

Tesi doctoral presentada per En/Na

Marta ESTRADER BOFARULL

amb el títol

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

per a l'obtenció del títol de Doctor/a en

QUÍMICA

Barcelona, 20 de juny de 2008

Facultat de Química
Departament de Química Inorgànica



UNIVERSITAT DE BARCELONA



CAPÍTOL I
INTRODUCCIÓ

1. BREU INTRODUCCIÓ AL MAGNETISME MOLECULAR¹

1.1. Propietats magnètiques de la matèria

A nivell macroscòpic, quan una substància que presenta electrons desaparellats s'introdueix en un camp magnètic extern (H) s'origina en el seu interior un altre camp magnètic anomenat magnetització (M). La suma d'aquests dos és la inducció magnètica (B) i l'equació que els relaciona és la següent:

$$B = H + 4\pi M$$

A l'hora d'estudiar la resposta d'una mostra enfront del camp magnètic extern aplicat, la mesura de la magnetització aporta informació útil a temperatures baixes i camps magnètics alts. Per això, la manera més habitual de caracteritzar magnèticament una substància és mesurant la susceptibilitat (χ), útil en un rang de temperatura ampli:

$$\chi = \frac{dM}{dH}$$

que en la zona lineal de la magnetització es converteix en:

$$\chi = \frac{M}{H}$$

Existeixen diferents unitats associades a la susceptibilitat magnètica, la més habitual és la susceptibilitat molar (χ_M), que es defineix com:

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

¹ Ribas, J.; *Química de Coordinación.*; Ed. Universitat de Barcelona-Ed. Omega S.A.; Barcelona, **2000**.

On W_M és el pes molecular del producte i ρ la seva densitat en g/cm^3 . D'aquesta manera les unitats de la susceptibilitat magnètica molar són $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$.

Des del punt de vista microscòpic, la magnetització es pot definir com la suma dels moments magnètics (μ) de totes les molècules de la substància. En absència de camp magnètic extern, cadascun d'aquests s'orienten a l'atzar donant lloc a un moment magnètic net igual a zero; en canvi, en aplicar camp extern, el conjunt de moments magnètics o dipols s'alineen paral·lelament a aquest originant un moment net total diferent de zero. L'energia d'interacció del moment magnètic amb el camp extern aplicat en la direcció z és:

$$E = -\mu \cdot H = -\mu_z H$$

En un sistema polieletrònic, el moment magnètic és proporcional al moment angular resultant (J) del sistema, el qual és la suma vectorial dels nombres quàntics: L (moment angular orbital) i S (moment angular d'espín). En un compost de coordinació amb geometria O_h o T_d , l'efecte del camp del lligand sobre l'ió genera un conjunt de termes, dels quals el de més baixa energia, anomenat terme fonamental, pot ser de simetria A, E o T. Pels termes A i E el valor de L és 0, mentre que si el terme és T el valor de L és 1. Tenint en compte que S és quelcom inherent a qualsevol electró, sistema polieletrònic o compost de coordinació, depenent de si $L = 0$ o $L \neq 0$, el moment magnètic serà el següent:

- Sistemes que només presenten moment angular d'espín ($L = 0$). En aquests casos el valor del moment magnètic μ serà:

$$\mu^S = g_s \beta [S(S+1)]^{1/2} \qquad \mu_z^S = -g_s \beta M_s$$

- Sistemes que presenten moment angular orbital i d'espín ($L \neq 0$). En aquests casos el valor del moment magnètic μ serà:

$$\mu^J = g_J \beta [J(J+1)]^{1/2} \qquad \mu_z^J = -g_J \beta M_J$$

on L , S i J són els nombres quàntics corresponents al moment angular orbital, d'espín i total, respectivament, i $\beta(\mu_B)$ és el magnetó de Bohr amb un valor de $4,67 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-1}/\text{G}$. M_s i M_J són els estats de l'ió generats en aplicar el camp magnètic extern H ; per efecte d'aquest camp els estats M_s i M_J es desdoblen segons $\pm M_s$ i $\pm M_J$, la mesura d'aquesta obertura o desdoblament la proporciona el paràmetre g .

1.2. El paràmetre g

Com s'ha comentat anteriorment, el paràmetre g és la mesura del desdoblament dels estats $\pm M_s$ o $\pm M_J$, i porta associat la component orbital i d'espín. Per un electró lliure el qual no presenta la part d'orbital en la seva funció d'ona, $g_e = 2,0023$ (anomenat també *factor de Landé*). Ara bé, a la Química *real* l'electró pertany a un àtom i, per tant, "està" en un determinat orbital, la qual cosa li proporciona una contribució orbital; aquesta es pot considerar nul·la en radicals orgànics o molècules inorgàniques on l'electró està en orbitals s o p . Aquesta aproximació no es pot aplicar als compostos de coordinació degut a l'efecte del camp dels lligands. Així, en un terme T, en el que sempre existeix una contribució orbital i d'espín, s'origina l'anomenat *acoblament espín-òrbita* (de primer ordre). En els termes A i E l'acoblament espín-òrbita de segon ordre mescla el terme fonamental amb els termes excitats de la mateixa multiplicitat d'espín fent variar la seva energia. Així doncs, el valor de g es veurà afectat segons la naturalesa l'acoblament espín-òrbita:

- *Ions lliures (vàlid en lantànids)*

Si existeix acoblament espín-òrbita de primer ordre el valor de g es calcula segons la següent fórmula:

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

La majoria d'ions Ln^{3+} presenten acoblament espín-òrbita de primer ordre el qual es reflecteix en el valor de g , que s'allunya força al de l'electró lliure (g_e).

Una altra forma de descriure aquest fenomen és tractant per separat la contribució orbital i d'espín, de tal manera que no s'inclou en el paràmetre g però s'introdueix a l'hamiltonià final el terme que descriu l'acoblament espín-òrbita, $\hat{H} = \lambda LS$, essent l'operador final:

$$\hat{H} = \lambda LS + \beta H(L + g_e S)$$

on λ és la constant d'acoblament espín-òrbita de l'ió lliure.

- Ions afectats pel camp cristal·lí (generalment ions d^n)

Quan només existeix acoblament espín-òrbita de segon ordre, $L = 0$, (termes A i E amb geometria O_h o T_d), l'hamiltonià anterior, amb un tractament adequat, es pot convertir en l'anomenat *Hamiltonià d'espín*:

$$\hat{H} = g\mu_B HS \quad \text{on} \quad g = g_e - n\lambda/\Delta$$

on n és un número que depèn del terme ($n = 8$ per un terme A i $n = 4$ per un terme E); λ és el paràmetre d'acoblament espín-òrbita de l'ió lliure i Δ l'energia de separació entre el terme fonamental i l'excitat, relacionada amb l'energia de desdoblament del camp cristal·lí.

Depenent de la distorsió del sistema, l'operador hamiltonià emprat és:

a) Sistema monoelectrònic o polielectrònic isòtrop: s'utilitza l'hamiltonià d'espín i g no depèn de la direcció x , y i z , i és, simplement:

$$g = g_e - n\lambda/\Delta$$

b) Sistema monoelectrònic anisòtrop: el paràmetre g depèn de la direcció x , y i z . Aquesta dependència s'introdueix a l'hamiltonià d'espín amb el valor de g , segons la fórmula:

$$g_i = g_e - n_i\lambda/\Delta$$

on $i = x, y$ i z , i n pren valors diferents per x, y i z .

c) Sistema polielectrònic anisòtrop: a l'hamiltonià d'espín s'addiciona l'hamiltonià de desdoblament de camp nul (ZFS), essent l'operador resultant el següent:

$$\hat{H} = g_i\beta HS + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right]$$

on D és el paràmetre escalar de desdoblament de camp nul i expressa l'anisotropia de caràcter axial. Si el sistema presenta distorsió en les tres direccions de l'espai, llavors s'afegeix el paràmetre E que defineix l'anisotropia dins del pla equatorial de la molècula.

En els compostos de coordinació que presenten acoblament espín-òrbita de segon ordre, el valor del paràmetre g no es desvia tant de g_e com en els compostos amb acoblament de primer ordre.

1.3. Equació de Van Vleck, Llei de Curie i Fórmula de Brillouin

El 1932 Van Vleck va resoldre l'equació de la susceptibilitat molar en funció de la temperatura mitjançant la teoria pertorbacional. En aquesta expressió teòrica, l'aproximació utilitzada implica valors del camp magnètic extern no molt grans i de temperatura no molt baixos.² Aquesta equació es pot simplificar per la majoria de complexos de coordinació, excepte pels ions amb el terme fonamental T, donant lloc a la fórmula:

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

on S és l'espín total corresponent a cadascun dels estats amb energia $E_n^{(0)}$.

Aquesta és l'equació general a partir de la qual, mitjançant el càlcul de les energies $E_n^{(0)}$ dels diferents estats excitats, es poden deduir les corresponents expressions analítiques de χ_M en funció de la temperatura.

- Llei de Curie

Per un complex aïllat en el qual el seu terme de menor energia és n vegades degenerat i no presenta cap tipus d'interacció amb altres termes excitats, es pren com a referència d'energia potencial el valor $E_n^{(0)} = 0$ i d'aquesta manera l'equació de la susceptibilitat molar es simplifica a:

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{3k_B T} \cdot S(S+1)$$

² Van Vleck, J. H.; *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford, 1932.

Per tant es dedueix que $\chi_M T = \text{constant}$, aquesta expressió és l'anomenada *lleï de Curie*, i la representació de $\chi_M T$ enfront de T serà una línia recta horitzontal. La presència d'aquest comportament en un complex significa que no existeix acoblament espín-òrbita de primer ordre en el terme energètic fonamental. D'altra banda, els sistemes amb terme T (acoblament espín-òrbita de primer ordre) no compleixen la lleï de Curie però poden seguir la *lleï de Curie-Weiss* ($\chi_M = c/(T-\theta)$) en determinades temperatures.

- Fòrmula de Brillouin

La magnetització molar d'un compost es defineix com la magnetització promig de totes les molècules (moment magnètic), $\langle \mu \rangle$, multiplicat pel número d'Avogadro, N :

$$M = N \langle \mu \rangle$$

Per un sistema amb un terme energètic sense contribució orbital (termes A i E) i un valor de S determinat, l'expressió de la magnetització és, aplicant la funció de distribució de Boltzman, la següent:

$$M = Ng\beta S [B_S(\eta)]$$

$$\text{on } B_S(\eta) = \frac{2S+1}{2S} \coth \frac{2S+1}{2} \eta - \frac{1}{2S} \coth \frac{\eta}{2} \quad \text{i} \quad \eta = \frac{g\beta H}{k_B T}$$

Aquesta expressió és la coneguda com *lleï de Brillouin* només d'espín, que per a camps magnètics alts i temperatures baixes aporta informació important sobre el sistema:

- per $\eta \gg 1$ ($g\beta H \gg kT$), el valor de $B_S(\eta)$ és igual a 1, per tant, $M = Ng\beta S$; és a dir, la magnetització tendeix a un valor constant anomenat

magnetització a saturació que només depèn de l'espín de l'estat (S). Aquesta situació correspon a l'orientació de tots els espins de forma paral·lela al camp magnètic aplicat, ja que l'energia tèrmica no aconsegueix desalinejar-los. En representar $M/N\beta$ enfront de H i considerant $g = 2,00$, la magnetització a saturació indica el nombre d'electrons desaparellats a la mostra.

- Donada una corba experimental d'un compost, $M/N\beta$ enfront de H , si es pot ajustar a la llei de Brillouin indica que el compost és un sistema molecular magnèticament diluït. Si pel contrari no s'ajusta, significa que existeixen fenòmens cooperatius, que poden ser de caràcter ferromagnètic o antiferromagnètic.

Seguint el mateix procés per un sistema amb un terme energètic amb contribució orbital (terme T), s'arriba a la llei de Brillouin amb moment angular total, l'expressió de la qual és:

$$M = Ng\beta S[B_S(\eta)]$$

$$\text{on } B_S(\eta) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2} \eta - \frac{1}{2J} \coth \frac{\eta}{2} \quad \text{i} \quad J = L + S$$

1.4. Acoblament magnètic en compostos polinuclears

Fins ara s'han exposat les equacions matemàtiques que descriuen el comportament magnètic d'un sistema mononuclear en aplicar un camp magnètic extern. Ara bé, en presència de més d'un ió metàl·lic o d'un ió metàl·lic i un radical orgànic, es pot establir una interacció magnètica entre les dues espècies, de manera que el moment magnètic final no serà senzillament la suma de les contribucions aïllades de cadascuna de les espècies sinó que presentarà un comportament magnètic nou que dependrà de la naturalesa d'aquestes, així com també del lligand pont diamagnètic que les uneix. El mecanisme que permet

propagar la interacció magnètica mitjançant una lligand pont s'anomena *mecanisme d'intercanvi*.

Per tal de calcular l'energia d'interacció magnètica entre dos ions metàl·lics (A i B), a través d'un lligand pont, que duen associats els corresponents espins (S_A i S_B), s'utilitza l'anomenat hamiltonià de Heisenberg-Van Vleck-Dirac, que en la seva forma més senzilla i isòtropa és:

$$\hat{H} = -J_{AB}S_A S_B$$

on J_{AB} és l'anomenada *constant d'acoblament*, que representa la magnitud de l'acoblament magnètic entre tots dos espins. En aquest hamiltonià, si $J_{AB} < 0$ significa que l'acoblament és antiferromagnètic mentre que si $J_{AB} > 0$ és ferromagnètic. Aquest criteri de signes serà vàlid al llarg de tota la Memòria si no es diu el contrari. Per diverses raons, a la bibliografia també s'utilitzen els dos hamiltonians següents: $\hat{H} = -2J_{AB}S_A S_B$ i $\hat{H} = J_{AB}S_A S_B$.

1.5. Materials magnètics

Antigament el camp del magnetisme anava lligat amb la Química de l'Estat Sòlid, ja que la majoria de materials que presentaven propietats magnètiques eren xarxes tridimensionals de cations metàl·lics amb anions O^{2-} (o similars) o xarxes metàl·liques. La implantació i desenvolupament de la Química de Coordinació va permetre, mitjançant nous mètodes de síntesi, la preparació de nous materials de caràcter molecular que presentaven, en alguns casos, propietats força interessants entre les quals destaquen les magnètiques; sorgeix l'anomenat *Magnetisme Molecular*. Avui en dia els materials magnètics moleculars es poden classificar, de moment, en tres blocs:

a) *imants de base molecular*: són aquells materials que s'han sintetitzat a partir de molècules senzilles que coordinades a ions metàl·lics han donat lloc a

estructures moleculars amb diferents graus de dimensionalitat, des de 1 fins a 3, però que en cap cas formen xarxes iòniques com les observades en els òxids obtinguts pel mètode ceràmic de la química de l'estat sòlid. La dimensionalitat d'aquestes estructures moleculars pot tenir un caràcter covalent o també pot estar construïda a base d'interaccions intermoleculars dèbils, ja siguin de tipus pont d'hidrogen, π - π i/o dipol-dipol (xarxa supramolecular).

b) *imants unimoleculars*: aquestes espècies presenten una estructura molecular discreta i es caracteritzen perquè els fenòmens magnètics es produeixen única i exclusivament a l'interior de cadascuna de les molècules. És condició necessària que les molècules estiguin magnèticament aïllades les unes respecte de les altres.

c) *imants cadena*: són aquells que presenten una estructura molecular monodimensional i sense cap mena d'interacció entre les cadenes, de tal manera que les propietats magnètiques són exclusivament pròpies de la cadena. Aquests compostos són molt recents i encara se n'estan estudiant les característiques i requisits que els aporten aquestes propietats.³

1.5.1. Imants de base molecular

Si un material, en aplicar-li un camp magnètic extern H , presenta un valor determinat de moment magnètic μ , i aquest no desapareix de manera absoluta en deixar d'aplicar el camp, es dirà que el material presenta memòria magnètica i s'anomenarà *imant*. Els paràmetres que permeten caracteritzar un imant són: la magnetització remanent (M_{rem}) que indica quin és el valor de la magnetització del compost quan el camp magnètic H aplicat és nul després d'haver magnetitzat la mostra; el camp coercitiu (H_c) és el camp extern, de signe contrari a l'aplicat per a magnetitzar la mostra inicialment, que caldrà aplicar per tal de reduir a 0 el valor de magnetització de la mostra. Aquestes dades s'obtenen després de mesurar la magnetització de la mostra en funció de camps magnètics externs

³ Coulon, C.; Miyasaka, H.; Clérac, R.; *Struc. and Bond.*; **2006**, 122, 163.

positius i negatius, de tal manera que s'obindrà un cicle d'histèresi si el compost és un imant (Figura I.1). La temperatura a partir de la qual l'imant deixa de comportar-se com a tal i per tant, perd la memòria magnètica, s'anomena temperatura crítica (T_c).

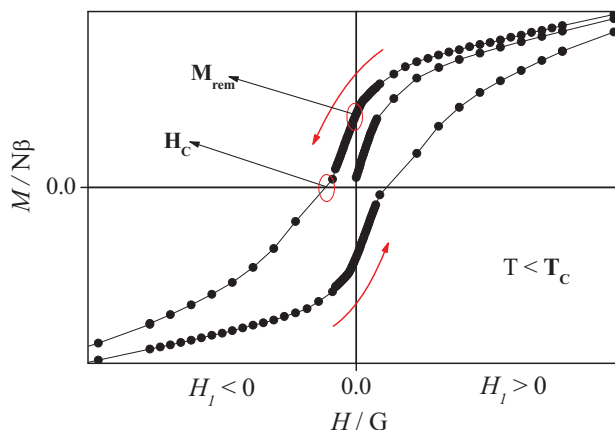


Fig. I.1. Cicle d'histèresi per a un material genèric amb propietats d'imant.

El 1967 Wickman i els seus col·laboradors obtingueren el primer imant de base molecular, amb una temperatura crítica de 2,46 K.⁴ A partir d'aquest moment aparegueren molts compostos amb propietats magnètiques similars com per exemple, el conjunt de complexos anàlegs als anomenats *Blau de Prússia* ($\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$)⁵ que Verdaguer i col·laboradors publicaren.⁶

1.5.2. Imants unimoleculars

Els imants unimoleculars o SMMs (*Single-Molecule Magnets*) són entitats moleculars discretes, acostumen a ser polinuclears, que presenten un espín total elevat i anisotropia magnètica. Aquests compostos tenen l'avantatge que el seu comportament magnètic depèn únicament de la molècula polinuclear, i per tant és allà on es troba l'únic centre d'emmagatzematge d'informació magnètica del material. Això permet, teòricament, assegurar-ne les propietats com a imant fins i

⁴ Wickman, H. H.; Trozzolo, A. M.; Williams, H. J.; Hull, G. W.; Merrit, F. R.; *Phys. Rev.*; **1967**, 155, 563.

⁵ Anonymous.; *Miscellanea Berolinensia ad incrementum scientiarum.*; Berlín.; **1710**, 1, 377.

⁶ Verdaguer, M.; Bleuzen, A.; Marvaud, V.; Vaisserman, J.; Seuleiman, M.; Desplanches, C.; Scullier, A.; Train, C.; Garde, R.; Gelly, G.; Lomenech, C.; Rosenman, I.; Veillet, P.; Cartier, C.; Villain, F.; *Coord. Chem. Rev.*; **1999**, 190-192, 1023.

tot en dissolució. Per tal que aquestes molècules es puguin comportar com un imant cal que es compleixin les condicions següents:⁷

- l'estat fonamental ha de tenir un espín total (S) elevat.
- la molècula ha de presentar anisotropia magnètica per tal que el desdoblament a camp nul (ZFS) pugui destruir la degeneració energètica dels diferents estats $\pm M_s$ del terme fonamental. Aquest desdoblament ve definit pel paràmetre D que ha de ser necessàriament negatiu, d'aquesta manera l'estat fonamental és el de major valor de M_s i no el $M_s = 0$ o $M_s = 1/2$, estat no magnètic i poc magnètic, respectivament.
- l'energia d'activació (E_a) per a poder passar de l'estat $+M_s$ al $-M_s$ dependrà del desdoblament a camp nul de l'ió i del valor M_s fonamental, d'acord amb les fórmules:

$$E_a = M_s^2 D \qquad E_a = M_s^2 D - \frac{1}{4}$$

(espins enters) \qquad \qquad \qquad (espins fraccionaris)

- les interaccions intermoleculares han de ser negligibles per tal d'evitar l'aparició de propietats magnètiques degudes a l'ordre tridimensional, les quals emascararien les pròpies de la molècula.
- el valor de la constant d'acoblament magnètic (J) entre dos o més centres metàl·lics paramagnètics de la molècula cal que sigui el més elevat possible per tal d'augmentar la diferència d'energia entre el terme fonamental i l'excitat.

Els imants unimoleculares presenten uns estats magnètics determinats amb energies quantitzades, sovint per passar de l'estat $+M_s$ al $-M_s$ es necessita menys energia que la que correspondria per a la fórmula de l'energia d'activació, aquest

⁷ Linert, W.; Verdaguer, M.; *Molecular Magnets: Recent Highlights.*; Springer-Verlag.; Viena.; 2003.

fenomen s'anomena *efecte túnel*.⁸ Per tant, en produir-se l'efecte túnel la relaxació tèrmica de la magnetització inicial induïda és més ràpida, així doncs un dels reptes del magnetisme en el camp dels imants unimoleculars és aconseguir minimitzar aquets efecte.

Fins a l'actualitat s'ha obtingut i estudiat un gran nombre de compostos tipus *clúster* majoritàriament homometal·lics d'ions *3d*, encara que últimament s'estant sintetitzant clústers mixtes *3d-4f* aprofitant l'anisotropia magnètica que aporta l'ió lantànid(III). Tot aquest conjunt de compostos es troben recopilats a la revisió bibliogràfica duta a terme per Aromí i Brechin;⁹ dels quals destaquen: compostos derivats dels prototips $\{\text{Mn}_{12}\}$ ¹⁰, $\{\text{Mn}_3\}$ ¹¹ i $\{\text{Fe}_8\}$ ¹², la família de tetranuclears $\{\text{Mn}_4\}$ ¹³, els primers clústers de Ni^{2+} i de Co^{2+} ,^{14,15} i per últim els imants moleculars mixtes *3d-4f*.¹⁶

1.5.3. Imants cadena³

Recentment s'ha descobert un nou tipus de material magnètic anomenat imant cadena o SCMs (*Single-Chain Magnets*). Aquests materials estan formats per cadenes magnèticament aïllades, és a dir no existeixen interaccions intermoleculars entre elles, que es poden magnetitzar individualment. Anàlogament als SMMs, els imants cadena presenten temps de relaxació de la

⁸ Gatteschi, D.; Sessoli, R.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2003**, 42, 3, 268.

⁹ Aromí, G.; Brechin, E. K.; *Struc. and Bond.*; **2006**, 122, 1-67.

¹⁰ (a) Lis, T.; *Acta. Cryst. B.*; **1980**, 36, 2042.

¹¹ Brechin, E. K.; Soler, M.; Davidson, J.; Hendrickson, D. N.; Parsons, S.; Christou, G.; *Chem. Commun.*; **2002**, 2252.

¹² Barra, A. L.; Debrunner, P.; Gatteschi, D.; Schulz, C. E.; Sessoli, R.; *Europhys. Lett.*; **1996**, 35, 133.

¹³ (a) Wernsdorfer, W.; Aliaga-Alcalde, N.; Hendrickson, D. N.; Christou, G.; *Nature.*; **2002**, 416, 106. (b) Hendrickson, D. N.; Christou, G.; Schmitt, E. A.; Libby, E.; Bashkin, J.; Wang, S.; Tsai, H-L.; Vincent, J. B.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1992**, 114, 2455.

¹⁴ Blake, A. J.; Grant, C. M.; Parsons, S.; Rawson, J. M.; Winpenny, R. E. P.; *J. Chem. Soc-Chem. Commun.*; **1994**, 2363.

¹⁵ Yang, E. C.; Hendrickson, D. N.; Wernsdorfer, W.; Nakano, M.; Zakharov, L. N.; Sommer, R. D.; Rheingold, A. L.; Ledezma-Gairaud, M.; Christou, G.; *J. Appl. Phys.*; **2002**, 91, 7382.

¹⁶ (a) Osa, S.; Kido, T.; Matsumoto, N.; Re, N.; Pochaba, A.; Mrozinski, J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2004**, 126, 420. (b) Zaleski, C. M.; Depperman, E. C.; Kampf, J. W.; Kirk, M.L.; Pecoraro, V. L.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2004**, 43, 3912. (c) Mishra, A.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2004**, 126, 15648.

magnetització elevats degut a la combinació d'una forta anisotropia uniaxial amb un estat d'espín elevat, fruit de la interacció magnètica entre els centres metàl·lics existents a la cadena, els quals presenten espins elevats. L'anàlisi de les propietats magnètiques d'aquests sistemes monodimensionals no és senzilla i requereix la comparació de les mesures de la susceptibilitat tant estàtiques com dinàmiques.

Actualment a la bibliografia es poden trobar varis sistemes monodimensionals que presenten el comportament d'un imant: cadenes ferromagnètiques, en alguns casos amb estructura helicoidal o en d'altres amb estructura de doble "zig-zag"; cadenes ferrimagnètiques, cadenes amb només ions lantànid(III) com a centres paramagnètics, entre d'altres sistemes monodimensionals.

Les limitacions que presenta la producció de mostres d'imants cadena compatibles amb les aplicacions a la indústria, semblen ésser menys severes que pels imants unimoleculars. És per aquesta raó que està augmentant la síntesi i estudi de nous sistemes SCMs.

1.6. Generalitats sobre l'Espectroscòpia de Ressonància Paramagnètica Electrònica (RPE)

En aplicar un camp magnètic extern, la interacció entre aquest i els moments magnètics de la mostra produeix el desdoblament dels nivells energètics en estats. L'estudi de la població d'aquests estats és l'objectiu de la Magnetoquímica, en canvi de l'estudi de les transicions energètiques entre aquests estats se n'ocupa la ressonància paramagnètica electrònica (RPE); que pels compostos de coordinació permetrà el càlcul exacte del paràmetre g .

La tècnica de rpe es duu a terme aplicant un camp magnètic extern variable (H) i una radiació electromagnètica fixa ($h\nu$) en la zona de les microones (GHz), que serà la responsable de la transició de l'electró d'un estat a un altre. Es pot

treballar a diferents freqüències, anomenades també bandes, essent les més importants la banda X ($\nu = 9,5$ GHz) i la Q ($\nu = 35$ GHz). La banda Q és més sensible que la X, però, en canvi, és més difícil aconseguir homogeneïtat en el camp magnètic aplicat. La direcció d'aplicació de la radiació ($h\nu$) respecte del camp (H) influeix en les regles de selecció de les transicions permeses. D'aquesta manera, si es realitza en *mode perpendicular* (es tracta de la majoria dels casos) les transicions permeses seran aquelles que compleixin la regla:

$$\Delta M_s = \pm 1$$

Si en canvi s'aplica en *mode paral·lel*, llavors les transicions permeses vindran donades per la regla:

$$\Delta M_s = \pm 2 \text{ (també anomenades a vegades } \Delta M_s = \pm 0)$$

A la figura I.2 es mostra un exemple de la transició permesa en mode perpendicular entre els dos estats $\pm M_s = 1/2$ corresponents a un espín $S = 1/2$.

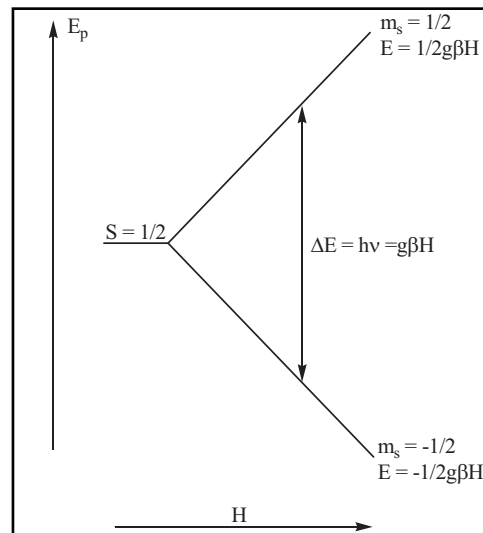


Fig. I.2. Transició de rpe permesa en mode perpendicular ($\Delta M_s = \pm 1$).

on $\Delta E = 1/2 g\beta H - (-1/2 g\beta H) = g\beta H$ i per tant

$$h\nu = g\beta H$$

Per tant, coneixent el valor del camp en què es produeix la ressonància i la freqüència utilitzada, podem calcular el valor del paràmetre g que aportarà informació sobre: la desviació respecte del valor de l'electró lliure, l'entorn en que es troba l'electró (o electrons) desaparellat(s) i les distorsions respecte de la geometria regular prevista.

Existeixen tres maneres principals d'enregistrar l'espectre de rpe:

- *mostra en solució*: en aquests casos el moviment de les unitats paramagnètiques dins de la dissolució acostuma a ser molt més ràpid que el temps d'enregistrament de l'espectre. Per aquesta raó només s'obtenen valors mitjans dels paràmetres del compost i es perd qualsevol informació referent a la seva anisotropia.

- *mostra en pols o dissolució congelada*: les unitats paramagnètiques no presenten un moviment lliure, fet que permet diferenciar els valors o magnituds de l'anisotropia magnètica del compost encara que no sigui possible determinar-ne l'orientació respecte dels àtoms presents.

- *monocristall*: coneixent l'estructura del compost i realitzant l'experiment amb un monocristall serà possible, no només conèixer les magnituds dels paràmetres anisòtrops, sinó també les orientacions de cadascun d'ells dins del cristall.

2. IONS LANTÀNIDS

L'objectiu principal d'aquest treball és la síntesi, caracterització i estudi magnètic de compostos mixtes $3d-4f$, els quals es presentaran als Capítols II, III i IV de la Memòria. L'eix central del treball el formen els complexos heterometàl·lics $d-f$. L'elevada anisotropia magnètica que presenten els ions lantànids(III), pot afavorir l'existència de propietats magnètiques interessants. Per tal d'entendre el comportament magnètic dels compostos que es mostraran a la Memòria, a continuació es comentaran les propietats generals i més en detall les

magnètiques, així com també les aplicacions més destacades dels ions lantànids(III).

2.1. Propietats generals i aplicacions dels ions lantànids

- Propietats generals¹

La configuració electrònica dels elements lantànids es caracteritza per tenir plens els orbitals $4d$, $5s$, $5p$ i $6s$. En augmentar el nombre atòmic de l'element els orbitals que reben els electrons són els $4f$. Aquests electrons estan apantallats pels que estan situats als orbitals $5s$, $5p$ i $6s$; degut a aquest fet, la interacció dels electrons $4f$ amb els electrons dels lligands és dèbil i els ions lantànids es comporten quasi com un ió lliure. Per tant, l'efecte del camp del lligand en els elements f és petit, a diferència de l'exercit sobre els elements d que és gran, i com a conseqüència els ions lantànids sempre formaran **complexos d'espín alt**.

Un altre tret diferencial important amb els elements de transició, és la presència en els ions lantànids d'**acoblament espín-òrbita de primer ordre** que actua en primer lloc deixant en segon terme l'efecte dèbil del camp cristal·lí del lligand.

La química dels elements lantànids està dominada per l'**estat d'oxidació +3**, per tant, d'ara endavant es farà referència únicament a aquesta família d'ions. L'estat d'oxidació +4 és particularment estable pel ceri i el +2 per l'europi i per l'iterbi, ja que d'aquesta manera aquests ions adopten les configuracions més estables $4f^0$, $4f^7$ i $4f^{14}$, respectivament. Estudis espectroscòpics demostren que l'estat fonamental per als elements lantànids és: $[\text{Xe}] 4f^n 5d^0 6s^2$ o en alguns casos $4f^{n-1} 5d^1 6s^2$. En el procés d'oxidació d'aquests elements els electrons perduts provenen dels orbitals més externs $5d$ i $6s$, de manera que la configuració electrònica dels ions Ln^{3+} és $[\text{Xe}] 4f^n$. Els electrons ubicats als orbitals $4f$ són els química i magnèticament actius.

En augmentar el nombre atòmic dels ions Ln^{3+} s'observa un increment net de l'atracció del núvol electrònic per part del nucli, conseqüentment la càrrega nuclear efectiva augmenta en avançar al llarg de la sèrie i el radi iònic disminueix de forma regular. Aquest fet és una de les propietats més conegudes dels lantànids, anomenada “**contracció dels lantànids**”.

Tal i com s'ha comentat, el caràcter intern dels orbitals *f* disminueix notablement el solapament d'aquests orbitals amb els orbitals dels lligands del complex. L'enllaç d'un ió lantànid amb els seus lligands tindrà doncs un marcat **caràcter iònic** en detriment del covalent. Pel que fa al tipus de lligands, els ions Ln^{3+} en presentar una alta càrrega nuclear efectiva, és a dir un alt poder polaritzant, es consideren **àcids de Lewis durs** i per tant tindran una elevada afinitat química per bases dures, com per exemple lligands que continguin oxigen. Degut a la contracció del radi iònic en avançar al llarg de la sèrie, és d'esperar que els ions lantànids(III) del final siguin els més àcids.

L'elevat nombre atòmic dels elements lantànids els proporciona uns radis atòmics generalment superiors als dels elements de transició de la primera i segona sèrie. Això i el caràcter iònic que presenten donen lloc a **nombres de coordinació elevats**, des de 6 fins a 12, que permeten adoptar diferents geometries i formar diversos poliedres de coordinació depenent de factors estèrics, electrostàtics i de solvatació.¹⁷

Una de les propietats més conegudes dels ions Ln^{3+} és la **fotoluminescència** sota llum UV. Aquests ions presenten molts nivells excitats amb gran varietat d'energies i això fa que les probabilitats d'emissió de radiació en desexcitar-se siguin molt elevades. Alguns dels ions Ln^{3+} tenen estats excitats de llarga vida mitjana i donen lloc a bandes d'emissió molt estretes. Els ions que mostren millors propietats fotoluminescents són els ions centrals de la sèrie (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} i Dy^{3+}), essent el Eu^{3+} i Tb^{3+} els més estudiats.

¹⁷ Dehnicke, K.; Greiner, A.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2003**, 42, 12, 1340.

L'ió Y^{3+} , tot i no ser un ió lantànid, és diamagnètic, el radi iònic està entre el del Ho^{3+} i Er^{3+} i presenta unes propietats químiques molt semblants al La^{3+} . És per això que la seva química de coordinació és molt similar a la dels ions Ln^{3+} . Sovint s'utilitza el diamagnetisme que presenta per estudiar les interaccions magnètiques en compostos anàlegs amb Ln^{3+} i M^{n+} .¹⁸

Les propietats magnètiques dels ions lantànid(III) es descriuen detalladament a l'Apartat 2.2 d'aquest capítol.

- Aplicacions

En les últimes tres dècades s'han descobert aplicacions importants dels elements o ions lantànid en diferents camps científics i industrials. Les més importants són: la utilització com a catalitzadors en diversos processos químics, en mètodes de detecció en el camp biològic i mèdic, i formant part de materials òptics i magnètics.

a) *Catalitzadors heterogenis i homogenis*: quasi el 50% del consum mundial de lantànids a la indústria es destina a la preparació de materials emprats en processos catalítics heterogenis. Els dos processos industrials més importants són: l'ús del CeO_2 en la reducció de l'emissió de gasos tòxics per part dels automòbils, convertint espècies nocives com el CO, els hidrocarburs i el NO en gasos més inofensius com el CO_2 o el N_2 . Aquests catalitzadors estan presents en els tubs d'escapament. En segon lloc els elements lantànids són presents en compostos tipus zeolita, que intervenen en el procés de craqueig d'hidrocarburs en el refinament del petroli.¹⁹ Pel que fa als processos de catàlisi homogènia l'ús dels ions lantànids és més limitat degut a la labilitat dels enllaços Ln-lligand i a la poca estabilitat configuracional dels ions Ln^{3+} en dissolució. Tot i així s'han pogut obtenir compostos de coordinació estables amb lligands polivalents que

¹⁸ Carlin, R. L.; *Magnetochemistry*; Springer-Verlag; **1986**.

¹⁹ Sáez Puche, R.; Cascales, C.; Porcher, P.; Maestro, P.; *Anales de la Real Sociedad Española de Química*; Segunda Época.; Octubre-Diciembre.; **2000**, 11-26.

afavoreixen la formació de quelats, útils en la polimerització de compostos orgànics a partir d'addicions de Michael i reaccions d'Aldol i Diels-Alder entre d'altres.²⁰

b) *Camp biològic i mèdic*: la fotoluminescència que presenten alguns ions Ln^{3+} s'ha aprofitat força en el camp biològic i mèdic tant pel que fa a nivell de diagnòsi²¹ com terapèutic.²² En la majoria dels casos l'ió Ln^{3+} és el centre metàl·lic del complex de coordinació emprat. Algunes de les aplicacions més destacades són: l'ús de lantànids en assajos immunològics de marcatge mitjançant espècies fluorescents d' Eu^{3+} i Tb^{3+} ,²³ la utilització en el marcatge i unió específica a l'ADN o ARN,²⁴ com a agents de desplaçament químic en espectroscòpia de RMN (Tm^{3+}),²⁵ agents de contrast en RMI (Ressonància Magnètica d'Imatge) (Gd^{3+} , Dy^{3+}), i finalment amb finalitat terapèutica en fotodinàmica (Tm^{3+}) i en radioteràpia ($^{161}\text{Tb}^{3+}$). Cal mencionar també, que en el camp biomèdic s'empren compostos de coordinació d'ions lantànids aprofitant llurs propietats magnètiques.²¹

c) *Materials òptics*: les propietats fotoluminescents dels lantànids s'aprofiten en el camp biomèdic, tal com s'ha comentat abans, i en el camp dels materials òptics. Així, compostos tipus òxids de lantànids formen part de materials luminescents com per exemple: làmpades fluorescents, pantalles intensificadoras de raigs X per a la impressió de radiografies, pantalles planes de TV i d'ordinador d'alta qualitat. En la producció de làsers l'ió Nd^{3+} és el més utilitzat.¹⁹

²⁰ (a) Mikami, K.; Terada, M.; Matsuzawa, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2002**, 41, 3554. (b) Kano, S.; Nakano, H.; Kojima, M.; Baba, N.; Nakajima, K.; *Inorg. Chim. Acta.*; **2003**, 349, 6.

²¹ (a) Kumar, K.; *J. Alloys and Compounds.*; **1997**, 249, 163. (b) Thunus, L.; Lejeune, R.; *Coord. Chem. Rev.*; **1999**, 184, 125.

²² (a) Wang, K.; Li, R.; Cheng, Y.; Zhu, B.; *Coord. Chem. Rev.*; **1999**, 190-192, 297. (b) Thompson, K. H.; *Chem. Soc. Rev.*; **2006**, 35(6), 499. (c) Fricker, S. P.; *Chem. Soc. Rev.*; **2006**, 35(6), 524. (d) Kostova, I.; *Current Med. Chem: Anti-Cancer Agents.*; **2005**, 5(6), 591.

²³ (a) Soni, E.; Hemmila, I.; *Clin. Chem.*; **1979**, 25, 353. (b) Richardson, F. S.; *Chem. Rev.*; **1982**, 82, 541. (c) Hemmila, I.; Mukkala, V. L.; Takalo, H.; *J. Alloys and Compounds.*; **1997**, 249, 125.

²⁴ Xiao, M.; Selvin, P. R.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2001**, 123, 7067.

²⁵ Sherry, A. D.; *J. Alloys and Compounds.*; **1997**, 249, 153.

d) *Dispositius de memòria*: les propietats magnètiques dels ions lantànids a part d'aprofitar-se en la biomedicina, també s'utilitzen per a la formació de dispositius magnètics (dispositius d'emmagatzematge d'informació) a partir de compostos no moleculars sovint mixtes $3d-4f$.¹⁹ Recentment s'estan emprant complexos orgànics d'ions Ln^{3+} , aprofitant l'electroluminescència, per dopar polímers donant lloc a un nou material útil per dispositius de memòria.²⁶

2.2. Propietats magnètiques dels ions lantànid(III)^{1,27}

Degut que l'estat d'oxidació +3 és el més estable pels elements lantànids, es comentaran les propietats magnètiques derivades de la configuració electrònica que genera aquest estat. De la sèrie d'ions lantànid(III), cal mencionar que els ions: La^{3+} , Lu^{3+} i Pm^{3+} , en ser els dos primers diamagnètics i l'últim radioactiu, no s'inclouran en aquesta revisió de les propietats magnètiques.

2.2.1. Aproximació de l'ió lliure

Per entendre les propietats magnètiques dels ions lantànid(III) cal estudiar quin és l'efecte de cadascun dels factors que modifiquen el seu diagrama d'estats energètics. S'utilitza el mètode pertorbacional, que consisteix en dividir l'hamiltonià total corresponent a l'ió Ln^{3+} en diferents hamiltonians de manera que cadascun d'ells es pot tractar com una pertorbació de l'hamiltonià total:

$$\hat{H}_{Total} = \hat{H}_{ie} + \hat{H}_{so} + \hat{H}_{ligand} + \hat{H}_{Zeeman}$$

on \hat{H}_{ie} és l'hamiltonià que agrupa totes les repulsions de tipus interelectrònic de l'ió, \hat{H}_{so} el que descriu l'acoblament entre el moment angular orbital i el d'espín de l'ió (acoblament espín-òrbita), \hat{H}_{ligand} és el que agrupa en un sol terme les

²⁶ Fang, J.; You, H.; Chen, J.; Lin, J.; Ma, D.; *Inorg. Chem.*; **2006**, 45, 3701.

²⁷ Kahn, O.; *Molecular Magnetism.*; VCH Publishers, Inc.; **1993**.

interaccions entre el lligand i l'ió, i finalment l'hamiltonià \hat{H}_{Zeeman} representa la interacció entre el complex i el camp magnètic extern aplicat.

Tal i com s'ha comentat en les propietats generals dels ions lantànids, els electrons química i magnèticament actius estan situats als orbitals $4f$, els quals estan aïllats de l'exterior degut als orbitals totalment ocupats $5s$ i $5p$. Aquest apantallament és el responsable que els electrons $4f$ siguin poc sensibles a l'efecte de la coordinació del lligand, per tant un compost molecular de lantànid(III) es comporta quasi com l'ió Ln^{3+} lliure, d'aquesta manera s'arriba a l'*aproximació de l'ió lliure*. Tenint en compte aquesta aproximació, la pertorbació deguda a l'efecte del camp cristal·lí del lligand perd importància i no forma part de l'hamiltonià total. Cal recordar que aquesta simplificació no es pot aplicar en els ions $3d$, on el camp del lligand afecta de manera directa a la configuració electrònica d'aquests ions.

Per regla general els moments angulars orbital i d'espín no són realment independents en els ions lantànids, sinó que existeix una interacció entre els dos que s'anomena *acoblament espín-òrbita*. La pertorbació d'aquest acoblament afecta de manera important al terme fonamental de l'ió, al contrari de l'efecte del camp cristal·lí, per tant l'hamiltonià total serà:

$$\hat{H}_{Total} = \hat{H}_{ie} + \hat{H}_{so}$$

Com a resultat d'aplicar el primer hamiltonià s'obtenen els termes espectroscòpics de l'ió (Esquema I.1, pg.26) que venen definits pels moments angulars orbital (L) i d'espín (S) que es representen segons la nomenclatura:

$$^{2S+1}L$$

on els nombres quàntics L i S poden prendre valors enters o semienters i on l'exponent indica la multiplicitat d'espín del terme. El càlcul del terme

espectroscòpic fonamental s'obté aplicant la *Regla de Hund*: “el terme més estable és el de major multiplicitat d'espín, i per igual multiplicitat d'espín, el de major valor de moment angular orbital L ”.

En aplicar l'hamiltonià que defineix l'acoblament espín-òrbita (\hat{H}_{so}), els termes espectroscòpics anteriors es desdoblen en diferents nivells energètics (Esquema I.1, pg.26) que es representen segons la nomenclatura:

$$^{2S+1}L_J$$

on J és el nombre quàntic que representa el moment angular total, que es defineix com la suma vectorial dels moments angular d'orbital i d'espín, $J = L + S$. Aquesta suma directa es pot realitzar perquè tant el moment angular orbital (L) i d'espín (S) conserven tot el seu significat quàntic, ja que l'efecte del camp cristal·lí, en ser negligible, no modifica la component orbital. Els valors de J estaran compresos dins l'interval des de: $J = |L-S|$ fins a $J = |L+S|$. Pels ions lantànid(III) de la primera meitat de la sèrie (Ce^{3+} - Eu^{3+}) el valor de J menor és el més estable, mentre que per la segona meitat (Tb^{3+} - Yb^{3+}) el més estable és el de major valor de J . Per l'ió Gd^{3+} $L = 0$, per tant no presenta acoblament espín-òrbita.

L'acoblament espín-òrbita crea una separació energètica entre el nivell fonamental i el primer nivell excitat, per la majoria d'ions lantànid(III), de varis milers de cm^{-1} , valor suficientment gran per considerar que a temperatura ambient només es troba poblat el nivell fonamental. Els ions Eu^{3+} i Sm^{3+} presenten un paràmetre d'acoblament espín-òrbita més petit i com a conseqüència la diferència d'energia entre el nivell fonamental i el primer nivell excitat és de només 300 i 200 cm^{-1} , respectivament, fet pel qual aquest pot estar poblat a temperatura ambient.

Tenint en compte l'aproximació de l'ió lliure i assumint com a únic nivell poblat el nivell fonamental, l'hamiltonià Zeeman (\hat{H}_{Zeeman}) que defineix la pertorbació del camp magnètic extern aplicat és el següent:

$$\hat{H} = g_J \beta H J \quad \text{on} \quad g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Aquesta pertorbació desdoblirà el nivell fonamental $^{2S+1}L_J$ en $2J+1$ estats representats per M_J , donant lloc a un desdoblament en ventall. L'equació de la susceptibilitat molar és anàloga al d'un terme fonamental purament d'espín en el que s'ha substituït el valor de g pel de g_J i el de S per J :

$$\chi_M T = 0.125 g_J^2 J(J+1)$$

Mitjançant aquesta equació es poden calcular els valors de $\chi_M T$ per a tots els ions lantànids a temperatura ambient. A la taula I.1 es mostren els valors calculats i experimentals de $\chi_M T$ pels ions Ln^{3+} . Aquesta aproximació de l'ió lliure només es compleix, en la majoria dels casos, a temperatura ambient, ja que en disminuir la temperatura, l'efecte del camp cristal·lí es posa de manifest i l'anisotropia de l'ió Ln^{3+} es fa sentir cada cop més; com a conseqüència l'equació anterior ja no es pot aplicar.

Taula I.1. Configuració electrònica, L_{total} , S_{total} , g_J , terme fonamental, nivell fonamental, $\chi_M T$ calculada i $\chi_M T$ experimental dels ions Ln^{3+} .

Ió	Config. Elect.	L_{total}	S_{total}	g_J	Terme fonam.	Nivell fonam.	$\chi_M T$ (cm ³ mol ⁻¹ K) calculada	$\chi_M T$ (cm ³ mol ⁻¹ K) experimental
Ce ³⁺	f ¹	3	1/2	6/7	² F	² F _{5/2}	0,80	0,66-0,78
Pr ³⁺	f ²	5	1	4/5	³ H	³ H ₄	1,60	1,44-1,62
Nd ³⁺	f ³	6	3/2	8/11	⁴ I	⁴ I _{9/2}	1,64	1,53-1,62
Pm ³⁺	f ⁴	6	2	3/5	⁵ I	⁵ I ₄	0,90	-
Sm ³⁺	f ⁵	5	5/2	2/7	⁶ H	⁶ H _{5/2}	0,09	0,28-0,32
Eu ³⁺	f ⁶	3	3	-	⁷ F	⁷ F ₀	0	1,44-1,62
Gd ³⁺	f ⁷	0	7/2	2	⁸ S	⁸ S _{7/2}	7,88	7,60-8,00
Tb ³⁺	f ⁸	3	3	3/2	⁷ F	⁷ F ₆	11,82	11,04-11,52
Dy ³⁺	f ⁹	5	5/2	4/3	⁶ H	⁶ H _{15/2}	14,17	13,52-13,78
Ho ³⁺	f ¹⁰	6	2	5/4	⁵ I	⁵ I ₈	14,07	13,26-13,78
Er ³⁺	f ¹¹	6	3/2	6/5	⁴ I	⁴ I _{15/2}	11,48	11,04-11,52
Tm ³⁺	f ¹²	5	1	7/6	³ H	³ H ₆	7,15	6,30-6,84
Yb ³⁺	f ¹³	3	1/2	8/7	² F	² F _{7/2}	2,57	2,42-3,00

Com s'ha comentat, els ions Eu^{3+} i Sm^{3+} presenten el nivell excitat molt proper al fonamental i pot estar poblat a temperatura ambient, per això els valors de $\chi_M T$ calculats i experimentals no coincideixen, ja que en l'equació de la susceptibilitat molar es suposa poblat només el nivell fonamental.

2.2.2. Teoria del Camp Cristal·lí

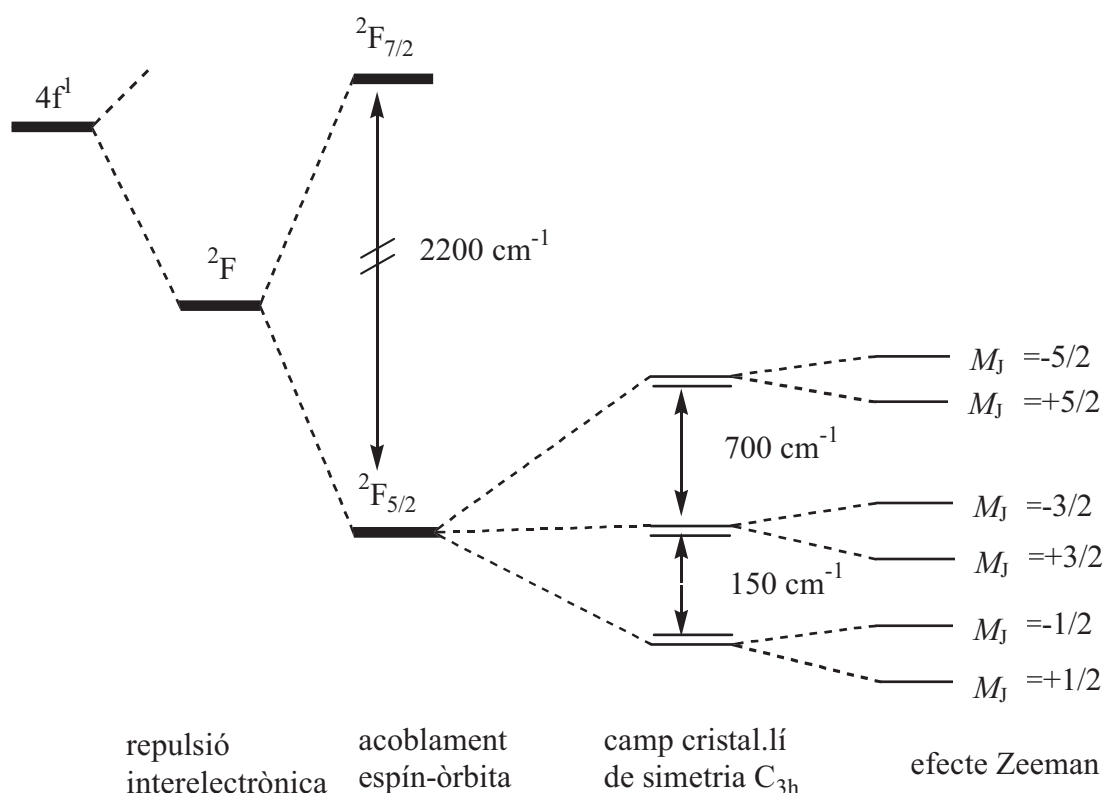
La pertorbació produïda pel camp dels lligands és molt inferior a la ocasionada per l'acoblament espín-òrbita i és de l'ordre de l'agitació tèrmica a temperatura ambient, per això en disminuir la temperatura el camp cristal·lí es fa sentir cada cop més. En aquest moment s'origina un desdoblament dels nivells proporcional a M_J^2 (esquema I.1; pg.26). Si J és un nombre enter s'obtenen $J+1$ nivells mentre que si és fraccionari se n'obtenen $J+1/2$.

En funció del nombre d'electrons es parla d'*ions Kramer*, on aquest és imparell i el nivell fonamental serà un doblet ($M_J^2 = \pm 1/2$), anomenat *doblet de Kramer*; o d'*ions no Kramer* si el nombre d'electrons és parell i per tant poden obtenir-se només estats singulet ($M_J = 0$, estat no magnètic), triplet ($M_J = \pm 1$), etc.

Un cop ha actuat el camp cristal·lí, si s'aplica un camp magnètic extern l'efecte Zeeman desdobra els nivells M_J en nous estats dins l'interval: des de $-M_J$ fins a $+M_J$. L'energia d'aquests estats depèn del valor de M_J i del camp magnètic extern aplicat i ve definida per la fórmula:

$$E_j = \beta g M_J \vec{H}$$

A l'esquema I.1 es mostra el diagrama energètic de l'ió Ce^{3+} en un entorn de simetria C_{3h} un cop han actuat les pertorbacions descrites fins ara.



Esquema I.1. Diagrama energètic de l'ió Ce^{3+} en un entorn de simetria C_{3h} .

3. OBJECTIUS DEL TREBALL

El principal objectiu en el camp del magnetisme molecular és sintetitzar materials que presentin el comportament d'un imant a la temperatura més alta possible, ja siguin de base molecular, imants unimoleculars o imants cadena.

El 1976 Hulliguer i els seus col·laboradors sintetitzaren un conjunt de compostos tridimensionals de base molecular mixtes *3d-4f* de fórmula general $[\text{LnM}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln^{3+} = ió lantànid(III); M^{3+} = Fe, Cr i Co; $n = 4$ o 5), entre els quals dos presentaven un temperatura de Curie per sobre de 10 K: $[\text{SmCr}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $T_c = 10,5$ K i $[\text{TbCr}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $T_c = 11,7$ K.²⁸

A la dècada dels anys 90, Verdaguer i els seus col·laboradors obtingueren el compost de base molecular, $\text{V}^{\text{II}}_{0,42}\text{V}^{\text{III}}_{0,58}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,86} \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$, anàleg a l'anomenat *Blau de Prússia* que presentava una temperatura de Curie superior a la temperatura ambient, $T_c = 315$ K.²⁹ Seguidament aparegué el compost $\text{K}_{0,058}\text{V}^{\text{II/III}}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,79} \cdot (\text{SO}_4)_{0,058} \cdot 0,93\text{H}_2\text{O}$ amb una temperatura de bloqueig superior a la del complex anterior, $T_c = 372$ K.³⁰

Tenint en compte les excel·lents propietats magnètiques dels compostos anàlegs o derivats de l'estructura del *Blau de Prússia*, la presència d'ordre magnètic tridimensional en alguns complexos mixtes *3d-4f* obtinguts en el grup de Hulliguer i sense perdre de vista l'elevada anisotropia magnètica que tenen els ions lantànid(III), l'any 2000 es va iniciar al Grup de Recerca d'Interaccions Magnètiques la síntesi de nous compostos mixtes *3d-4f* on el lligand cianur diamagnètic (CN^-) actua de pont entre els dos ions metàl·lics. L'objectiu principal era la unió de l'entitat $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ (M^{3+} = Fe i Co) amb l'ió Ln^{3+} tot

²⁸ (a) Hulliger, F.; Landolt, M.; Vetsch, H.; *J. of Solid State Chem.*; **1976**, 18, 283-291. (b) Hulliger, F.; Landolt, M.; Vetsch, H.; *J. of Solid State Chem.*; **1976**, 18, 307-312. (c) Dommabb, A.; Vetsch, H.; Hulliger, F.; *Acta. Cryst.*; **1990**, C46, 1994-1996. (d) Bailey, W. E.; Williams, R. J.; Milligan, W. O.; *Acta. Cryst.*; **1973**, B29, 1365.

²⁹ Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahes, R.; Veillet, P.; Verdaguer, M.; *Nature.*; **1995**, 378, 701.

³⁰ Hatlevik, Ø.; Buscmann, W. E.; Zhang, J.; Manson, J. L.; Miller, J. S.; *Adv. Mater.*; **1999**, 11, 914.

bloquejant la proliferació de l'estructura cap a la tridimensionalitat emprant lligands orgànics (bpy, terpy, phen i dmf) que es coordinen a l'ió lantànid(III). Les raons d'aquesta estratègia de síntesi foren les següents:

- En utilitzar lligands bloquejants de l'ió Ln^{3+} es pretenia reduir la dimensionalitat dels compostos obtinguts al grup de Hulliguer, i per tant estudiar la variació en l'estructura i conseqüentment de les propietats magnètiques.
- La combinació d'ions $3d$ i $4f$ en un mateix compost pot donar lloc a propietats magnètiques interessants. Per una banda els ions Ln^{3+} aporten una elevada anisotropia magnètica i alguns d'ells un alt valor d'espín. D'altra banda els ions metàl·lics de la primera sèrie de transició contribueixen a intensificar l'enllaç amb l'ió Ln^{3+} en presentar els electrons magnèticament actius més externs i accessibles que els corresponents dels ions Ln^{3+} .
- Pel que fa a l'elecció del metall de transició de la entitat $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ es va optar per l'ús d'un ió també anisòtrop que pogués augmentar l'anisotropia global dels compostos; és el cas de l'ió Fe^{3+} , que sota la influència del camp fort dels lligands cianur presenta un terme fonamental ${}^2\text{T}_{2g}$ orbitalment degenerat, el qual origina l'anisotropia magnètica en el compost. Es va usar també l'anió $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ com anàleg diamagnètic del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. El diamagnetisme de la unitat $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ i les similituds estructurals dels seus compostos amb els anàlegs de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ van simplificar, com es comentarà en l'Apartat 4 d'aquest capítol, l'estudi de la naturalesa de la interacció magnètica entre els ions Fe^{3+} i Ln^{3+} dels compostos preparats.

S'obtingueren un gran nombre de compostos (monodimensionals, dinuclears i alguns trinuclears) emprant: les unitats $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}$ i Co), els ions lantànid(III) ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}$ - Lu^{3+} , excepte el Pm^{3+} que és radioactiu) i lligands orgànics terminals (bpy, terpy, phen i dmf).

Usant l'entitat $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ i l'ió Gd^{3+} es sintetitzaren dos compostos monodimensionals, un amb 2,2'-bipiridina i l'altre amb *N,N'*-dimetilformamida com a lligands bloquejants de l'ió Gd^{3+} ;³¹ la síntesi i caracterització dels compostos anàlegs amb la resta d'ions lantànid(III) fou un dels objectius d'aquest treball. D'aquesta manera es pot estudiar els canvis estructurals i magnètics en avançar al llarg de la sèrie dels ions Ln^{3+} , comparar les dues sèries en emprar diferents lligands bloquejants, i finalment observar els canvis magnètics i/o estructurals entre aquests dos conjunt de compostos i els obtinguts anteriorment al grup amb les unitats $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ i $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. La síntesi i caracterització d'aquestes dues famílies de compostos així com l'estudi magnètic de la majoria d'ells juntament amb la discussió dels resultats, és el treball que es descriurà al **Capítol II** d'aquesta Memòria.

La necessitat de l'existència de nous compostos moleculars mixtes *3d-4f* per tal de poder estudiar els fenòmens involucrats en la interacció magnètica entre aquests centres metàl·lics, juntament amb la possibilitat d'obtenir comportaments magnètics interessants degut a l'anisotropia magnètica que aporta l'ió lantànid(III), foren les dues raons principals per sintetitzar i estudiar els compostos que es presentaran als capítols III i IV d'aquesta Memòria.

Els lligands aminoàcids presenten dos àtoms donadors diferents, nitrogen i oxigen, fet que fa que siguin uns lligands òptims per a la síntesi de compostos heterometàl·lics *3d-4f*. Els ions lantànid(III) tenen més afinitat per l'àtom d'oxigen, d'aquesta manera es facilita la coordinació del metall de transició a l'àtom de nitrogen. A la bibliografia es troben un conjunt de compostos mixtes

³¹ (a) Figuerola, A.; Diaz, C.; Mohamed, S. El Fallah.; Ribas, J.; Maestro, M.; Mahía, J.; *Chem. Commun.*; **2001**, 1204. (b) Figuerola, A.; Diaz, C.; Ribas, J.; Tangoulis, V.; Sangregorio, C.; Gatteschi, D.; Maestro, M.; Mahía, J.; *Inorg. Chem.*; **2003**, 42, 5274. (c) Figuerola, A.; Diaz, C.; Ribas, J.; Tangoulis, V.; Granell, J.; Lloret, F.; Mahía, J.; Maestro, M.; *Inorg. Chem.*; **2003**, 42, 641. (d) Figuerola, A.; Ribas, J.; Casanova, D.; Maestro, M.; Alvarez, S.; Diaz, C.; *Inorg. Chem.*; **2005**, 44, 6949. (e) Figuerola, A.; Ribas, J.; Llunell, M.; Casanova, D.; Maestro, M.; Alvarez, S.; Diaz, C.; *Inorg. Chem.*; **2005**, 44, 6939. (f) Figuerola, A.; Ribas, J.; Solans, X.; Font-Bardía, M.; Maestro, M.; Diaz, C.; *Eur. J. Inorg. Chem.*; **2006**, 1846.

d'ions $3d$ i $4f$ amb lligands aminoàcids de diferent dimensionalitat.³² En observar la varietat d'estructures presentades fins el moment a la bibliografia amb els lligands aminoàcids, la idea fou obtenir compostos mixtes d'ions Cu^{2+} i Ln^{3+} amb aquests lligands i realitzar els corresponents estudis magnètics. No obstant, no sempre s'aconseguí que l'ió lantànid(III) formés part del complex obtingut. S'obtingueren compostos homometàl·lics de Cu^{2+} i heterometàl·lics de Cu^{2+} - Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}, \text{Ho}$ i Lu), dels quals es descriurà la síntesi, caracterització i estudi magnètic al **Capítol III** d'aquesta Memòria.

Seguint en la línia de síntesi i estudi de compostos mixtes $3d$ - $4f$ es va realitzar una estada quatre mesos al grup de recerca del professor Spyros P. Perlepes. Actualment en aquest grup han iniciat un línia d'investigació centrada en la síntesi de compostos heterometàl·lics $3d$ - $4f$ emprant els lligands piridiloximes; el motiu de l'estada fou, doncs, participar en aquest projecte. La química de coordinació de la família de lligands piridiloximes presenta les mateixes avantatges que els lligands aminoàcids en tenir els àtoms donadors diferents, nitrogen i oxigen. El nombre de compostos existents de tipus *clúster* amb metalls $3d$ i lligands piridiloxima és elevat,³³ mentre que no succeeix el mateix en el cas de compostos heterometàl·lics $3d$ - $4f$. Al **Capítol IV** es descriurà la síntesi i caracterització dels complexos mixtes $3d$ - $4f$ obtinguts i es presentaran, d'alguns d'ells, les mesures de susceptibilitat magnètica. L'estudi amb profunditat de la naturalesa de la interacció magnètica entre els ions metàl·lics és un dels objectius per dur a terme en el futur, ja que és necessària la síntesi de nous compostos anàlegs als obtinguts amb ions diamagnètics.

³² Zhou, Y.; Hong, M.; Wu, X.; *Chem. Commun.*; **2006**, 2, 135.

³³ Millos, C. J.; Stamatatos, T. C.; Perlepes, S. P.; *Polyhedron*, **2006**, 25, 134.

4. METODOLOGIA D'ESTUDI MAGNÈTIC DELS COMPOSTOS MIXTES *d-f* PRESENTATS AL CAPÍTOL II

Actualment, encara no existeix un model de hamiltonià d'intercanvi magnètic que permeti incloure l'anisotropia magnètica que aporten els ions lantànid(III) i poder, així, analitzar de manera quantitativa la interacció magnètica entre els dos ions a través d'un lligand. No obstant, s'ha desenvolupat un mètode de base empírica que, si més no, permet realitzar un estudi qualitatiu d'aquesta interacció magnètica.

4.1. Descripció del mètode

La presència d'un moment angular orbital de primer ordre en els ions Ln^{3+} (excepte en l'ió Gd^{3+}), no permet l'ús d'un hamiltonià isòtrop d'espín per determinar el valor de l'acoblament magnètic entre dos ions metàl·lics, on un dels dos metalls és un ió lantànid(III). Per tant és necessari establir un mètode empíric que permeti, almenys, avaluar el signe de la interacció.

Els compostos presentats al Capítol II d'aquesta Memòria estan formats pels ions Ln^{3+} i Cr^{3+} [Ln-Cr] units entre ells mitjançant un lligand cianur. La resposta magnètica d'aquests compostos dependrà de tres factors: del diagrama energètic de l'ió Ln^{3+} resultant de l'acoblament espín-òrbita (S.O.) més el posterior efecte del camp cristal·lí (C.C.), del diagrama energètic de l'ió Cr^{3+} resultant de la contribució de l'entorn cristal·lí, i com a últim factor la interacció magnètica entre els ions Ln^{3+} i Cr^{3+} . Aquest mètode qualitatiu consisteix en desglossar de la resposta magnètica aquests tres factors.

Per tal de poder aïllar el primer factor és necessari disposar d'un compost isoestructural a l'estudiat en el qual l'ió $3d$ sigui diamagnètic, és el cas de l'ió Co^{3+} [Ln-Co]. La desviació de la susceptibilitat magnètica d'aquest compost respecte de la llei de Curie és deguda únicament a la població tèrmica dels estats

energètics de l'ió Ln^{3+} . El conjunt de compostos amb Co^{3+} anàlegs als descrits al Capítol II es van preparar anteriorment al grup.^{31b,c,d} De la mateixa manera, el comportament magnètic de l'ió Cr^{3+} , en el mateix entorn cristal·lí, s'aïlla amb el corresponent complex isoestructural on en aquest cas és l'ió Ln^{3+} el que aporta el diamagnetisme (La^{3+} o Lu^{3+}) (La-Cr o Lu-Cr , segons el cas). Un cop aïllats els dos primers factors, el tercer que queda és el que ens interessa, el qual aportarà informació sobre la naturalesa de la interacció magnètica entre els ions Ln^{3+} i Cr^{3+} .

D'una manera esquemàtica, en aquest mètode es tracta de desglossar els valors de $\chi_M T$ dels compostos $[\text{Ln-Cr}]$ en tres termes diferents segons indica l'esquema I.2:

$$\begin{aligned}
 (\chi_M T)_{\text{LnCr}} &= (\chi_M T)_{\text{Ln}} + (\chi_M T)_{\text{Cr}} + \text{Int. Magnètica}_{\text{Ln-Cr}} \\
 \text{LnCr} &= \text{LnCo} + \text{LaCr/LuCr} + \text{Int. Magnètica}_{\text{Ln-Cr}} \\
 \left[\begin{array}{c} \text{Valor} \\ \text{experimental} \end{array} \right] &= \left[\begin{array}{c} \text{Contribució} \\ \text{S.O. i C.C.} \\ \text{de l'ió } \text{Ln}^{3+} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Contribució} \\ \text{C.C. de l'ió } \text{Cr}^{3+} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Interacció} \\ \text{Magnètica} \\ \text{Ln-Cr} \end{array} \right]
 \end{aligned}$$

Esquema I.2. Divisió del valor global de $\chi_M T$ d'un compost LnCr en tres contribucions de diferent naturalesa.

Per dur a terme aquest mètode es resten els valors de $\chi_M T$ dels compostos de $[\text{Ln-Co}]$ dels de $[\text{Ln-Cr}]$ ($\Delta\chi_M T = [(\chi_M^{\text{LnCr}} T) - (\chi_M^{\text{LnCo}} T)]$). Si els valors d'aquesta diferència són superiors als valors de $\chi_M T$ dels compostos de $[\text{La-Cr}]$ o $[\text{Lu-Cr}]$, es dirà que el sistema presenta interacció ferromagnètica entre els ions Ln^{3+} i Cr^{3+} . En cas contrari es tractarà d'una interacció antiferromagnètica (esquema

I.3). Aquest mateix tractament de les dades serà útil per a les mesures de la magnetització enfront del camp magnètic aplicat.

$$\Delta\chi_M T = [(\chi_M^{\text{LnCr}T}) - (\chi_M^{\text{LnCo}T})] \left\{ \begin{array}{l} > \chi_M^{\text{LaCr}T} \text{ o } \chi_M^{\text{LuCr}T} \Rightarrow \text{Int.Ferromagnètica} \\ = \chi_M^{\text{LaCr}T} \text{ o } \chi_M^{\text{LuCr}T} \Rightarrow \text{Int.Negligible} \\ < \chi_M^{\text{LaCr}T} \text{ o } \chi_M^{\text{LuCr}T} \Rightarrow \text{Int.Antiferromagnètica} \end{array} \right.$$

Esquema I.3. Mètode empíric emprat.

La simplicitat del mètode és el seu principal avantatge però òbviament també presenta certs inconvenients: l'ús d'aquest mètode per a l'avaluació de la interacció magnètica entre dos ions metàl·lics porta associada una restricció d'isoestructuralitat. El compost d'estudi [Ln-Cr] i els compostos d'on s'aïllen les contribucions de cadascun dels dos ions que formen el compost, [Ln-Co] i [La-Cr] o [Lu-Cr], han de presentar una mateixa estructura o un entorn cristal·lí molt similar per tal que els valors de $\chi_M T$ obtinguts siguin comparables. En segon lloc s'ha de tenir en compte que aquesta aproximació empírica serà vàlida sempre i quan es tracti de sistemes magnètics no-cooperatius, és a dir sense interaccions intermoleculares. En cas de no ser així caldrà tenir present que les interaccions intermoleculares poden emascarar les intramoleculares en manifestar-se les dues de forma simultània a temperatures baixes.

4.2. Antecedents del mètode

Aquest mètode empíric ha estat emprat anteriorment al Grup d'Interaccions Magnètiques amb compostos anàlegs als presentats al Capítol II però utilitzant l'entitat $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en lloc de $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$,^{31b,c,d,e,f} i també per diversos autors:

Costes i col·laboradors presentaren els compostos dinuclears de fórmula $[LM(\text{Me}_2\text{CO})\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]$ (Ln = ió lantànid(III); M^{2+} = Cu i Ni_{SB} ; L = lligand orgànic). Els compostos amb l'ió Ni^{2+} , d'espín baix i diamagnètic, permeten aïllar la contribució local de l'ió Ln^{3+} . La interacció magnètica entre els ions Cu^{2+} i Ln^{3+} és antiferromagnètica pels complexos on Ln^{3+} = Ce, Nd, Sm, Tm i Yb, ferromagnètica quan Ln^{3+} = Gd, Tb, Dy, Ho i Er, i negligible si Ln^{3+} = Pr i Eu.³⁴

O. Kahn i col·laboradors publicaren la família de compostos monodimensionals amb estructura tipus escala de fórmula $[\text{Ln}_2\{\text{M}(\text{opba})\}_3]\cdot\text{S}$ (Ln = ió lantànid(III); M^{2+} = Cu, Ni i Zn; opba = orto-fenilenbisoxamat; S = molècula de solvent). Els complexos amb l'ió Zn^{2+} , diamagnètic, permeten aïllar la contribució de l'acoblament espín-òrbita i del camp cristal·lí de l'ió Ln^{3+} . La interacció magnètica entre els ions M^{2+} i Ln^{3+} és ferromagnètica pels complexos on Ln^{3+} = Gd, Tb, Dy, Tm i M^{2+} = Cu, i quan Ln^{3+} = Gd, Tb, Dy, Ho i M^{2+} = Ni. Es proposa interacció antiferromagnètica tant si M^{2+} = Cu o Ni quan Ln^{3+} = Ce, Pr, Nd, Sm i Eu. Pels compostos amb la resta d'ions lantànid(III) no s'ha pogut resoldre la naturalesa de la interacció magnètica.³⁵

Gao i el seu grup de recerca sintetitzaren dos compostos bidimensionals de fórmula $[\text{Nd}(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_4\text{M}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (M^{3+} = Fe i Co; bpym = bipyrimidina). En aquest cas el compost amb l'ió Co^{3+} , diamagnètic, és el que permet aïllar la contribució local de l'ió Nd^{3+} . L'acoblament magnètic entre els ions Fe^{3+} i Nd^{3+} és ferromagnètic.³⁶

Recentment s'han publicat dos grups de compostos emprant el lligand orgànic hexafluoroacetilacetona (hfac) com a lligand bloquejant de l'ió Ln^{3+} . El primer grup consta de dos compostos trinuclears de fórmula $[\{\text{Dy}(\text{hfac})_3\}_2\{\text{M}(\text{bpca})_2\}]\cdot\text{CHCl}_3$ [M^{2+} = Ni i Fe; bpca = bis(2-

³⁴ Costes, J. P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Laurent, J. P.; *Chem. Eur. J.*; **1998**, 4, 9, 1616.

³⁵ (a) Kahn, M. L.; Verelst, M.; Lecante, P.; Mathonière, C.; Kahn, O.; *Eur. J. Inorg. Chem.*; **1999**, 527. (b) Kahn, M. L.; Mathonière, C.; Kahn, O.; *Inorg. Chem.*; **1999**, 38, 3692. (c) Kahn, M. L.; Lecante, P.; Verelst, M.; Mathonière, C.; Kahn, O.; *Chem. Mater.*; **2000**, 12, 3073.

³⁶ Ma, B-Q.; Gao, S.; Su, G.; Xu, G-X.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2001**, 40, 434.

piridilcarbonil)amina], dels quals el que presenta l'ió Fe^{2+} , diamagnètic, és el que permet aïllar la contribució local de l'ió Dy^{3+} . La interacció magnètica entre els ions Ni^{2+} i Dy^{3+} és ferromagnètica i feble.³⁷ El segon conjunt és una família de compostos tetranuclears de fórmula $[\text{MLLn}(\text{hfac})_2]_2$ (Ln = ió lantànid(III); M^{2+} = Cu i Ni_{SB} ; L = lligand orgànic). En aquest cas els compostos amb l'ió Ni^{2+} , diamagnètic, són els que permeten aïllar la contribució local de l'ió Ln^{3+} . La interacció magnètica entre els ions Cu^{2+} i Ln^{3+} és feblement antiferromagnètica pels complexos on Ln^{3+} = Ce, Nd, Sm i Yb, ferromagnètica quan Ln^{3+} = Gd, Tb, Dy, Ho, Er i Tm, i negligible si Ln^{3+} = Pr i Eu.³⁸

Ohba i col·laboradors han presentat tres famílies de compostos trinuclears, segons el metall de transició, de fórmula abreujada $[\text{M}_2\text{Ln}(\text{L})_2]$ (Ln = ió lantànid(III); M^{2+} = Cu, Ni i Zn; L = 2,6-di(acetoacetyl)piridina). Els complexos amb l'ió Zn^{2+} aportaran el diamagnetisme necessari per tal d' aïllar la contribució local de l'ió Ln^{3+} . La interacció magnètica entre els ions Cu^{2+} - Ln^{3+} i Ni^{2+} - Ln^{3+} és feblement antiferromagnètica quan Ln^{3+} = Ce, Pr, Nd (i Sm si M^{2+} = Cu), ferromagnètica quan Ln^{3+} = Gd, Tb, Dy, Ho i Er, negligible si Ln^{3+} = Eu, i pels compostos on Ln^{3+} = Tm i Yb (i Sm si M^{2+} = Ni) la naturalesa de la interacció magnètica no s'ha pogut resoldre.³⁹

Zheng i col·laboradors han publicat recentment tres famílies isoestructurals de complexos tridimensionals de fórmula $[\text{Ln}_2(\text{L})_6\text{Cu}_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ln^{3+} = La, Ce, Pr i Nd; L = 2-piridilfosfonato) i $[\text{Ln}_2(\text{L})_6\text{M}_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ln^{3+} = La, Ce, Pr i Nd, Sm, Eu, Gd, Tb i Dy; M^{2+} = Co o Zn; L = 2-piridilfosfonato). L'acoblament magnètic entre els ions Cu^{2+} - Ln^{3+} és ferromagnètic quan Ln^{3+} = Ce, Pr i Nd, mentre que entre els ions Co^{2+} - Ln^{3+} ho és si Ln^{3+} = Sm, Gd, Tb i Dy; l' acoblament entre els

³⁷ Pontillart, F.; Bernot, K.; Sessoli, R.; Gatteschi, D.; *Chem. Eur. J.*; **2007**, 13, 1602.

³⁸ Hamamatsu, T.; Yabe, K.; Towatari, M.; Osa, S.; Matsumoto, N.; Re, N.; Pochaba, A.; Mrozinski, J.; Gallani, J-L.; Barla, A.; Imperia, P.; Paulsen, C.; Kappler, J-P.; *Inorg. Chem.*; **2007**, 46, 4458.

³⁹ (a) Shiga, T.; Ohba, M.; Okawa, H.; *Inorg. Chem.*; **2004**, 43, 4435. (b) Shiga, T.; Ito, N.; Hidaka, A.; Okawa, H.; Kitagawa, S.; Ohba, M.; *Inorg. Chem.*; **2007**, 46, 3492.

ions $\text{Co}^{2+}\text{-Ln}^{3+}$ és negligible quan $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}, \text{Nd}$ i Eu , i antiferromagnètic en el cas del sistema $\text{Co}^{2+}\text{-Ce}^{3+}$.⁴⁰

Per últim es citaran un conjunt de sistemes moleculars mononuclears amb ions $4f$ però, aquesta vegada, amb radicals orgànics com a espècies paramagnètiques en lloc d'ions $3d$. En una família de compostos el substitut diamagnètic del radical orgànic emprat és la *nitrona* (*nitrona* = 3-*N-tert*-butilnitrona-4,5-dimetiltriazone),⁴¹ en un altre grup de compostos és el *tropolonat* (anió de la tropolona = 2-hidroxi-2,4,6-cicloheptatrienona).⁴² Pel primer conjunt de compostos la interacció magnètica entre l'ió Ln^{3+} i el radical orgànic és antiferromagnètica quan $\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ i Sm , i ferromagnètica si $\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$. El segon grup de complexos s'han sintetitzat utilitzant els ions $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm-Er}$ i Yb , i quan $\text{Ln}^{3+} = \text{Er}, \text{Tb}, \text{Dy}$, i Yb l'acoblament magnètic entre l'ió Ln^{3+} i el radical orgànic és antiferromagnètic.

⁴⁰ (a) Ma, Y-S.; Li, H.; Wang, J-J.; Bao, S-S.; Cao, R.; Li, Y-Z.; Ma, J.; Zheng, L-M.; *Chem. Eur. J.*; **2007**, 13, 4759. (b) Ma, Y-S.; Song, Y.; Zheng, L-M.; *Inorg. Chim. Acta.*; **2008**, 361, 1363.

⁴¹ Kahn, M. L.; Sutter, J-P.; Golhen, S.; Guionneau, P.; Ouahab, L.; Kahn, O.; Chasseau, D.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2000**, 122, 3413.

⁴² Caneschi, A.; Dei, A.; Gatteschi, D.; Poussereau, S.; Sorace, L.; *Dalton Trans.*; **2004**, 1048.

ABSTRACT

Some basic theoretical and experimental magnetic concepts are discussed in the text. From a microscopic point of view, the magnetization can be defined as the sum of all the molecules magnetic moments that are present in the substance. In the absence of magnetic field these magnetic moments are oriented at random giving rise to a total magnetic momentum equal to zero. However, in the presence of magnetic field they are lined up in parallel arising to a magnetic momentum different to zero. In a polyelectronic system the magnetic moment is proportional to its global angular momentum, which has two different contributions: the orbital (L) and the spin (S) angular momenta. The paramagnetic ions that show a first order spin-orbit coupling, as is the case of almost all the lanthanide(III) ions, exhibit values of the Landé factor (g_J) very far from the free electron g_e value of 2.0023.

The main characteristics of the lanthanide elements are: a) the internal character of their $4f$ orbitals and their electrons, which are shielded from the exterior by the more external $5s$, $5p$ and $6s$ electrons and b) a quantitative increase of the effective nuclear charge with the atomic number and as a consequence, these elements show a well-known contraction in the ionic radius with the progressive increase in atomic number. These two characteristics lead to the lanthanides to form bonds with a marked ionic character with organic ligands, thus the lanthanides are considered as hard Lewis acids and they exhibit affinity for the hard Lewis bases, as for example ligands containing oxygen atoms. They usually show high coordination numbers due to their large size. The main applications of the lanthanide are in the fields like medicine and biology, homogeneous and heterogeneous catalysis, and the production of lasers and solid state hard magnets due to their optical and magnetic properties.

Due to the internal character of the $4f$ electrons the lanthanide ions are not very sensible to the effect of the ligand coordination, as a consequence the lanthanide ions behave like free ions (*free ion approximation*).

Taking into account the free ion approximation, the global Hamiltonian that describes the splitting of the states of a lanthanide(III) ion can be divided into different terms:

$$\hat{H}_{Total} = \hat{H}_{ie} + \hat{H}_{so} + \hat{H}_{Zeeman}$$

The first of these terms (\hat{H}_{ie}) describes all kinds of coulombic interelectronic interactions in the ion and leads to different spectroscopic terms defined by the global orbital and spin angular momenta using the notation: ^{2S+1}L . The coupling between the orbital and the spin angular moments (\hat{H}_{so}) splits each of the previous spectroscopic terms into different energetic levels defined by the following nomenclature: $^{2S+1}L_J$. In the presence of a magnetic field (\hat{H}_{Zeeman}) these levels are split into $2J+1$ states represented by M_J . Assuming that at room temperature only the ground level is populated, the molar susceptibility at this temperature can be calculated with the following equation:

$$\chi_M T = 0.125 g_J^2 J(J+1) \quad \text{where} \quad g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

The $\chi_M T$ values for all the lanthanide(III) ions, except Pm^{3+} , La^{3+} and Lu^{3+} , are summarized in the table I.1.

On the other hand, when the crystal-field effect is taken into account (\hat{H}_{ligand}) and acts before the external magnetic field, the $^{2S+1}L_J$ levels are divided into different sublevels proportional to M_J^2 . When the magnetic field is applied these sublevels are split into M_J states inside the interval: from $-M_J$ to $+M_J$. The total splitting for a Ce^{3+} ion with a C_{3h} symmetry is shown in scheme I.1. When the temperature is

lowered the crystal-field effect takes importance, the magnetic anisotropy of the Ln^{3+} ion increases and consequently the $\chi_M T$ equation cannot be used.

The main objective in the field of molecular magnetism is the synthesis of materials that exhibit magnet behaviour at the highest possible temperature, being those molecular-based magnets, single-molecule magnets (*SMMs*) or single-chain magnets (*SCMs*).

Taking into account the excellent magnetic properties that have been observed in several *Prussian Blue* analogues,^{29,30} the presence of long-range magnetic order in some mixed *3d-4f* compounds of formula $[\text{LnM}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln^{3+} = lanthanide(III) ion; M^{3+} = Fe and Cr; $n = 4$ or 5),²⁸ and without forgetting the high magnetic anisotropy of the lanthanide(III) ions, in 2000 the research group of *Interaccions Magnètiques* started the synthesis and magnetic study of mixed *3d-4f* systems with cyanide as bridging ligand between the two metallic ions.

The main goal was the union of the $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ entity (M^{3+} = Fe and Co) with the Ln^{3+} ion and with organic ligands (bpy, terpy, phen and dmf) as blocking ligands of the lanthanide(III) ions in order to avoid extended structure. The reasons of this synthetic strategy were:

- Using blocking ligands of the lanthanide(III) ions, the idea was to reduce the dimensionality of the compounds published by Hulliger et al.²⁸ and thus to study the variation in the structural types and magnetic properties.
- The mixture of *3d* and *4f* ions in the same compound can lead to interesting magnetic properties. On the one hand, the lanthanide(III) ions provide with high magnetic anisotropy and some of them with high spin value. On the other hand, transition metal ions contribute to intensify the link with the Ln^{3+} ions, due to their external magnetic electrons.

- According to the election of the transition metal ion of the $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ entity, the Fe^{3+} ion was selected because of its anisotropy (${}^2\text{T}_{2g}$) that could help to achieve a global magnetic anisotropy in the compound. The $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ entity was used as the corresponding analogous to the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. The diamagnetism of the $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ unit together with its structure similarities with the analogues $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ systems, simplify the study of the nature of the magnetic interaction between the Fe^{3+} and Ln^{3+} ions.

Several compounds were obtained using: the entities $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}$ and Co), the lanthanide(III) ions ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}$ - Lu^{3+} , except the Pm^{3+} ion which is radioactive) and the blocking ligands (bpy, terpy, phen and dmf). Using the $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ unit and the Gd^{3+} ion two compounds were obtained with bpy and dmf as Gd^{3+} blocking ligands.³¹ The synthesis and characterization of the analogues compounds with the rest of the lanthanide(III) ions was one the aims of this work. That way it is possible: to study the structural and magnetic changes along the Ln^{3+} ions series, to compare both families of compounds when using different blocking ligands, and finally to observe the magnetic and/or structural changes between these two groups of compounds and the other ones synthesized previously in the research group with the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ and $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ entities. The synthesis, characterization and magnetic studies of these two families of compounds together with the discussion of the results, will be described in **Chapter II**.

The synthesis of new molecular mixed $3d$ - $4f$ compounds is required in order to study the phenomena involved in the magnetic interaction between the two metal ions. The possibility to obtain interesting magnetic behaviours due to the magnetic anisotropy that lanthanide(III) ions provide with, was the other reason to synthesize and study the compounds that will be presented in chapters III and IV.

Amino acid ligands have two different donor atoms, nitrogen and oxygen. This fact facilitates the formation of heterometallics $3d-4f$ compounds because the lanthanide(III) ions show more affinity for oxygen than nitrogen atoms; that way, the coordination of the transition metal ion to the nitrogen atom is favoured. In the literature exists a set of mixed $3d-4f$ compounds with different dimensionality with amino acid ligands.³² Taking into account the diversity of structures, the aim of this work was to obtain mixed $\text{Cu}^{2+}\text{-Ln}^{3+}$ compounds with amino acid ligands and to perform the corresponding magnetic studies. Nevertheless, it was complicated to include the Ln^{3+} ion in the final compound. The synthesis, crystallographic analysis and magnetic studies of homometallic Cu^{2+} and heterometallic $\text{Cu}^{2+}\text{-Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}, \text{Ho}$ and Lu) complexes were carried out and will be described in **Chapter III**.

Following in the research line of synthesis and study of mixed $3d-4f$ compounds, a stage was carried out in the research group of professor Spyros P. Perlepes for four months. Currently this group has started a new investigation line focused on the synthesis of heterometallics $3d-4f$ compounds with pyridyl oximes as bridging ligands. The coordination chemistry of pyridyl oxime ligands exhibits the same advantages than amino acid ligands due to the presence of the two different donor atoms, nitrogen and oxygen. The high number of $3d$ complexes with pyridyl oxime ligands counteracts with the lack of mixed $3d-4f$ compounds. In **Chapter IV**, the synthesis and crystallographic analysis of heterometallics $3d-4f$ complexes will be described together with the magnetic studies of some of them.

Not much is known about the nature of the exchange interaction of rare earth ions between themselves and with other magnetic groups, because the large orbital contribution of these ions makes a quantitative interpretation of the magnetic data of their complexes very complicated. Furthermore, due to the inner nature of the $4f$ orbitals with respect to the $3d$ ones, these ions are usually involved in weak exchange coupling interactions, whose magnitude is

comparable with that arising from the crystal-field splitting of the ground J multiplet of the ion. The difficulty in having quantitative information on both these contributions has so far reduced the analysis of the magnetic properties of the anisotropic lanthanides mainly at a qualitative level. The most diffuse experimental approach to separate the different contributions of crystal-field and exchange coupling to the magnetic properties in either heterometallic or lanthanide-radical complexes involves the determination of magnetic properties of a corresponding complex in which the second spin carrier is substituted by a diamagnetic analogue giving rise to comparable ligand field effects on the lanthanides.^{31,34-42} This qualitative evaluation is the one used in this work in order to study the Ln^{3+} - Cr^{3+} interaction in the compounds described in Chapter II, and the Ho^{3+} - Cu^{3+} interaction in a complex described in Chapter III. The approach consists of comparing their magnetic susceptibility data with the corresponding isostructural $[\text{Ln-Co}]$ compounds together with the magnetic properties of the $[\text{La-Cr}]$ or $[\text{Lu-Cr}]$ complexes to take into account the magnetic behaviour of the Cr^{3+} ion, in the same crystalline field (scheme I.2). Accordingly, an increase of the $\Delta\chi_{\text{M}}T = \chi_{\text{M}}^{\text{LnCr}}T - \chi_{\text{M}}^{\text{LnCo}}T$ when the temperature is lowered is indicative of a ferromagnetic Ln^{3+} - Cr^{3+} interaction, a decrease being indicative of an antiferromagnetic interaction (scheme I.3). The comparison of the experimental magnetization at low temperature of the exchange coupled system with that of the corresponding uncorrelated spin systems constitutes a further way to discriminate the sign of the coupling. More explicitly, the experimental magnetization of every $[\text{Ln}^{3+}\text{-Cr}^{3+}]$ compound is compared with the sum of the $[\text{Ln}^{3+}\text{-Co}^{3+}]$ and $[\text{La}^{3+}\text{-Cr}^{3+}]$ or $[\text{Lu}^{3+}\text{-Cr}^{3+}]$ magnetization curves that is, the uncorrelated spin systems. Indeed if the M vs. H curve of the coupled system is running below the curve of the non-correlated system an antiferromagnetic interaction within the molecular spin system is revealed, while the reverse would be true for a ferromagnetic situation.