

---

## **CAPÍTOL VI**

**SISTEMES MOLECULARS DISCRETS**

**AMB ESTRUCTURA TIPUS *CLÚSTER***

---



## CONTINGUTS

<b>1. Introducció .....</b>	<b>365</b>
<b>2. Compost nonanuclear [CeMn<sub>8</sub>(O)<sub>8</sub>(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O .....</b>	<b>372</b>
2.1. Síntesi del compost .....	372
2.2. Caracterització del compost.....	373
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 VI

## SISTEMES MOLECULARS DISCRETS AMB ESTRUCTURA TIPUS *CLÚSTER*

### 1. Introducció

Al Capítol I d'aquesta Memòria es comentava un dels objectius principals plantejats en el camp del Magnetisme Molecular: es tracta de la síntesi d'**imants unimoleculars** (SMM) on cada molècula podria actuar de forma individual com a imant a escala nanomètrica. Un SMM podria exhibir no tan sols les propietats clàssiques dels imants tradicionals sinó també d'altres propietats a nivell quàntic com ara l'efecte túnel observat en els estudis de magnetització d'aquests compostos. Per a que un material presenti propietats de SMM cal que es compleixin una sèrie de condicions:

- la molècula ha de presentar un terme fonamental amb un valor d'espín ( $S$ ) elevat.
- l'anisotropia magnètica de la molècula ha de ser elevada i negativa, capaç d'imposar una barrera energètica significativa a la relaxació magnètica activada tèrmicament.
- les *interaccions intermoleculares* han de ser negligibles per tal de minimitzar els processos de relaxació magnètica a través de la xarxa intermolecular.

Alguns compostos amb aquestes característiques han estat preparats i les seves propietats com a SMM han estat estudiades, però tot i així les condicions exigides per a la formació d'aquest tipus de materials no s'aconsegueixen tan fàcilment. Per aquesta raó, en els últims anys s'han dissenyat noves vies sintètiques que podrien afavorir l'obtenció de SMM. Una d'elles és la síntesi de compostos polinuclears amb estructura tipus *clúster* de metalls del bloc *d* i *f* conjuntament. La naturalesa dels ions involucrats en aquestes noves estructures i la pròpia simetria d'aquestes pot afavorir la formació d'estats magnètics fonamentals d'espín elevat i de sistemes altament anisòtrops.

Les estratègies sintètiques per a l'obtenció de clústers són dues:

- a) la síntesi pot tenir lloc en un únic pas en el que les sals del metall de transició i del lantànid es mesclen simultàniament amb el/s lligand/s desitjat/s i en el/s dissolvent/s adient/s.
- b) o bé pot desenvolupar-se en dues etapes la primera de les quals consisteix en la síntesi d'un compost precursor on sovint només apareix el metall de transició amb lligands polidentats coordinats. Aquest precursor metàl·lic es fa reaccionar en una segona etapa amb la sal del lantànid per donar lloc al compost polinuclear mixt final.

Al llarg de les últimes dues dècades s'han publicat diferents clústers *d-f*: els compostos amb  $\text{Cu}^{2+}$  com a metall de transició són els més abundants i mostren gran varietat d'estructures en funció del nombre d'àtoms metàl·lics involucrats en la molècula i dels lligands emprats en la síntesi.

Existeixen exemples de compostos amb quatre àtoms metàl·lics i amb estequiometria  $\text{Ln}^{3+}:\text{Cu}^{2+}$  igual a 2:2.<sup>1</sup> En alguns casos s'ha observat una dependència clara entre l'estructura dels tetràmers i el dissolvent emprat en la síntesi<sup>2</sup> així com també entre l'estructura i el pH del medi de reacció.<sup>3</sup> Des d'un punt de vista magnètic caldria destacar dos compostos isoestructurals de fórmula  $[\text{LnLCu}(\text{hfac})_2]_2$  on  $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}, \text{Dy}$ ;  $\text{H}_3\text{L} = 1-(2\text{-hidroxibenzamido})-2-(2\text{-hidroxi-3-metoxibenzilidenamina})\text{età}$  i  $(\text{hfac})^- = \text{hexafluoroacetilacetat}$ . Ambdós presenten una estructura pertanyent al sistema triclínic amb grup espacial *P-1*. Aquests dos compostos mostren una dependència,

---

<sup>1</sup> Benelli, C.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Guillou, O.; Pardi, L.; *Inorg. Chem.*; **1990**; 29; 1750-1755 / Costes, J.-P.; Dahan, F.; *C.R. Acad. Sci. Paris, Chimie / Chemistry* 4; **2001**; 97-103 / Chen, X.-M.; Wu, Y.-L.; Yang, Y.-Y.; Aubin, S.M.J.; Hendrickson, D.N.; *Inorg.Chem.*; **1998**; 37; 6186-6191 / Kido, T.; Ikuta, Y.; Sunatsuki, Y.; Ogawa, Y.; Matsumoto, N.; *Inorg.Chem.*; **2003**; 42; 398-408.

<sup>2</sup> Blake, A.J.; Gould, R.O.; Milne, P.E.Y.; Winpenney, R.E.P.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; **1992**; 522-524 / Blake, A.J.; Milne, P.E.Y.; Winpenney, R.E.P.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; **1993**; 3727-3734.

<sup>3</sup> Chen, X.-M.; Wu, Y.-L.; Yang, Y.-Y.; Aubin, S.M.J.; Hendrickson, D.N.; *Inorg.Chem.*; **1998**; 37; 6186-6191.

respecte de la freqüència, del senyal fora de fase en les mesures de corrent altern de susceptibilitat en funció de la temperatura demostrant per primera vegada l'existència de possibles SMM de naturalesa  $d-f$ .<sup>4</sup>

D'altres compostos de nuclearitat cinc,<sup>5</sup> sis,<sup>6</sup> set<sup>7</sup> i deu<sup>8</sup> amb ions  $\text{Ln}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  també han estat preparats i caracteritzats. D'entre els compostos de nuclearitat sis, és interessant destacar la síntesi de nous complexos amb forma de lligand corona formats per àcids orgànics i ions  $\text{Cu}^{2+}$  capaços d'encapsular ions  $\text{Ln}^{3+}$  al seu interior.<sup>9</sup>

Per a nuclearitats encara majors es poden trobar famílies de clústers d'estructura molt similar amb 18 àtoms metàl·lics i diferents àcids carboxílics com a lligands pont entre ells: es tracta de sistemes amb un nucli metàl·lic catiònic  $[\text{Ln}_n\text{Cu}_{12}(\mu_3\text{-OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_x(\mu_y\text{-O}_2\text{CR})_{12}(\mu_{12}\text{-ClO}_4)]^{n+}$  on els valors de  $x$ ,  $y$  i  $n$  depenen de l'àcid carboxílic R emprat en la seva síntesi.<sup>10</sup>

Al 1997, Winpenny et al. publicà un compost amb vuit àtoms de lantani formant un cub, a l'interior del qual s'hi situen dotze àtoms de coure. La fórmula de la seva estructura

---

<sup>4</sup> Osa, S.; Kido, T.; Matsumoto, N.; Re, N.; Pochaba, A.; Mrozinski, J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2004**; *126*; 420-421.

<sup>5</sup> Sanz, J.L.; Ruiz, R.; Gleizes, A.; Lloret, F.; Faus, J.; Julve, M.; Borrás-Almenar, J.J.; Journaux, Y.; *Inorg. Chem.*; **1996**; *35*; 7384-7393.

<sup>6</sup> Goodgame, D.M.L.; Williams, D.J.; Winpenny, R.E.P.; *Polyhedron*; **1989**; *8*; No.12; 1531-1536 / Andruh, M.; Ramade, I.; Codjovi, E.; Guillou, O.; Kahn, O.; Trombe, J.C.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1993**; *115*; 1822-1829 / Breeze, S.; Wang, S.; Greedan, J.E.; Raju, N.P.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; **1998**; 2327-2333.

<sup>7</sup> Liu, Q.-D.; Gao, S.; Li, J.-R.; Zhou, Q.-Z.; Yu, K.-B.; Ma, B.-Q.; Zhang, S.-W.; Zhang, X.-X.; Jin, T.-Z.; *Inorg. Chem.*; **2000**; *39*; 2488-2492.

<sup>8</sup> Wang, S.; Pang, Z.; Wagner, M.J.; *Inorg. Chem.*; **1992**; *31*; 5381-5388.

<sup>9</sup> Stemmler, A.J.; Kampf, J.W.; Kirk, M.L.; Atasi, B.H.; Pecoraro, V.L.; *Inorg. Chem.*; **1999**; *38*; 2807-2817 / Zhang, Y.-J.; Ma, B.-Q.; Gao, S.; Li, J.-R.; Liu, Q.-D.; Wen, G.-H.; Zhang, X.-X.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; **2000**; 2249-2250.

<sup>10</sup> Chen, X.-M.; Aubin, S.M.J.; Wu, Y.-L.; Yang, Y.-S.; Mak, T.C.W.; Hendrickson, D.N.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1995**; *117*; 9600-9601 / Chen, X.-M.; Wu, Y.-L.; Tong, Y.-X.; Huang, X.-Y.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; **1996**; 2443-2448 / Cui, Y.; Chen, J.-T.; Huang, J.-S.; *Inorg. Chim. Acta*; **1999**; *293*; 129-139.

nuclear metàl·lica és  $[\text{La}_8\text{Cu}_{12}(\mu_3\text{-OH})_{24}(\text{NO}_3)]^{23+}$  i per l'exterior del clúster els ions estan units per molècules de 6-metil-2-piridonat.<sup>11</sup>

Recentment s'han preparat, utilitzant aminoàcids com la glicina o la L-alanina, clústers de coure i terres rares de nuclearitat 30 (6 àtoms de lantànid i 24 de coure) amb un nucli  $[\text{La}_6\text{Cu}_{12}]$  amb forma d'octàedre on cada ió  $\text{Ln}^{3+}$  ocupa un vèrtex del poliedre i cada ió  $\text{Cu}^{2+}$  se situa al punt mig de cadascuna de les seves arestes. Els 12 ions  $\text{Cu}^{2+}$  restants s'uneixen de dos en dos a cadascun dels àtoms de lantànid cap a l'exterior del nucli.<sup>12</sup>

Altres clústers mixtos *d-f* d'elevada nuclearitat han estat preparats emprant níquel(II)<sup>13</sup> o cobalt(II)<sup>14</sup> com a metall de transició.

Els compostos polinuclears *d-f* amb manganès són els que més interès han despertat recentment. Les raons d'aquest interès rau en el fet que el manganès és un metall de transició amb diferents estats d'oxidació possibles i estables dels quals el  $\text{Mn}^{3+}$  presenta anisotropia elevada. Aquests clústers podrien presentar importància també a nivell biològic tenint en compte que és un clúster tetranuclear de manganès amb elevat estat d'oxidació l'encarregat d'oxidar l'aigua a oxigen en el fotosistema II de les plantes. Però no només els ions de manganès participen en processos d'oxidació sinó també

---

<sup>11</sup> Blake, A.J.; Gould, R.O.; Grant, C.M.; Milne, P.E.Y.; Parsons, S.; Winpenny, R.E.P.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; **1997**; 485-495.

<sup>12</sup> Zhang, J.-J.; Sheng, T.-L.; Xia, S.-Q.; Leibeling, G.; Meyer, F.; Hu, S.-M.; Fu, R.-B.; Xiang, S.-C.; Wu, X.-T.; *Inorg. Chem.*; **2004**; *43*; 5472-5478.

<sup>13</sup> Doble, D.M.J.; Kay, R.D.; Benison, C.H.; Blake, A.J.; Lin, X.; Wilson, C.; Schröder, M.; *J. of Incl. Phen. and Macrocyclic Chem.*; **2001**; *41*; 23-30 / Yukawa, Y.; Igarashi, S.; Yamano, A.; Sato, S.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; **1997**; 711 / Zhang, J.-J.; Xiang, S.-C.; Hu, S.-M.; Xia, S.-Q.; Fu, R.-B.; Wu, X.-T.; Li, Y.-M.; Zhang, H.-S.; *Polyhedron*; **2004**; *23*; 2265-2272 / Brechin, E.K.; Harris, S.G.; Parsons, S.; Winpenny, R.E.P.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; **1997**; 1665-1666.

<sup>14</sup> Brechin, E.K.; Harris, S.G.; Parsons, S.; Winpenny, R.E.P.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; **1997**; 1665-1666 / Ma, B.-Q.; Gao, S.; Bai, O.; Sun, H.-L.; Xu, G.-X.



algun ió lantànid, com per exemple l'ió  $Ce^{4+}$ , que s'utilitza tant en catàlisi homogènia com heterogènia.<sup>15</sup>

Winpenney et al. publicaren dos compostos tetranuclears mixtos de manganès(III) i lantànid(III) de fórmula  $[Mn_2Ln_2(O)_2(O_2CCMe_3)_8(HO_2CCMe_3)_2(MeOH)_2] \cdot CH_2Cl_2$ , on  $Ln^{3+} = Gd$  i  $Dy$ ,  $HO_2CCMe_3 =$  àcid 2,2,2-trimetilacètic i  $MeOH =$  metanol, a partir del precursor hexanuclear de  $Mn^{2+}$  i  $Mn^{3+}$   $[Mn_6(O)_2(O_2CCMe_3)_{10}(C_4H_8O)_4]$  i del nitrat de lantànid(III) hidratat corresponent en metanol i diclormetà.<sup>16</sup> El nucli metàl·lic presenta una estructura en forma de papallona gràcies a la coordinació tridentada dels lligands oxo pont ( $Ln(\mu_3-O)Mn_2(\mu_3-O)Ln$ ). L'estructura cristal·litza en el sistema monoclínic amb grup espacial *I2a*. L'estudi magnètic s'ha dut a terme només per al compost de  $Gd^{3+}$ . La interpretació dels resultats presenta dificultats a baixa temperatura degut al fenomen de frustració d'espín que té lloc en el complex, tot i que la interacció  $Gd^{3+}-Mn^{3+}$  sembla ser ferromagnètica.

Dos anys abans s'havien publicat ja tres compostos amb un nucli metàl·lic pentanuclear, aquesta vegada de  $Mn^{2+}$  i  $Ln^{3+}$ , de fórmula  $[Mn_4Ln(OPiv)_x(cat)_4(py)_y(X)_z]^n$  on  $HOPiv =$  àcid pivàlic,  $cat =$  dianió catecolat i  $py =$  piridina, i on  $x, y, z$  i  $n$  depenen de l'ió  $Ln^{3+}$  i dels dissolvents emprats en la síntesi.<sup>17</sup>

---

<sup>15</sup> Ruttinger, W.; Dismukes, C.G.; *Chem. Rev.*; **1997**; *97*; 1 / Yagi, M.; Kaneko, M.; *Chem. Rev.*; **2001**; *101*; 21 / Cao, H.; Suib, S.L.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1994**; *116*; 5334 / Zaki, M.I.; Hasan, M.A.; Pasupulety, L.; Kumary, K.; *New J. Chem.*; **1998**; *22*; 875 / Trovarelli, A.; *Catal. Rev. Sci. Eng.*; **1996**; *38*; 439 / Matatov-Meytal, Y.I.; Scheintuch, M.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; **1998**; *37*; 309 / Inamura, S.; Dol, A.; Ishida, S.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*; **1985**; *24*; 75 / Hamoudi, S.; Belkacemi, K.; Larachi, F.; *Chem. Eng. Sci.*; **1999**; *54*; 3569 / Hamoudi, S.; Belkacemi, K.; Sayari, A.; Larachi, F.; *Chem. Eng. Sci.*; **2001**; *56*; 1275 / Ding, Z.Y.; Frisch, M.A.; Li, L.; Gloyna, E.F.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; **1996**; *35*; 3257 / Ding, Z.Y.; Li, L.; Wade, D.; Gloyna, E.F.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; **1998**; *37*; 1707.

<sup>16</sup> Benelli, C.; Murrie, M.; Parsons, S.; Winpenney, R.E.P.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; **1999**; 4125-4126.

<sup>17</sup> Reynolds, R.A.; Coucouvanis, D.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1998**; *120*; 209-210.

Pecoraro et al. publicaren al 2004 el que és el segon exemple de compost *d-f* amb comportament d'imant unimolecular,<sup>18</sup> després dels compostos tetranuclears  $[\text{LnLCu}(\text{hfac})_2]_2$  on  $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}, \text{Dy}$ ;  $\text{H}_3\text{L} = 1-(2\text{-hidroxibenzamido})-2-(2\text{-hidroxi-3-metoxibenzilidenamina})\text{età}$  i  $(\text{hfac})^- = \text{hexafluoroacetilacetona}$ .<sup>4</sup> Es tracta d'un clúster dodecanuclear de fórmula  $[\text{Dy}_6\text{Mn}_6(\text{H}_2\text{shi})_4(\text{Hshi})_2(\text{shi})_{10}(\text{MeOH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 9\text{MeOH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (monoclínic; *C2/c*) on  $\text{H}_3\text{shi} = \text{àcid salicilhidroxàmic}$ . Els sis àtoms de  $\text{Dy}^{3+}$  es disposen quasi de forma coplanar formant un hexàgon i a dos ions  $\text{Dy}^{3+}$  d'extremos oposats s'hi uneixen, mitjançant els lligands pont orgànics, tres àtoms de manganès,  $(\text{Mn}^{3+})_2\text{Mn}^{4+}$ . El valor elevat de  $\chi_M T$  observat per a aquest compost a baixa temperatura junt amb la gran quantitat d'ions metàl·lics paramagnètics anisòtrops que conté la molècula, fan d'aquest clúster un possible candidat a SMM. El senyal de  $\chi_M$  fora de fase observat en les mesures magnètiques *ac* i la seva dependència respecte de la freqüència semblen confirmar el caràcter d'imant unimolecular del compost tot i que no s'observi histèresi degut a la baixa temperatura crítica que presenta,  $T_c < 2 \text{ K}$ . En els compostos anàlegs de terbi(III) i gadolini(III) no s'observa senyal fora de fase en les mesures *ac*.

Christou et al. han publicat en els últims anys diversos exemples de compostos polinuclears de manganès i terres rares. Un primer exemple és el del compost trinuclear de fórmula  $[\text{CeMn}_2(\text{O})_3(\text{O}_2\text{CMe})(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (triclínic; *P-1*) on  $\text{HO}_2\text{CMe} = \text{àcid acètic}$ , *bpy* = 2,2'-bipiridina i on tots dos metalls es presenten en estat d'oxidació +4.<sup>19</sup> L'estructura del compost consisteix en un fragment  $[\text{Mn}_2(\mu_2\text{-O})_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})]$  al que s'uneix un ió  $\text{Ce}^{4+}$  mitjançant un lligand pont oxo lineal. Al mateix article es descriu també l'estructura del sistema pentanuclear format pels mateixos ions del compost anterior amb fórmula  $[\text{Ce}_3\text{Mn}_2(\text{O})_6(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{NO}_3)_2(\text{mhpH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ortoròmbic; *Ab2*) on *mhpH* = 6-metil-2-hidroxipiridina. Els tres ions  $\text{Ce}^{4+}$  formen un triangle isòsceles on cada parella d'ions està unida per dos lligands pont oxo. Cadascun dels lligands pont oxo es coordina simultàniament a un dels dos ions  $\text{Mn}^{4+}$  de la molècula. Els cinc àtoms metàl·lics formen una estructura polièdrica en forma de

<sup>18</sup> Zaleski, C.M.; Depperman, E.C.; Kampf, J.W.; Kirk, M.L.; Pecoraro, V.L.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2004**; *43*; 3912-3914.

<sup>19</sup> Tasiopoulus, A.J.; O'Brien, T.A.; Abboud, K.A.; Christou, G.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2004**; *43*; 345-349.

bipiràmide triangular. Finalment presenten també el clúster heptanuclear  $[\text{CeMn}_6(\text{O})_9(\text{O}_2\text{CMe})_9(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot 1/2\text{MeCO}_2\text{H}$  (triclínic; *P-1*) on els ions  $\text{Mn}^{4+}$  units per lligands pont oxo i acetat formen un anell hexagonal quasi planar per sobre del qual se situa l'ió  $\text{Ce}^{4+}$ . La configuració electrònica de l'ió  $\text{Ce}^{4+}$  és  $4f^0$ , es tracta doncs d'un ió lantànid diamagnètic i per tant les propietats magnètiques d'aquests tres compostos es deuran únicament als ions manganès(IV).

A partir del precursor triangular de manganès(II/III),  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$  on  $\text{HO}_2\text{CPh}$  = àcid benzoic i  $\text{py}$  = piridina, al qual s'afageix el nitrat hidratat del lantànid desitjat en una mescla de metanol i acetonitril, Christou et al. van publicar l'estructura d'un nou clúster de 15 àtoms metàl·lics de fórmula  $[\text{Dy}_4\text{Mn}_{11}(\text{O})_8(\text{OH})_6(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CPh})_{16}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 15\text{MeCN}$  (triclínic; *P-1*) amb  $\text{Mn}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$ .<sup>20</sup> Van estudiar la dependència respecte de la freqüència del senyal de  $\chi_M$  fora de fase en les mesures magnètiques *ac* fins a 2 K, temperatura a la qual encara no s'observava el màxim de la corba a cap freqüència. Amb l'ajut d'un micro-SQUID pogueren comprovar l'existència d'histèresi en el compost per sota de 1 K, i els temps de relaxació magnètica independents de la temperatura per a aquest compost per sota de 0,1 K semblen indicar l'existència d'efecte túnel, senyal inequívoc del caràcter de SMM del sistema. Es tractaria del tercer i últim exemple d'imant unimolecular *d-f*, i el primer en el que s'ha observat la histèresi de la magnetització respecte del camp magnètic. Altres sistemes d'estructura quasi idèntica a aquest amb  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  i  $\text{Ho}^{3+}$  també han estat preparats i semblen presentar propietats magnètiques similars a les del seu anàleg amb Dy.

Per últim cal comentar la publicació d'un clúster per part de Christou et al. preparat a partir d'una sal de  $\text{Ce}^{4+}$  i del precursor polimèric de  $\text{Mn}^{3+}$   $\{[\text{Mn}(\text{OH})(\text{O}_2\text{CMe})_2]\cdot (\text{MeCO}_2\text{H})\cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$ , emprant metanol com a dissolvent. Es tracta del clúster  $[\text{CeMn}_8(\text{O})_2(\text{O}_2\text{CMe})_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  pertanyent al sistema tetragonal amb grup espacial *I-4*.<sup>21</sup> El nucli metàl·lic del compost té forma de sella de montar amb l'ió

<sup>20</sup> Mishra, A.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K.A.; Christou, G.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2004**; *126*; 15648-15649.

<sup>21</sup> Tasiopoulos, A.J.; Wernsdorfer, W.; Moulton, B.; Zaworotko, M.J.; Christou, G.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2003**; *125*; 15274-15275.

Ce<sup>4+</sup> al centre de la sella unit als vuit ions Mn<sup>3+</sup> per lligands pont oxo. Aquest clúster és quasi idèntic a un dels compostos descrits en aquesta Memòria, encara que ha estat obtingut mitjançant una via diferent de síntesi. Les úniques diferències estan en l'empaquetament cristal·lí i en algunes distàncies i angles d'enllaç dins del clúster com es veurà tot seguit.

## 2. Compost nonanuclear [CeMn<sub>8</sub>(O)<sub>8</sub>(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]**·2H<sub>2</sub>O**

### 2.1. Síntesi del compost

La síntesi d'aquest compost s'ha realitzat a partir d'un precursor de geometria triangular de Mn<sup>3+</sup> amb fórmula [Mn<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(μ-O<sub>2</sub>CMe)<sub>6</sub>(pyr)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>) on pyr = piridina, la síntesi del qual està descrita a la literatura.<sup>22</sup>

1,376 mmol del precursor de manganès(III) (1,2 g) es dissolen en 15 ml d'acetonitril als que s'afegeix 1 ml d'àcid acètic glacial. Una altra dissolució de 0,691 mmol de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,30 g) en 15 ml de metanol s'afegeix a la dissolució anterior. La relació estequiomètrica entre metalls és 1Ce:6Mn. La mescla resultant es manté en agitació durant 20 minuts aproximadament i es deixa reposar a temperatura ambient. Al cap de 3 o 4 dies comencen a aparèixer cristalls de color marró de dimensions adequades per a la resolució de la seva estructura mitjançant la tècnica de difracció de raigs X de monocristall. Els cristalls són estables fora de la dissolució a temperatura ambient. El rendiment calculat en la síntesi d'aquest producte és de l'ordre del 20%. Els resultats de les anàlisis elementals de C, H i N d'aquest producte junt amb els percentatges teòrics d'aquests elements es mostren a l'Annex 1 del treball. Aquest compost s'abreviarà com [CeMn<sub>8</sub>].

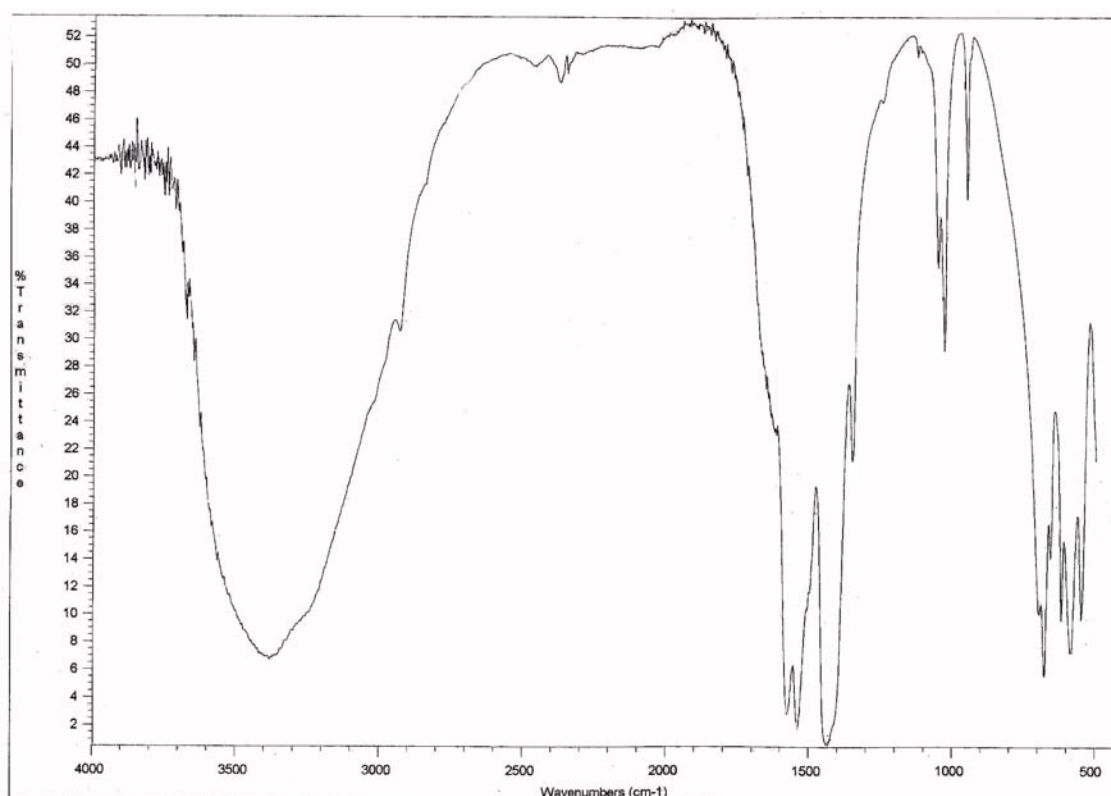
---

<sup>22</sup> Vincent, J.B.; Chang, H.-R.; Folting, K.; Huffman, J.C.; Christou, G.; Hendrickson, D.N.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1987**; *109*; 5703-5711.

## 2.2. Caracterització del compost

### 2.2.1. Espectroscòpia d'infraroig

L'espectre d'infraroig ha estat enregistrat en l'interval de freqüències comprès entre 4000 i 400  $\text{cm}^{-1}$ . A la Figura VI. 1 es mostra l'espectre del compost  $[\text{CeMn}_8]$ .



**Figura VI. 1.** Espectre d'infraroig del compost polinuclear  $[\text{CeMn}_8]$ .

A l'espectre es poden apreciar les bandes més característiques del lligand acetat que es comparen, a la Taula VI. 1, amb els valors observats per a l'ió acetat en l'espectre de la seva sal sòdica.

**Taula VI. 1.** Vibracions característiques a l'infraroig del lligand acetat.

<b>Banda</b>	<b>[CH<sub>3</sub>COO]<sup>-</sup> (cm<sup>-1</sup>) (en CH<sub>3</sub>COONa)</b>	<b>[CH<sub>3</sub>COO]<sup>-</sup> (cm<sup>-1</sup>) (en el compost [CeMn<sub>8</sub>])</b>
v <sub>as</sub> (COO)	1578	1545 / 1578
v <sub>s</sub> (COO)	1414	1446

La diferència entre la freqüència de vibració d'enllaç simètrica i antisimètrica del grup carboxilat COO ( $\Delta$ ) del compost [CeMn<sub>8</sub>] es mou en l'interval de 100-130 cm<sup>-1</sup>, valor que està d'acord amb el caràcter de lligand pont que realitzen tots els lligands acetat del clúster.<sup>23</sup> La presència de dues bandes molt properes (1545 cm<sup>-1</sup>; 1578 cm<sup>-1</sup>) a la zona assignada a la vibració v<sub>as</sub> (COO) podria ser deguda a la presència de tres lligands acetat no equivalents en la molècula, dos dels quals uneixen dos àtoms de manganès mentre que l'altre n'uneix tres simultàniament.

La banda de vibració d'enllaç del fragment CH<sub>3</sub>, v (CH<sub>3</sub>), no es pot observar en quedar solapada amb la intensa vibració d'enllaç v (OH) de les molècules d'aigua cap a 3500 cm<sup>-1</sup>. El mateix succeeix amb la deformació del pla del mateix fragment,  $\delta$  (CH<sub>3</sub>), que se solapa aquesta vegada amb les bandes de vibració d'enllaç del grup carboxilat.

### 2.2.2. Difracció de raigs X de monocristall

S'ha dut a terme la resolució de l'estructura del compost polinuclear [CeMn<sub>8</sub>] mitjançant la tècnica de difracció de raigs X de monocristall a temperatura ambient donat que els cristalls són estables fora de la dissolució a aquesta temperatura. L'anàlisi cristal·logràfica ha revelat que es tracta d'un compost de fórmula [CeMn<sub>8</sub>(O)<sub>8</sub>(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O. El compost cristal·litza en el sistema tetragonal amb grup espacial P-4b2. Les dades cristal·logràfiques per a aquest compost estan recollides a la Taula VI. 2.

<sup>23</sup> Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley & Sons Inc.; 1986, 59.

Taula VI. 2. Dades cristal·logràfiques del compost polinuclear [CeMn<sub>8</sub>].

	[CeMn <sub>8</sub> ]
<b>Fórmula empírica</b>	CeMn <sub>8</sub> C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>38</sub>
<b>Pes molecular</b>	1524,23
<b>Sistema cristal·lí</b>	Tetragonal
<b>Grup espacial</b>	P-4b2
<b>Z</b>	2
<b>a (Å)</b>	16,723(4)
<b>b (Å)</b>	16,723(4)
<b>c (Å)</b>	10,171(8)
<b>α (°)</b>	90
<b>β (°)</b>	90
<b>γ (°)</b>	90
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	2844(2)
<b>Radiació (Mo K<sub>α</sub>), Å</b>	0,71073
<b>ρ (calc) (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,854
<b>μ<sub>calc</sub> (mm<sup>-1</sup>)</b>	2,597
<b>T (K)</b>	293(2)
<b>F(000)</b>	1572
<b>Interval de Θ (recol·lecció dades)</b>	2,00-29,95°
<b>Total reflexes mesurats</b>	4139
<b>Reflexes independents [R(int)]</b>	4139 [0,0886]
<b>Assoliment de Θ<sub>max</sub> (%)</b>	99,9
<b>Afin. paràmetres, restriccions</b>	175, 0
<b>Índex R finals<sup>a</sup> [I &gt; 2σ(I)]</b>	R1 = 0.0345 wR2 = 0,0436
<b>Índex R totals<sup>a</sup></b>	R1 = 0,1507 wR2 = 0.0554
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	0,876

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

L'estructura del compost consisteix en un nucli metàl·lic format per un anell no planar de vuit ions Mn<sup>3+</sup> en forma de sella de montar, cadascun d'ells unit mitjançant dos lligands pont oxo (O1, O2) a l'ió central Ce<sup>4+</sup>. A la Figura VI. 2 es mostra una representació gràfica del nucli del clúster, [Ce(μ<sub>3</sub>-O)<sub>8</sub>Mn<sub>8</sub>]<sup>12+</sup>. Cada lligand oxo es coordina de forma trihapte a un àtom Mn1, a un àtom Mn2 i a l'àtom de ceri. Els dotze lligands acetat ocupen la perifèria del nucli metàl·lic actuant única i exclusivament de pont entre diferents àtoms de manganès. Quatre molècules d'aigua completen l'esfera de coordinació de quatre àtoms Mn1. Per a cada molècula [CeMn<sub>8</sub>] hi ha dues molècules d'aigua de cristal·lització. A l'Annex 2 de la Memòria es poden trobar les distàncies i angles d'enllaç més importants del compost [CeMn<sub>8</sub>]. A la Figura VI. 3 es mostra un representació del clúster.

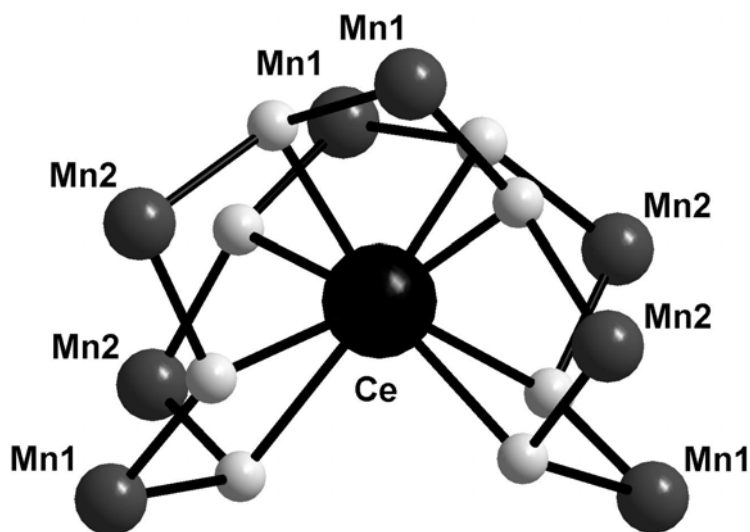


Figura VI. 2. Nucli metàl·lic del compost polinuclear [CeMn<sub>8</sub>].

L'ió  $\text{Ce}^{4+}$  és al centre de l'estructura i presenta un nombre de coordinació vuit. Es tracta de vuit àtoms d'oxigen de vuit lligands pont oxo diferents. Existeixen dos tipus de lligands oxo no equivalents: quatre d'ells presenten una distància Ce-O1 igual a 2,323 Å, mentre que per als altres quatre la distància Ce-O2 és de 2,393 Å. Cada parella [CeMn] està unida per dos lligands pont oxo, un de cada tipus.

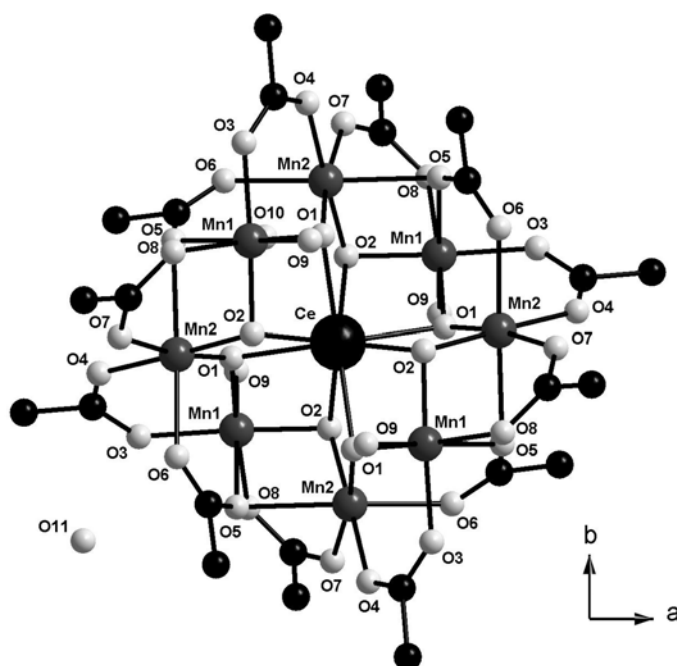


Figura VI. 3. Unitat molecular del compost polinuclear [CeMn<sub>8</sub>].



Existeixen també dos tipus diferents de manganès: Mn1 i Mn2. Els àtoms CeO1O2Mn1 són quasi bé coplanars (mostren un angle de torsió  $\alpha = 5,5^\circ$ ) a l'igual que els àtoms CeO1O2Mn2 ( $\alpha = 4,1^\circ$ ). Els dos tipus d'àtoms de manganès es diposen al voltant de l'àtom de ceri de forma alternada tal i com es mostra a la Figura VI. 3. Els angles entre aquests dos tipus de pseudo-plans també s'alternen i presenten uns valors de  $105,6^\circ$  i  $121,1^\circ$ . Els angles d'unió a través del lligand oxo entre ions  $\text{Mn}^{3+}$  són de  $106,83^\circ$  i  $123,49^\circ$  per als àtoms Mn1O2Mn2 i Mn1O1Mn2 respectivament.

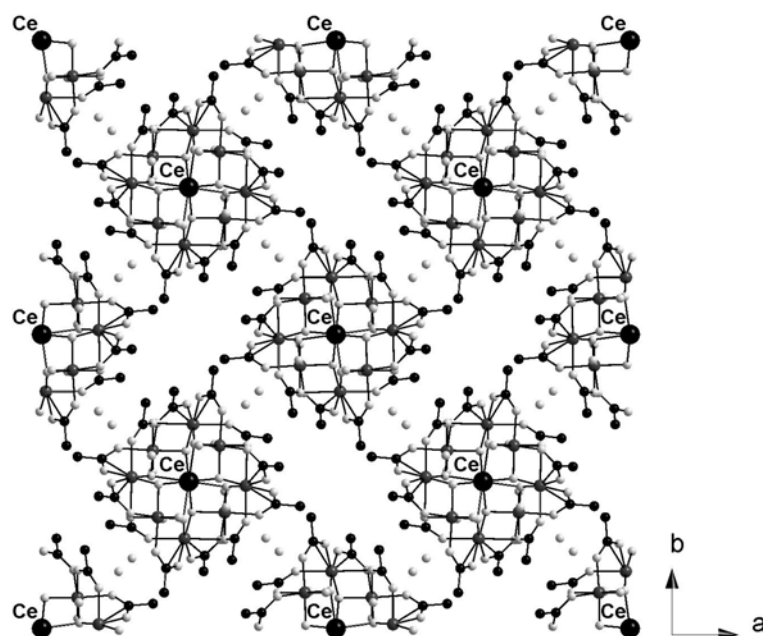
Cristal·logràficament apareixen tres lligands acetat pont diferents: els de tipus Ac1 són quatre i actuen de lligand pont entre un Mn1 i un Mn2; les distàncies C-O del seu grup carboxilat són 1,209 (O7) i 1,286 Å (O8). Els acetats tipus Ac2 són també quatre i també fan de lligand pont entre els mateixos àtoms de manganès; les distàncies C-O són en aquest cas de 1,218 (O4) i 1,285 Å (O3). Finalment, el tercer tipus d'acetat, Ac3, actua de pont triple entre dos àtoms de Mn2 i un de Mn1; les distàncies C-O són més llargues i iguals a 1,239 (O6) i 1,301 Å (O5); n'hi ha quatre unitats per molècula. Tots tres tipus presenten una coordinació als àtoms de manganès de tipus *syn-syn*.

Els àtoms de Mn1 presenten una esfera de coordinació formada per tres àtoms d'oxigen de tres lligands acetat diferents, cadascun d'un dels tres tipus. Es coordinen també als àtoms Mn1 dos àtoms d'oxigen de dos lligands pont oxo i finalment un àtom d'oxigen d'una molècula d'aigua terminal (O9). Pel que fa a l'altre tipus d'àtoms de manganès (Mn2), aquests presenten una esfera de coordinació amb quatre àtoms d'oxigen de quatre lligands pont acetat diferents, un d'un lligand Ac1, un d'un lligand Ac2 i dos de lligands Ac3. Completen la coordinació dos lligands pont oxo. Ambdós tipus d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  tenen un nombre de coordinació sis i la seva geometria és la d'un octàedre amb una distorsió clarament axial d'acord amb una elongació de tipus Jahn-Teller. Les distàncies Mn-O més curtes són en tots dos casos les corresponents als lligands oxo, 1,832 i 1,893 Å per al Mn1 i 1,844 i 1,873 Å per al Mn2. A continuació vénen les distàncies Mn-O pertanyents a l'acetat Ac1 i després a l'acetat Ac2, 1,982 i 2,001 Å respectivament per al Mn1 i 1,931 i 1,958 Å respectivament per al Mn2. Finalment, en disposició *trans* i formant l'eix d'anisotropia axial dels octàedres, apareixen a una distància significativament més llarga que les anteriors, els àtoms d'oxigen de la

molècula d'aigua (2,175 Å) i del lligand acetat Ac3 (2,246 Å) per al Mn1, i els dos àtoms d'oxigen dels dos lligands acetat tipus Ac3 (2,160 i 2,305 Å) del Mn2.

A la Figura VI. 4 es mostra una projecció de l'empaquetament cristal·lí en el pla *ab*. Les molècules es disposen una al costat de l'altre en el pla. Aquests empaquetaments són completament paral·lels al pla *ab* i se sobreposen de forma absoluta al llarg de l'eix *c*.

No ha estat possible localitzar els àtoms d'hidrogen de les molècules d'aigua de coordinació com tampoc de les de cristal·lització.



**Figura VI. 4.** Projecció de l'empaquetament cristal·lí en el pla *ab* pel compost polinuclear [CeMn<sub>8</sub>].

### 2.3. Estudi magnètic del compost

Les espècies paramagnètiques d'aquest compost són els vuit ions Mn<sup>3+</sup>, ja que el ceri es troba en estat d'oxidació +4 i per tant és diamagnètic. Per tant les propietats magnètiques d'aquest clúster vindran governades per les diferents interaccions establertes entre els ions de manganès(III) a través dels lligands pont oxo i acetat, així com possiblement a través de la unitat diamagnètica [O-Ce-O].

Les mesures de susceptibilitat magnètica s'han recollit en l'interval de 2 fins a 300 K a 8000 G (alta temperatura) i a 400 G ( $T < 30$  K) per tal d'evitar problemes de saturació de la mostra. A la Figura VI. 5 es mostra la variació de  $\chi_M T$  enfront de la temperatura. A 300 K el valor de  $\chi_M T$  és de  $27,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Aquest valor és superior al valor de  $24 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  esperat per a vuit ions  $\text{Mn}^{3+}$  desacoblats amb quatre electrons desaparellats cadascun d'ells. A mesura que la temperatura disminueix, el valor de  $\chi_M T$  augmenta fins a arribar a presentar un valor màxim de  $37,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 36 K. Per sota d'aquesta temperatura la corba decreix dràsticament fins a assolir un valor de  $29,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 1,88 K.

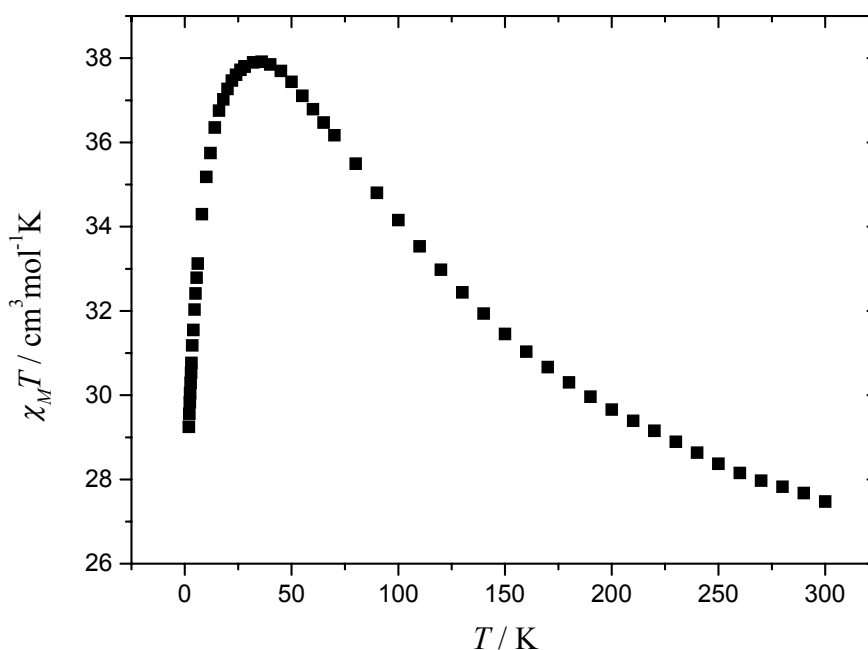
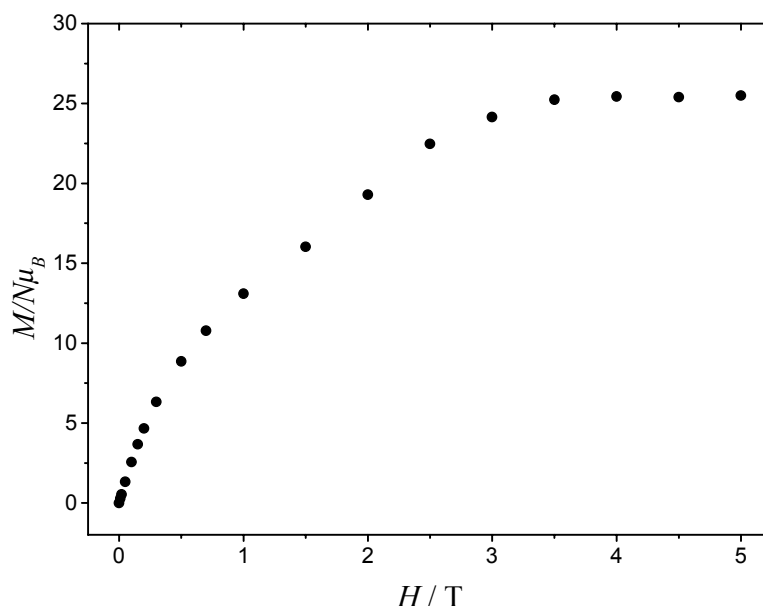


Figura VI. 5. Dependència tèrmica de  $\chi_M T$  per al compost polinuclear  $[\text{CeMn}_8]$ .

De la forma de la corba es pot deduir que la interacció entre ions  $\text{Mn}^{3+}$  en el compost és clarament de tipus ferromagnètic. La mesura de magnetització en funció del camp magnètic aplicat (Figura VI. 6) a 2 K indica que l'estat fonamental del compost presenta un valor d'espín  $S = 13$ , és a dir que el clúster presenta 26 electrons desaparellats. El compost no mostra histèresi a una temperatura de 2 K.



**Figura VI. 6.** Magnetització del compost polinuclear  $[\text{CeMn}_8]$  en funció del camp magnètic.

Al final del primer apartat d'aquest Capítol es comentava la publicació d'un compost polinuclear *d-f* amb ions  $\text{Mn}^{3+}$  i  $\text{Ce}^{4+}$  preparat per Christou et al. que presentava una unitat molecular pràcticament idèntica a la del compost  $[\text{CeMn}_8]$  descrita en aquest Apartat i que s'abreviarà com  $[\text{CeMn}_8^{\text{Ch}}]$ .<sup>21</sup> El mètode d'obtenció és completament diferent per als dos compostos; això és indicatiu de la gran estabilitat d'aquesta unitat molecular així com del paper crucial de l'ió  $\text{Ce}^{4+}$  a l'estructura, ja que fins i tot partint d'un reactiu de  $\text{Ce}^{3+}$ , es produeix l'oxidació de l'ió lantànid. El comportament magnètic dels dos compostos segueix la mateixa tendència però el clúster presentat en aquesta Memòria,  $[\text{CeMn}_8]$ , presenta valors molt diferents dels observats en el compost ja publicat:

El compost  $[\text{CeMn}_8^{\text{Ch}}]$  parteix d'un valor de  $\chi_{\text{M}}T$  de  $32,3 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  a 300 K que augmenta fins a assolir un màxim de  $61,3 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  a 6,5 K. A temperatures inferiors la corba decreix fins a un valor de  $59,5 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  a 5 K. La Taula VI. 3 mostra resumidament les diferències entre el comportament magnètic de tots dos compostos.

**Taula VI. 3.** Taula comparativa del comportament de  $\chi_{MT}$  amb la temperatura per a dos clústers [CeMn<sub>8</sub>] de fórmula molecular [CeMn<sub>8</sub>(O)<sub>8</sub>(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] idèntica.

	[CeMn <sub>8</sub> ]	[CeMn <sub>8</sub> <sup>Ch</sup> ]
<b><math>\chi_{MT}</math> a 300 K</b> (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> K)	27,5	32,3
<b><math>\chi_{MT}</math> (T del màxim)</b> (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> K)	37,9 (36 K)	61,3 (6,5 K)
<b><math>\chi_{MT}</math> (baixa T)</b> (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> K)	29,3 (1,88 K)	59,5 (5 K)

El valor de  $\chi_{MT}$  a temperatura ambient per al compost [CeMn<sub>8</sub><sup>Ch</sup>] és superior a l'observat en el clúster [CeMn<sub>8</sub>] el que sembla indicar que l'acoblament ferromagnètic és més efectiu per al clúster [CeMn<sub>8</sub><sup>Ch</sup>].

El màxim de  $\chi_{MT}$  per al compost [CeMn<sub>8</sub><sup>Ch</sup>] presenta un valor molt més elevat que per al compost presentat en aquesta Memòria amb una diferència de 23,4 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K. A més la temperatura a la que es presenta aquest màxim per al compost [CeMn<sub>8</sub>] és de 36 K mentre que per al compost [CeMn<sub>8</sub><sup>Ch</sup>] és de 6,5 K. Això podria ser indicatiu d'un major nombre d'interaccions intermoleculares en el compost [CeMn<sub>8</sub>] que es manifestarien ja des de temperatures més elevades fent disminuir abans el valor de  $\chi_{MT}$  sense que la corba assoleixi el valor corresponent a l'estat fonamental de la molècula. També influiran els diferents valors del paràmetre *D* en ambdós compostos.

Les mesures de magnetització en funció del camp magnètic aplicat mostren un estat fonamental amb *S* = 13 per al compost [CeMn<sub>8</sub>], mentre que les mateixes mesures semblen indicar la presència d'un estat fonamental d'espín *S* = 16 per al compost [CeMn<sub>8</sub><sup>Ch</sup>] publicat per Christou et al.

Així com en el compost [CeMn<sub>8</sub>] s'observa un sol tipus d'unitat molecular, en el compost [CeMn<sub>8</sub><sup>Ch</sup>] existeixen dues unitats moleculares cristal·logràficament no equivalents amb distàncies i angles d'enllaç lleugerament diferents. En qualsevol de les

dues, a l'igual que en el compost  $[\text{CeMn}_8]$ , existeixen diverses vies d'intercanvi magnètic entre ions  $\text{Mn}^{3+}$ .

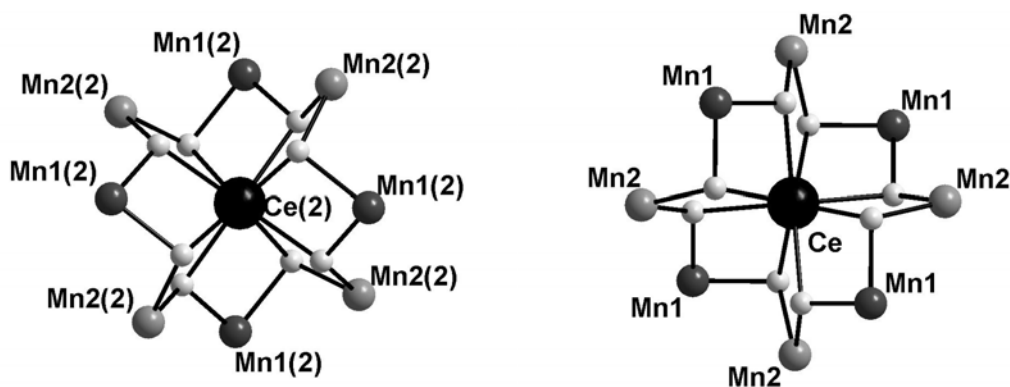
Modes d'interacció Mn1-Mn2:

- 1) a través dels dos ponts oxo amb els quals també s'uneixen a l'ió diamagnètic  $\text{Ce}^{4+}$  (Mn1-O1-Mn2; Mn1-O2-Mn2).
- 2) a través dels tres ponts acetat *syn-syn* (Mn1-O3C1O4-Mn2; Mn1-O5C3O6-Mn2; Mn1-O8C5O7-Mn2).
- 3) a través d'un pont oxo provinent d'un mateix lligand acetat (Mn1-O5-Mn2).

Modes d'interacció Mn2-Mn2:

- 1) a través d'un pont acetat *syn-syn* (Mn2-O5C3O6-Mn2).

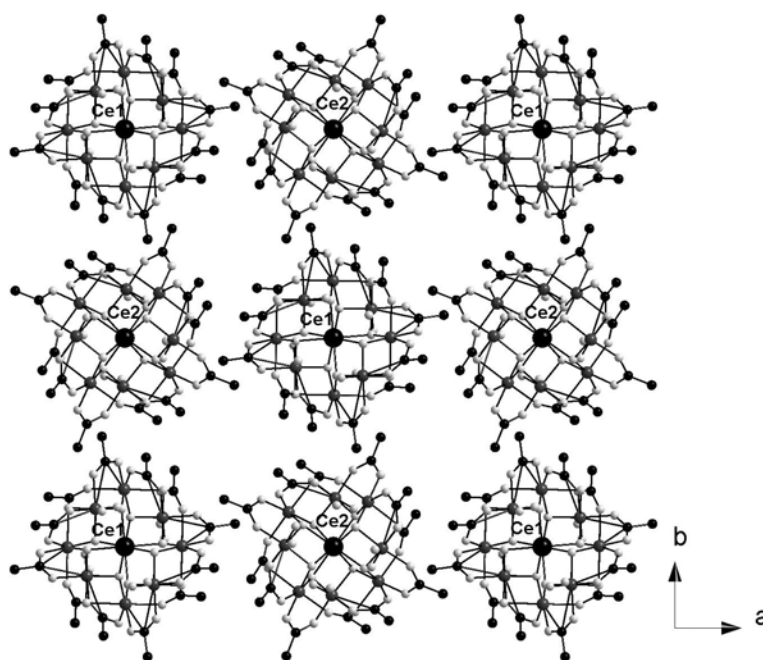
Estudis futurs aniran encaminats a detectar diferències significatives en les distàncies i angles d'enllaç dins del clúster entre la molècula única del compost  $[\text{CeMn}_8]$  i les dues molècules del compost  $[\text{CeMn}_8^{\text{Ch}}]$ . Caldrà analitzar el comportament magnètic d'aquests compostos en funció de les relacions magneto-estructurals establertes per a sistemes amb ions  $\text{Mn}^{3+}$  units mitjançant lligands pont oxo i carboxilat. A la Figura VI. 7 es mostren les dues molècules del compost  $[\text{CeMn}_8^{\text{Ch}}]$  per tal de poder comparar-ne l'orientació relativa en el cristall.



**Figura VI. 7.** Orientació relativa de les dues molècules no equivalents del compost polinuclear  $[\text{CeMn}_8^{\text{Ch}}]$ .

Tenint en compte les diferents orientacions de la figura anterior, les dues molècules tindran respostes magnètiques diferents davant d'un camp magnètic extern aplicat en una direcció determinada. En el compost  $[\text{CeMn}_8]$  la diferència d'orientació relativa entre dues unitats és molt més petita i per tant tots els àtoms Mn1 per una banda i tots els Mn2 per l'altra estaran orientats de la mateixa manera i tindran respostes similars davant del camp. Aquestes diferències en principi només es manifestarien en mesures magnètiques de monocristall, on existeix un únic cristall orientat amb el camp magnètic. En aquest cas s'observaria la diferent anisotropia magnètica entre els cristalls dels compostos  $[\text{CeMn}_8]$  i  $[\text{CeMn}_8^{\text{Ch}}]$ .

Però no només existeixen dues molècules no equivalents en el compost  $[\text{CeMn}_8^{\text{Ch}}]$ , sinó que a més el seu empaquetament cristal·lí és diferent del del compost presentat en aquesta Memòria. Tant el compost  $[\text{CeMn}_8]$  com el  $[\text{CeMn}_8^{\text{Ch}}]$  cristal·litzen en el sistema tetragonal però mentre que el primer, tal i com es pot veure a la Taula VI. 2, pertany al grup espacial  $P-4b2$ , el segon pertany al  $I-4$ . La diferència en l'empaquetament del cristall donarà lloc a interaccions intermoleculares diferents en un cas i en l'altre i això modificarà les propietats del compost a baixa temperatura. A la Figura VI. 8 es mostra l'empaquetament cristal·lí en el pla  $ab$  per al compost  $[\text{CeMn}_8^{\text{Ch}}]$  per tal de poder comparar-lo amb el del compost  $[\text{CeMn}_8]$  de la Figura VI. 4.



**Figura VI. 8.** Projecció de l'empaquetament cristal·lí en el pla  $ab$  pel compost  $[\text{CeMn}_8^{\text{Ch}}]$ .

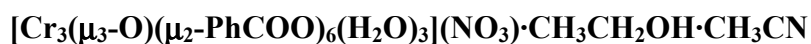
Per tant, els diferents factors que podrien modificar les propietats magnètiques d'un compost a l'altre i que caldrà estudiar en el futur es resumeixen a continuació:

1. Distàncies i angles d'enllaç intramoleculars entre ions  $\text{Mn}^{3+}$  i lligands pont oxo i acetat.
2. Efecte de l'orientació relativa de les dues molècules no equivalents en el compost  $[\text{CeMn}_8^{\text{Ch}}]$  sobre l'anisotropia magnètica del cristall.
3. Efecte de la diferència en l'empaquetament cristal·lí dels dos compostos.

### 3. Compostos triangulars de crom(III)

#### 3.1. Síntesi dels compostos

Les dues síntesis descrites en aquest apartat es van realitzar originalment amb l'addició de  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  hidratat ja que l'objectiu plantejat era preparar nous compostos mixtos *d-f* d'elevada nuclearitat. Enlloc d'això s'han obtingut dos compostos trinuclears homometàl·lics de  $\text{Cr}^{3+}$ , on un d'ells s'utilitza com a precursor sintètic de l'altre, amb propietats magnètiques força interessants. La descripció de les síntesis en aquest apartat no inclou l'addició del nitrat de lantànid(III) ja que experimentalment s'ha observat que la seva presència en el medi de reacció no té cap influència en el producte obtingut.



La síntesi d'aquest compost s'ha dut a terme a partir de la mescla d'una dissolució de 2 mmol (0,80 g) de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en 20 ml d'etanol i d'una altra dissolució de 12 mmol (1,45 g) d'àcid benzoic ( $\text{PhCOOH}$ ) en 20 ml d'acetonitril. La mescla es manté a reflux durant una hora. En acabar es deixa la dissolució de color verd intens en repòs a temperatura ambient. L'evaporació del dissolvent permet la cristal·lització del producte desitjat en 24 hores. S'obtenen cristalls de color verd intens molt inestables fora de la dissolució a temperatura ambient. El rendiment calculat en la síntesi d'aquest producte és de l'ordre del 90%. Els resultats de les anàlisis elementals de C, H i N d'aquest



producte junt amb els percentatges teòrics d'aquests elements es mostren a l'Annex 1 del treball. Aquest compost s'abreviarà com **[Cr<sub>3</sub>O]**.

**[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>]**

Per sintetitzar aquest compost cal partir del compost precursor triangular de Cr<sup>3+</sup> [Cr<sub>3</sub>O], la síntesi del qual s'ha descrit anteriorment.

A una dissolució de 1,83 mmol aprox. (1,86 g) del compost [Cr<sub>3</sub>O] dissolts en 15 ml d'etanol se li afegeixen 5,49 mmol (0,86 g) de 2,2'-bipiridina (bpy). Es prepara una altra dissolució de 10,98 mmol (0,84 g) de tiocianat d'amoni, NH<sub>4</sub>SCN, en 10 ml de *N,N'*-dimetilformamida (DMF). S'afegeix la segona dissolució sobre la primera i la mescla de color verd final s'introdueix en un tub de Teflon. La reacció es duu a terme en condicions de pressió i temperatura elevades emprant una auto-clau. La mescla de reacció s'escalfa des de temperatura ambient fins a 138 °C en un interval de temps d'una hora. Es manté a aquesta temperatura durant 24 hores i després se sotmet a una rampa de temperatura que li permeti assolir de nou la temperatura ambient (25°C) en un temps de 8 hores. En acabar la reacció, la dissolució ha adquirit un color marró fosc i al fons del tub han aparegut cristalls del mateix color aptes per a la resolució de la seva estructura per difracció de raigs X de monocristall. El rendiment calculat en la síntesi d'aquest producte és de l'ordre del 75%. Els resultats de les anàlisis elementals de C, H, N i S junt amb els percentatges teòrics d'aquests elements es mostren a l'Annex 1 del treball. Aquest compost s'abreviarà com **[Cr<sub>3</sub>Obpy]**.

El motiu de dur a terme la síntesi dins d'una auto-clau a pressió i temperatura elevada (síntesi solvotèrmica) respon a la gran quantitat de sistemes dels qual se n'ha aconseguit augmentar la nuclearitat o dimensionalitat treballant en condicions més extremes.<sup>24</sup>

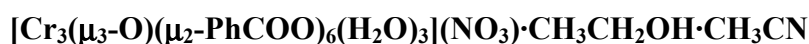
---

<sup>24</sup> Chesnut, D.J.; Kusnetzow, A.; Zubieta, J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; **1998**; 4081-4083 / Yufit, D.S.; Price, D.J.; Howard, J.A.K.; Gutschke, S.O.H.; Powell, A.K.; Wood, P.T.; *Chem. Commun.*; **1999**; 1561-1562 / Gutschke, S.O.H.; Price, D.J.; Powell, A.K.; Wood, P.T.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **1999**; 38; No.8; 1088-1090 / Chen, Z.-F.; Xiong, R.-G.; Zhang, J.; Zuo, J.-L.; You, X.-Z.; Che, C.-M.; Fun, H.-K.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; **2000**; 4010-4012 / Spandl, J.; Brüdgam, I.; Hartl, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.*;

Alguns compostos mixtos amb lantànids i metalls de transició ja han estat preparats amb aquest mètode.<sup>25</sup> Malauradament no s'ha pogut assolir l'objectiu desitjat en aquest cas i les noves condicions de pressió i temperatura han modificat simplement la geometria del triangle inicial d'ions  $\text{Cr}^{3+}$  amb el lligand pont oxo central actuant com a  $\mu_3\text{-O}$  i han afavorit la substitució d'alguns dels seus lligands carboxilat per amines aromàtiques. El mètode de síntesi solvotèrmica ha permès també coordinar el lligand tiocianat ( $\text{SCN}^-$ ) als àtoms de crom i per tant el nou compost podria ser emprat com a precursor de compostos de major nuclearitat aprofitant la presència d'un segon àtom coordinant al lligand.

## 3.2. Caracterització dels compostos

### 3.2.1. Espectroscòpia d'infraroig



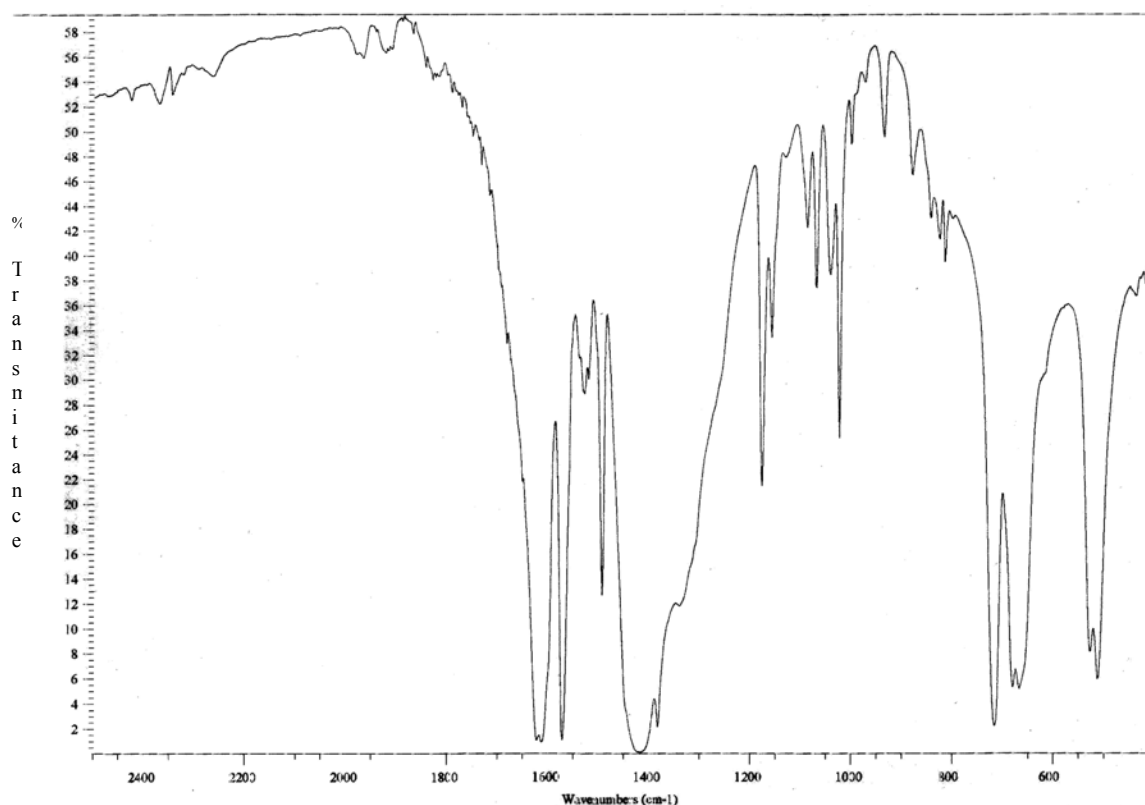
L'espectre d'infraroig ha estat enregistrat en l'interval de freqüències comprès entre 4000 i 400  $\text{cm}^{-1}$ . A la Figura VI. 9 es mostra l'espectre del compost  $[\text{Cr}_3\text{O}]$  des de 2500 fins a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

A l'espectre es poden apreciar les bandes característiques del lligand carboxilat, algunes de les quals ( $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ ) apareixen a valors de freqüència lleugerament superiors ( $\nu > 1600 \text{ cm}^{-1}$ ) als observats per als lligands acetat del compost  $[\text{CeMn}_8]$  (Taula VI. 1). Aquesta banda confirma la presència del lligand benzoat al compost.

---

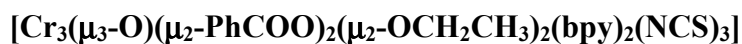
**2001**; 40; No.21; 4018-4020 / Larsen, F.K.; McInnes, E.J.L.; El Mkami, H.; Overgaard, J.; Piligkos, S.; Rajaraman, G.; Rentschler, E.; Smith, A.A.; Smith, G.M.; Boote, V.; Jennings, M.; Timco, G.A.; Winpenny, R.E.P.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2003**; 42; No.1; 101-105 / Spandl, J.; Daniel, C.; Brüdgam, I.; Hartl, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2003**; 42; No.10; 1163-1166.

<sup>25</sup> Liang, Y.; Hong, M.; Su, W.; Cao, R.; Zhang, W.; *Inorg. Chem.*; **2001**; 40; 4574-4582.



**Figura VI. 9.** Espectre d'infraroig del compost triangular  $[\text{Cr}_3\text{O}]$ .

Entre  $1250$  i  $1500\text{ cm}^{-1}$  apareixen totes les bandes característiques de les vibracions d'enllaç simètriques i asimètriques del contraanió nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ).<sup>23</sup> El solapament de totes elles dóna lloc a una banda ampla i asimètrica que oculta la banda de vibració d'enllaç simètrica ( $\nu_s(\text{COO})$ ) del grup carboxilat del lligand benzoat.



L'espectre d'infraroig per al compost  $[\text{Cr}_3\text{Obpy}]$  ha estat enregistrat en l'interval de freqüències comprès entre  $4000$  i  $400\text{ cm}^{-1}$ . A la Figura VI. 10 es mostra l'espectre pel compost  $[\text{Cr}_3\text{Obpy}]$  en aquest interval.

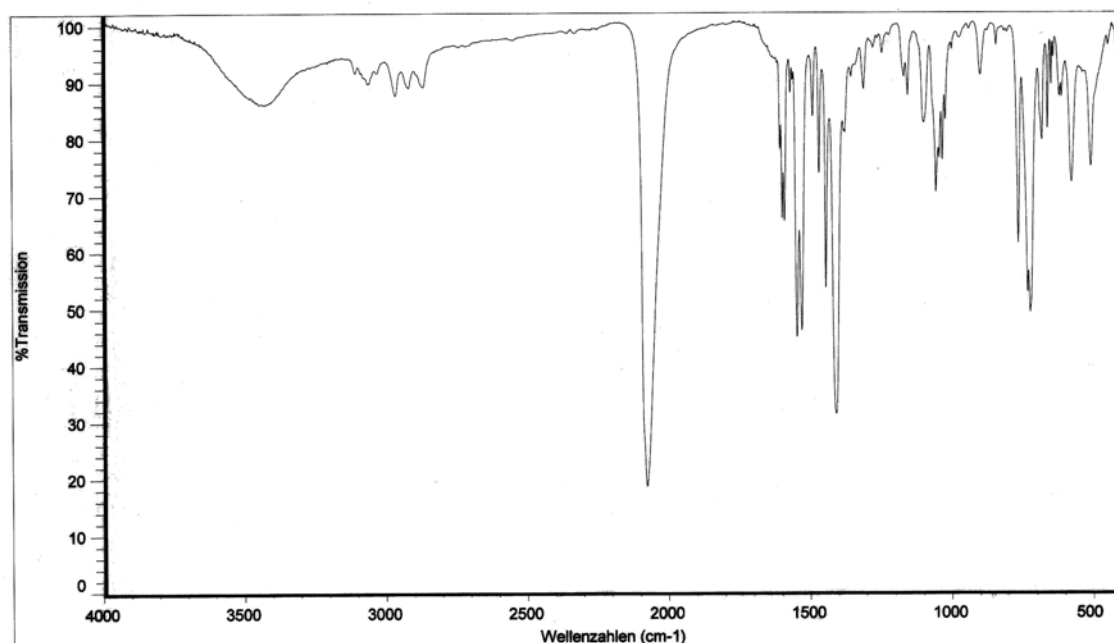
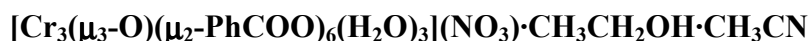


Figura VI. 10. Espectre d'infraroig del compost triangular  $[Cr_3Obpy]$ .

A l'espectre es pot observar la desaparició de les bandes amples pròpies de l'anió nitrat al voltant de  $1400\text{ cm}^{-1}$  que apareixien en el compost  $[Cr_3O]$ . L'absència d'aquestes bandes torna a deixar al descobert les vibracions característiques dels grups carboxilat dels lligands benzoat presents al compost  $[Cr_3Obpy]$  així com també algunes de les vibracions dels anells aromàtics de les molècules de 2,2'-bipiridina.

La banda intensa situada a  $2077\text{ cm}^{-1}$ , corresponent a la vibració de triple enllaç C-N, confirma la coordinació del lligand tiocianat al metall.

### 3.2.2. Difracció de raigs X de monocristall



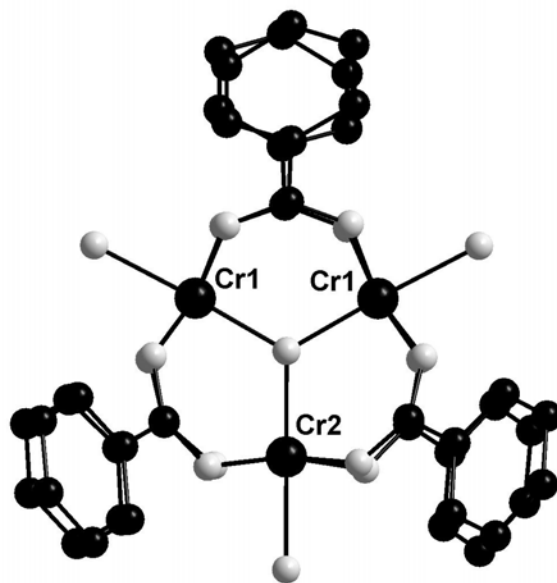
S'ha dut a terme la resolució de l'estructura del compost triangular  $[Cr_3O]$  mitjançant la tècnica de difracció de raigs X de monocristall a baixa temperatura donat que els cristalls no són estables fora de la dissolució a temperatura ambient. L'anàlisi cristal·logràfica ha revelat que es tracta d'un compost de fórmula

$[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-PhCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ . El compost cristal·litza en el sistema monoclínic amb grup espacial  $C2/c$ . Les dades cristal·logràfiques per a aquest compost estan recollides a la Taula VI. 4.

Taula VI. 4. Dades cristal·logràfiques del compost triangular  $[\text{Cr}_3\text{O}]$ .

	$[\text{Cr}_3\text{O}]$
<b>Fórmula empírica</b>	$\text{Cr}_3\text{C}_{46}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_{20}$
<b>Pes molecular</b>	1101,84
<b>Sistema cristal·lí</b>	Monoclínic
<b>Grup espacial</b>	$C2/c$
<b>Z</b>	4
<b>A (Å)</b>	10,9596(9)
<b>b (Å)</b>	24,9214(19)
<b>c (Å)</b>	21,9436(17)
<b><math>\alpha</math> (°)</b>	90
<b><math>\beta</math> (°)</b>	92,268(2)
<b><math>\gamma</math> (°)</b>	90
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	5988,7(8)
<b>Radiació (Mo <math>K_\alpha</math>), Å</b>	0,71073
<b><math>\rho</math> (calc) (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,330
<b><math>\mu_{\text{calc}}</math> (mm<sup>-1</sup>)</b>	0,608
<b>T (K)</b>	173(2)
<b>F(000)</b>	2476
<b>Interval de <math>\Theta</math> (recol·lecció dades)</b>	1,86-26,37°
<b>Total reflexes mesurats</b>	18057
<b>Reflexes independents [R(int)]</b>	6115 [0,0503]
<b>Assoliment de <math>\Theta_{\text{max}}</math> (%)</b>	99,9
<b>Afin. paràmetres, restriccions</b>	356, 2
<b>Índex R finals<sup>a</sup> [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	R1 = 0,0722 wR2 = 0,2144
<b>Índex R totals<sup>a</sup></b>	R1 = 0,1074 wR2 = 0,2424
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1,046

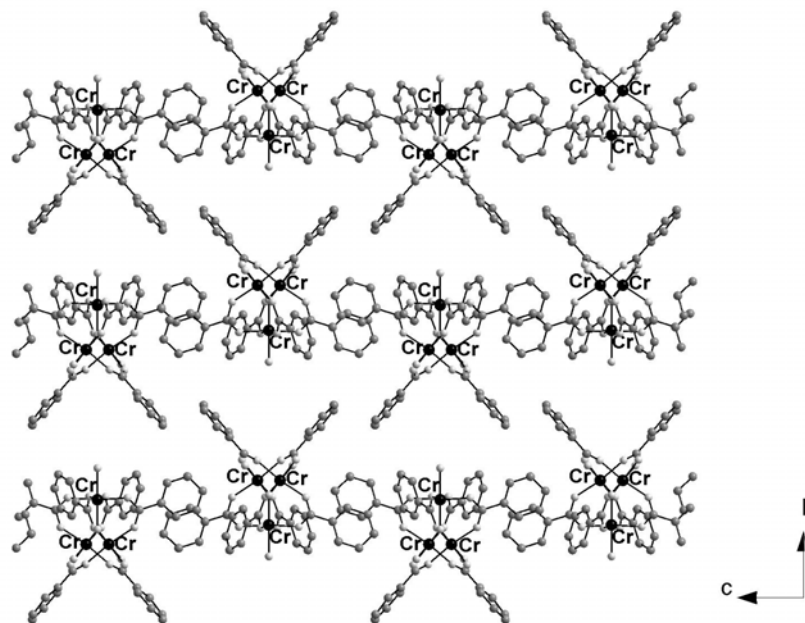
A l'Annex 2 de la Memòria es poden trobar les distàncies i angles d'enllaç més importants del compost  $[\text{Cr}_3\text{O}]$ . Una representació de la unitat molecular del complex es mostra a la Figura VI. 11.



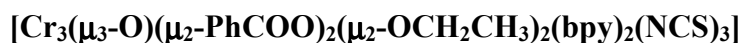
**Figura VI. 11.** Unitat molecular del compost triangular  $[\text{Cr}_3\text{O}]$ .

Els tres àtoms de crom i el seu lligand pont oxo central estan compresos dins del mateix pla. El lligand oxo actua com a pont triple entre els tres ions  $\text{Cr}^{3+}$ . Existeixen dos tipus d'àtoms de crom (Cr1; Cr2): la diferència es deu simplement a petites diferències en les distàncies d'enllaç de l'ordre de 0,02-0,03 Å. Els tres àtoms de crom formen pràcticament un triangle equilàter. Cadascun dels ions  $\text{Cr}^{3+}$  presenta un nombre de coordinació igual a 6: quatre àtoms d'oxigen de quatre molècules de benzoat diferents, un àtom d'oxigen d'una molècula d'aigua i, en *trans* a aquesta, el lligand central oxo formen l'esfera de coordinació de l'ió. Els sis àtoms d'oxigen formen un octàedre distorsionat al voltant de l'àtom de crom on tots els angles entre qualsevol dels àtoms d'oxigen dels lligands benzoat, l'àtom de crom i l'àtom d'oxigen de la molècula d'aigua coordinada a l'ió són inferiors a  $90^\circ$ . La distància Cr-O més llarga correspon en tots tres casos a l'àtom d'oxigen de la molècula d'aigua de coordinació i la més curta a l'àtom d'oxigen del lligand pont oxo central. Els tres angles Cr-( $\mu_3$ -O)-Cr són iguals entre ells i presenten un valor de  $120^\circ$ . Però existeixen dues distàncies Cr-Cr lleugerament diferents: Cr1-Cr2 = 3,287 Å; Cr1-Cr1 = 3,278 Å.

A la Figura VI. 12 es mostra una projecció de l'estructura cristal·lina per al compost  $[\text{Cr}_3\text{O}]$  en el pla  $bc$ . Tal i com es pot veure, les diferents molècules triangulars es disposen de forma inversa l'una respecte de l'altra al llarg de l'eix  $c$  del cristall.



**Figura VI. 12.** Projecció de l'empaquetament cristal·lí en el pla  $bc$  per al compost triangular  $[\text{Cr}_3\text{O}]$ .



S'ha dut a terme la resolució de l'estructura del compost triangular  $[\text{Cr}_3\text{Obpy}]$  mitjançant la tècnica de difracció de raigs X de monocristall a baixa temperatura donat que els cristalls no són estables fora de la dissolució a temperatura ambient. L'anàlisi cristal·logràfica ha revelat que es tracta d'un compost de fórmula  $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-PhCOO})_2(\mu_2\text{-OCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{bpy})_2(\text{NCS})_3]$ . El compost cristal·litza en el sistema monoclínic amb grup espacial  $P2_1/n$ . Les dades cristal·logràfiques per a aquest compost estan recollides a la Taula VI. 5.

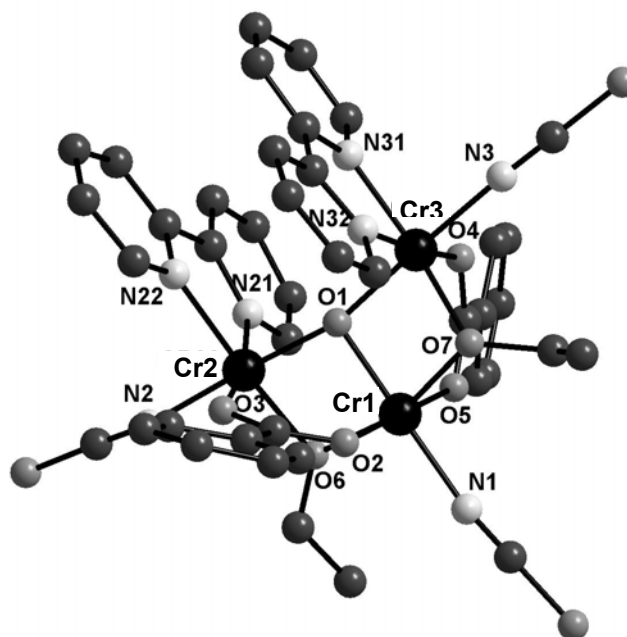
Taula VI. 5. Dades cristal·logràfiques del compost triangular [Cr<sub>3</sub>Obpy].

<b>[Cr<sub>3</sub>Obpy]</b>	
<b>Fórmula empírica</b>	Cr <sub>3</sub> C <sub>41</sub> H <sub>36</sub> N <sub>7</sub> O <sub>7</sub> S <sub>3</sub>
<b>Pes molecular</b>	990,95
<b>Sistema cristal·lí</b>	Monoclínic
<b>Grup espacial</b>	P2 <sub>1</sub> /n
<b>Z</b>	4
<b>a (Å)</b>	12,037(3)
<b>b (Å)</b>	16,684(4)
<b>c (Å)</b>	21,384(5)
<b>α (°)</b>	90
<b>β (°)</b>	100,21
<b>γ (°)</b>	90
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	4271,8(18)
<b>Radiació (Mo K<math>\alpha</math>), Å</b>	0,71073
<b>ρ (calc) (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,541
<b>μ<sub>calc</sub> (mm<sup>-1</sup>)</b>	0,955
<b>T (K)</b>	173(2)
<b>F(000)</b>	2028
<b>Interval de Θ (recol·lecció dades)</b>	1,55-20,81°
<b>Total reflexes mesurats</b>	22149
<b>Reflexes independents [R(int)]</b>	4473 [0,0464]
<b>Assoliment de Θ<sub>max</sub> (%)</b>	100,0
<b>Afin. paràmetres, restriccions</b>	644, 0
<b>Índex R finals<sup>a</sup> [I &gt; 2σ(I)]</b>	R1 = 0.0507 wR2 = 0,1311
<b>Índex R totals<sup>a</sup></b>	R1 = 0,0700 wR2 = 0.1433
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1,035

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

A l'Annex 2 de la Memòria es poden trobar les distàncies i angles d'enllaç més importants del compost [Cr<sub>3</sub>Obpy]. La unitat molecular del compost està formada novament per tres ions Cr<sup>3+</sup> que aquesta vegada formen un triangle isòsceles. Els tres àtoms de crom segueixen estant units per un lligand pont oxo (O1). Aquesta vegada però, l'angle diedre Cr1Cr2Cr3O1 presenta un valor de 9,22°. Una representació de la unitat molecular d'aquest compost es mostra a la Figura VI. 13.





**Figura VI. 13.** Unitat molecular del compost triangular  $[Cr_3Obpy]$ .

En aquest cas, els tres àtoms de crom no són cristal·logràficament equivalents degut als diferents lligands que formen les seves respectives esferes de coordinació i també a petites diferències en les distàncies i angles d'enllaç entre els àtoms de Cr2 i Cr3. Tots els ions  $Cr^{3+}$  presenten un nombre de coordinació igual a 6 però l'entorn cristal·lí d'un dels tres ions  $Cr^{3+}$  (Cr1) és diferent del dels altres dos (Cr2 i Cr3). L'àtom Cr1 presenta a la seva esfera de coordinació dos àtoms d'oxigen de dues molècules de benzoat diferents (O2, O5), dos àtoms d'oxigen de dos lligands etanoat (O6, O7), un àtom de nitrogen d'un lligand  $SCN^-$  (N1) i, en *trans* a aquest, el lligand central oxo (O1). Els cinc àtoms d'oxigen i el de nitrogen formen un octàedre distorsionat al voltant de l'àtom Cr1. La distància Cr1-lligand més llarga correspon a un dels àtoms d'oxigen d'un lligand benzoat i la més curta, com també succeeix en els altres dos tipus de crom(III), Cr2 i Cr3, a l'àtom d'oxigen del lligand pont oxo central. L'esfera de coordinació dels altres dos àtoms de crom (Cr2 i Cr3) està formada per un àtom d'oxigen d'un lligand benzoat (O3 i O4 per al Cr2 i Cr3 respectivament), un àtom d'oxigen d'un lligand etanoat (O6 i O7 per al Cr2 i Cr3 respectivament), dos àtoms de nitrogen d'una mateixa molècula de 2,2'-bipiridina bidentada (N21 i N22 per al Cr2 i N31 i N32 per al Cr3), un àtom de nitrogen d'un lligand  $SCN^-$  (N2 i N3 per al Cr2 i Cr3 respectivament) i, en *trans* a aquest, el lligand central oxo (O1). En aquests dos àtoms de crom, les distàncies

Cr-lligand més llargues corresponen als dos nitrogens de l'amina aromàtica. Els angles Cr-( $\mu_3$ -O)-Cr són tots tres diferents: Cr1O1Cr2 = 98,12°; Cr2O1Cr3 = 164,5°; Cr3O1Cr1 = 97,11°. Aquests angles donen lloc a tres distàncies Cr-Cr diferents, de les quals una es desvia significativament de les altres: Cr1-Cr2 = 2,883 Å; Cr2-Cr3 = 3,762 Å; Cr3-Cr1 = 2,866 Å.

Les molècules triangulars de [Cr<sub>3</sub>Obpy] es diposen l'una al costat de l'altra en el pla *ab* del cristall tal i com es mostra a la Figura VI. 14.

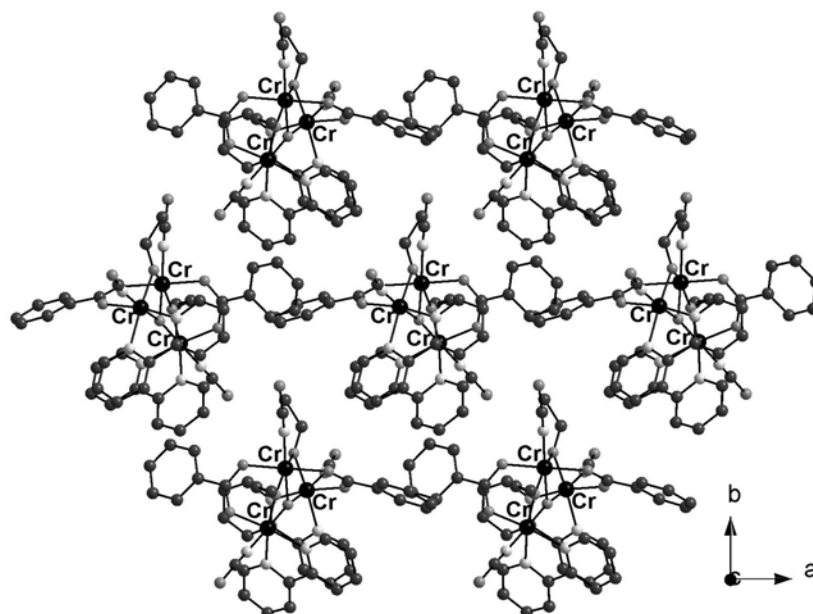
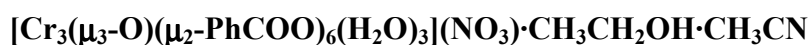


Figura VI. 14. Disposició de les molècules triangulars en el pla *ab* per al compost [Cr<sub>3</sub>Obpy].

### 3.3. Estudi magnètic dels compostos triangulars de crom(III)



Aquest compost s'incorpora a la família de complexos triangulars equilàters caracteritzats estructuralment que contenen la unitat estructural ( $\mu_3$ -oxo)hexakis( $\mu$ -carboxilat)tricrom(III). El primer compost d'aquesta família en ser caracteritzat per

difracció de raigs X de monocristall va ser el de fórmula  $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .<sup>26</sup> Tots els compostos anàlegs posteriors mostren estructures similars amb diferents carboxilats i lligands terminals del crom(III) i cristal·litzen amb diferents contraanions i molècules de dissolvent. Alguns altres precedents del compost  $[\text{Cr}_3\text{O}]$  són per exemple el complex  $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-C}_5\text{H}_5\text{NCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_7\cdot \text{NaClO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  on el lligand carboxilat emprat és el 2-piridincarboxilat,<sup>27</sup> el complex amb l'aminoàcid L-valina  $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-(CH}_3)_2\text{CHCH(NH}_3\text{)COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>28</sup> el compost amb benzoat (PhCOO) i piridina (py) de fórmula  $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-PhCOO})_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$ ,<sup>29</sup> o el compost  $\text{K}[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-PhCOO})_6(\text{F})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  on la unitat triangular de  $\text{Cr}^{3+}$  és aniònica. Sovint aquests complexos han estat poc més que caracteritzats estructuralment i l'estudi de les seves propietats magnètiques es limita a la descripció de la variació del moment magnètic amb la temperatura.

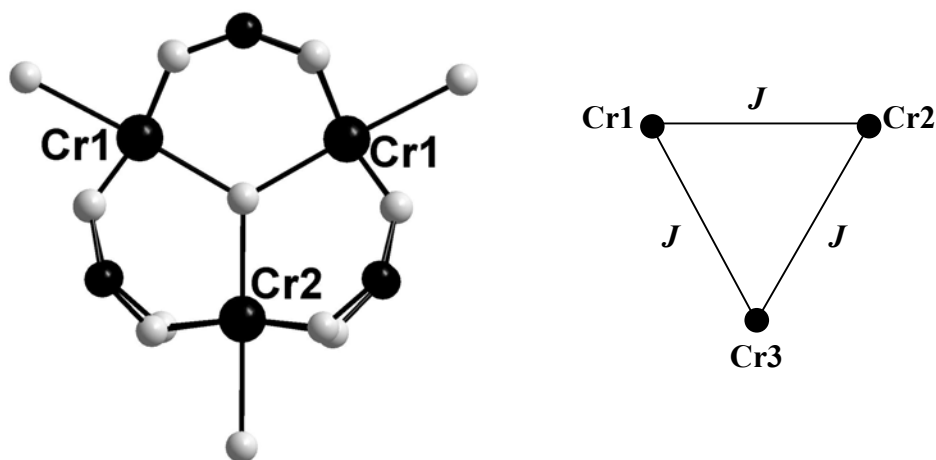
L'elevada simetria de la unitat molecular del compost  $[\text{Cr}_3\text{O}]$  permet que a nivell magnètic es pugui considerar la presència d'un eix de rotació terciari ( $\text{C}_3$ ) atravesant el lligand oxo central i perpendicular al pla dels tres àtoms de crom. La Figura VI. 15 facilita l'observació de la simetria de la molècula; en aquesta representació tan sols s'han dibuixat els àtoms que formen part de la primera esfera de coordinació dels ions junt amb els àtoms de carboni dels grups carboxilat dels sis lligands benzoat. A la dreta de la Figura VI. 15 es mostra l'esquema d'interaccions magnètiques entre ions  $\text{Cr}^{3+}$ : la simetria  $\text{C}_3$  del nucli de la molècula determina l'equivalència magnètica dels tres àtoms de crom, per tant es pot considerar una única constant d'intercanvi magnètic ( $J$ ) entre qualsevol parella d'ions  $\text{Cr}^{3+}$ , resultant de la interacció a través dels lligands pont carboxilat i del lligand pont oxo simultàniament.

<sup>26</sup> Figgis, B.N.; Robertson, G.B.; *Nature*; **1965**; 205; 694-695.

<sup>27</sup> Bradshaw, J.E.; Grossie, D.A.; Mullica, D.F.; Pennington, D.E.; *Inorg. Chim. Acta*; **1988**; 141; 41-47.

<sup>28</sup> Kato, H.; Nakata, K.; Nagasawa, A.; Yamaguchi, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; **1991**; 64; 3463-3465.

<sup>29</sup> Harton, A.; Nagi, M.K.; Glass, M.M.; Junk, P.C.; Atwood, J.L.; Vincent, J.B.; *Inorg. Chim. Acta*; **1994**; 217; 171-179.



**Figura VI. 15.** Simetria  $C_3$  de la unitat molecular del compost triangular  $[Cr_3O]$  (esquerra) i esquema d'interaccions magnètiques de la molècula (dreta).

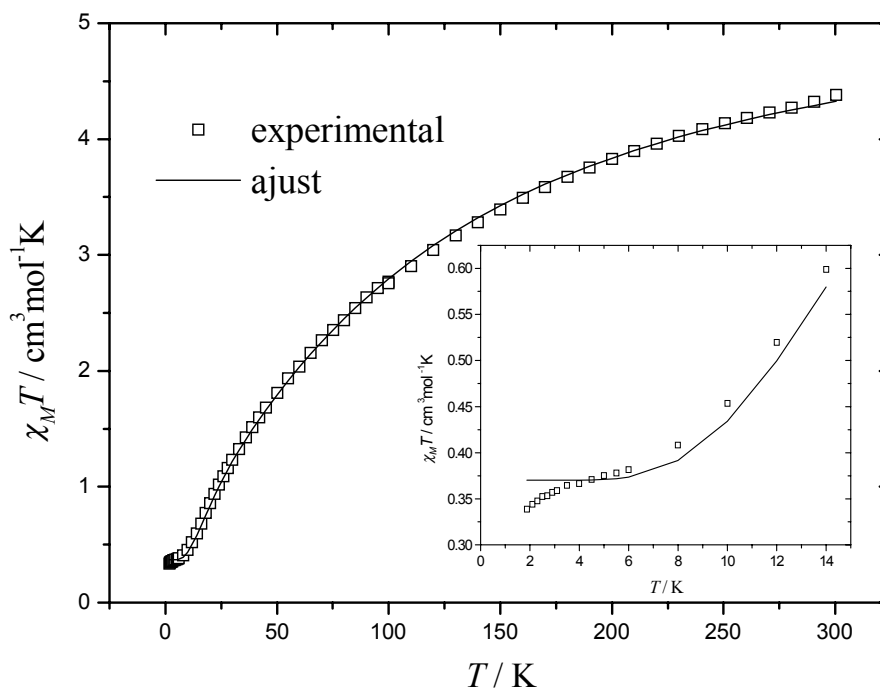
Les mesures de  $\chi_M T$  en funció de la temperatura per a aquest compost s'han realitzat a un camp de 10000 G a alta temperatura i a 200 G per sota de 100 K per tal d'evitar problemes de saturació de la mostra. El valor observat de  $\chi_M T$  a temperatura ambient (300 K) és de  $4,38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , molt inferior a l'esperat per a tres ions  $Cr^{3+}$  magnèticament aïllats ( $5,62 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). La corba decreix augmentant el seu pendent fins a 6 K, temperatura a la qual sembla que  $\chi_M T$  comenci a estabilitzar-se per un valor proper a  $0,38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Però abans que el valor s'estabilitzi la corba torna a augmentar de pendent i a decreixer fins a assolir un valor de  $0,34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 1,88 K. A partir de l'esquema d'interaccions magnètiques de la Figura VI. 15, i emprant el hamiltonià d'espín electrònic isòtrop següent:

$$\hat{H} = J (S_1 S_2 + S_2 S_3 + S_3 S_1)$$

on  $S_i = 3/2$  que és el valor de l'espín electrònic de cadascun dels ions  $Cr^{3+}$  magnèticament equivalents del compost i  $J$  la constant d'interacció magnètica entre ells, s'ha realitzat un ajust de les dades magnètiques de  $\chi_M T$  enfront de la temperatura des de 300 fins a 2 K emprant el programa CLUMAG.<sup>30</sup> A la Figura VI. 16 es mostra la

<sup>30</sup> Gatteschi, D.; Pardi, L.; *Gazz. Chim. Ital.*; **1993**; 123; 231.

variació de  $\chi_M T$  amb la temperatura observada experimentalment junt amb la corba originada a partir de l'ajust de les dades experimentals.



**Figura VI. 16.** Dependència tèrmica de  $\chi_M T$  per al compost triangular  $[\text{Cr}_3\text{O}]$  i ajust de la corba amb un hamiltonià d'espín isotrop.

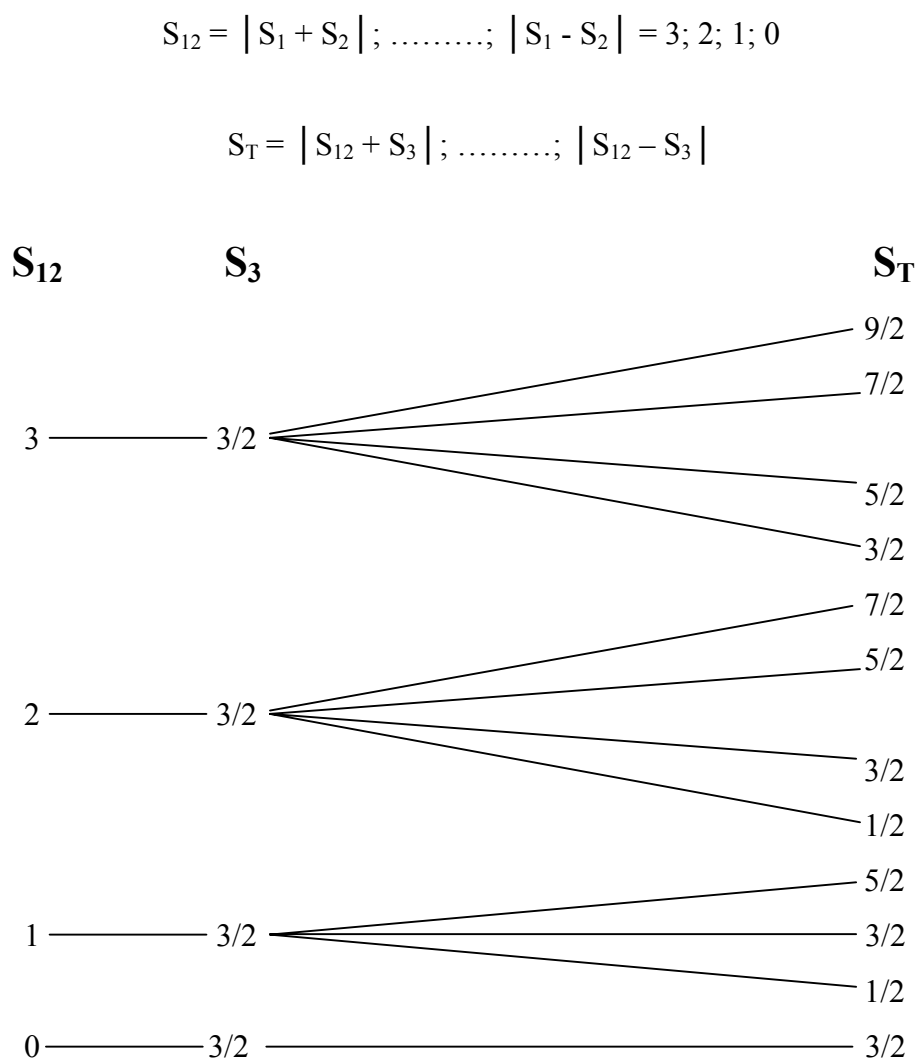
Els valors dels dos paràmetres lliures  $g_{Cr}$  i  $J$  proporcionats per l'ajust són els següents:

$$g_{Cr} = 1,98 \quad J = 20,8 \text{ cm}^{-1}$$

El valor del paràmetre  $g$  per a l'ió  $\text{Cr}^{3+}$  ( $d^3$ ) inferior a 2,00 sembla correcte i el valor de  $J$  indica la presència en el compost d'una interacció global de caràcter antiferromagnètic, com es podia preveure en tractar-se d'ions de la mateixa naturalesa on se solapen orbitals d'igual simetria ( $t_{2g}$ ). La contribució antiferromagnètica ve donada principalment pels lligands pont carboxilat ja que la interacció entre dos ions  $\text{Cr}^{3+}$  units per un lligand pont oxo amb el qual formen un angle de  $120^\circ$  acostuma a ser dèbilment antiferromagnètica o ferromagnètica segons indica la literatura.<sup>31</sup>

<sup>31</sup> Wang, C.; Fink, K.; Staemmler, V.; *Chem. Phys.*; **1995**; *201*; 87-94.

Per tal de comprendre l'evolució de  $\chi_M T$  amb la temperatura s'han estudiat els estats que deriven de la interacció entre tres ions paramagnètics portadors d'un espín electrònic de  $3/2$ , que és el cas del compost  $[\text{Cr}_3\text{O}]$ . El conjunt d'estats obtinguts dependrà primer de la interacció entre dos dels tres ions,  $S_{12} = f(S_1 \text{ i } S_2)$ , i després de la interacció d'aquests estats generats per  $S_{12}$  amb el tercer ió  $S_3$ ,  $S_T = f(S_{12} \text{ i } S_3)$ . L'Esquema VI. 1 mostra el total d'estats generats a partir de la interacció de tres ions  $\text{Cr}^{3+}$ .



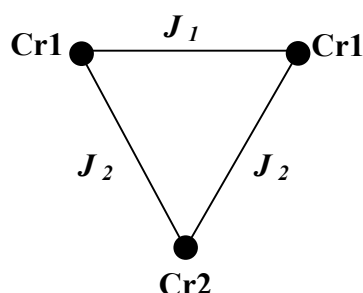
**Esquema VI. 1.** Estats d'espín generats degut a la interacció magnètica de tres ions amb espín  $3/2$ .

Si es fa un recompte del nombre d'estats amb el mateix valor de  $S_T$  per a cadascun dels diferents valors de  $S_T$  generats entre els tres ions amb espín  $3/2$  s'observa el següent;  $S_T$  (nº d'estats):

$$1/2 (2) \quad 3/2 (4) \quad 5/2 (3) \quad 7/2 (2) \quad 9/2 (1)$$

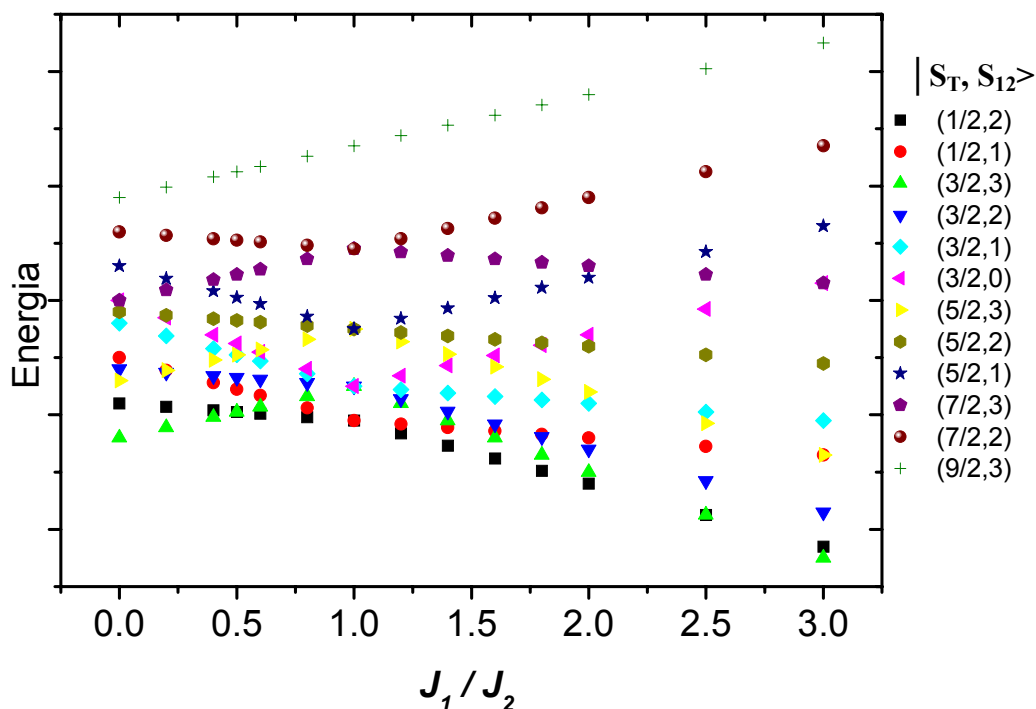
amb un total de 12 estats. Però és important tenir present que els estats amb un mateix valor d'espín total ( $S_T$ ) provenen sempre de  $S_{12}$  diferents. Les energies relatives d'aquests estats dependran de la magnitud de la interacció que s'estableixi entre els tres ions.

Suposant una disposició triangular dels tres àtoms de crom amb dues de les distàncies Cr-Cr iguals i diferents de la tercera, el nou esquema d'interaccions magnètiques entre ions seria el de l'Esquema VI. 2.



**Esquema VI. 2.** Esquema de les interaccions magnètiques presents en un trinagle de  $\text{Cr}^{3+}$  en el que un dels ions metàl·lics no és equivalent als altres dos (Cr1; Cr2).

Tal i com es pot veure, la interacció de l'àtom Cr2 amb qualsevol dels dos àtoms Cr1 serà idèntica i vindrà governada per la constant d'interacció magnètica  $J_2$ . Però la interacció entre els dos àtoms Cr1 serà diferent de les anteriors i per tant li correspondrà una constant d'interacció magnètica diferent ( $J_1$ ). Partint d'aquest esquema, i mitjançant l'ús del programa CLUMAG,<sup>30</sup> s'ha dut a terme un estudi de les energies relatives entre els diferents estats calculats abans per a un compost triuclear de  $\text{Cr}^{3+}$ . A la Figura VI. 17 es representen les energies dels dotze estats en funció dels valors relatius de les dues constants d'acoblament ( $J_1/J_2$ ). A la dreta de la gràfica hi ha la llegenda per a poder identificar cadascun dels estats que segueixen la nomenclatura  $|S_T, S_{12}\rangle$ .



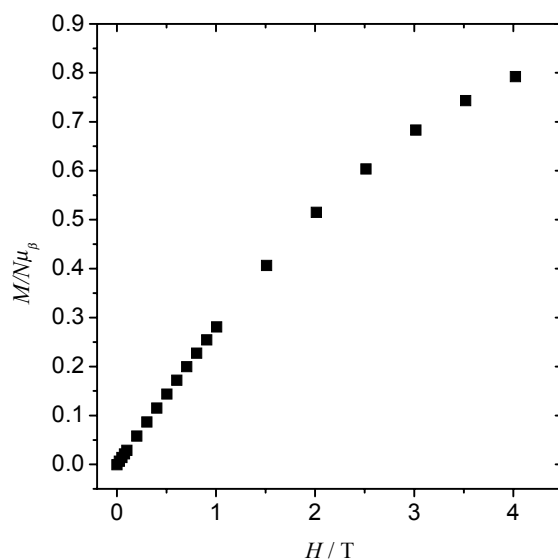
**Figura VI. 17.** Energies relatives dels estats d'un compost homotrinuclear d'ions amb espín 3/2 en funció dels valors relatius de les constants d'interacció entre ions ( $J_1/J_2$ ).

El triangle perfectament equilàter, és a dir, amb les tres distàncies Cr-Cr iguals, vindria descrit pel valor de  $J_1/J_2 = 1$ , ja que seguiria l'esquema d'interaccions magnètiques descrit a la Figura VI. 15. En aquestes condicions es pot observar a la gràfica que l'estat fonamental està format per dos estats diferents degenerats; es tracta dels estats:

$$S_T(S_{12}) = 1/2(2) \text{ i } 1/2(1)$$

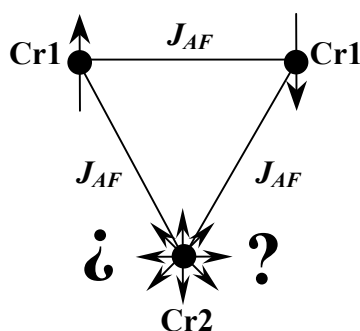
El valor d'espín d'aquests estats fonamentals justifica el valor molt proper a  $0,375 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  de  $\chi_M T$  a baixa temperatura corresponent a un estat d'espín  $S = 1/2$ . Igualment les mesures de magnetització a 2 K enfront del camp magnètic des de 0 fins a 40000 G per al compost  $[\text{Cr}_3\text{O}]$  confirmen la presència d'un estat fonamental amb un únic electró desaparellat. La variació de la magnetització d'aquest compost en funció del camp magnètic es mostra a la Figura VI. 18.





**Figura VI. 18.** Magnetització en funció del camp magnètic extern per al compost triangular  $[\text{Cr}_3\text{O}]$ .

El valor de la constant d'interacció magnètica  $J$  calculada a partir de l'ajust de les dades de susceptibilitat del compost  $[\text{Cr}_3\text{O}]$  indica la presència d'una interacció antiferromagnètica entre ions  $\text{Cr}^{3+}$ . Però la geometria de la molècula provoca una competència entre les tres interaccions d'espín presents a la molècula que dificulta la comprensió del sistema amb els espins dels tres ions alineats simplement de forma paral·lela o antiparal·lela com fa el paràmetre  $J$  del hamiltonià isòtrop Heisenberg-Dirac-van Vleck (HDVV). El sentit dels electrons del tercer dels ions  $\text{Cr}^{3+}$  queda indeterminat tal i com es mostra a l'Esquema VI. 3.

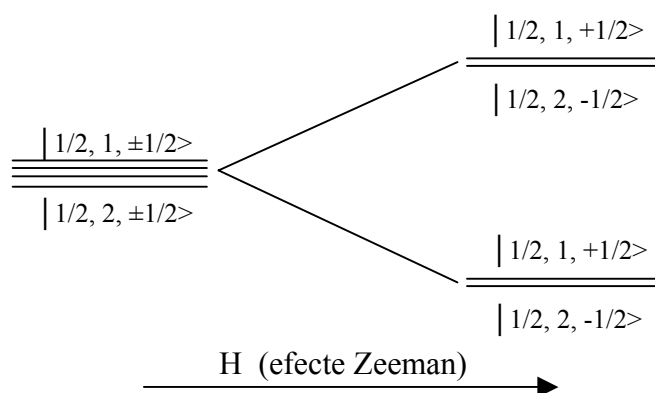


**Esquema VI. 3.** Descripció de l'ambigüetat associada al tractament del sistema amb un hamiltonià isòtrop d'espín.

A més, els dos doblets de Kramer fonamentals amb espín  $S = 1/2$  estan també degenerats orbitalment: la combinació de la simetria  $C_{3v}$  del nucli  $[Cr_3(\mu_3-O)]$  junt amb el valor semienter de l'espín de cadascun dels tres ions acoblats antiferromagnèticament donen lloc a un compost amb competència d'interaccions d'espín i amb un terme fonamental amb espín  $S = 1/2$  i simetria  ${}^2E$  orbitalment degenerada. Aquest tipus de sistemes presenten el que es coneix com a **frustració d'espín**.

Tot i així, la disminució del valor de  $\chi_M T$  per al compost  $[Cr_3O]$  a molt baixa temperatura per sota del valor corresponent a un espín  $S = 1/2$  (interior de la Figura VI. 16) fa pensar o bé en la presència d'interaccions intermoleculares o bé en la necessitat d'aplicar un altre model ja descrit per a aquests sistemes triangulars simètrics.<sup>32</sup>

Per tant el model de *spin-only* emprat en el hamiltonià isòtrop de HDVV, segons el qual en aplicar un camp magnètic s'observaria un desdoblament d'estats com el que es mostra a l'Esquema VI. 4, ja no serà vàlid per a descriure aquest sistema.  $|S_T, S_{12}, m_S\rangle$



**Esquema VI. 4.** Desdoblament dels estats fonamentals degenerats d'espín  $S = 1/2$  segons un hamiltonià d'espín isòtrop HDVV.

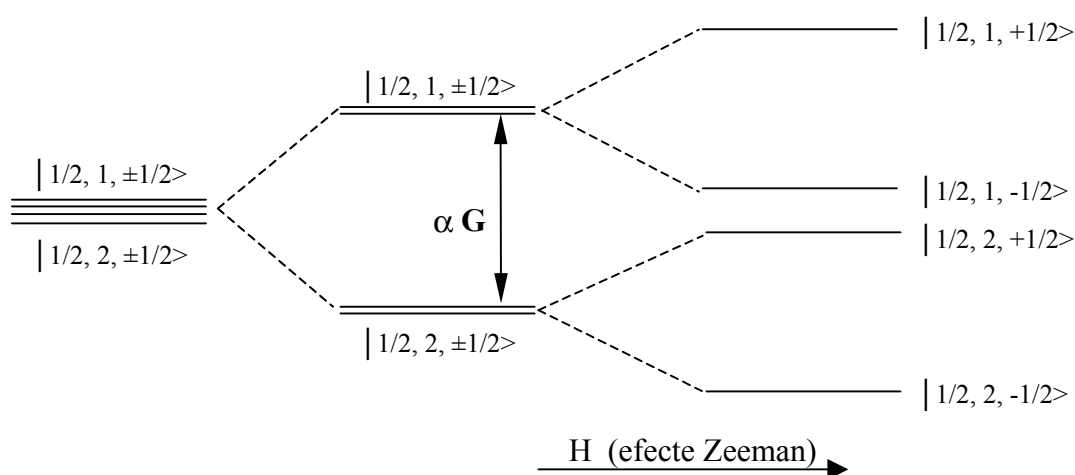
Enlloc d'això serà necessari introduir en el hamiltonià un nou vector antisimètric ( $\mathbf{G}$ ), representatiu de l'acoblament espín-òrbita que té lloc al terme fonamental doblement degenerat de simetria  ${}^2E$ , que tendirà a orientar els espins de dos ions diferents, A i B,

<sup>32</sup> Ferrer, S.; Lloret, F.; Bertomeu, I.; Alzuet, G.; Borrás, J.; García-Granda, S.; Liu-González, M.; Haasnoot, J.G.; *Inorg. Chem.*; **2002**; *41*; 5821-5830.

perpendiculars entre ells i perpendiculars al propi vector  $\mathbf{G}$ . Així, tal i com es comentava al Capítol I, el hamiltonià que descriurà millor l'intercanvi en aquest tipus de compostos és:

$$\hat{H} = S_A J_{AB} S_B = J_{AB} S_A S_B + \mathbf{G}_{AB} (S_A \times S_B)$$

Aquesta competència entre la colinearitat ( $J$ ) i la ortogonalitat ( $\mathbf{G}$ ) dels dos espins acaba per desalinejar-los en major o menor grau i produir el que es coneix com a *spin-canting*. Segons aquest model antisimètric, els dos doblets de Kramer del terme fonamental  ${}^2E$  deixaran d'estar degenerats i es desdoblaran tal i com es mostra a l'Esquema VI. 5 quan el camp magnètic aplicat sigui paral·lel a l'eix de rotació  $C_3$  de la molècula.<sup>33</sup>



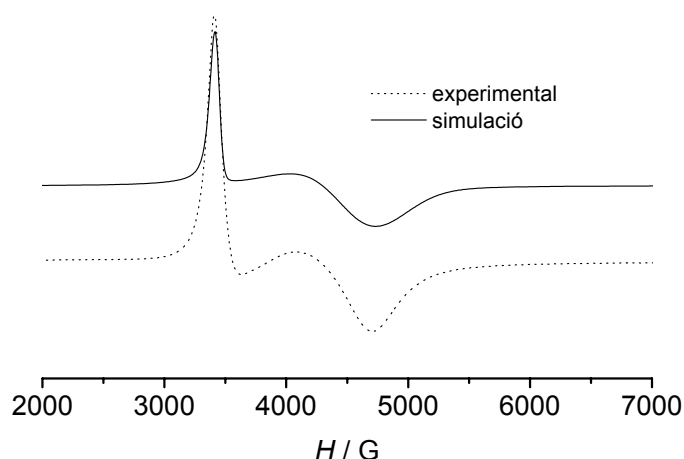
**Esquema VI. 5.** Desdoblament dels estats fonamentals degenerats d'espín  $S = 1/2$  segons un hamiltonià d'espín amb intercanvi antisimètric.

Aquest intercanvi magnètic antisimètric farà evident el seu efecte només a baixa temperatura i disminuirà el valor del moment magnètic per sota dels valors esperats per a un estat amb espín  $S = 1/2$  que seguís una llei de Curie. Per a una simetria trigonal el vector  $\mathbf{G}$  presenta una simetria axial segons la qual  $G_x$  i  $G_y$  són negligibles ( $G_x = G_y \cong 0$ ) i només la component  $G_z$  del vector contribuirà a la constant d'intercanvi antisimètric  $G$ . Això provoca l'aparició d'una anisotropia a l'estat fonamental ( $S = 1/2$ ) que farà

<sup>33</sup> Tsukerblat, B.S.; Belinskii, M.I.; Fainzil'berg, V.E.; *Sov. Sci. Rev. B (Engl. Transl.)*; **1987**; 9; 339.

disminuir en major grau la component perpendicular del moment magnètic ( $\chi_{MT\perp}$ ) respecte de la paral·lela ( $\chi_{MT\parallel}$ ).<sup>32</sup>

El valor de la constant d'intercanvi magnètic obtingut mitjançant l'ajust de les dades de  $\chi_{MT}$  enfront de la temperatura a partir d'un hamiltonià d'interacció de tipus HDVV ( $J = 20,8 \text{ cm}^{-1}$ ) no és doncs representatiu del sistema a baixa temperatura però tot i així l'aproximació amb aquest hamiltonià és suficientment fiable per afirmar que, amb una constant  $J$  d'aquesta magnitud, a baixa temperatura l'únic estat poblat serà el fonamental ( $S = 1/2$ ). A més, l'espectre de ressonància paramagnètica electrònica en banda X d'una mostra en pols del compost  $[\text{Cr}_3\text{O}]$  a 4 K presenta el perfil clar d'un estat d'espín 1/2 amb una transició paral·lela a camps baixos i una de perpendicular a camps superiors. L'espectre es mostra a la Figura VI. 19.



**Figura VI. 19.** Espectre de rpe d'una mostra en pols del compost trinuclear  $[\text{Cr}_3\text{O}]$  a 4 K i banda X. Simulació del mateix l'espectre.

La simulació s'ha realitzat amb el hamiltonià:

$$\hat{H} = \sum_i g_i \beta H S$$

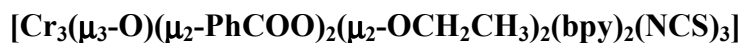
on  $S = 1/2$  i  $g_i$  correspon als valors de  $g_{\parallel}$  i  $g_{\perp}$ .

Els valors obtinguts en la simulació<sup>34</sup> són:

$$g_{\parallel} = 1,97 \quad g_{\perp} = 1,47$$

Degut a l'anisotropia axial que indueix en la molècula el terme antisimètric  $G$  del hamiltonià, els valors de  $g_{\perp}$  estan sotmesos a un desplaçament cap a camps superiors, és a dir, cap a valors de  $g$  més baixos. El valor de  $g_{\perp}$  observat experimentalment per al compost  $[\text{Cr}_3\text{O}]$  està d'acord amb d'altres valors publicats a la literatura per a sistemes que també presenten frustració d'espín.<sup>35,36</sup> En augmentar la temperatura apareixen nous senyals a camps baixos que es poden associar a estats excitats del compost amb  $S > 1/2$ .

Per continuar estudiant aquest sistema caldrà dur a terme mesures magnètiques i de rpe de mostres monocristal·lines que permetin avaluar l'anisotropia de l'estat fonamental, és a dir la magnitud del vector antisimètric  $G$  i el seu efecte en cadascuna de les direccions de l'espai.



Les mesures de  $\chi_{MT}$  en funció de la temperatura per a aquest compost s'han realitzat a un camp de 10000 G a alta temperatura i a 300 G per sota de 29 K per tal d'evitar problemes de saturació de la mostra. El valor observat de  $\chi_{MT}$  a temperatura ambient (300 K) és de  $3,50 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ , molt inferior a l'esperat per a tres ions  $\text{Cr}^{3+}$  magnèticament aïllats ( $5,62 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ ). La corba decreix amb un pendent constant fins a 50 K aproximadament, temperatura a la qual  $\chi_{MT}$  comença a estabilitzar-se per un valor proper a  $1,90 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ . Aquest valor es manté aproximadament constant fins a 9 K, temperatura a partir de la qual la corba torna a decreixer fins a assolir un valor de

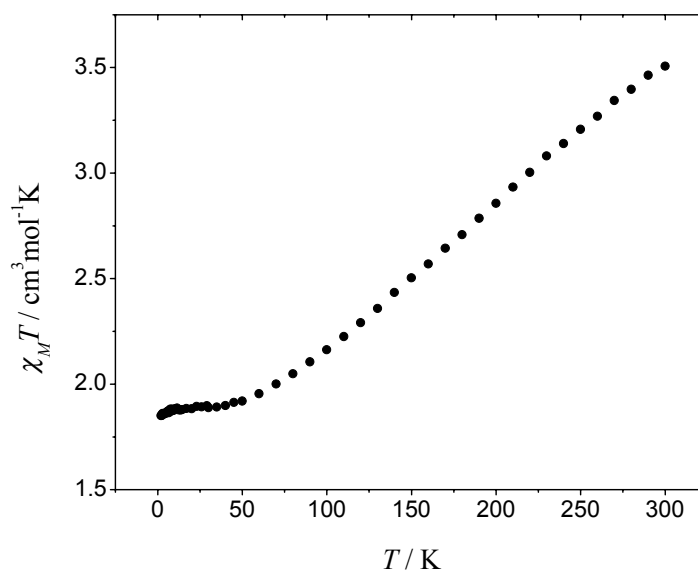
---

<sup>34</sup> WIN-EPR SimFonia, Versió 1.0.

<sup>35</sup> Vlachos, A.; Psycharis, V.; Raptopoulou, C.P.; Lalioti, N.; Sanakis, Y.; Diamantopoulos, G.; Fardis, M.; Karayanni, M.; Papavassiliou, G.; Terzis, A.; *Inorg. Chim. Acta*; **2004**; 357; 3162-3172.

<sup>36</sup> Bencini, A.; Gatteschi, D.; *EPR of Exchange Coupled Systems*, Springer Verlag, Heidelberg, Germany, **1990**.

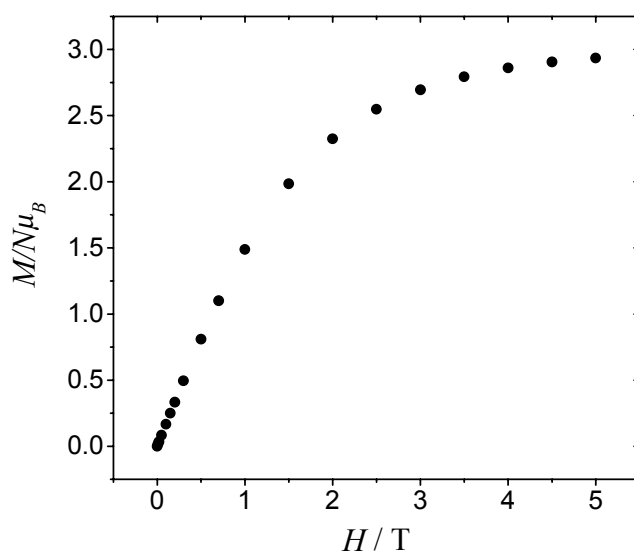
1,85 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K a 2,00 K. La representació gràfica de la variació de  $\chi_M T$  amb la temperatura per al compost [Cr<sub>3</sub>Obpy] es mostra a la Figura VI. 20.



**Figura VI. 20.** Dependència tèrmica de  $\chi_M T$  per al compost trinuclear [Cr<sub>3</sub>Obpy].

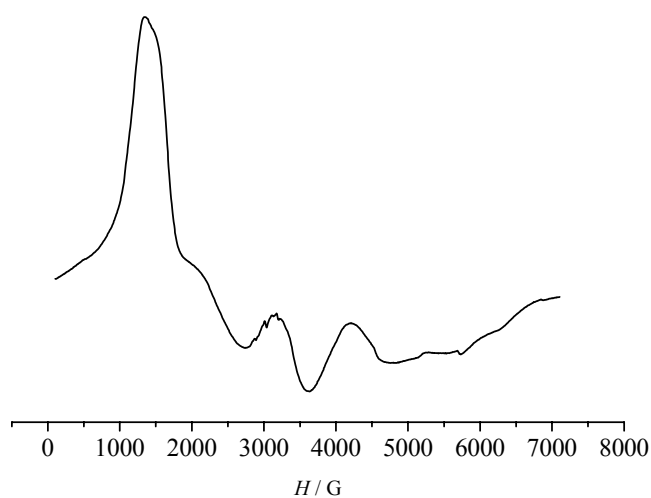
El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambient per al compost [Cr<sub>3</sub>Obpy] és encara més baix que el que presentava el compost [Cr<sub>3</sub>O] a la mateixa temperatura, dada que sembla indicar la major eficàcia de l'intercanvi antiferromagnètic en el compost amb el triangle isòsceles. El valor més o menys constant de  $\chi_M T$  entre 50 i 9 K (1,90 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K) correspon al valor esperat per a tres electrons desaparellats i per tant indica que l'estat fonamental del compost té un espín de 3/2.

El valor de la magnetització del compost s'ha mesurat des de 0 G fins a 50000 G a 2 K i a aquesta temperatura el valor obtingut coincideix amb la hipòtesi d'un estat fonamental amb tres electrons desaparellats (Figura VI. 21).



**Figura VI. 21.** Magnetització en funció del camp magnètic extern per al compost triangular  $[Cr_3Obpy]$ .

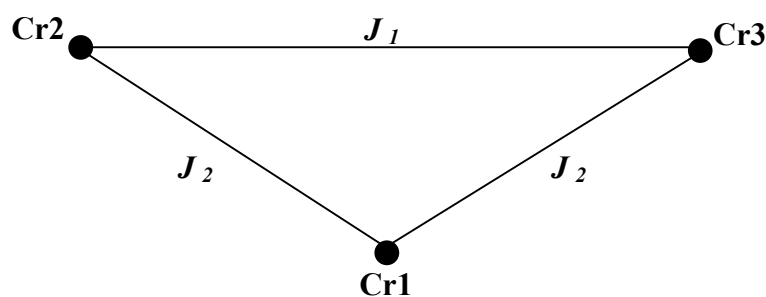
L'espectre de ressonància paramagnètica electrònica en banda X d'una mostra en pols del compost  $[Cr_3Obpy]$  a 4 K presenta diverses bandes amb una d'elles molt intensa al voltant de 1500 G. El perfil de l'espectre podria ser representatiu d'un estat d'espín  $3/2$  on la primera de les bandes podria ser deguda a la transició entre els estats  $|3/2, +1/2\rangle$  i  $|3/2, +3/2\rangle$  o bé entre els estats  $|3/2, -1/2\rangle$  i  $|3/2, -3/2\rangle$ ; transicions totes dues degudes a la presència de desdoblament a camp nul (ZFS) descrit pel paràmetre  $D$ . L'espectre es mostra a la Figura VI. 22.



**Figura VI. 22.** Espectre de rpe d'una mostra en pols del compost  $[Cr_3Obpy]$  a 4 K i banda X.

La dependència de l'espectre de rpe d'aquest compost amb la temperatura sembla confirmar que l'espectre a 4 K pertany a l'estat fonamental de la molècula el qual tindria per tant un  $S = 3/2$ , que estaria d'acord amb les mesures magnètiques comentades anteriorment.

La geometria de la molècula en el compost  $[\text{Cr}_3\text{Obpy}]$  mostra una disposició dels tres àtoms de crom formant un triangle isòsceles en el que un dels ions  $\text{Cr}^{3+}$  interaccionarà per igual amb els altres dos mentre que la interacció magnètica entre aquests últims serà diferent. L'Esquema VI. 6 mostra els diferents tipus d'interacció presents a la molècula:



**Esquema VI. 6.** Esquema de les interaccions magnètiques presents en un trinagle de  $\text{Cr}^{3+}$  com el del compost  $[\text{Cr}_3\text{Obpy}]$ .

En aquest cas la constant d'interacció magnètica  $J_1$  representa l'intercanvi magnètic entre els dos ions Cr2 i Cr3 a través del lligand pont oxo central que presenta un angle  $\text{Cr}2\text{O}1\text{Cr}3$  de  $164,5^\circ$ . Les constants d'interacció  $J_2$  són representatives de l'intercanvi magnètic entre l'ió Cr1 i el Cr2 i també entre l'ió Cr1 i Cr3. Aquest intercanvi ve determinat pels lligands pont carboxilat al mateix temps que pels lligands pont oxo dels anions etanoat, amb angles  $\text{Cr}1\text{O}6\text{Cr}2$  de  $95,32^\circ$  i  $\text{Cr}1\text{O}7\text{Cr}3$  de  $93,79^\circ$ , i pel lligand pont oxo central amb el qual presenten un angle  $\text{Cr}1\text{O}1\text{Cr}2$  de  $98,12^\circ$  i  $\text{Cr}1\text{O}1\text{Cr}3$  de  $97,11^\circ$ . Tenint en compte que la interacció a través de ponts carboxilat és antiferromagnètica, tal i com s'ha vist en l'estudi magnètic del compost anterior  $[\text{Cr}_3\text{O}]$  que està d'acord amb les dades bibliogràfiques,<sup>26,35</sup> i que la interacció entre dos ions  $\text{Cr}^{3+}$  a través d'un grup oxo és més antiferromagnètica com més s'acosti l'angle  $\text{CrO}Cr$  a  $180^\circ$ ,<sup>31</sup> es pot preveure que en el compost  $[\text{Cr}_3\text{Obpy}]$  existirà una competència d'interaccions d'espín en ser antiferromagnètica la interacció entre totes tres parelles d'ions  $\text{Cr}^{3+}$ .



Partint d'aquest punt i assumint que en el compost  $[\text{Cr}_3\text{Obpy}]$ :

- a) la interacció entre l'àtom de Cr1 i els àtoms de Cr2 i Cr3 ( $J_2$ ) a través dels lligands pont carboxilat i dels lligands pont oxo (amb angles CrOCr d'entre 90 i 100°) té una magnitud similar a l'observada en el compost  $[\text{Cr}_3\text{O}]$ , que era de  $20 \text{ cm}^{-1}$ ,
- b) i que la magnitud de la constant d'interacció magnètica entre els dos ions Cr2 i Cr3 ( $J_1$ ) a través del pont oxo presenta un valor aproximat de  $120 \text{ cm}^{-1}$  (d'acord amb el que la literatura preveu per a un valor de l'angle CrOCr d'entre 160 i 170°),<sup>31</sup>

es pot concloure que la interacció final en el compost  $[\text{Cr}_3\text{Obpy}]$  estarà dominada principalment per la constant d'interacció entre l'ió Cr2 i Cr3 ( $J_1$ ) ja que  $J_1 \gg J_2$  a l'Esquema VI. 6. Per tant doncs el compost triangular  $[\text{Cr}_3\text{Obpy}]$  es pot entendre com la unió covalent entre una unitat dinuclear formada pels dos ions Cr2 i Cr3 acoblats antiferromagnèticament i un ió Cr1 magnèticament aïllat respecte dels altres dos centres paramagnètics de la molècula.<sup>37</sup> Això justificaria l'estat fonamental  $S = 3/2$  observat en les diferents tècniques emprades per a la caracterització magnètica del compost. Aquesta situació correspondria al límit superior de la relació  $J_1/J_2$  de la gràfica de la Figura VI. 17, on efectivament l'estat fonamental disposa de tres electrons desaparellats.

### **Anàlisi del concepte de frustració d'espín aplicat als compostos $[\text{Cr}_3\text{O}]$ i $[\text{Cr}_3\text{Obpy}]$**

El terme de **frustració d'espín** va ser introduït per Toulouse al 1977 arrel del comportament de *spin-glass* que presentaven alguns compostos.<sup>38</sup> El concepte original i estricte del terme implicava el compliment de dues condicions de forma imprescindible. Un sistema presenta frustració d'espín només quan es pot afirmar que:

---

<sup>37</sup> Delfs, C.D.; Gatteschi, D.; Pardi, L.; *Comments Inorg. Chem.*; **1993**; 15; No1; 27-48.

<sup>38</sup> Toulouse, G.; *Comm. Phys.*; **1977**; 2; 115.

1. Existeix una competència entre diferents interaccions d'espín
2. El terme fonamental presenta degeneració orbital.

Aquestes dues característiques es compleixen tan sols per al compost  $[\text{Cr}_3\text{O}]$  en el que en primer lloc es fa impossible representar en dues dimensions la direcció d'un dels tres espins de la molècula degut a la competència d'interaccions que hi ha en tractar-se d'un complex triangular amb interaccions antiferromagnètiques d'igual magnitud entre tots els seus ions (Esquema VI. 3).

Però aquesta primera condició no és suficient per a poder parlar d'un sistema amb espín frustrat; cal que a més existeixin dos estats fonamentals degenerats que donin lloc a un terme orbitalment també degenerat. En el compost  $[\text{Cr}_3\text{O}]$  aquests dos estats són  $|1/2, 1\rangle$  i  $|1/2, 2\rangle$  on  $|S_T, S_{12}\rangle$  i el terme fonamental doblement degenerat de la molècula és el  ${}^2E$ .

La particularitat d'aquest tipus de sistemes és que una petita distorsió del triangle de  $\text{Cr}^{3+}$ , o el que és equivalent, una lleugera desviació de  $J_1/J_2$  respecte de la unitat, pot donar lloc a un canvi en les poblacions d'espín de la molècula.<sup>39</sup> Per a una simetria  $C_{3v}$  ideal, les poblacions d'espín dels tres ions  $\text{Cr}^{3+}$  del triangle són idèntiques, però aquestes poblacions són extremadament inestables davant de l'aparició d'acoblament espín-òrbita en el terme fonamental o d'una pertorbació de la simetria del triangle deguda a efectes d'empaquetament del sòlid o a estímuls externs. Aquesta nova situació presentaria una distribució d'espins més propera a la d'un dels dos estats que originalment estaven degenerats.

Pel contrari, el segon compost estudiat en aquest Capítol,  $[\text{Cr}_3\text{Obpy}]$ , només compleix la primera de les dues condicions: la competència entre les dues constants d'interacció magnètica  $J_1$  i  $J_2$  continua existint i dificultant la representació dels espins de la molècula de forma paral·lela o antiparal·lela entre ells. Però en aquest cas la competència d'interaccions d'espín no dona lloc a un estat fonamental degenerat

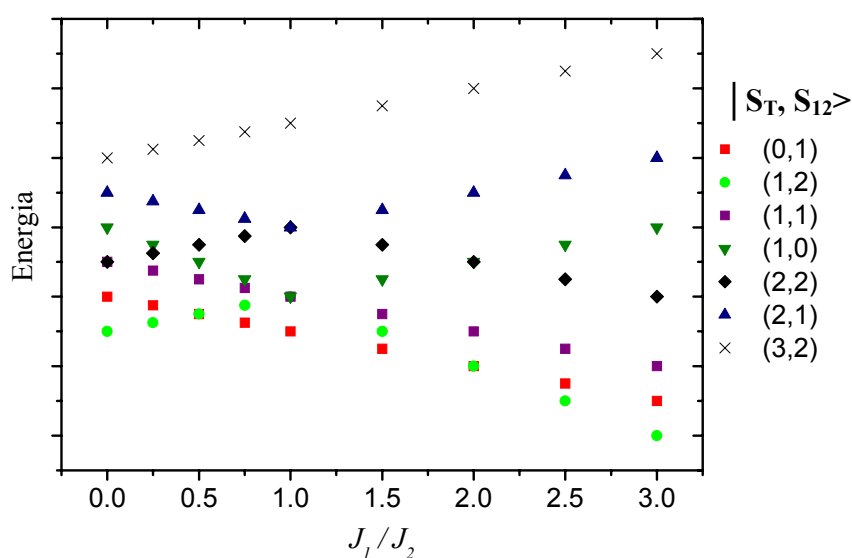
---

<sup>39</sup> Kahn, O.; *Chemical Physics Letters*; **1997**; 265; 109-114.

(Figura VI. 17) sinó a un estat d'espín únic amb  $S = 3/2$ . Per tant no es pot parlar estrictament de frustració d'espín en aquest clúster. Aquest tipus de complexos poden presentar estats fonamentals amb espín imprevisible degut a la competència de les interaccions magnètiques intramoleculares, però una distorsió de la seva geometria no donarà lloc a noves distribucions d'espín dins de la molècula ja que només existeix un únic estat fonamental d'espín.

Es pot concloure doncs que per a sistemes amb geometria triangular i espins semienters només es podrà parlar de frustració d'espín en el cas de simetria  $C_{3v}$  (triangle equilàter) on la interacció entre ions serà idèntica en qualsevol de les arestes del triangle. Una distorsió del triangle equilàter cap a un triangle isòsceles provocarà una desdegeneració dels estats fonamentals i el sistema deixarà d'estar estrictament frustrat.

La situació per a sistemes amb espín enter i amb la mateixa simetria ideal  $C_{3v}$  no donarà lloc a frustració d'espín ja que l'estat fonamental no estarà degenerat. Però aquests sistemes poden presentar frustració d'espín accidental per a determinats valors de la relació entre constants d'interacció magnètica del triangle ( $J_1/J_2$ ). És el cas dels triangles de  $Ni^{2+}$  ( $S = 1$ ) que no presenten frustració d'espín per  $J_1/J_2 = 1$  però sí que ho fan per a un valor de  $J_1/J_2$  igual a 0,5 o bé 2 (Figura VI. 23). Els estats degenerats en aquests casos són:  $|0, 1\rangle$  i  $|1, 2\rangle$  on  $|S_T, S_{12}\rangle$ .



**Figura VI. 23.** Energies relatives dels estats d'un compost homotrinuclear d'ions amb espín 1 en funció dels valors relatius de les constants d'interacció entre ions ( $J_1/J_2$ ).

En general es pot dir que un augment del nombre d'àtoms metàl·lics en el clúster i un augment en el seu nombre d'espín donarà lloc a un major nombre de situacions amb frustració d'espín.

A la literatura s'ha utilitzat sovint aquest terme per definir sistemes amb competició d'interaccions magnètiques sense que aquesta forçés realment la formació d'un terme fonamental orbitalment degenerat. Es tracta d'una evolució semàntica del terme que val la pena tenir en compte per tal de no confondre sistemes amb propietats magnètiques clarament diferents.

## ABSTRACT

The last part of this work focuses on the synthesis, characterization and magnetic study of *d-f* mixed high-nuclearity molecular compounds, in which every single molecule could act, independently from the others, as a real Single Molecule Magnet (SMM). A SMM should show a high spin ground state as well as high anisotropy. The geometry of some *d-f* cluster compounds and the nature of the lanthanide ions could accomplish both conditions and some examples of SMM with transition metals and lanthanides have already been published.

Only one *d-f* cluster was prepared: it has eight manganese atoms and one cerium atom, [CeMn<sub>8</sub>]. But even if the reaction was run using hydrated cerium(III) nitrate as reactant, the oxidation state of the cerium in the final product is +4; the lanthanide ion is diamagnetic and thus makes no contribution to the magnetic properties of the molecule. The compound has the molecular formula [CeMn<sub>8</sub>(O)<sub>8</sub>(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O and shows a saddle shaped core structure with the cerium(IV) ion in the centre and the eight manganese(III) ions around it connected by eight trihapto-oxo bridging ligands. The manganese atoms are bridged by different acetate ligands on the periphery.

Another cluster with the same core structure and almost identical structural parameters has already been published in the literature by Christou et al. Its magnetic behaviour shows some differences compared to the magnetic behaviour observed for the cluster discussed in this chapter. For both compounds, the increase of  $\chi_M T$  with decreasing temperature confirms the presence of ferromagnetic interactions between Mn<sup>3+</sup> ions, but while the [CeMn<sub>8</sub>] shows the maximum at 36 K, the analogue compound from Christou does not show it until 6.5 K. Moreover, the difference of the maximum  $\chi_M T$  values between both compounds is about 23 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K, being higher for Christou's cluster. All these differences seem to indicate that the intermolecular exchange pathways are more effective for the [CeMn<sub>8</sub>] cluster described here and so its  $\chi_M T$  values are lower and start to decrease from higher temperatures. Different structural factors will be studied in the future in order to understand the different magnetic behaviour observed

for both compounds, for example, the intramolecular bond distances and angles between the manganese(III) ions and the oxo and acetate ligands, the presence of two different oriented molecules in the crystal in Christou's cluster versus only one in [CeMn<sub>8</sub>], and the different crystal packing shown by the two structures.

The attempt to prepare other *d-f* clusters of compounds with chromium(III) ions failed, and instead two new triangular chromium(III) clusters were obtained which showed quite interesting magnetic properties. One of them was prepared by solvothermal synthesis with the intention of increasing the nuclearity of the compound.

These compounds have the molecular formulas [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, abbreviated as [Cr<sub>3</sub>O], and [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>], abbreviated as [Cr<sub>3</sub>O<sub>bpy</sub>]. Both show a similar metallic core [Cr<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)], but while the first compound has an almost symmetric equilateral geometry, the second one presents a distortion from this ideal geometry that gives rise to an isosceles triangle.

The equilateral cluster magnetic data was fitted using an isotropic Heisenberg-Dirac-van Vleck Hamiltonian (HDVV) in which only one kind of magnetic exchange constant was considered (*J*) due to the equivalence of the three Cr<sup>3+</sup> ions (C<sub>3v</sub> symmetry of the core). The fit gave the following values for the *g* parameter and the *J* constant: *g* = 1.98; *J* = 20.8 cm<sup>-1</sup> and so the magnetic interactions between chromium(III) ions seem to be antiferromagnetic. An equilateral triangular compound with semi-integer spin carriers and antiferromagnetic interactions between them, like [Cr<sub>3</sub>O], shows a competition for the orientation of the spins in the triangle and an orbitally degenerated spin ground term with S = 1/2, confirmed by susceptibility, magnetization and EPR measurements. These two characteristics of the system are the two conditions necessary to be able to consider [Cr<sub>3</sub>O] as a cluster with spin frustration. This particular situation is the cause of an instability of the spin populations of each Cr<sup>3+</sup> ion which could be dramatically modified by a weak distortion of the equilateral triangle or by the presence of spin-orbit coupling in the ground term.

At very low temperatures, the curve  $\chi_M T$  vs.  $T$  for the  $[\text{Cr}_3\text{O}]$  compound deviates from the expected Curie law for an  $S = 1/2$  ground state. In order to understand the low temperature magnetic behaviour of the compound, an antisymmetric term ( $\mathbf{G}$ ) should be added to the HDVV Hamiltonian which represents the spin-orbit coupling attributed to the orbitally degenerated ground term. This antisymmetric term will split the two  $S = 1/2$  Kramer doublets and introduce an axial anisotropy in the system which can be clearly observed by EPR spectroscopy: the  $g_{\parallel}$  and  $g_{\perp}$  values are 1.97 and 1.47 respectively at 2 K.

On the other hand the  $[\text{Cr}_3\text{Obpy}]$  cluster shows a different geometry and one of the interactions between two chromium(III) ions ( $J_1$ ) is different from the other two ( $J_2$ ). In fact, the magnitude of  $J_1$  could be the higher magnitude, since the interaction is mediated by an oxo bridge with a  $\text{CrOCr}$  angle of  $164^\circ$  for which a value of about  $120 \text{ cm}^{-1}$  is expected for the exchange coupling constant by the literature. The magnitude of  $J_2$  should be similar to the value of the interaction constant observed for the previous  $[\text{Cr}_3\text{O}]$  cluster (approx.  $20 \text{ cm}^{-1}$ ) due to the similar exchange pathways present between  $\text{Cr}^{3+}$  ions. Assuming these approximate values for the  $J_1$  and  $J_2$  constants, the  $[\text{Cr}_3\text{Obpy}]$  cluster can be considered as an antiferromagnetic dinuclear entity covalently bonded to a third  $\text{Cr}^{3+}$  ion almost decoupled from the other two ( $J_1 \gg J_2$ ). This situation would lead to a final  $3/2$  spin ground state which is actually what susceptibility, magnetization and EPR measurements indicate.

But since the  $3/2$  spin ground state of  $[\text{Cr}_3\text{Obpy}]$  is a single non-degenerated state, this compound cannot be considered as a spin-frustrated cluster even if there is a real spin competition. Competing spin interactions without an orbitally degenerated ground term do not lead to novel physical phenomena like the ones that can be observed in real frustrated systems.