **5** and **6** are summarized in Tables S2 and S3 of the Supporting Information.

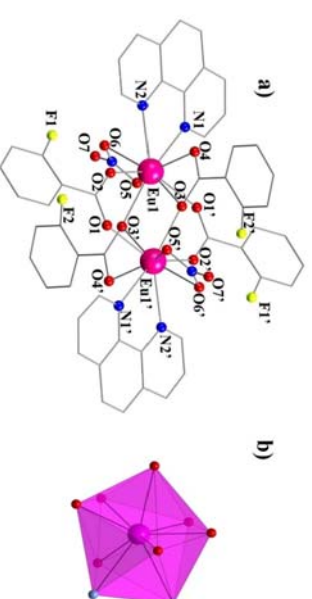
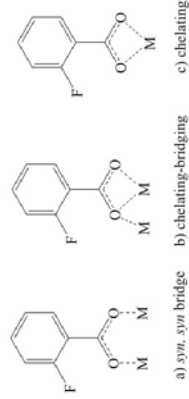


Figure 1. a) Partially labelled plot of compound **2**. H atoms are omitted for clarity. Colour code: grey = C, blue = N, red = oxygen, yellow = fluorine and pink = Eu. b)

Coordination polyhedron of the Eu(III) ions in compound **2**.

Table 2. Selected bond distances (Å) for compounds 1-7.

	1	2	3	4 ⁽²⁶⁾	5	6	7
Ln1-O1	2.3916(14)	2.3698(1)	2.3573(1)	2.337(3)	2.3283(2)	2.3053(12)	2.262(2)
Ln1-O3	2.4140(15)	2.3705(1)	2.3588(1)	2.340(3)	2.3265(2)	2.3008(13)	2.409(2)
Ln1-O4	2.4597(15)	2.4066(1)	2.3932(1)	2.374(3)	2.3567(2)	2.3301(13)	2.376(2)
Ln1-O5	2.5671(15)	2.5329(1)	2.5259(1)	2.514(4)	2.5056(2)	2.4923(13)	2.339(3)
Ln1-O6	2.5089(16)	2.4604(1)	2.4478(1)	2.423(4)	2.4152(2)	2.3853(12)	2.380(3)
Ln1-N1	2.6249(16)	2.5811(1)	2.5711(1)	2.572(4)	2.5457(2)	2.5208(13)	2.459(3)
Ln1-N2	2.6519(17)	2.6170(1)	2.6094(1)	2.608(5)	2.5862(2)	2.5659(15)	2.385(6)
Ln1-O2'	2.4151(14)	2.3531(1)	2.3398(1)	2.327(3)	2.3120(2)	2.2888(12)	2.206(2)
Ln1-O3'	2.7052(14)	2.6989(1)	2.6971(1)	2.751(3)	2.7326(2)	2.7432(12)	--
Ln1...Ln1'	4.0015(4)	3.9605(1)	3.9517(3)	3.9713(8)	3.9497(4)	3.9394(3)	5.1519(7)
(¹) =	1-x,1-y,1-z	1-x,2-y,2-z	-x,2-y,1-z	-x,y,-z	1-x,1-y,1-z	1-x,1-y,1-z	1-x,1-y,2-z



Scheme 1. Representation of the different coordination modes of 2-FBz ligand.

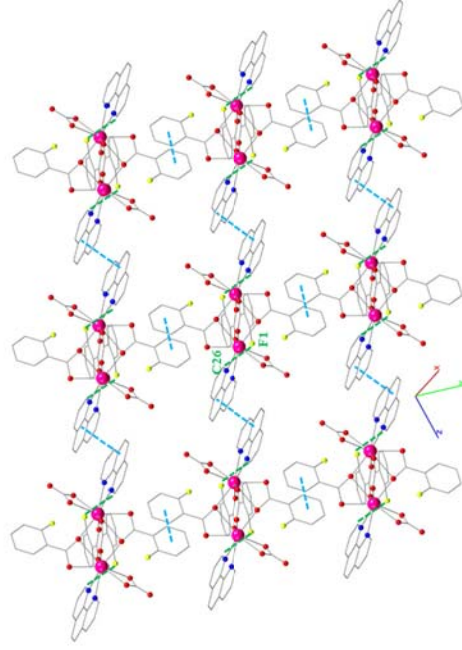


Figure 2. Supramolecular arrangement representation in compound **2** on the (111) plane. In blue: π -stacking interactions; in green: C-H...F intramolecular hydrogen bonds.

[Yb₂(2-FBz)₆(phen)₂] (7).

Complex **7** also crystallizes in the triclinic space group P-1 and consists of a centrosymmetric dinuclear unit but in this case each Yb(III) centre presents an octacoordinate environment. A partially labelled structure of the dinuclear compound **7** is shown in Figure 3a. Selected bond distances are listed in Table 2. The two equivalent Yb(III) ions are connected through two oxygen atoms from two 2-F-benzoate bridging

ligands in a *syn-syn* coordination mode (Scheme 1a) with an intramolecular Yb1...Yb1' distance of 5.152 Å. The Yb-O1 and Yb1-O2' distances are 2.262(2) and 2.206(2) Å, respectively. Each Yb(III) ion is bonded to two chelating 2-F-benzoates (Scheme 1c) with Yb1-O3, Yb1-O4, Yb1-O5 and Yb1-O6 distances ranging from 2.339 to 2.409 Å. The two nitrogen atoms of a phenanthroline complete the coordination sphere of each ion featuring a Yb1-N1 and Yb1-N2 bond length of 2.459(3) and 2.385(6) Å, respectively. The calculation of the degree of distortion of the YbN₂O₆ coordination polyhedron for **7** with respect to the ideal eight vertex polyhedra, by using the continuous shape measure theory and SHAPE software²⁰ shows that YbN₂O₆ arrangement for **7** is intermediate between various coordination polyhedra. The best SHAPE calculations lead to biaugmented trigonal prism (BTTPR-8), triangular dodecahedron (TDD-8) and Johnson biaugmented trigonal prism (JBTPR-8) geometries with CShM's values of 2.551, 3.135 and 3.145, respectively. A graphical representation of the metal coordination geometry for **7** is shown in Figure 3b.

In complex **7** there are no classical hydrogen bonds. Nevertheless, there is a weak intermolecular interaction between C32-H32 with a F1 atom of an adjacent dinuclear fragment that leads to an arrangement of these molecules in 1D chain along the [011] direction, which is enhanced by a π -stacking interaction between two phenanthroline ligands, as is depicted in Figure 4. Moreover, the chains are connected giving a 2D sheet in the (111) plane through the contact between C12-H12 and F3 from another unit (Figure 4). The intermolecular π -stacking interaction distance and intra- and intermolecular hydrogen bond distances and angles are summarized in Tables S2 and S3 of the Supporting Information.

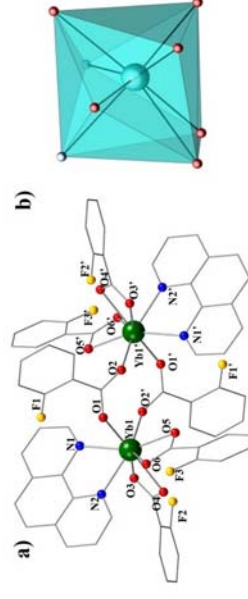


Figure 3. a) Partially labelled plot of compound 7. H atoms are omitted for clarity. Colour code: grey = C, blue = N, red = oxygen, yellow = fluorine and green = Yb. b) Coordination polyhedron of the Yb(III) ions in compound 7.

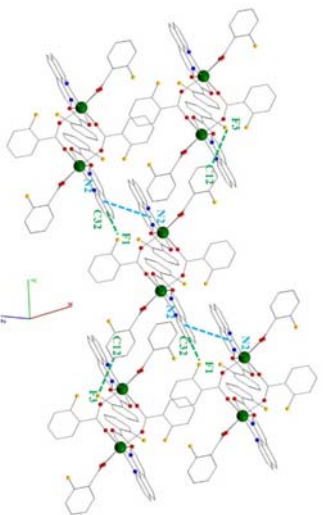


Figure 4. Representation of the supramolecular arrangement of compound 7 on the (111) plane. In blue: π -stacking interactions; in green: C-H...F hydrogen bonds.

Synthetic discussion

In order to avoid the highly energetic and not very controllable hydro- or solvothermal processes, in this work we used a straightforward room temperature synthetic procedure, different to the used to prepare the already published complex $[\text{Tb}_2(\text{2-FBz})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ ^[26] and have successfully obtained the later and six new dinuclear lanthanide compounds. Five of the mentioned complexes are isostructural with the Tb(III) one, but when using Yb(III) as lanthanide source the complex obtained is different and has the formula $[\text{Yb}_2(\text{2-FBz})_6(\text{phen})_2]$.

It is worth noting then, the viability of the room temperature approach to obtain coordination lanthanide compounds.

Structural discussion

This family of $[\text{Ln}_2(\text{2-FBz})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ complexes provides an opportunity to study the influence of the lanthanide contraction over the structural arrangement. When the atomic number of the metal increases, the radius of the Ln(III) cation decreases, and slight changes in the coordination sphere of the Ln can be observed, as has been demonstrated in other papers.^{[28][29][30]} The most important change observed herein is

the two different types of structures obtained in this work by using the same synthetic approach. For Nd(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III) and Er(III) ions a homodinuclear structure was obtained, in which the nonacoordinated metals are bridged by four carboxylate ligands, two in *syn-syn* coordination mode and two in chelating/bridging mode. Meanwhile, in the case of the dinuclear complex with Yb(III) ion, with the smallest radius of the family, the coordination decreases to eight, and therefore the two metals inside the molecule are bridged by only two carboxylate ligands in a *syn-syn* coordination mode. Additionally, there is a terminal carboxylate instead of the nitrate anion present in the former structure type.

Other systematic structural variations coming from the different size of the ionic radius can be extracted for each type of structure (Table 2). Within the isostructural complexes 1-3, 5, 6 and the previously published compound 4, the bond lengths from the coordination sphere of the Ln(III) decrease 2-3 % from Eu to Er, except for the largest Ln1-O3 bond, which present a tendency to increase nearly 2 % with the diminution of the Ln(III) radius. Then, for almost all the Ln-O and Ln-N bonds, the lengths decrease due to the increase of the lanthanide contraction along the period.

On the other hand, the intramolecular Ln(III)...Ln(III) distances are almost constant in the entire studied series for 1-6, with an average value of 3.960 Å. Due to the different coordination mode of the 2-FBz bridging ligands in compound 7, the Yb(III)...Yb(III) distance is 5.152 Å and provides the largest Ln-Ln distance between the metals for all the compounds presented in this work.

Magnetic properties

Dc magnetic susceptibility study

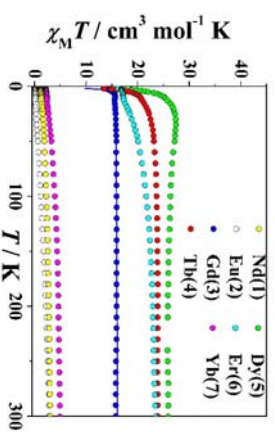


Figure 5. $\chi_{\text{M}}T$ vs. T plots for compounds **1-7**. Solid blue line corresponds to the best fit for complex **3** (see text).

Solid-state direct-current (dc) magnetic susceptibility (χ_{M}) data on polycrystalline powder samples of complexes **1-7** were collected under applied magnetic fields of 0.3 T (300–2 K) for **1** and **3-7** and at 0.5 T (300-2 K) for **2**. The data are plotted as $\chi_{\text{M}}T$ vs. T in Figure 5.

All the compounds presented in this work are homodinuclear carboxylate bridged lanthanide compounds. By analogy with the d^n-d^n dinuclear compounds the exchange coupling interaction can be described by the Heisenberg-Dirac-Van Vleck (HDVV) spin Hamiltonian:

$$H = -J S_{\text{Ln}} S_{\text{Ln}} \quad (1)$$

But the spin Hamiltonian can only be used for Gd(III), since it has no orbital contribution and therefore no spin-orbit coupling effect.^[31] The other lanthanides(III) need much more complex models, based on explicit ligand field spin-orbit parameters.^[32] Usually such treatments are not carried out due to their complexity, so the magnetic behaviour of **1-7** will be described but the coupling constant J will only be calculated for the Gd(III) compound **3**.

At room-temperature, the $\chi_{\text{M}}T$ values for compounds **1-7** are 3.14, 2.91, 16.13, 23.88, 25.95, 23.46 and 4.93 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, respectively. These data are in good agreement with the expected values for the correspondent two non-interacting Ln(II)-Ln(III) centres with ground state $^4I_{9/2}$ [Nd(III)], 7F_0 [Eu(III)], $^8S_{7/2}$ [Gd(III)], 7F_6 [Tb(III)], $^6H_{15/2}$ [Dy(III)], $^4I_{15/2}$ [Er(III)] and $^2F_{7/2}$ [Yb(III)].^[9]

Upon cooling, the $\chi_{\text{M}}T$ value gradually decreases for **1, 2** and **7**, which should be mainly attributed to the depopulation of the excited state. At 2.0 K, the $\chi_{\text{M}}T$ value are 1.17, 0.03 and 2.18 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ for **1, 2** and **7**, respectively, indicating a $m_j = 0$ ground substate for Eu(III) ion (7F_0).

For **3** and **4**, $\chi_{\text{M}}T$ product remains almost constant down to ~ 30 K for Gd and ~ 45 K for Tb and then decreases to 13.41 (for **3**) and to 13.50 (for **4**) $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ at 2.0 K, suggesting a moderately weak antiferromagnetic exchange interaction. In the case of compound **3**, fitting of the experimental data was performed by means of eq. 1 using PHI computer program.^[33] The best-fit parameters obtained were $J = -0.04(1) \text{ cm}^{-1}$ and $g = 2.01(1)$ confirming the existence of an antiferromagnetic coupling between the metal centres. The J value is comparable with those found for similar compounds.^{[1,2],[34]}

In complex **5**, the values of the $\chi_{\text{M}}T$ product increase slightly up to a maximum value of 27.39 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ at 35 K. This increase of $\chi_{\text{M}}T$ might indicate moderate intramolecular ferromagnetic exchange interactions. Below this temperature, the $\chi_{\text{M}}T$ values decrease continuously down to 15.81 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ at 2.0 K, which can be attributed mainly to the depopulation of the Dy(III) m_j sublevels of the ground J state.

The $\chi_{\text{M}}T$ values for compound **6** continuously decrease when cooling, reaching a plateau at 13 K and then drops down to 16.26 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ at 2 K.

ac magnetic susceptibility study

Ac magnetic susceptibility measurements were performed on compounds **1, 4, 5, 6** and **7**. Under zero dc magnetic fields, no maxima for the in-phase (χ_{M}') and/or out-of-phase (χ_{M}'') susceptibility components were observed, probably due to an important quantum tunnelling of the magnetization (QTM) process present in these systems.^[35] To suppress the QTM relaxation process, an optimal external dc field of 0.15 T for **1**, 0.1 T for **5** and **6** and 0.2 T for **7** was applied and slow relaxation of the magnetization was then revealed (Figure 6).^[24] In the case of compound **4** even under applied dc fields up to 0.4 T no frequency or thermal dependency of χ_{M}' and/or χ_{M}'' were observed.

Representation of χ_{M}'' measured at different frequencies (1-1488 Hz) of the $0.4 \cdot 10^{-3}$ T ac field at temperatures between 1.8 and 8.0 K of compound **1** (Figure 6a) shows maxima of the out-of-phase component. The ac curves recorded between 1.8 and 3.6 K have been well fitted under the generalized Debye model, as is shown in the corresponding Cole-Cole plot (Figure S1). The extracted relaxation parameters are collected in Table S4, showing α values close to zero, that means narrow distribution of the relaxation times and indicates that a single relaxation is mainly involved in the system's relaxation process.^[36] Thermal dependency of the relaxation time of the magnetization (τ) in compound **1** (Figure 6b) reveals that at the highest temperatures follows an Orbach relaxation process. The pre-exponential factor (τ_0) and the effective energy barrier (E_a) between the two ground magnetic states could then be extracted from Arrhenius [$\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$] giving values of $2.8 \cdot 10^{-6}$ s and 10.16 cm^{-1} , respectively, consistent with the values obtained for similar compounds.^{[37],[38]} At low temperatures the rate of τ derives from linearity, probably due to the presence of other

relaxation mechanisms such as Raman or direct process.^[39] The full temperature range can be fitted with the following model:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-E_d/k_B T) + CT^n + AT \quad (1)$$

Where the first term represents an Orbach process, and second and third ones represent Raman and direct relaxation processes, respectively. The n parameter was fixed at 9, the usual value for Kramers ions.^[40] The best fit values obtained are $\tau_0 = 7.4 \cdot 10^{-6}$ s, $E_d = 9.5$ cm^{-1} , $C = 0.02 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-9}$ and $A = 265.21 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

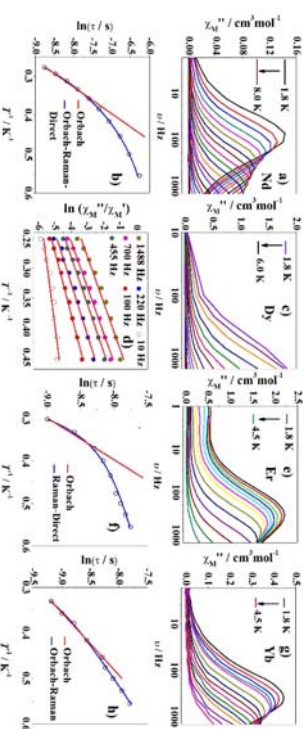


Figure 6. Representation of the frequency dependence of the out-of-phase component of the ac susceptibility under 0.15 T dc field for **1** (a), under 0.1 T dc field for **5** (c) and **6** (e) and under 0.2 T dc field for **7** (g). Magnetization relaxation time, $\ln(\tau)$ vs. T^{-1} for **1** (b), for **6** (f) and for **7** (h). Red and blue lines represent the fitting using the Arrhenius equation and Orbach, Raman and/or direct relaxation processes, respectively (see text). d) Representation of the natural logarithm of χ_M''/χ_M' vs. T^{-1} for **5**. The red line is fitted using the following equation: $\ln(\chi_M''/\chi_M') = \ln(\omega\tau_0) + E_d/k_B T$.

The ac susceptibility measurements were carried out on compound **5** with a $0.4 \cdot 10^{-3}$ T ac field oscillating at six frequencies between 10 and 1488 Hz and in the temperature range of 1.8–6.0 K. The out-of-phase signal χ_M'' vs. ν and vs. T plots are represented in Figures 6c and S2, respectively, showing a thermal- and frequency-dependence of χ_M'' but without net maxima in the range of the measured temperatures, which indicates that the QTM is not completely suppressed. Then, the energy barrier and relaxation time cannot be extracted from the Arrhenius equation and these parameters were obtained using the Debye model and the equation $\ln(\chi_M''/\chi_M') = \ln(\omega\tau_0) + E_d/k_B T$ ^[41,35] giving, from the best fitting (see Fig. 9, right and table S5), a value of $E_d = 6.6 \text{ cm}^{-1}$ and an

exponential factor $\tau_0 = 8.2 \cdot 10^{-7}$ s, in good agreement with similar Dy(III) dinuclear complexes.^[41]

In complexes **6** and **7** frequency dependent peaks for the χ_M'' component can be observed (Figures 6e and 6g) under $0.4 \cdot 10^{-3}$ T ac field oscillating at frequencies between 1–1488 Hz in the temperature range of 1.8–4.5 K. Frequency dependences of both χ_M' and χ_M'' below 3.3 K for **6** and 3.0 K for **7** were analysed using again the generalized Debye model.^[42] The correspondent Cole-Cole plots depicted in Figures S3 and S4 show almost semi-circular shapes in all cases with estimated α values close to zero. The best fitted relaxation parameters are collected in Tables S6 and S7.

The provided relaxation times (τ) allowed the representations of $\ln(\tau)$ vs. T^{-1} (Figures 6f and 6h) showing that at temperatures above 2.7 K for **6** and 2.2 K for **7** the rate of τ follows the Arrhenius law, giving an energy barrier of 7.1 and 5.0 cm^{-1} for **6** and **7**, respectively, and a pre-exponential factor (τ_0) of $2.9 \cdot 10^{-6}$ s (**6**) and $9.3 \cdot 10^{-6}$ s (**7**). These given values are in good agreement with other similar Er(III) and Yb(III) field-induced SMM compounds found in the literature.^{[35],[37],[43]} The deviation of the lineal dependence of τ at low temperatures for both compounds suggests the combination of various relaxation processes of the magnetization. Data of compound **6** can be fitted using eq. 2,^[44] affording values of $C = 0.08 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-9}$ and $A = 1296 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

$$\tau^{-1} = CT^9 + AT \quad (2)$$

For compound **7** the relaxation times at low temperatures can be modelled considering both Orbach and Raman processes (eq. 3):

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-E_d/k_B T) + CT^9 \quad (3)$$

The obtained values are $\tau_0 = 2.2 \cdot 10^{-5}$ s, $E_d = 3.7 \text{ cm}^{-1}$ and $C = 0.09 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-9}$.

Photoluminescence properties

Excitation and emission spectra of complexes **1**, **2** and **4–7** recorded in solid state at room temperature are shown in Figures 7 and S6–S9. Excitation spectra show a broad band around 350 nm corresponding to the π - π^* transitions of the organic ligands in all the compounds (see Figure S5). Since Gd(III) ion has higher excited electronic states which cannot be sensitized with conventional organic ligands, the luminescence study of compound (**3**) reveals the internal ligand transitions (Figure S7). In the case of Nd(III), Eu(III), Tb(III) and Er(III) compounds it is possible to observe the $4f$ - $4f$ metal absorption peaks above 375 nm.

Luminescence measurements of complex **1** (Figure 7) exhibit emission of the characteristic $f-f$ transitions of Nd(III) ion in the NIR region. The emission spectra monitored at $\lambda_{ex} = 350$ nm presents a broad band centred at 416 nm attributed to residual ligand emission in the visible region and the metal $f-f$ transitions ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ at 902 nm and ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ at 1061 nm in the NIR region. From the excitation spectra recorded at the most intense Nd(III) transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^7I_{11/2}$ ($\lambda_{em} = 1061$ nm) the highest absorption band corresponds to ligand centred transition from 300 nm to 380 nm. And also bands from direct Nd(III) absorption are revealed at 424 nm for ${}^2P_{1/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$, at 468 nm for ${}^2K_{15/2} + {}^4G_{11/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$, at 513 nm for ${}^2K_{13/2} + {}^4G_{9/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$, at 526 nm for ${}^4G_{7/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$, at 588 nm for ${}^2G_{7/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$ and at 743 nm for ${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$ transition. The intensities ratios between ligand and metal absorption peaks demonstrate that the Nd(III) emission in compound **1** is quite more efficient when it is excited at ligand absorption range than at direct metal absorption wavelengths. However, the ligand emission bands present at the emission spectrum recorded at the ligand absorption range reveal that the energy transfer is not complete.

The excitation spectra of compound **2** (Figure S6) recorded by monitoring the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition of Eu(III) at $\lambda_{em} = 615$ nm shows the broad ligand centred $\pi^* \leftarrow \pi$ transition band from 316 to 370 nm. At lower energies it is possible to distinguish the $f-f$ transitions of the metal displaying considerably less intensity respect to the ligands transitions, suggesting that the emission is supported by the antenna effect involving the organic fragment. The emission spectra of **2** (Figure S6) recorded under excitation at 350 nm results in the characteristic luminescence of ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ($J = 0-4$) transitions from the Eu(III) ion. Specific assignments are as follow: ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (579 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (592 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (615 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (649 nm) and ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (697 nm). The red emission light spectrum is dominated by the hypersensitive ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition, which shows signs of splitting. This fact indicates that the chemical environment around Eu(III) ion does not present an inversion centre.^{[9],[45]} Moreover, the presence of only one sharp peak corresponding to the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transition reveals that all the Eu(III) centres present the same chemical environment, and thus the same crystal field, which is in good agreement with the X-ray crystallographic data. The absence of ligand centred emission bands suggests that the antenna effect in this complex is efficient. In the case of the Tb(III) compound **4**, as well as in the Eu(III) compound, the excitation spectrum recorded at $\lambda_{em} = 545$ nm corresponding to the emission band of ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ transition, shows the ligand absorption bands and weak peaks coming from some $f-f$

transitions from the metal (Figure S8). Complex **4** shows the typical Tb(III) emission spectrum containing the expected sequence of ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$ ($J = 3-6$) transitions (Figure S8). Specific assignments are as follow: ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ (489 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (545 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ (585 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ (620 nm) and ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$ (646 nm). The spectrum is dominated by the ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ transition, which gives an intense green luminescence output for the solid sample. As for the Eu(III) complex, the energy transfer between the ligand and the metal in this complex seems to be efficient due to the absence of ligand emission bands.

Ligand $\pi^* \leftarrow \pi$ transition dominates the excitation spectra of compound **5** (Figure S9) measured at the ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ transition ($\lambda_{em} = 572$ nm). Then, the antenna effect enhances the $f-f$ emission peaks of the Dy(III) at 478 and 572 nm under excitation at 350 nm, which are assigned to the ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_1$ ($J = 15/2, 13/2$ transitions, respectively) (Figure S9). The spectrum is dominated by the ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ transition, which gives an intense blue luminescence output for the solid sample.

Compound **6** shows intense ligand centred emission at around 416 nm (Figure 7). In the NIR range this compound also exhibits the characteristic emission peak corresponding to the transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ at 1531 nm. In the excitation spectra (Figure 7) there are bands corresponding to through-ligand excitation (E_L) and others assigned to through-metal excitation (E_{Ln}) at lower energies. The E_L/E_{Ln} intensity ratio in the NIR emitting complex **6** is lower compared to those from the Eu(III) and Tb(III) complexes. This fact is because the $f-f$ transitions for Er (III) are less Laporte forbidden, so the direct lanthanide excitation is more significant in this compound.^[46] For complex **7** ligand centred emission is also observed around 416 nm (Figure 7) and at 993 nm the Yb(III) ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ transition is revealed. The excitation spectra of **7** ($\lambda_{em} = 993$ nm) shows only the absorption of the ligand, as the Yb(III) ion does not present electronic levels at the UV-vis region, the sensitizing of the Ln(III) emission could be only caused by ligand antenna effect (Figure 7).^[47]

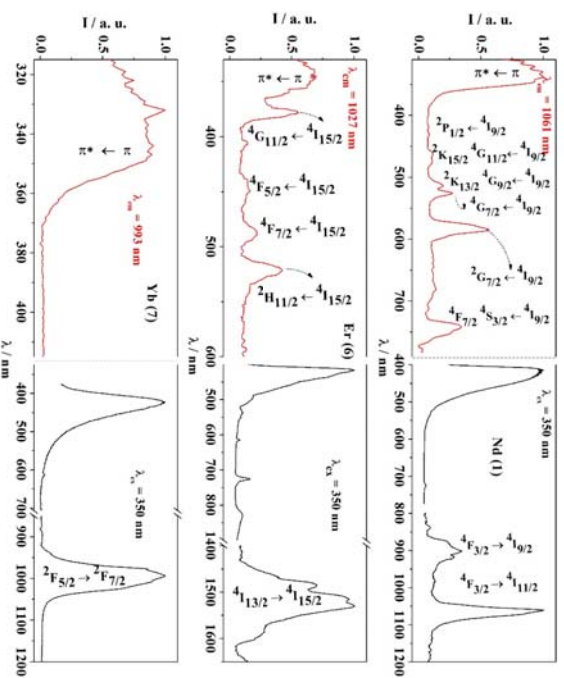


Figure 7. Solid state excitation (red) and emission (black) spectra at r. t. of compounds **1**, **6** and **7**.

Conclusions

Here we have presented the structural, magnetic and luminescence studies of a family of homodinuclear lanthanide compounds based on the use of 2-FBz and phen ligands. We have used a straightforward room temperature synthetic procedure and we have successfully obtained six new dinuclear lanthanide compounds. From a structural point of view, the diminution of the ionic radius along the *4f* row is translated into two different structures obtained. Following the same synthetic method; for large lengths of ionic radii, compounds **1-6** with general formula $[\text{Ln}_2(2\text{-FBz})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ and Er) present nine-coordinated environment metal ions. Meanwhile in compound $[\text{Yb}_2(2\text{-FBz})_4(\text{phen})_2]$ (**7**), with Yb(III) having the smallest ionic radius of the series, the coordination number falls to eight, completely changing the ion environment.

All the compounds discussed in this work, except for the Gd(III) one, display the corresponding *f-f* emission luminescence, due to the ligand absorption followed by energy transfer process to the metal, a direct metal absorption or a combination of the two procedures. The Eu(III) (**2**), Tb(III) (**4**) and Dy(III) (**5**) products emit in the visible range, and the Nd(III) (**1**), Er(III) (**6**) and Yb(III) (**7**) compounds emit in the NIR region.

The fitting of the χ^2/T vs. *T* curve of the Gd(III) (**3**) compound by the Heisenberg-Dirac-Van Vleck (HDVV) spin Hamiltonian reveals a weak antiferromagnetic interaction between the two Ln(III) within the dinuclear unit. Additionally, dynamic magnetic measurements reveal field-induced SMM character for compounds **1** and **5-7**.

Thus, compounds **1**, **5**, **6** and **7** present both field-induced SMM and luminescent properties and are considered to be multifunctional complexes with potential biomedical applications.

Experimental section

Starting Materials

$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salts, 2-Fluorobenzoic acid and 1,10-phenanthroline (Aldrich) were used as received without further purification.

General Syntheses

Complexes **1-7** were obtained on basis of a previously proposed synthetic approach.^[48] The preparation of all compounds was achieved via the reaction of 2-Fluorobenzoic acid (H-2-FBz, 3 mmol) and 1, 10-phenanthroline (phen, 0.6 mmol) dissolved in 20 mL of EtOH/H₂O (*v/v* = 50 : 50) with a solution of the corresponding $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salt (0.5 mmol) ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (**1**), Eu (**2**), $\text{Ln} = \text{Gd}$ (**3**), $\text{Ln} = \text{Tb}$ (**4**), $\text{Ln} = \text{Dy}$ (**5**), $\text{Ln} = \text{Er}$ (**6**), $\text{Ln} = \text{Yb}$ (**7**)) in 10 mL of EtOH. The mixture was stirred for 1 hour at room temperature. Good quality crystals suitable for X-ray diffraction analysis of compounds **1-7** were obtained after 5-10 days of slow evaporation. Anal. Calc. (%) for **1** C, 46.98; H, 2.43; N, 6.32. Found: C, 46.5; H, 2.5; N, 6.8. Selected IR bands (KBr pellet, cm^{-1}): 1613(*vs*), 1592(*s*), 1395(*vs*), 1384(*vs*), 1305(*s*). Anal. Calc. (%) for **2** C, 46.44; H, 2.40; N, 6.25. Found: C, 46.8; H, 2.4; N, 6.5. Selected IR bands (KBr pellet, cm^{-1}): 1618(*vs*), 1565(*s*), 1397(*vs*), 1385(*vs*), 1305(*s*). Anal. Calc. (%) for **3** C, 46.08; H, 2.38; N, 6.20. Found: C, 45.3; H, 2.3; N, 6.1. Selected IR bands (KBr pellet, cm^{-1}): 1615(*vs*), 1563(*s*), 1395(*vs*), 1384(*vs*), 1306(*s*). Anal. Calc. (%) for **4** C, 45.97; H, 2.37; N, 6.18. Found: C, 46.4; H, 2.4; N, 6.3. Selected IR bands (KBr pellet, cm^{-1}): 1615(*vs*), 1563(*s*), 1399(*vs*), 1384(*vs*),

1306(vs). Anal.Calc. (%) for **5** C, 45.73; H, 2.36; N, 6.15. Found: C, 47.5; H, 2.5; N, 5.5. Selected IR bands (KBr pellet, cm⁻¹): 1618(vs), 1566(w), 1395(s), 1384(vs), 1306(s). Anal.Calc. (%) for **6** C, 45.41; H, 2.34; N, 6.11. Found: C, 45.6; H, 2.5; N, 6.0. Selected IR bands (KBr pellet, cm⁻¹): 1618(vs), 1569(s), 1395(s), 1384(s), 1306(s). Anal.Calc. (%) for **7** C, 51.44; H, 2.62; N, 3.63. Found: C, 51.0; H, 2.8; N, 3.8. Selected IR bands (KBr pellet, cm⁻¹): 1612(vs), 1594(s), 1415(vs), 1288(s).

Spectral and Magnetic Measurements

The elemental analyses of the compounds were performed at the Serveis Científics i Tecnològics of the Universitat de Barcelona.

Infrared spectra (4000–400 cm⁻¹) were recorded from KBr pellets on a Perkin-Elmer 380-B spectrophotometer.

Solid state fluorescence spectra were recorded on a Horiba Jobin Yvon SPEX Nanolog fluorescence spectrophotometer at room temperature.

Magnetic measurements were performed on solid polycrystalline samples in a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer at the Magnetic Measurements Unit of the Universitat de Barcelona. Pascal's constants were used to estimate the diamagnetic corrections, which were subtracted from the experimental susceptibilities to give the corrected molar magnetic susceptibilities.

X-ray crystallography

Crystals of **1-3** and **5-7** were mounted in air on a D8VENTURE (Bruker) diffractometer with CMOS detector. The crystallographic data, conditions retained for the intensity data collection and some features of the structure refinements are listed in Table 1. All the structures were refined by the least-squares method. Intensities were collected with a multilayer monochromated Mo-K α radiation. Lorentz polarization and absorption corrections were made in all the samples. The structures were solved by direct methods, using the SHELXS-97 computer program^[49] and refined by full-matrix least-squares method, using the SHELXL-2014 computer program.^[50] The non-hydrogen atoms were located in successive difference Fourier syntheses and refined with anisotropic thermal parameters on *F*². For hydrogen atoms, isotropic temperature factors have been assigned as 1.2 or 1.5 times of the respective parent.

Acknowledgments.

R. V. acknowledges the financial support from Spanish government Grant CTQ2015-63614-P. S. S. also acknowledges the financial support from "Obra Social de la Fundació Bancària La Caixa".

References

- [1] L. Ouahab, Ed., *Multifunctional Molecular Materials*, Pan Stanford Publishing Pte Ltd, Singapore, **2013**.
- [2] D. I. Alexandropoulos, A. M. Mowson, M. Pilkington, V. Bekiari, G. Christou, T. C. Stamatatos, *Dalt. Trans.* **2014**, 43, 1965–1969.
- [3] D. I. Alexandropoulos, S. Mukherjee, C. Papatriantafyllopoulou, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, V. Bekiari, G. Christou, T. C. Stamatatos, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11276–11278.
- [4] E. C. Mazarakioti, K. M. Poole, L. Cunha-Silva, G. Christou, T. C. Stamatatos, *Dalt. Trans.* **2014**, 43, 11456–11460.
- [5] G. Cucinotta, M. Perfetti, J. Luzon, M. Etiene, P.-E. Car, A. Caneschi, G. Calvez, K. Bémot, R. Sessoli, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, 51, 1606–1610.
- [6] F. Pointillart, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cadot, O. Maury, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 615–617.
- [7] M. Ren, S.-S. Bao, R. A. S. Ferreira, L.-M. Zheng, L. D. Carlos, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 7621.
- [8] K. Soussi, J. Jung, F. Pointillart, B. Le Guennic, B. Lefeuvre, S. Golhen, O. Cadot, Y. Guyot, O. Maury, L. Ouahab, *Inorg. Chem. Front.* **2015**, 2, 1105–1117.
- [9] D. A. Atwood, Ed., *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, **2005**.
- [10] L. Li, X. Zhao, N. Xiao, Y. Wang, Z. Wang, S. Yang, X. Zhou, *Inorganica Chim. Acta* **2015**, 426, 107–112.
- [11] B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. Qian, Y. Luo, J. Zhang, E. B. Lobkovsky, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8882–8886.
- [12] N. C. Anastasiadis, D. A. Kalofolias, A. Philippidis, S. Tzani, C. Raptopoulou, V. Psycharis, C. J. Milios, A. Escuer, S. P. Perlepes, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 10200–10209.
- [13] B. Casanovas, F. Zinna, L. Di Bari, M. S. El Fallah, M. Font-Bardía, R. Vicente, *Dalt. Trans.* **2017**, 46, 6349–6357.
- [14] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, **2006**.
- [15] J. Tang, P. Zhang, *Lanthanide Single Molecule Magnets*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2015**.

- [16] F. S. Guo, B. M. Day, Y. C. Chen, M. L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 11445–11449.
- [17] C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton, D. P. Mills, *Nature* **2017**, *548*, 439–442.
- [18] J. Y. Ge, L. Cui, J. Li, F. Yu, Y. Song, Y. Q. Zhang, J. L. Zuo, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 336–343.
- [19] S. Da Jiang, B. W. Wang, H. L. Sun, Z. M. Wang, S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4730–4733.
- [20] C. Das, A. Upadhyay, S. Vaidya, S. K. Singh, G. Rajaraman, M. Shannugam, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6137–6140.
- [21] J. Jung, F. Le Natur, O. Cadot, F. Pointillart, G. Calvez, C. Daguerbonne, O. Guillou, T. Guizonarn, B. Le Guennic, K. Bernot, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13346–13348.
- [22] S.-Y. Lin, L. Zhao, H. Ke, Y.-N. Guo, J. Tang, Y. Guo, J. Dou, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 3248.
- [23] W.-H. Zhu, S. Li, C. Gao, X. Xiong, Y. Zhang, L. Liu, A. K. Powell, S. Gao, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 4614–4621.
- [24] W.-H. Zhu, X. Xiong, C. Gao, S. Li, Y. Zhang, J. Wang, C. Zhang, A. K. Powell, S. Gao, *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 14114–14121.
- [25] L.-L. Luo, X.-L. Qu, Z. Li, X. Li, H.-L. Sun, *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 925–934.
- [26] W. Wen-Hua, L. Du, Y.-R. Zheng, Y.-J. Qu, *Z. Krist.* **2016**, *231*, 823–825.
- [27] S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir, in *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, pp. 1693–1708.
- [28] K. P. Carter, S. J. A. Pope, C. L. Cahill, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 1873–1884.
- [29] J. A. Ridenour, K. P. Carter, R. J. Butcher, C. L. Cahill, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 1172–1189.
- [30] S.-J. Sun, D.-H. Zhang, J.-J. Zhang, H.-M. Ye, S.-P. Wang, K.-Z. Wu, *J. Mol. Struct.* **2010**, *977*, 17–25.
- [31] Y.-L. Li, Q.-Y. Liu, C.-M. Liu, Y.-L. Wang, L. Chen, *Austr. J. Chem.* **2015**, *68*, 488.
- [32] F. Cimpoesu, F. Dahan, S. Ladeira, M. Ferbinteanu, J. P. Costes, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11279–11293.
- [33] N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1164–1175.
- [34] A. Rohde, W. Urland, *Inorganica Chim. Acta* **2006**, *359*, 2448–2454.
- [35] T. Q. Liu, P. F. Yan, F. Luan, Y. X. Li, J. W. Sun, C. Chen, F. Yang, H. Chen, X. Y. Zou, G. M. Li, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 221–228.
- [36] Y.-N. Guo, G.-F. Xu, Y. Guo, J. Tang, *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 9953.
- [37] F. Pointillart, O. Cadot, B. Le Guennic, L. Ouahab, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 150–175.
- [38] A. J. Calahorra, I. Oyarzabal, B. Fernández, J. M. Seco, T. Tian, D. Fairen-Jimenez, E. Colacio, A. Rodríguez-Diéguez, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 591–598.
- [39] I. F. Diaz-Ortega, J. M. Herrera, T. Gupta, G. Rajaraman, H. Nojima, E. Colacio, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5594–5610.
- [40] J. Long, B. G. Shestakov, D. Liu, L. F. Chibotaru, Y. Guari, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov, J. Lationova, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4706–4709.
- [41] A. Mondal, V. Parmar, S. Konar, *Magnetochemistry* **2016**, *2*, 35.
- [42] S. M. J. Aubin, Z. Sun, L. Pardi, J. Krzystek, K. Folting, L.-C. Brunel, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5329–5340.
- [43] B. H. Koo, K. S. Lim, D. W. Ryu, W. R. Lee, E. K. Koh, C. S. Hong, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2519.
- [44] M. V. Marinho, D. O. Reis, W. X. C. Oliveira, L. F. Marques, H. O. Stumpf, M. Deniz, J. Pasán, C. Ruiz-Perez, J. Cano, F. Lloret, et al., *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2108–2123.
- [45] A. de Bettencourt-Dias, Ed., *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Ltd., **2014**.
- [46] A. S. Kalyakina, V. V. Utochnikova, I. S. Bushmarinov, I. V. Ananyev, I. L. Evmenko, D. Volz, F. Rönike, U. Schepers, R. Van Deun, A. L. Trigub, et al., *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 17921–17932.
- [47] I. Martinić, S. V. Eliseeva, T. N. Nguyen, V. L. Pecoraro, S. Petoud, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8388–8391.
- [48] X. Li, L. Jin, S. Lu, J. Zhang, *J. Mol. Struct.* **2002**, *604*, 65–71.
- [49] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst* **2008**, *64*, 112–122.
- [50] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.

Agraïments

M'agradaria agrair a totes aquelles persones que m'han ajudat, tant personalment com professionalment, durant aquesta etapa.

En especial, vull donar les gràcies al Ramon per la dedicació, per compartir els seus coneixements (no només científics), pels cafès i per descobrir-me les galetes de mantega. També vull agrair al Salah la oportunitat de poder realitzar aquesta tesi doctoral, que tant m'ha aportat, entre altres coses.

A l'Albert i al grup de Magnetisme Molecular, per l'ajuda que m'han ofert i pels dinars, calçotades i viatges, sempre divertits.

Al professor Lorenzo di Bari per les mesures CPL. A la Dra. Núria Clos tant per les mesures magnètiques com per el bon tracte que m'ha donat aquests anys. A la Dra. Mercè Font Bardia pel suport en la resolució d'estructures impossibles i per les converses no relacionades amb la cristal·lografia.

A la Saskia, primer per la increïble l'ajuda que m'ha ofert a nivell professional, i segon per fer-me sentir com a casa des del primer dia, gràcies. A la Júlia, perquè no puc pensar en una millor companya de laboratori, kiom da studoj, de cigaroj, de kritikoj de famuloj, de muziko kaj de konfesoj, estis bonega donaco, dankon.

A la Lúdia, a l'Aina, a l'Eli, a la Rosa, al Guillem, al Fran i al Raúl perquè han sigut els millors companys de penes i alegries del doctorat i de bromes que no crec que a ningú més li facin gràcia, trobaré a faltar dinar cada dia amb vosaltres. També a l'Arnald, a la Beltzane i a la gent del departament.

Als Chemistry F. Mierya, Helen, Marta, Valhondo, Ricard i Adri, descoberts durant la carrera, la combinació més estranya i divertida possible.

A l'Aleix, al Marc i a la Cris, per fer-me riure cada dia i per haver creat una segona llar.

A les meves amigues de sempre Marta, Sara, Mireia i Andrea, gràcies.

A la meva família, en especial als meus pares, Isabel i Víctor, per haver-me donat les eines per ser com sóc i a la meva germana Maria, a qui li hauria d'agrair la major part de les coses bones de la meva vida.

I, per últim, a tu Arturo, no hauria pogut arribar fins aquí sense tu.

