
CAPÍTOL VII

CONCLUSIONS

CONTINGUTS

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

CAPÍTOL VII

CONCLUSIONS

1. Conclusions

1. S'han preparat i caracteritzat estructuralment un total de 58 compostos mixtos $3d-4f$ amb lligand pont cianur. En funció dels reactius de partida i dels dissolvents emprats en la síntesi s'han obtingut 6 grups de compostos diferents:

- a) 25 compostos dinuclears de fórmula $[\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{M}(\text{CN})_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ on $\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ i Yb i $\text{DMF} = N,N'$ -dimetilformamida. Vuit d'aquests compostos han estat caracteritzats per difracció de raigs X de monocristall. Per a la resta s'ha dut a terme un estudi per difracció de raigs X de mostres en pols que ha confirmat la isoestructuralitat de tots els compostos. Així doncs s'han preparat i caracteritzat dues famílies de compostos dinuclears isoestructurals abreviades com $[\text{LnFe}]$ i $[\text{LnCo}]$.
- b) 2 compostos monodimensionals de fórmula $\text{cis-}[\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-CN})_2\text{Cr}(\text{CN})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ on $\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}$ i Yb i $\text{DMF} = N,N'$ -dimetilformamida abreviats com $[\text{LnCr}]_n$. Aquests compostos han estat caracteritzats per difracció de raigs X de monocristall.
- c) 8 compostos trinuclears de fórmula $\text{trans-}\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-CN})_2\text{M}(\text{CN})_4\}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ on $\text{bpy} = 2,2'$ -bipiridina; $\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ i Nd si $\text{M}^{3+} = \text{Fe}$ i on $\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ i Sm si $\text{M}^{3+} = \text{Co}$ abreviats com $[\text{Ln}_2\text{Mbpy}]$. Tots ells han estat caracteritzats per difracció de raigs X de monocristall.
- d) 19 compostos monodimensionals de fórmula $\text{trans-}[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})(\mu\text{-CN})_2\text{M}(\text{CN})_4]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5nbpy$ on $\text{bpy} = 2,2'$ -bipiridina; $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ i Lu si $\text{M}^{3+} = \text{Fe}$; $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ i Yb

- si $M^{3+} = Co$ i on $Ln^{3+} = Gd$ si $M^{3+} = Cr$ abreviats com $[LnMbpy]_n$. Tots ells han estat caracteritzats per difracció de raigs X de monocristall.
- e) 3 compostos monodimensionals de fórmula ***trans*- $[Ln(H_2O)_4(terpy)(\mu-CN)_2 M(CN)_4]_n$** on $bpy = 2,2':6',2''$ -terpiridina; $Ln^{3+} = La$ i Sm i $M^{3+} = Fe$ i Co abreviats com $[LnMterpy]_n$.
- f) 1 compost monodimensional de fórmula ***trans*- $[Ce(H_2O)(phen)_3(\mu-CN)_2 Fe(CN)_4]_n \cdot 15nH_2O$** on $phen = 1,10$ -fenantrolina abreviat com $[CeFephen]_n$.
- La síntesi de tots els compostos anteriors consisteix en la mescla del $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ i $K_3[M(CN)_6]$ corresponents en dissolució aquosa emprant *N,N'*-dimetilformamida, 2,2'-bipiridina, 2,2':6',2''-terpiridina o 1,10-fenantrolina com a lligands bloquejants de l'ió Ln^{3+} . Les amines aromàtiques són introduïdes en el medi de reacció en solució etanòlica.
 - La varietat d'estructures obtingudes evidencien una forta dependència d'aquestes respecte de la grandària de l'ió lantànid(III) i del metall de transició emprats en la síntesi. En utilitzar *N,N'*-dimetilformamida com a lligand bloquejant de l'ió Ln^{3+} s'han obtingut sistemes dinuclears $[LnM]$ on $M^{3+} = Fe$ o Co en emprar $K_3[Fe(CN)_6]$ o $K_3[Co(CN)_6]$, i els sistemes monodimensionals $[LnCr]_n$ en utilitzar $K_3[Cr(CN)_6]$ sota unes mateixes condicions de síntesi. En utilitzar 2,2'-bipiridina com a lligand bloquejant de l'ió Ln^{3+} la combinació dels ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ o $[Co(CN)_6]^{3-}$ amb ions lantànid(III) lleugers dona lloc als sistemes trinuclears $[Ln_2Mbpy]$ mentre que si es combinen amb ions lantànid(III) pesants s'obtenen els compostos monodimensionals $[LnMbpy]_n$ a partir de la mateixa via de síntesi. L'ió Sm^{3+} determina el límit entre un tipus d'estructura i l'altra.
 - Per a tots els compostos preparats s'ha mesurat la susceptibilitat molar en l'interval de temperatures entre 2 i 300 K i la magnetització enfront del camp magnètic aplicat a 2 K. En els compostos amb major interès magnètic s'han realitzat mesures magnètiques suplementàries a baixa temperatura: mesures de susceptibilitat molar enfront de la temperatura a diferents camps magnètics de poca intensitat, mesures de ZFC-FC, mesures d'histeresi i mesures de corrent altern (*ac*).

5. L'anàlisi de la interacció magnètica entre ions Ln^{3+} amb acoblament espín-òrbita de primer ordre i l'ió Fe^{3+} s'ha dut a terme mitjançant un mètode qualitatiu que ha permès, en alguns casos, determinar la naturalesa de l'acoblament, coneixent *a priori* la contribució aïllada de cadascun dels ions Ln^{3+} i Fe^{3+} en els mateixos entorns cristal·lins que en els compostos on es troben associats. Els resultats obtinguts per a tots els compostos dinuclears, $[\text{LnFe}]$, trinuclears, $[\text{Ln}_2\text{Febpy}]$, i monodimensionals, $[\text{LnFebpy}]_n$, preparats amb $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ es mostren a la taula següent:

	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
$[\text{LnFe}]$	AF	IN	AF	IN	IN	AF	F	AF	F	IN	F	IN
$[\text{Ln}_2\text{Febpy}]$	IN	IN	IN	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$[\text{LnFebpy}]_n$	—	—	—	X	IN	AF	AF	AF	IN	IN	IN	IN

IN = interacció negligible; AF = interacció antiferromagnètica; F = interacció ferromagnètica;

X = interacció no resolta i — = compost no obtingut

6. La diversitat de resultats obtinguts en aquest treball, conjuntament amb d'altres dades bibliogràfiques, confirmen la dependència de la interacció magnètica en sistemes $3d-4f$ respecte de la simetria del camp cristal·lí de l'ió Ln^{3+} . La interacció magnètica no ve determinada únicament per la naturalesa intrínseca de cadascun dels ions Ln^{3+} .
7. Per als sistemes dinuclears $[\text{CeCo}]$ i $[\text{CeFe}]$ s'han realitzat mesures de susceptibilitat de mostres monocristal·lines per tal d'estudiar-ne l'anisotropia magnètica cristal·lina. Les mesures mostren clarament per a tots dos compostos que l'anisotropia magnètica es manifesta de forma més acusada a baixa temperatura. En escalfar la mostra disminueix l'efecte del desdoblament del camp cristal·lí degut a la població d'estats excitats. La dependència angular del màxim i mínim dels valors de χ del compost dinuclear $[\text{CeFe}]$ confirma la presència d'intercanvi magnètic entre els dos ions.

8. Els espectres de rpe en banda X a baixa temperatura de mostres en pols per als compostos dinuclears [LaFe], [CeCo] i [CeFe] indiquen de nou la presència d'acoblament magnètic entre l'ió Ce^{3+} i l'ió Fe^{3+} en el compost [CeFe]. La simulació dels espectres d'aquest compost en mode perpendicular i paral·lel mostra uns valors dèbils de la constant d'intercanvi magnètic anisòtrop J ($J < 1 \text{ cm}^{-1}$), d'acord amb d'altres valors observats a la bibliografia per a sistemes $3d-4f$. La interacció entre els dos ions és antiferromagnètica.
9. Els espectres de rpe en banda X a baixa temperatura de mostres monocristal·lines per als compostos [LaFe] i [CeCo] han permès determinar les direccions del tensor \mathbf{g} per als ions Fe^{3+} i Ce^{3+} magnèticament aïllats dins del cristall. Es proposa una disposició relativa dels dos tensors amb una component paral·lela entre ells. Ambdós tensors contenen el lligand pont cianur en el pla de les components g_i de major intensitat.
10. Els valors del paràmetre g (g_x, g_y, g_z) per als ions Fe^{3+} i Ce^{3+} mostren una elevada dependència respecte de la simetria del camp cristal·lí de l'ió. En sistemes orbitalment degenerats, els diferents doblats de Kramer es mesclen, en funció de la simetria local de l'ió, donant lloc a nous estats combinacions dels diferents nivells $\pm m_j$. Com més baixa és la simetria de l'ió Ln^{3+} , major és l'anisotropia del seu tensor \mathbf{g} . Els valors del paràmetre g observats per a l'ió Ce^{3+} estan d'acord amb la baixa simetria de l'ió en el compost dinuclear [CeCo].
11. Els espectres de rpe en banda X a baixa temperatura de mostres en pols per als compostos [PrFe] i [EuFe] confirmen la debilitat de la possible interacció magnètica existent entre els dos ions degut al caràcter no magnètic de l'estat fonamental d'espín dels respectius ions Ln^{3+} . El perfil dels espectres és pràcticament idèntic al del compost [LaFe]. Les dades espectroscòpiques estan d'acord amb les conclusions extretes de les dades magnètiques anteriorment.

12. Les mesures magnètiques dels compostos monodimensionals $[\text{SmFe bpy}]_n$ i $[\text{DyFe bpy}]_n$ posen de manifest la presència d'ordre magnètic de llarg abast per sota de 3,5 i 2,5 K respectivament. El motiu d'aquest ordre rau en la cooperativitat entre diferents cadenes del cristall gràcies a la presència d'enllaços febles tipus pont d'hidrogen i/o interaccions π - π . D'acord amb la bibliografia, l'ió Sm^{3+} sembla afavorir l'aparició de fases ordenades a baixa temperatura que sovint perden les propietats en substituir aquest ió per un altre ió lantànid(III).
13. Tots els sistemes amb ió Gd^{3+} han estat estudiats de forma quantitativa degut a l'absència d'acoblament espín-òrbita de primer ordre que aquest ió amb configuració electrònica semiplena ($4f^7$) presenta. L'ajust de la corba de $\chi_M T$ vs. T per al compost dinuclear $[\text{GdFe}]$ a partir d'un hamiltonià d'espín amb una constant d'interacció isòtropa ha permès comprovar la naturalesa antiferromagnètica de la interacció intramolecular. Per al compost monodimensional $[\text{GdFe bpy}]_n$ l'ajust de la corba de $\chi_M T$ vs. T amb un hamiltonià d'espín propi de cadenes infinites amb alternança d'espín clàssic i quàntic (model de Seiden) indica la presència d'intercanvi també antiferromagnètic entre l'ió Gd^{3+} i Fe^{3+} ; en aquest model s'ha negligit l'anisotropia de l'ió Fe^{3+} . L'ajust de les corbes de $\chi_M T$ vs. T per als compostos monodimensionals $[\text{GdCr}]_n$ i $[\text{GdCr bpy}]_n$ a partir d'un model anular que simula els sistemes infinits demostra la naturalesa antiferromagnètica de la interacció Gd^{3+} - Cr^{3+} en aquests dos compostos. En els quatre casos els valors de la constant d'intercanvi magnètic són $J \leq 1 \text{ cm}^{-1}$ i estan d'acord amb els valors esperats per a aquests sistemes.
14. S'ha preparat i caracteritzat per difracció de raigs X de monocristall un compost $3d$ - $4f$ tipus clúster de fórmula $[\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_8(\text{O})_8(\text{OOCCH}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. L'ió Ce^{4+} diamagnètic sembla tenir un paper fonamental en la formació i estructura del clúster. Les propietats magnètiques del compost provenen exclusivament dels ions paramagnètics manganès(III) units per lligands pont acetat i oxo. Les mesures de χ_M en l'interval de temperatura 2-300 K indiquen la presència de fortes interaccions ferromagnètiques entre aquests ions. Un altre compost amb el mateix nucli metàl·lic

i paràmetres estructurals similars ha estat ja publicat per Christou et al.¹ emprant un mètode de síntesi diferent. El seu comportament magnètic és substancialment diferent de l'observat en el compost descrit en aquesta Memòria: les dades magnètiques semblen indicar que les interaccions de tipus intermolecular amb caràcter antiferromagnètic són més efectives per al compost descrit en aquesta Memòria. Resta pendent l'estudi dels factors estructurals que modifiquen la magnitud de l'intercanvi magnètic en aquests compostos.

15. S'han preparat i caracteritzat dos compostos triangulars de crom(III) amb fórmula $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-PhCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, abreviat com $[\text{Cr}_3\text{O}]$, i $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-PhCOO})_2(\mu_2\text{-OCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{bpy})_2(\text{NCS})_3]$, abreviat com $[\text{Cr}_3\text{Obpy}]$. Ambdós posseeixen un nucli metàl·lic $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})]$ però mentre el primer presenta una geometria simètrica de triangle equilàter, el segon presenta una geometria de triangle isòsceles.
16. Les mesures magnètiques per al compost $[\text{Cr}_3\text{O}]$ demostren la interacció antiferromagnètica existent entre parelles d'ions Cr^{3+} del triangle. En tractar-se d'un compost triangular equilàter amb espins semienters i interaccions antiferromagnètiques entre ells del mateix ordre de magnitud s'observa: a) una competició per l'orientació d'espins en el triangle i b) un terme fonamental orbitalment degenerat format per dos doblets de Kramer amb un valor d'espín $S = 1/2$. La presència simultània d'aquestes dues característiques dona lloc al fenomen de *frustració d'espín*. L'acoblament espín-òrbita propi del terme fonamental d'aquest compost, descrit per la constant d'interacció antisimètrica G , provoca una anisotropia axial en el compost clarament observable a baixa temperatura a partir de l'espectre de rpe on l'estat fonamental amb espín $S = 1/2$ mostra uns valors de $g_{\parallel} = 1,97$ i $g_{\perp} = 1,47$.

¹ Tasiopoulos, A.J.; Wernsdorfer, W.; Moulton, B.; Zaworotko, M.J.; Christou, G.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2003**; *125*; 15274-15275.

17. Per altra banda el compost $[\text{Cr}_3\text{Obpy}]$ presenta una constant d'intercanvi magnètic predominant i diferent de les altres dues degut a la distorsió de la seva geometria respecte del triangle equilàter. Aquest triangle es podria entendre com la suma del comportament magnètic d'un compost dinuclear de Cr^{3+} amb interacció fortament antiferromagnètica, més el comportament magnètic d'un tercer ió Cr^{3+} que es mostra desacoblat dels dos anteriors des d'un punt de vista magnètic. S'obté per tant un únic estat fonamental d'espín $3/2$ que en no mostrar degeneració orbital no dona lloc a un sistema amb espins frustrats, tot i que al haver-hi dos tipus d'interacció antiferromagnètica en el triangle, sí existeix una competició per a l'orientació dels seus espins. L'estat fonamental amb $S = 3/2$ ha estat observat a partir de mesures magnètiques i de rpe.

2. Aportacions generals al camp del magnetisme dels elements del bloc *f* i futures línies de treball

Tal i com s'ha comentat en aquesta Memòria, les propietats magnètiques entre ions del bloc *d* estan actualment ben compreses i existeixen nombroses relacions magneto-estructurals per preveure el tipus i la magnitud de la interacció magnètica característica d'un compost. Això no succeeix però amb els compostos on hi estan involucrats ions del bloc *f*. La primera causa és lògicament l'escassetat de compostos d'aquest tipus que no ha afavorit durant molts anys l'estudi de les propietats dels elements lantànids.

La quantitat de compostos preparats, caracteritzats i estudiats en aquest treball ha permès en primer lloc augmentar el nombre de compostos moleculars mixtos $3d-4f$, especialment amb l'ió Fe^{3+} , presents a la literatura. Fins fa pocs anys els compostos mixtos $3d-4f$ eren preparats quasi exclusivament amb l'ió Cu^{2+} .

En segon lloc, l'estudi de famílies completes d'aquest tipus de compostos ha permès observar l'evolució de les seves propietats magnètiques en utilitzar com a ió Ln^{3+} cadascun dels ions de la sèrie dels elements lantànids. Aquest estudi preten proporcionar un conjunt de dades experimentals que puguin contribuir a les últimes propostes

teòriques sobre el mecanisme d'interacció entre ions del bloc *f* i del bloc *d*, així com també sobre l'origen de la naturalesa de la interacció magnètica entre ells.

Però el treball presentat en aquesta Memòria és un treball obert, que segueix deixant encara moltes preguntes sense resposta pel que fa a la comprensió dels fenòmens magnètics que tenen lloc en sistemes *3d-4f*. És per aquesta raó que cal seguir treballant amb aquest tipus de sistemes ampliant, d'una banda, el ventall de compostos preparats i, de l'altra, el conjunt de dades experimentals disponibles. És important aplicar noves tècniques experimentals que permetin conèixer amb major detall les característiques d'aquests sistemes i per tant afinar millor les noves teories proposades.

Cal doncs seguir investigant tots aquests compostos mitjançant totes les tècniques que es tinguin a l'abast. Algunes de les futures línies de treball són les següents:

- ajust de les dades magnètiques a baixa temperatura i simulació dels espectres de rpe de tots els compostos dinuclears [LnFe] per a determinar quantitativament els valors anisòtrops de la constant d'interacció magnètica *J*.
- determinació dels paràmetres del camp cristal·lí dels ions Ln³⁺ mitjançant l'ajust de les dades magnètiques dels compostos dinuclears [LnCo].
- simulació dels espectres de rpe de monocristall del compost dinuclear [CeFe] per a la determinació de la orientació relativa dels tensors *g_{Ce}*, *g_{Fe}* i *J* en aquest compost.
- realització de noves mesures fotomagnètiques.
- aplicació de la tècnica d'espectroscòpia Mössbauer per definir l'entorn de l'àtom de ferro en els compostos dinuclears [LnFe] en comparació amb l'entorn que presenta en el compost K₃[Fe(CN)₆].

A nivell de síntesi:

- síntesi de nous compostos moleculars discrets en els que es puguin minimitzar les interaccions dèbils intermoleculars i que per tant permetin l'estudi aïllat de la interacció magnètica entre ions del bloc *d* i del bloc *f*.

- síntesi de nous compostos mixtos $3d-4f$ tipus clúster d'elevada nuclearitat que permetin millorar les propietats d'aquests compostos com a materials magnètics. La síntesi solvotèrmica a pressió i temperatura elevades és una estratègia prometedora per a la síntesi de compostos d'elevada nuclearitat.

Des de fa relativament pocs anys s'ha reprès definitivament l'estudi de sistemes amb elements del bloc f . La col·laboració entre científics sintètics i teòrics, potser permetrà algun dia deixar d'anomenar als elements lantànids amb el terme de *terres rares*.

CONCLUSIONS

(in English)

1. 58 mixed $3d-4f$ compounds with cyanide bridging ligands were prepared and structurally characterized. Depending on the starting materials and on the solvents used in the synthesis, 6 types of different compounds were obtained:
 - a) 25 dinuclear compounds of formula $[\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{M}(\text{CN})_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ where $\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ and Yb and $\text{DMF} = N,N'$ -dimethylformamide. Eight of these compounds were structurally characterized by single crystal X-ray diffraction. The rest of the dinuclear compounds were found to be isostructural with the first eight by powder X-ray diffraction techniques. Summarizing, two families of isostructural dinuclear compounds were synthesized and characterized and they are abbreviated as $[\text{LnFe}]$ and $[\text{LnCo}]$.
 - b) 2 monodimensional compounds of formula *cis*- $[\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-CN})_2\text{Cr}(\text{CN})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ where $\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}$ and Yb and $\text{DMF} = N,N'$ -dimethylformamide abbreviated as $[\text{LnCr}]_n$. These compounds were characterized by single crystal X-ray diffraction.
 - c) 8 trinuclear compounds of formula *trans*- $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-CN})_2\text{M}(\text{CN})_4\}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ where $\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine; $\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ and Nd if $\text{M}^{3+} = \text{Fe}$ and where $\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ and Sm if $\text{M}^{3+} = \text{Co}$ abbreviated as $[\text{Ln}_2\text{Mbpy}]$. All of them were characterized by single crystal X-ray diffraction.
 - d) 19 monodimensional compounds of formula *trans*- $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})(\mu\text{-CN})_2\text{M}(\text{CN})_4]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 1.5nbpy$ where $\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine; $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ and Lu if $\text{M}^{3+} = \text{Fe}$; $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ and Yb if $\text{M}^{3+} = \text{Co}$ and where $\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}$ if $\text{M}^{3+} = \text{Cr}$ abbreviated as $[\text{LnMbpy}]_n$. All of them were characterized by single crystal X-ray diffraction.

- e) 3 monodimensional compounds of formula ***trans*-[Ln(H₂O)₄(terpy)(μ-CN)₂M(CN)₄]_n** where bpy = 2,2':6',2''-terpyridine; Ln³⁺ = La and Sm and M³⁺ = Fe and Co abbreviated as [LnMterpy]_n.
- f) 1 monodimensional compound of formula ***trans*-[Ce(H₂O)(phen)₃(μ-CN)₂Fe(CN)₄]_n·15nH₂O** where phen = 1,10-phenantroline abbreviated as [CeFephen]_n.
2. The synthesis of all these compounds consists on the mixture of the corresponding Ln(NO₃)₃·xH₂O and K₃[M(CN)₆] in aqueous solution using *N,N'*-dimethylformamide, 2,2'-bipyridine, 2,2':6',2''-terpyridine or 1,10-phenantroline as blocking ligands of the Ln³⁺ ion. The aromatic amines are introduced in the reaction medium in ethanolic solution.
 3. The variety of structures obtained is strong evidence of their dependence on the size of the lanthanide and the transition metal ion used in the synthesis: when *N,N'*-dimethylformamide is used as blocking ligand of the Ln³⁺ ion, [LnM] dinuclear systems were obtained with K₃[Fe(CN)₆] or K₃[Co(CN)₆] while monodimensional systems [LnCr]_n were obtained when, under the same synthesis conditions, K₃[Cr(CN)₆] was used instead. In the synthesis with 2,2'-bipyridine as blocking ligand of the Ln³⁺ ion, the combination of [Fe(CN)₆]³⁻ or [Co(CN)₆]³⁻ with the lightest lanthanide(III) ions gives rise to [Ln₂Mbpy] trinuclear entities while [LnMbpy]_n monodimensional systems are obtained when the heaviest lanthanide(III) ions react under the same conditions. The samarium(III) compounds are the limit between two structure types.
 4. The molar susceptibility in the temperature range 2-300 K and the magnetization with the applied magnetic field at 2 K were measured for all compounds. For the compounds with higher magnetic interest, supplementary low temperature magnetic measurements were performed: molar susceptibility measurements with temperature at different low intensity magnetic fields, ZFC-FC measurements, hysteresis measurements and *ac* measurements.

5. The analysis of the magnetic interaction between Ln^{3+} ions with first order spin-orbit coupling and the Fe^{3+} ion was carried out using a qualitative method which allowed, in some cases, the determination of the nature of the coupling. It was necessary to know *a priori* the isolated Ln^{3+} and Fe^{3+} contributions in the same crystal environment as in the compounds where they are associated. The results obtained for all *d-f* dinuclear, $[\text{LnFe}]$, trinuclear, $[\text{Ln}_2\text{Febpy}]$, and monodimensional, $[\text{LnFebpy}]_n$ compounds prepared with $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ are shown in the following table:

	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
$[\text{LnFe}]$	AF	IN	AF	IN	IN	AF	F	AF	F	IN	F	IN
$[\text{Ln}_2\text{Febpy}]$	IN	IN	IN	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$[\text{LnFebpy}]_n$	—	—	—	X	IN	AF	AF	AF	IN	IN	IN	IN

IN = negligible interaction; AF = antiferromagnetic interaction; F = ferromagnetic interaction;

X = non-solved interaction and — = compound not obtained

6. The diversity of the results obtained in this work, plus other results published in the literature, confirm the dependence of the magnetic interaction in *3d-4f* systems on the symmetry of the Ln^{3+} crystal-field. The magnetic interaction is not solely determined by the intrinsic nature of each Ln^{3+} ion.
7. Single crystal susceptibility measurements were performed for the $[\text{CeCo}]$ and $[\text{CeFe}]$ compounds in order to study their crystalline magnetic anisotropy. The measurements show that the anisotropy becomes especially evident at low temperatures for both compounds. When the sample is heated, the effect of the crystal-field splitting diminishes due to the increasing population of excited states. The angular dependence of the maximum and minimum χ values for the $[\text{CeFe}]$ compound confirms the presence of magnetic exchange between both ions.
8. The low temperature X-band EPR spectra of powdered samples of $[\text{LaFe}]$, $[\text{CeCo}]$ and $[\text{CeFe}]$ dinuclear compounds are a new proof of the existence of magnetic coupling between Ce^{3+} and Fe^{3+} ions in $[\text{CeFe}]$ dinuclear compound. The

simulations of the [CeFe] EPR spectra in perpendicular and parallel modes show weak values for the anisotropic magnetic exchange constant J ($J < 1 \text{ cm}^{-1}$), in accordance with other values observed in the literature for $3d-4f$ systems. The interaction between the two ions is antiferromagnetic.

9. Single crystal low temperature X-band spectra for [LaFe] and [CeCo] dinuclear compounds allowed us to determine the directions of the \mathbf{g} tensor for the magnetically isolated Fe^{3+} and Ce^{3+} ions. One of the components of each \mathbf{g} tensor was parallel to the other one in the relative position proposed for the cerium(III) and iron(III) \mathbf{g} tensors. Both tensors contain the cyanide bridging ligand in the plane of their most intense g_i components.
10. The values of the g parameters (g_x, g_y, g_z) for the Fe^{3+} and Ce^{3+} ions show a high dependence on the symmetry of the crystal-field of the ion. In orbitally degenerated systems the different Kramer doublets are mixed, depending on the local symmetry of the ion, giving rise to new states, combinations of the different $\pm m_j$ levels. The lower the symmetry of the Ln^{3+} ion, the higher the anisotropy of its \mathbf{g} tensor. The values of the g parameter observed for the Ce^{3+} ion are in accordance with the low symmetry of the ion in the [CeCo] dinuclear compound.
11. The low temperature X-band EPR spectra of powdered samples of [PrFe] and [EuFe] dinuclear compounds confirm the weakness of the possible magnetic interaction between both ions due to the non-magnetic character of the spin ground state of the Ln^{3+} ions. The profile of the two spectra is identical to the profile of the [LaFe] dinuclear compound spectrum. The spectroscopic data is in agreement with the conclusions extracted from the magnetic data.
12. The magnetic measurements for $[\text{SmFebpy}]_n$ and $[\text{DyFebpy}]_n$ monodimensional compounds show the existence of a long range magnetic ordering below 3.5 and 2.5 K respectively. The rationale underlying these orderings comes from the cooperativity between different chains in the crystal due to the presence of weak hydrogen bonds and/or π - π interactions. According to the literature, Sm^{3+} ion has

been found to favour the appearance of low temperature magnetically ordered phases, which are much more difficult to obtain with any other lanthanide(III) ion.

13. All Gd^{3+} systems were quantitatively studied because this ion with $4f^7$ electronic configuration shows a lack of first order spin-orbit coupling. The fitting of the $\chi_M T$ vs. T curve for the $[\text{GdFe}]$ dinuclear compound, using a spin Hamiltonian with an isotropic magnetic interaction constant, has proved the antiferromagnetic nature of the intramolecular exchange coupling. In the case of the $[\text{GdFebpy}]_n$ monodimensional system, the fitting of the $\chi_M T$ vs. T curve with a spin Hamiltonian suitable for infinite chains with alternating classic and quantic spins (Seiden model) indicates the existence of antiferromagnetic exchange between Gd^{3+} and Fe^{3+} ions; in this model, the anisotropy of the Fe^{3+} ion has been neglected. The fitting of the $\chi_M T$ vs. T curves for the $[\text{GdCr}]_n$ i $[\text{GdCrbpy}]_n$ monodimensional systems, using a ring model which represents the infinite chains, demonstrates the antiferromagnetic nature of the Gd^{3+} - Cr^{3+} interaction in these compounds. In all four cases, the values of the magnetic exchange constant are $J \leq 1 \text{ cm}^{-1}$ and they agree with the expected values for these systems.
14. A $3d$ - $4f$ cluster of formula $[\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_8(\text{O})_8(\text{OOCCH}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was prepared and structurally characterized by single crystal X-ray diffraction. The Ce^{4+} ion seems to have a fundamental role in the formation and structure of the cluster. The magnetic properties of this compound come exclusively from the paramagnetic manganese(III) ions bonded by acetate and oxo bridging ligands. The measurements of χ_M in the temperature range 2-300 K indicate the existence of strong ferromagnetic interactions between these ions. Another compound with the same metallic core and similar structural parameters has already been published by Christou et al., who used a different method of synthesis. Christou's cluster magnetic behaviour is substantially different from the one observed in the compound we prepared: the magnetic data seem to indicate that the antiferromagnetic intermolecular interactions are more effective for the compound described here. The study of the structural factors that modify the magnitude of the magnetic exchange in these compounds is still under development.

15. Two chromium(III) triangular compounds of formula $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-PhCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, abbreviated as $[\text{Cr}_3\text{O}]$, and $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-PhCOO})_2(\mu_2\text{-OCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{bpy})_2(\text{NCS})_3]$, abbreviated as $[\text{Cr}_3\text{Obpy}]$ were synthesized and structurally characterized by single crystal X-ray diffraction. Both have a common $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})]$ core, but while the first possesses a completely symmetric geometry of equilateral triangle, the second shows a geometry of an isosceles triangle.
16. The magnetic data for the $[\text{Cr}_3\text{O}]$ compound proves the antiferromagnetic interaction in every Cr^{3+} ions pair of the triangle. Since its geometry is that of an equilateral triangle and each spin carrier has a semi-integer spin with antiferromagnetic interactions of the same magnitude between all of them, the following observations can be made: a) there is competition for the orientation of the spins in the triangle and b) there is an orbitally degenerated ground term formed by two Kramer doublets with a spin value $S = 1/2$. The accomplishment of these two conditions gives rise to the *spin frustration* phenomenon. The spin-orbit coupling that takes place in the ground term of $[\text{Cr}_3\text{O}]$, defined by an antisymmetric interaction constant G , induces axial anisotropy in the compound clearly observed at low temperature from the EPR spectra, where the $S = 1/2$ ground state shows $g_{\parallel} = 1.97$ and $g_{\perp} = 1.47$ values.
17. In the other hand, the $[\text{Cr}_3\text{Obpy}]$ compound shows a predominant magnetic exchange constant that is different from the other two due to its distortion from the equilateral triangle. This triangle could be understood as the addition of the magnetic behaviour of a chromium(III) dinuclear compound with a strong antiferromagnetic interaction, plus the magnetic behaviour of a third Cr^{3+} ion that seems to be magnetically almost decoupled from the other two. In this case, a single ground state of $S = 3/2$ is obtained which does not show *spin frustration* since there is no orbital degeneracy. However, there is a real competition for the orientation of the three spins of the triangle since there are two different types of antiferromagnetic interactions in the

system. The $S = 3/2$ ground state was observed by magnetic measurements and EPR spectra.

The two main contributions of this work to the field of Molecular Magnetism of the f block elements are the following ones:

1. The increase of the number of $3d-4f$ mixed molecular compounds, especially those with Fe^{3+} ion, available in the literature. Until a few years ago, the $3d-4f$ mixed molecular compounds were prepared almost exclusively with Cu^{2+} .
2. The magnetic study of all these compounds provides the scientist with a new set of experimental data that could help in the discussion of the new theories on the origin of the interaction mechanism between ions from the f and d blocks.

However, this book does not give a final answer to the understanding of the magnetic phenomena in $3d-4f$ systems. Further investigations should be undertaken in order to increase, on the one hand, the number of available $3d-4f$ molecular compounds and, on the other hand, the set of experimental data regarding these systems. With this aim, we intend to employ different synthesis methods, such as solvothermal synthesis, and to use new instrumental techniques, such as Mössbauer spectroscopy.

In the last few years, the study of systems containing elements of the f block has been recovered. The new collaboration between synthetic and theoretical scientists seems very likely to allow a better comprehension of the lanthanide elements, which perhaps will no longer be called *rare earths*.