



UNIVERSITAT DE BARCELONA

U

B



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

**Albert Figuerola i Silvestre**

**TESI DOCTORAL**



UNIVERSITAT DE BARCELONA

DEPARTAMENT DE QUÍMICA INORGÀNICA

Programa de Doctorat: **Química Inorgànica**

Bienni: **2000-2002**

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

**Albert Figuerola i Silvestre**

Memòria presentada per optar al grau de

Doctor per la Universitat de Barcelona

Barcelona, juny de 2005



**Joan Ribas Gispert**, Catedràtic del Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona, i **Carmen Diaz Gasa**, Professora Titular del Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona,

CERTIFIQUEN: que el treball titulat *Compostos moleculars mixtos d'ions del bloc f i d: Estudi del comportament magnètic* que presenta n'Albert Figuerola i Silvestre per optar al grau de Doctor per la Universitat de Barcelona, ha estat realitzat sota la seva direcció al Departament de Química Inorgànica d'aquesta Facultat.

Barcelona, juny de 2005

Dr. Joan Ribas Gispert

Dra. Carmen Diaz Gasa



**Ramon Vicente Castillo**, Professor Titular del Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona,

CERTIFICA: que ha estat el tutor responsable dels estudis de Doctorat realitzats durant el bienni 2000-2002 dins del programa de Doctorat de Química Inorgànica per n'Albert Figuerola i Silvestre.

Barcelona, juny de 2005

Dr. Ramon Vicente Castillo





*Als meus pares*



# enCreuat

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15



## ***Horitzontals:***

### **1. Marina, Herni, Núria & Berta**

... pels campaments que hem fet plegats i alguna que altra intendència, ... per aquell dia tots junts a Berlín, ... pels dinars als Mejadors i les converses que els acompanyaven, ... per quan em treieu a passejar per la muntanya, ... per la Festa de la Primavera, ... per ser fervents seguidores de la millor sèrie d'humor: Friends, ... per fer-me riure *que me parto*, ... per fer-me saber sempre que esteu aquí, en fi... per ser les Albert's \_ \_ \_ \_ \_s!!!

### **2. Antoñín, alias Barri**

... por las estrellas en el techo, ... por la Gioconda en la pared, ... por mi sosería y por tu pesadez. Da \_ \_ \_ \_ \_ , tío, da \_ \_ \_ \_ \_!!!

### **3. Carlo, Ori & Anna (a l'inrevés)**

... pel País Basc, Holanda, Granada i l'Alhambra de colors, ... pel Lidl, pel Mercadona i com no pel Condis, ... per l'espontaneïtat, pel sentir-me còmode i pel "ohhh.... que bé queestic" al vostre costat, ... per la nostra gran, petita, divertida, càlida, diferent, eterna, imprescindible, variable i mutant, excurs...no, excursionista no, somniadora, envejable \_ \_ \_ \_ \_ : els Serrallonga!!!

### **4. Italia**

... per la pazienza che Claudio ha dovuto avere con me, ... per quella che io ho dovuto avere con lui, ... per l'uomo vero: il \_ \_ \_ \_ \_ , ... per l'aiuto offerto da Dante, ... per le feste da Caneschi, ... per tutti gli strani del lab (strannieri oppure no) che lavoravamo insieme, ... per Anife, Olivier e Sousanne, i miei compagni d'appartamento, ... per le serate in Piazza della Santissima Annunziata e per quelle in Piazza Santo Spirito, ... per San Miniato al Monte, per Santa Croce, per lo YAG, per la via della Scala e via Palazzuolo, infine... per tutto quello che ho vissuto in quella bella città!!!

### **5. David, Maria, Berta, Fer i Héctor**

... pels dinars a Biologia de *antaño* i pels més actuals als Menjadors, encara que et facin portar cada dia la credencial Marieta, ... per totes les festes

que hem fet, ... pel cap d'any a Berlín, ... pel cap de setmana a Cadaqués, ... per l'Aurora, encara que no sigui Boreal, ... pel Metro, encara que sempre perdi oli, ... pels cafès a l'herba, ... per haver compartit mesos d'escriptura, ... per la Griselda, ... por los Sueños de Alhambra, ... pels viatges futurs que farem plegats, ... per ser cadascun de nosaltres un més entre \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ .

## **6. Marc, Montse, Dani, Marta, Vale, Irenel·la, Maite, Miquel & Riko**

... pels Flippings en general ... i pel Flipping a casa meva, ... per les nostres escenes, ... pel *Vale que somos*, ... per l'intent de formar el grup, ... pels nostres progressos i les nostres cagades, ... pel que vam arribar a riure, ... per cadascuna de les nostres accions, ... por los amos y por la rebelión de los esclavos, ... per ser COM sou, encara que molts no sàpiga ja ON sou...

... per tot el que ens va oferir la Montse i per tot el que li vam saber oferir nosaltres a ella...

... per la teva vitalitat, originalitat, iniciativa i valentia, ... per la Martha i el George ... y para que nunca se cansen de molerse a palos, per la meva Marilyn \_ \_ \_ \_ \_ particular!!!

## **7. Carme & Joan (a l'inrevés)**

... pel positivisme que us caracteritza, ... pel bon humor amb que veniu a treballar, ... per la feina ben feta, ... per cuidar de la gent que us envolta, ... per haver estat i continuar sent uns bons \_ \_ \_ \_ \_!!!

## **8. Berlin**

... für die Fernsehturm und Alexanderplatz, ... für Prenzlauerberg und Schonhauser Allee 109, ... für alle die Döner die ich da gegessen habe, ... für Kreuzberg und meine Lieblingsdisko, die \_ \_ \_ \_ , ... für die Ausflug durch dem Wannsee, ... für die Frühstücke am Morgen, ... für das Bier und die Zigarretten auf der Terrasse, ... weil du mir alles gezeigt hast, und ich neben dir so viel gelebt und gefühlt habe, Jochen...

... für das Abendessen bei Thorsten, ... für die Party bei Irene, ... für die Spanische Unterrichte, ... für Johannis, Charles, Herr Hartls, Irenes und Thorstens Hilfe...

## **Verticals:**

### **7. Gerard, Alícia & Joan**

... per ser LA MEVA germana, EL MEU cunyat i EL MEU nebot preferits...☺,  
... per la teva col·lecció de \_ \_ \_ \_ \_ que em menjava d'amagat quan era encara un crió i tu ja tota una adolescent, ... per ser al meu costat quan et necessito, ... per la quedada d'aquest mateix divendres al vespre i per a que es repeteixi, ... per haver pintat una casa súper xula per al nostre Troll, Gerard, ... i per haver-me regalat un fantasmè verd que ploqui, nevi o faci fred sempre em mira des de la finestra...

### **8. Grup d'Interaccions Magnètiques i Magnetisme Molecular (a l'inrevés)**

... pels aniversaris, calçotades, tesis i demés esdeveniments que hem celebrat plegats, ... pels congressos que he compartit amb vosaltres, ... per la bona atmòsfera de feina que heu creat...

... per totes les mesures fetes, Núria, ... i per fer del sòtano de la facultat un lloc més agradable de visitar, ... per ser clara i catalana...

... aaah... i per les Digestive, Yayitas i d'altres \_ \_ \_ \_ \_ que m'han ajudat a passar millor les hores davant de l'ordinador els últims mesos: Montse, les pròximes em toca comprar-les a mi, ho sé...☺

### **9. Eli, la Chinchona**

... per l'energia que tens i la que reparteixes, ... per parlar, escoltar i ser tan natural, ... per què tan de bo tothom fos tan *intolerant* com tu, ... per la princesa de Tambacounda i per la reina de la \_ \_ \_ \_ \_!!!

## 10. Wai-Kin

... for your good vibrations, ... for your hospitality, ... for your warm heart, ... for Firenze and the Piccolo Café, ... for the Pietà of Michel Angelo, ... for making Lit Liz feel younger, ... for being always the \_\_\_\_\_ of the Wachis!!!

## 11. Olga

... per la Índia, ... per la làmpara del menjador i totes les altres coses que no s'haguessin fet si tu no haguessis estat allà, ... per les idees i plans futurs, pels que complim, pels que complirem i pels que no es compliran, ... per les estones de sofà que els acompanyaven, ... i per tota la resta de coses viscudes amb tu a l'\_\_\_\_\_ St. Pau...

## 12. Fistros i fistres del Departament (a l'inrevés)

... per les Superheroes de fondo de la Gemilla, ... pels *Bon dia* de la Txell, quan s'enrecordava, ... pel bon humor i per la bona voluntat del Salamino i del Professore, ahh..... i pel seu suport informàtic!!!, ... per recordar-me que ella va començar així, ... per seguir insistint en que baixés a fer el cafè, ... per fer que un d'aquests divendres d'escriptura fos *Algo* diferent, ... per què després de cinc anys he passat del duo al trio al nostre laboratori, ... per tots aquells amb qui vaig començar, ... per que *Io non sono di* \_\_\_\_\_!!!

## 13. Chiara Carbonera

... per ridere sempre accanto a me, ... per i giorni con te a Bordeaux, ... per quello che hai significato per me quelli mesi a Firenze, ... per essere una vera amica, ... per la \_\_\_\_\_ de l'ultimo giorno in camera...

## 14. Papes (a l'inrevés)

... per la crema catalana del meu pare, ... pel riure i pel somriure de la meva mare, ... pel que a vegades costa expressar les emocions ... i per saber trobar sempre alguna manera o altra de fer-ho, ... per les converses de sobretaula que tenim des de fa un temps, ... per cada vegada que hem parlat i ens hem escoltat i ... per moltes i moltes coses \_\_\_\_\_ ...



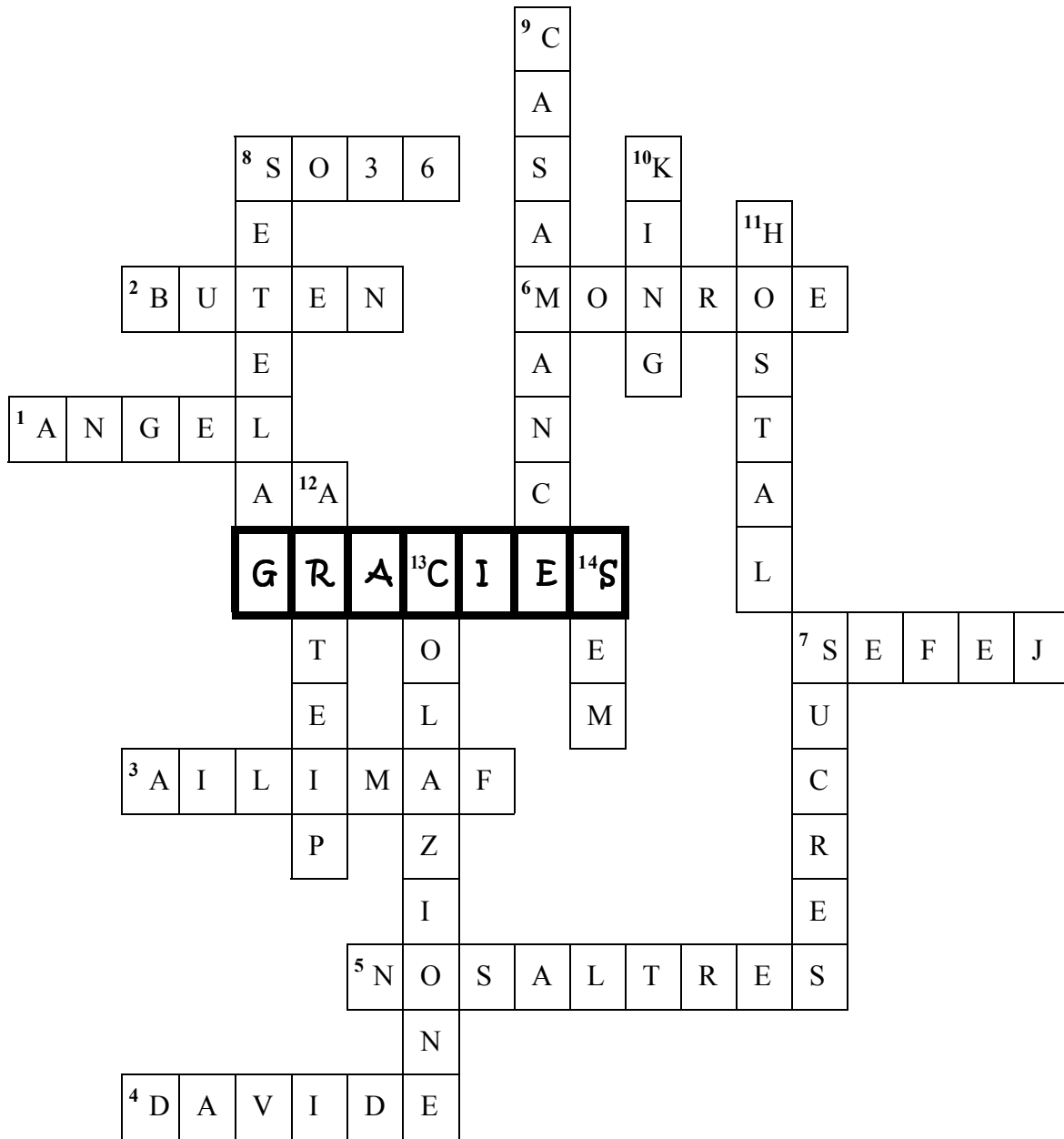
## 15. The Greeks (Vassilis, Nikolia & Maria de la Reencarnación)

... for the Ouzo, ... for the beach, ... for the terrace I had, ... for helping me with the lanthanides, ... for the night with the tend, ... for the tequilas under the sun, ... for making me laugh, ... for making me think, ... for being the three so different, ... for staying the four together two months long, ... for the oil you put, ... for Λευκαδα and also for \_ \_ \_ \_ \_!!!

*Note: the Greeks are put outside the table : a) mainly because of an obvious alphabetical reason and b) as a metaphora of the lanthanides in the Periodic Table of the elements, whose name, like any other word, comes from the Greek language.*



# soluciones



15 I θ α κ η



# ABREVIACIONS

## Reactius

**DMF** N,N'-dimetilfomamida

**bpy** 2,2'-bipiridina

**terpy** 2,2':6',2''-terpiridina

**phen** 1,10-fenantrolina

**PhCOOH** àcid benzoic

## Abreviacions emprades per als compostos descrits a la Memòria

**[LnM]** Compost dinuclear (Capítol II)  
 $[\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{M}(\text{CN})_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

**[Ln<sub>2</sub>Mbpy]** Compost trinuclear (Capítol III)  
*trans*-[Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(bpy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-CN)<sub>2</sub> M(CN)<sub>4</sub>][M(CN)<sub>6</sub>]·8H<sub>2</sub>O

**[LnMbpy]<sub>n</sub>** Compost monodimensional (Capítol III)  
*trans*-[Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(bpy)(μ-CN)<sub>2</sub>M(CN)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>·4nH<sub>2</sub>O·1,5nbpy

**[LnMterpy]<sub>n</sub>** Compost monodimensional (Capítol III)  
*trans*-[Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(terpy)(μ-CN)<sub>2</sub> M(CN)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>

**[CeFephen]<sub>n</sub>** Compost monodimensional (Capítol III)  
*trans*-[Ce(H<sub>2</sub>O)(phen)<sub>3</sub>(μ-CN)<sub>2</sub> Fe(CN)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>·15nH<sub>2</sub>O

<b>[LnCr]<sub>n</sub></b>	Compost monodimensional (Capítol IV) <i>cis</i> -[Ln(DMF) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (μ-CN) <sub>2</sub> Cr(CN) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> · <i>n</i> H <sub>2</sub> O
<b>[CeMn<sub>8</sub>]</b>	Clúster (Capítol VI) [Ce <sup>IV</sup> Mn <sup>III</sup> <sub>8</sub> O <sub>8</sub> (OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> ·2H <sub>2</sub> O
<b>[Cr<sub>3</sub>O]</b>	Clúster (Capítol VI) [Cr <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -O)(μ <sub>2</sub> -PhCOO) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> )·CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH·CH <sub>3</sub> CN
<b>[Cr<sub>3</sub>O<sub>bpy</sub>]</b>	Clúster (Capítol VI) [Cr <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -O)(μ <sub>2</sub> -PhCOO) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (bpy) <sub>2</sub> (NCS) <sub>3</sub> ]

# CONTINGUTS

## CAPÍTOL I

### Introducció

<b>1. Breu introducció al Magnetisme Molecular .....</b>	<b>5</b>
1.1. Generalitats sobre el magnetisme molecular.....	5
1.2. El factor $g$ .....	8
1.3. Acoblament magnètic en compostos polinuclears .....	10
1.4. Materials magnètics.....	12
1.4.1. Imants de base molecular .....	12
1.4.2. Imants unimoleculars .....	14
1.5. Generalitats sobre l'espectroscòpia de ressonància paramagnètica electrònica .....	16
<b>2. Elements del bloc <math>f</math>.....</b>	<b>19</b>
2.1. Origen de la família dels lantànids.....	19
2.2. Propietats generals i aplicacions dels ions lantànids.....	24
2.3. Propietats magnètiques dels ions lantànids(III) .....	29
2.3.1. Aproximació de l'ió lliure .....	31
2.3.2. Teoria del Camp Cristal·lí .....	35
2.3.3. L'efecte Zeeman.....	36
<b>3. Objectius del treball.....</b>	<b>37</b>
<b>4. Metodologia d'estudi magnètic dels compostos mixtos <math>d-f</math> presentats .....</b>	<b>42</b>
4.1. Descripció breu del mètode.....	42
4.2. Antecedents del mètode .....	44
<b>5. Tècniques i aparells utilitzats .....</b>	<b>46</b>
<b>ABSTRACT (in English) .....</b>	<b>49</b>

## CAPÍTOL II

### Compostos dinuclears mixtos *d-f* [Ln(DMF)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(μ-CN)M(CN)<sub>5</sub>]·nH<sub>2</sub>O (M<sup>3+</sup> = Fe, Co)

1. Antecedents bibliogràfics.....	59
2. Síntesi dels compostos dinuclears [Ln(DMF) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (μ-CN)M(CN) <sub>5</sub> ]·nH <sub>2</sub> O...	62
3. Caracterització dels compostos dinuclears [Ln(DMF) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (μ-CN)M(CN) <sub>5</sub> ]·nH <sub>2</sub> O.....	63
3.1. Espectroscòpia d'infraroig .....	63
3.2. Difracció de raigs X de monocristall.....	66
3.3. Difracció de raigs X en pols: estudi d'isoestructuralitat .....	71
4. Estudi dels compostos dinuclears [Ln(DMF) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (μ-CN)Co(CN) <sub>5</sub> ]·nH <sub>2</sub> O per <sup>13</sup> C-RMN .....	76
5. Estudi magnètic dels compostos dinuclears [Ln(DMF) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (μ-CN)Fe(CN) <sub>5</sub> ]·nH <sub>2</sub> O.....	79
5.1. Resultats obtinguts. ....	79
5.2. Discussió dels resultats.....	89
5.3. Estudi magnètic de mostres monocristal·lines .....	99
5.4. Propietats magnètiques fotoinduïdes.....	105
6. Estudi dels compostos dinuclears per ressonància paramagnètica electrònica (rpe).....	108
6.1. Estudi dels sistemes [LaFe], [CeCo] i [CeFe] per rpe de mostres en pols i monocristal·lines.....	110
6.1.1. Resultats experimentals.....	110
6.1.2. Discussió dels resultats.....	126
6.2. Estudi de sistemes [LnFe] i [LnCo] per rpe de mostres en pols .....	132
6.2.1. Resultats experimentals.....	132
6.2.2. Discussió dels resultats.....	137
<b>ABSTRACT and Publication (in English) .....</b>	<b>141</b>



## CAPÍTOL III

### Compostos trinuclears i monodimensionals mixtos *d-f* amb $[M(CN)_6]^{3-}$ ( $M^{3+} = Fe, Co$ ) i amines aromàtiques

<b>1. Introducció.....</b>	<b>171</b>
1.1. Antecedents bibliogràfics de compostos mixtos <i>3d-4f</i> d'elevada dimensionalitat.....	172
1.2. Efecte de la naturalesa dels ions metàl·lics en l'estructura de compostos mixtos <i>3d-4f</i> .....	176
<b>2. Síntesi de compostos mixtos <i>d-f</i> amb <math>[M(CN)_6]^{3-}</math> (<math>M^{3+} = Fe, Co</math>) i amines aromàtiques .....</b>	<b>178</b>
2.1. Compostos trinuclears amb 2,2'-bipiridina.....	178
2.2. Compostos monodimensionals amb 2,2'-bipiridina.....	179
2.3. Compostos monodimensionals amb 2,2':6',2''-terpiridina .....	180
2.4. Compost monodimensional amb 1,10-fenantrolina .....	181
<b>3. Caracterització dels productes.....</b>	<b>182</b>
3.1. Espectroscòpia d'infraroig .....	182
3.1.1. Compostos trinuclears i monodimensionals amb 2,2'-bipiridina.....	182
3.1.2. Compostos monodimensionals amb 2,2':6',2''-terpiridina .....	185
3.1.3. Compost monodimensional amb 1,10-fenantrolina .....	196
3.2. Difracció de raigs X de monocristall.....	187
3.2.1. Compostos trinuclears amb 2,2'-bipiridina.....	187
3.2.2. Compostos monodimensionals amb 2,2'-bipiridina.....	193
3.2.3. Compostos monodimensionals amb 2,2':6',2''-terpiridina .....	202
3.2.4. Compost monodimensional amb 1,10-fenantrolina .....	207
<b>4. Estudi magnètic de compostos mixtos <i>d-f</i> amb <math>[M(CN)_6]^{3-}</math> (<math>M^{3+} = Fe, Co</math>) i amines aromàtiques .....</b>	<b>211</b>
4.1. Resultats obtinguts per als compostos trinuclears amb 2,2'-bipiridina.....	213
4.2. Resultats obtinguts per als compostos monodimensionals amb 2,2'-bipiridina.....	217

4.3.	Resultats obtinguts per als compostos monodimensionals amb 2,2':6',2''-terpiridina.....	231
4.4.	Discussió dels resultats.....	232
<b>5.</b>	<b>Estudis per ressonància paramagnètica electrònica .....</b>	<b>237</b>
	<b>ABSTRACT and Publications (in English).....</b>	<b>241</b>

## CAPÍTOL IV

### Compostos monodimensionals mixtos *d-f* amb $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$

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

## CAPÍTOL V

### Estudi estereoquímic dels poliedres de coordinació dels ions $\text{Ln}^{3+}$

<b>1. Introducció.....</b>	<b>347</b>
<b>2. Estudi estereoquímic dels poliedres de coordinació d'ions <math>\text{Ln}^{3+}</math> .....</b>	<b>349</b>
2.1. Ions $\text{Ln}^{3+}$ amb nombre de coordinació vuit.....	350
2.1.1. Compostos monodimensionals amb 2,2'-bipiridina.....	350
2.1.2. Compostos dinuclears amb <i>N,N'</i> -dimetilformamida.....	354
2.2. Ions $\text{Ln}^{3+}$ amb nombre de coordinació nou .....	356
2.2.1. Compostos trinuclears amb 2,2'-bipiridina.....	356

## CAPÍTOL VI

### Sistemes moleculars discrets amb estructura tipus *clúster*

<b>1. Introducció.....</b>	<b>365</b>
<b>2. Compost nonanuclear <math>[\text{CeMn}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}</math> .....</b>	<b>372</b>
2.1. Síntesi del compost.....	372
2.2. Caracterització del compost .....	372
2.2.1. Espectroscòpia d'infraroig .....	373
2.2.2. Difracció de raigs X de monocristall.....	374
2.3. Estudi magnètic del compost.....	378
<b>3. Compostos triangulars de crom(III).....</b>	<b>384</b>
3.1. Síntesi dels compostos .....	384
3.2. Caracterització dels compostos .....	386
3.2.1. Espectroscòpia d'infraroig .....	386
3.2.2. Difracció de raigs X de monocristall.....	388
3.3. Estudi magnètic dels compostos triangulars de crom(III).....	394
<b>ABSTRACT (in English) .....</b>	<b>413</b>

# CAPÍTOL VII

## Conclusions

<b>1. Conclusions .....</b>	<b>421</b>
<b>2. Aportacions generals al camp del magnetisme dels elements del bloc <i>f</i> i futures línies de treball.....</b>	<b>427</b>
<b>CONCLUSIONS (in English) .....</b>	<b>430</b>
<b>ANNEX 1.....</b>	<b>437</b>
<b>ANNEX 2.....</b>	<b>445</b>