

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 II

COMPOSTOS MIXTOS *d-f* AMB $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$

1. INTRODUCCIÓ

L'associació de l'entitat $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ i ions Ln^{3+} mitjançant pont cianur i utilitzant 2,2'-bipiridina (bpy) com a lligand bloquejant de l'ió Ln^{3+} , ha donat lloc a dos famílies de compostos monodimensionals de fórmula empírica: *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{bpy})_2]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 3,5n\text{bpy}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) i *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5n\text{bpy}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$).

Emprant *N,N'*-dimetilformamida (dmf) en lloc de 2,2'-bipiridina s'ha obtingut una família de compostos monodimensionals de fórmula: *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) i dos compostos dinuclears de fórmula: $[\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Cr}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$ i Ho).

1.1. Antecedents bibliogràfics

L'estudi bibliogràfic es centrarà principalment en compostos mixtos *3d-4f* monodimensionals, bidimensionals, tridimensionals i discrets obtinguts amb $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. Es comentaran també compostos preparats amb $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ i $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$, ja sigui perquè presenten característiques estructurals o magnètiques interessants, o per la seva posterior utilització en la discussió dels resultats del comportament magnètic dels compostos presentats en aquest capítol. Tanase i Reedijk han publicat recentment una revisió bibliogràfica sobre compostos hexacianometal·lats i ions lantànid de diferent dimensionalitat.¹

- Compostos tridimensionals

Hulliger i col·laboradors van descriure els compostos tridimensionals de fórmula molecular $[\text{LnM}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{ió lantànid}$; $\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{Cr}$ i Co ; $n = 4$ o 5).²

¹ Tanase, S.; Reedijk, J.; *Coord. Chem. Rev.*; **2006**, 250, 2501.

La tridimensionalitat els aporta propietats magnètiques interessants; destaquen l'ordre ferrimagnètic tant en la família de $[\text{LnFe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com en la de $[\text{LnCr}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ pels compostos de Sm^{3+} i Tb^{3+} , amb temperatures crítiques: $[\text{SmFe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $T_c = 3,5$ K; $[\text{TbFe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $T_c = 5,7$ 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. Pels sistemes $[\text{CeCo}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{SmCo}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ fou estudiat l'efecte del camp cristal·lí de l'ió Ln^{3+} en el comportament magnètic.

- Compostos mono i bidimensionals

Kou i col·laboradors van publicar dos compostos heterotrimetàl·lics de fórmula: $[\text{Gd}(\text{CuL})_4\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_\infty$ i *trans*- $[\{\text{CuL}\}_2\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ on $\text{L}^{2-} = 1,4,8,11$ -tetrazacicotetradecan-2,3-diona. El primer compost presenta una estructura bidimensional on cada àtom de gadolini està envoltat de quatre unitats (CuL), cadascuna de les quals es coordina simultàniament a una unitat estructural $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ a través d'un dels seus lligands cianur. Els quatre lligands cianur equatorials de l'àtom de crom actuen com a pont amb quatre unitats (CuL). La interacció global entre els ions Cu^{2+} i Cr^{3+} a través del lligand pont cianur i entre els ions Cu^{2+} i Gd^{3+} a través del lligand L es ferromagnètica.³ El segon compost, de fórmula: *trans*- $[\{\text{CuL}\}_2\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ es va sintetitzar canviant l'estequiometria de la reacció. La seva estructura consisteix en cadenes alternades d'ions Cr^{3+} i Gd^{3+} units mitjançant ponts cianurs en disposició *trans* respecte l'àtom de crom. L'ió Gd^{3+} està coordinat a dues unitats (CuL) terminals. La interacció magnètica global és antiferromagnètica donat que la interacció antiferromagnètica entre els ions Cr^{3+} i Gd^{3+} és dominant vers la interacció entre els parells d'ions Cu^{2+} - Gd^{3+} i Cu^{2+} - Cr^{3+} que és de naturalesa ferromagnètica.⁴

² (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.

³ Kou, H. Z.; Zhou, B. C.; Gao, S.; Wang, R. J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2003**, 42, 3288-3291.

⁴ Kou, H. Z.; Zhou, B. C.; Wang, R. J.; *Inorg. Chem.*; **2003**, 42, 7658-7665.

Gao i col·laboradors publicaren el compost monodimensional *cis*- $[\text{Gd}(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, en el qual s'observa interacció antiferromagnètica entre els dos ions metàl·lics. Existeix ordre ferrimagnètic per sota de la temperatura crítica, T_c de 3,5 K, i presenta un camp coercitiu, H_c , de 100 Oe.⁵ El mateix grup, emprant el samari com a ió lantànid(III) i utilitzant diferents quantitats de *N,N'*-dimetilformamida obtingueren dos compostos de diferent dimensionalitat: el compost monodimensional *cis*- $[\text{Sm}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ i el compost bidimensional de fórmula $[\text{Sm}(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, el qual presenta un ordre magnètic de llarg abast a temperatures inferiors a 4,2 K i un camp coercitiu de 100 Oe a 1,85 K.⁶

Kou i col·laboradors sintetitzaren el compost monodimensional *trans*- $[\text{Gd}(\text{capro})_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{CN})_6]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ on capro = caprolactam. L'acoblament entre els dos ions és antiferromagnètic.⁷ Els mateixos autors, emprant *N,N'*-dimetilformamida com a lligand bloquejant de l'ió Ln^{3+} varen publicar el compost monodimensional *cis*- $[\text{Nd}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, del qual no s'ha realitzat l'estudi magnètic.⁸ Durant la realització de la present Tesi Doctoral s'ha tornat a sintetitzar aquest compost per tal d'estudiar el seu comportament magnètic.

Liang i col·laboradors publicaren el compost monodimensional *cis*- $[\text{La}(\text{dmso})_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (dmso = dimetilsulfòxid).⁹

A l'any 2001 al Grup de Recerca d'Interaccions Magnètiques, es van publicar els compostos monodimensionals: *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ i *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5nbpy$, emprant la unitat

⁵ Kou, H. Z.; Gao, S.; Sun, B. W.; Zhang, J.; *Chem. Mater.*; **2001**, 13, 5, 1433.

⁶ Kou, H. Z.; Gao, S.; Jin, X.; *Inorg. Chem.*; **2001**, 40, 6295-6300.

⁷ Kou, H. Z.; Gao, S.; Li, C. H.; Liao, D. Z.; Zhou, B. C.; Wang, R. J.; Li, Y.; *Inorg. Chem.*; **2002**, 41, 4756-4762.

⁸ Kou, H. Z.; Gao, S.; Baiwang, S.; Baoqing, M.; *Beijing Daxue Xuebao, Ziran Kexueban.*; **2001**, 37, 261-264.

⁹ Liang, S. H.; Che, Y. X.; Zheng, J. M.; *Chinese J. Struct. Chem.*; **2004**, 23, 11, 1226.

$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$.¹⁰ Ambdós compostos presenten acoblament antiferromagnètic feble entre els centres metàl·lics. En el treball que es presenta en aquesta Memòria s'ha completat la síntesi, caracterització i estudi de les propietats magnètiques de les dues sèries de compostos anàlegs amb la resta d'ions Ln^{3+} . Al mateix grup, emprant les unitats $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ i $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ es publicaren les següents sèries de compostos monodimensionals: *trans*- $[\text{M}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})]_n \cdot x\text{nH}_2\text{O} \cdot 1,5\text{nbp}$ y ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}$ o Co ; $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ i Lu).¹¹ En tots ells l'estructura consisteix en l'alternança d'ions M^{3+} i Ln^{3+} units mitjançant dos lligands pont cianur pertanyents a la unitat $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$. Pel que fa a les propietats magnètiques, cal destacar els compostos $[\text{SmFe}]$ i $[\text{DyFe}]$ els quals presenten feble ordre ferromagnètic de llarg abast amb una temperatura crítica (T_c) de 3,5 K i un camp coercitiu (H_c) de 137 Oe, i una temperatura crítica, $T_c = 2,5$ K, respectivament. Aquest conjunt de compostos es comentaran amb més detall en la discussió de resultats d'aquest capítol. Posteriorment emprant el lligand 2,2':6',2''-terpiridina (terpy) en lloc de 2,2'-bipiridina, es van obtenir els compostos: *trans*- $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{terpy})(\mu\text{-CN})_2\text{M}(\text{CN})_4]_n$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}$ o Co ; $\text{Ln}^{3+} = \text{La}$ o Sm). L'estructura de tots ells és també monodimensional, i en aquest cas el corresponent compost $[\text{SmFe}]$ no presenta ordre magnètic, sinó que la interacció entre els dos centres metàl·lics és negligible.¹²

Chen i col·laboradors publicaren un conjunt de compostos monodimensionals de fórmula *trans*- $[\text{Ln}(\text{bet})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]_n$ on $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ i $\text{bet} = \text{betaïna}$. L'estudi magnètic indica que existeix un feble acoblament magnètic entre els ions Ln^{3+} i Fe^{3+} .¹³ Dels mateixos autors cal destacar el compost $[\{\text{Sm}(\text{dma})_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{CN})_6\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ ($\text{dma} = N,N'$ -dimetilacetamida), en el qual

¹⁰ Figuerola, A.; Diaz, C.; Mohamed, S. El Fallah.; Ribas, J.; Maestro, M.; Mahía, J.; *Chem. Commun.*; **2001**, 1204.

¹¹ (a) Figuerola, A.; Diaz, C.; Ribas, J.; Tangoulis, V.; Sangregorio, C.; Gatteschi, D.; Maestro, M.; Mahía, J.; *Inorg. Chem.*; **2003**, 42, 5274. (b) Figuerola, A.; Ribas, J.; Casanova, D.; Maestro, M.; Alvarez, S.; Diaz, C.; *Inorg. Chem.*; **2005**, 44, 6949.

¹² Figuerola, A.; Ribas, J.; Solans, X.; Font-Bardía, M.; Maestro, M.; Diaz, C.; *Eur. J. Inorg. Chem.*; **2006**, 1846.

¹³ Yan, B.; Wang, H. D.; Chen, Z. D.; *Polyhedron.*; **2001**, 591.

s'observa la presència d'ordre magnètic amb una temperatura crítica de 3,5 K i un camp coercitiu de 1400 Oe a 1,8 K.¹⁴

Ma i col·laboradors emprant 2,2'-bipirimidina (bpym) com a lligand bloquejant de l'ió Nd^{3+} en dissolució aquosa i en presència de $\text{K}_3[\text{M}(\text{CN})_6]$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{Co}$), obtingueren dos compostos bidimensionals isoestructurals de fórmula $[\text{Nd}(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_4\text{M}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. L'estudi magnètic s'ha realitzat a partir del mètode empíric descrit al Capítol I d'aquesta Memòria, i revela l'existència d'interacció ferromagnètica entre els ions Nd^{3+} i Fe^{3+} .¹⁵

Li i col·laboradors, utilitzant la unitat $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ i com a lligand orgànic 4-hidroxipiridina (HP), sintetitzaren dos compostos bidimensionals: un amb l'ió Ce^{3+} i l'altre amb l'ió Nd^{3+} , de fórmula general $[\text{Ln}(\text{HP})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})_3\text{Fe}(\text{CN})_3]_n$. El compost amb Nd^{3+} presenta magnetització fotoinduïda.¹⁶

Andruch i col·laboradors publicaren els següents compostos monodimensionals: $[\{(\text{H}_2\text{O})_5\text{LPr-NC-M}(\text{CN})_5\}(\mu\text{-L})] \cdot 0,5\text{L} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = 4,4'$ -bipiridina-*N,N'*-diòxid; $\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}$). En aquest cas, el lligand orgànic actua com a pont unint dos ions Pr^{3+} i les unitats $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ són lligands terminals d'aquests ions.¹⁷ El mateix grup sintetitzà dos compostos heterotrinnuclears que presenten una estructura de doble cadena de fórmula $[\{\text{CuL}\}\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{M}(\text{CN})_6\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{Co}$; $n = 4$ o $3,5$; $\text{L}^{2-} = \text{N,N}'$ -propilendi(3-metoxisalicilideniminat). La interacció és ferromagnètica entre els ions Gd^{3+} i Cu^{2+} i antiferromagnètica entre la unitat $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ i el conjunt Gd-Cu.¹⁸

Chen i col·laboradors han publicat set compostos bidimensionals utilitzant dimetilsulfòxid: $[\text{Ln}(\text{dmsO})_2(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-CN})_4\text{M}(\text{CN})_2]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{o Sm}$;

¹⁴ Yan, B.; Chen, Z. D.; *Helvetica Chim. Acta.*; **2001**, 84, 817.

¹⁵ Ma, B. Q.; Gao, S.; Su, G.; Xu, G. X.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2001**, 40, 434.

¹⁶ Li, G.; Yan, P.; Sato, O.; Einaga, Y.; *J. Solid State Chem.*; **2005**, 178, 36.

¹⁷ Tanase, S.; Andruch, M.; Müller, A.; Schmidtman, M.; Mathonière, C.; Rombaut, G.; *Chem. Commun.*; **2001**, 1084.

¹⁸ Gheorghe, R.; Andruch, M.; Costes, J. P.; Donnadieu, B.; *Chem. Commun.*; **2003**, 2778.

$\text{M}^{3+} = \text{Fe}$ o Co). La interacció entre els ions lantànids paramagnètics i l'ió Fe^{3+} és en tots els casos ferromagnètica.¹⁹

Dunbar i col·laboradors han publicat onze compostos monodimensionals: *trans*- $[\text{Ln}(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})_4\text{M}(\text{CN})_6]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ o Tb ; $\text{M}^{3+} = \text{Fe}$ o Co ; $\text{tptz} = 2,4,6\text{-tri}(2\text{-piridil})\text{-}1,3,5\text{-triazina}$; $n = 5, 6$ o 8), $[\text{Sm}(\text{tmphen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{M}(\text{CN})_6]_n \cdot n\text{MeOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}$ o Cr ; $\text{tmphen} = 3,4,7,8\text{-tetrametil-}1,10\text{-fenantrolina}$; $n = 9$ o 13) i $[\text{Sm}(\text{tmphen})(\text{dmf})_3(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{CN})_6]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$. Existeix acoblament ferromagnètic en els compostos $[\text{SmFe}]$ i $[\text{SmCr}]$; destaca la presència d'ordre magnètic amb una temperatura crítica de 3,5 K pel compost $[\text{SmFe}]$ amb tptz com a lligand orgànic.²⁰

Cal mencionar l'associació d'unitats $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ i ions lantànid(III). A l'any 2001, Yan i col·laboradors publicaren els compostos monodimensionals: $[\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}(\text{CN})_6]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ on $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}$ i Er . L'elevada anisotropia magnètica que presenten els ions lantànid(III) i l'ió Mn^{3+} es la responsable de la presència d'ordre magnètic en els compostos $[\text{SmMn}]$ i $[\text{ErMn}]$ amb temperatura crítica de 18 K i un camp coercitiu de 600 Oe, i temperatura crítica de 17,5 K i un camp coercitiu de 980 Oe a 5,7 K, respectivament.²¹

Shore i els seus col·laboradors van publicar un conjunt de compostos monodimensionals de fórmula $[\text{Ln}_2(\text{dmf})_{10}\{\text{M}(\text{CN})_4\}_3]_n$ on $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Yb}$ i $\text{M}^{2+} = \text{Ni}, \text{Pd}$ i Pt . El diamagnetisme associat a aquests ions divalents fa que els seus compostos no presentin interès a nivell magnètic.²²

¹⁹ Chen, W. T.; Guo, G. C.; Wang, M. S.; Xu, G.; Cai, L. Z.; Akitsu, T.; Akita-Tanaka, M.; Matsushita, A.; Huang, J. S.; *Inorg. Chem.*; **2007**, 46, 2105.

²⁰ Zhao, H.; Lopez, N.; Prosvirin, A.; Chifotides, H. T.; Dunbar, K. R.; *Dalton Trans.*; **2007**, 878.

²¹ (a) Yan, B.; Chen, Z.; Wang, S.; Gao, S.; *Chem. Lett.*; **2001**, 350. (b) Yan, B.; Chen, Z.; *Trans. Met. Chem.*; **2001**, 26, 287.

²² Knoepfel, D. W.; Liu, J.; Meyers, E. A.; Shore, S. G.; *Inorg. Chem.*; **1998**, 37, 4828.

- Compostos discrets

Al Grup de Recerca d'Interaccions Magnètiques, seguint en la línia de la síntesi de compostos mixtos "*d-f*" amb hexacianometal·lats, es va emprar *N,N'*-dimetilformamida com a lligand bloquejant de l'ió lantànid(III) i s'obtingueren vint i cinc compostos dinuclears de fórmula empírica: $[\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Fe}(\text{CN})_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La-Yb}$, excepte el prometi; $1 \geq n \geq 1,5$) i $[\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Co}(\text{CN})_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce-Yb}$, excepte el prometi; $1 \geq n \geq 2$). Pel que fa a les propietats magnètiques cal destacar la interacció ferromagnètica en els compostos $[\text{TbFe}]$ i $[\text{HoFe}]$.²³

El lligand *N,N'*-dimetilformamida fou utilitzat també per altres grups i s'obtingueren compostos dinuclears. Kautz i col·laboradors publicaren $[\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La, Ce, Er, Yb i Lu}$), $[\text{Lu}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Pr}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$. D'aquests compostos no s'ha realitzat l'estudi magnètic.²⁴ Einaga i col·laboradors publicaren tres compostos emprant l'entitat $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ de fórmula: $[\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd, Sm, Gd}$; $n = 1$ o 2), en el compost $[\text{Gd-Cr}]$ l'acoblament entre els dos ions paramagnètics és antiferromagnètic, en els altres dos casos no s'ha pogut determinar. El mateix grup sintetitzà dos compostos que presenten magnetització fotoinduída per sota de 50 K, $[\text{Nd}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{M}(\text{CN})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe, Co}$).²⁵ Per acabar aquest paràgraf centrat en el lligand bloquejant *N,N'*-dimetilformamida, es citen dos compostos dinuclears dels quals no s'ha realitzat

²³ Figuerola, A.; Diaz, C.; Ribas, J.; Tangoulis, V.; Granell, J.; Lloret, F.; Mahía, J.; Maestro, M.; *Inorg. Chem.*; **2003**, 42, 641.

²⁴ (a) Kautz, J. A.; Mullica, D. F.; Cunningham, B. P.; Combs, R. A.; Farmer, J. M.; *J. Molec. Struct.*; **2000**, 523, 175. (b) Mullica, D. F.; Farmer, J. M.; Cunningham, B. P.; Kautz, J. A.; *J. Coord.Chem.*; **2000**, 49, 239. (c) Cunningham, B. P.; Kautz, J. A.; *J. Chem.Cryst.*; **2000**, 30, 671. (d) B. P.; Combs, R. A.; Farmer, J. M.; Kautz, J. A.; *Acta Cryst. Sect. C.*; **2000**, C56, 1420.

²⁵ (a) Einaga, Y.; Akitsu, T.; *Inorg. Chim. Acta.*; **2006**, 359, 1421. (b) Li, G.; Akitsu, T.; Sato, O.; Einaga, Y.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2003**, 125, 12396. (c) Li, G.; Akitsu, T.; Sato, O.; Einaga, Y.; *J. Solid State Chem.*; **2004**, 177, 3835.

l'estudi magnètic: $[\text{Sm}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Eu}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$.²⁶

Kou i els seus col·laboradors publicaren tres compostos discrets utilitzant la unitat $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$: dos compostos dinuclears dels quals no s'han dut a terme les mesures magnètiques, $[\text{Dy}(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (L = 2-pirrolidona) i $[\text{Sm}(\text{dmsO})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$;²⁷ i un compost tetranuclear de fórmula $[\text{Gd}(\text{urea})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-CN})_2\text{Cr}(\text{CN})_4]_2$ que presenta interacció antiferromagnètica entre els ions Gd^{3+} i Cr^{3+} .⁷

Emprant el lligand orgànic 2-pirrolidona (L), Sun i col·laboradors publicaren un conjunt de compostos dinuclears de fórmula $[\text{Ln}(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ on $\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ i Er . L'estudi magnètic del sistema $[\text{Gd-Fe}]$ revela l'existència d'interacció ferromagnètica entre els ions.²⁸

Yan i col·laboradors obtingueren emprant el mateix mètode de síntesis, dos compostos amb diferent nuclearitat, un dinuclear i un trinuclear, amb fórmules: $[\text{Ho}(\text{dma})_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $[\{\text{Gd}(\text{dma})_3(\text{H}_2\text{O})_4\}_2\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, respectivament.¹⁴

Al grup de Recerca d'Interaccions Magnètiques, es publicaren vuit compostos trinuclears de fórmula *trans*- $[\text{M}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})_2\}_2][\text{M}(\text{CN})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ on $\text{M}^{3+} = \text{Fe}$ o Co i $\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$, i Sm . Pel que fa referència a l'estudi magnètic, en tots ells la interacció entre els ions paramagnètics és

²⁶ (a) Kou, H. Z.; Yang, G. M.; Liao, D. Z.; Cheng, P.; Jiang, Z. H.; Yan, S. P.; Huang, X. Y.; Wang, G. L.; *J. Chem. Cryst.*; **1998**, 28, 303. (b) Li, J. R.; Cai, L. Z.; Zou, R. Q.; Zhou, G. W.; Guo, G. C.; Bu, X. H.; Huang, J. S.; *Acta Cryst. Sect. E.*; **2002**, E58, m686.

²⁷ (a) Kou, H. Z.; Gao, S.; Wang, R. J.; *Acta Cryst. Sect. C.*; **2002**, C58, m325. (b) Zhou, B. C.; Kou, H. Z.; He, Y.; *Chinese J. Chem.*; **2003**, 21, 352.

²⁸ Sun, X. R.; Chen, Z. D.; Yan, F.; Gao, S.; Cheung, K. K.; Che, C. M.; Zhang, X. X.; *J. Clust. Sci.*; **2002**, 13, 103.

negligible. Aquests compostos es comentaran amb més detall en la discussió dels resultats magnètics en aquest capítol.²⁹

Chen i col.laboradors, utilitzant el mètode sintètic *ball-milling*³⁰ han obtingut un conjunt de set compostos dinuclears de fórmula: $[\text{Ln}(\text{dmsO})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{M}(\text{CN})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ on $\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ o Sm i $\text{M}^{3+} = \text{Fe}$ o Co . Per determinar la naturalesa de la interacció magnètica entre els ions paramagnètics, aquest grup ha utilitzat també el mètode empíric descrit al Capítol I d'aquesta Memòria. D'aquesta manera han resolt que existeix acoblament ferromagnètic en els sistemes $[\text{Pr-Fe}]$, $[\text{Nd-Fe}]$ i $[\text{Sm-Fe}]$.¹⁹

2. COMPOSTOS MONODIMENSIONALS AMB 2,2'-BIPIRIDINA

En aquesta primera part del Capítol II es presentarà la síntesi, caracterització i estudi magnètic de dues famílies de compostos monodimensionals de fórmula *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{bpy})_2]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 3,5n\text{bpy}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ i Nd) i *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5n\text{bpy}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ i Lu).

2.1. Síntesi

El conjunt de compostos indicats anteriorment s'obtenen seguint el mateix procediment experimental. En 5 ml d'etanol es dissolen 3,3 mmols de 2,2'-bipiridina, els quals s'addicionen a 1,1 mmols de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ prèviament dissolts en 25 ml d'aigua. Aquesta solució es mescla amb una dissolució de 1,1 mmols de $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ en 25 ml d'aigua, es manté en agitació durant uns 15 minuts i es deixa cristal·litzar a temperatura ambient. A mesura que es va

²⁹ Figuerola, A.; Ribas, J.; Lluell, M.; Casanova, D.; Maestro, M.; Alvarez, S.; Diaz, C.; *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6939.

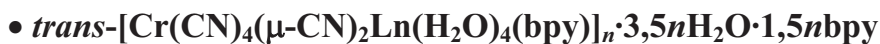
³⁰ En el mètode sintètic ball-milling, els reactius es mesclen en sòlid juntament amb unes boles (que poden ser de ceràmica o d'altres materials) en un recipient d'àngata segellat. Aquest sistema es manté en un fort sacseig durant el temps desitjat i s'aconsegueix la mescla dels reactius i la reducció de la grandària de la partícula.

evaporant el dissolvent van apareixent, entre 2 i 5 dies, depenent del compost, els cristalls desitjats de color groc. S'han obtingut monocristalls per a tots ells i s'ha resolt la seva estructura per difracció de raigs X de monocristall. S'ha obtingut dos tipus de compostos monodimensionals en funció de l'ió Ln^{3+} emprat:



on $\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ i Nd

Que s'abreujaran com: $[\text{LaCr}(\text{bpy})_2]_n$, $[\text{CeCr}(\text{bpy})_2]_n$, $[\text{PrCr}(\text{bpy})_2]_n$ i $[\text{NdCr}(\text{bpy})_2]_n$



on $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ i Lu

Que s'abreujaran com: $[\text{NdCrbpy}]_n$, $[\text{SmCrbpy}]_n$, $[\text{EuCrbpy}]_n$, $[\text{TbCrbpy}]_n$, $[\text{DyCrbpy}]_n$, $[\text{HoCrbpy}]_n$, $[\text{ErCrbpy}]_n$, $[\text{TmCrbpy}]_n$, $[\text{YbCrbpy}]_n$ i $[\text{LuCrbpy}]_n$.

Pel compost $[\text{NdCr}(\text{bpy})_2]_n$ les anàlisis elementals no eren consistents amb el resultat obtingut a partir de la caracterització del producte mitjançant difracció de raigs X de monocristall. Aquest fet implicava que en la síntesi s'obtenien simultàniament dos compostos diferents, però amb l'inconvenient que cristal·litzaven amb la mateixa forma i color. Es va poder resoldre l'estructura cristal·lina dels dos compostos, $[\text{NdCrbpy}]_n$ i $[\text{NdCr}(\text{bpy})_2]_n$, per difracció de raigs X de monocristall. El compost $[\text{NdCrbpy}]_n$ és minoritari, i només es va assolir l'obtenció del compost $[\text{NdCr}(\text{bpy})_2]_n$ amb alta puresa, per tant l'estudi magnètic es realitzarà solament d'aquest últim compost.

Degut a la sensibilitat que presenta l'anió $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ vers la llum solar, els cristal·litzadors amb les solucions s'han mantingut sempre en l'obscuritat. Cal destacar també la pèrdua de cristal·linitat d'aquests compostos en contacte amb l'aire, essent complicada la selecció de monocristalls i les corresponents mesures de difracció de raigs X, que en tots els casos han estat realitzades a baixa temperatura.

Cal mencionar que el corresponent compost isoestructural, $[\text{GdCr}(\text{bpy})_n]$, es va sintetitzar prèviament al grup.¹⁰

2.2. Caracterització dels productes

2.2.1. Espectroscòpia d'infraroig

Els espectres de tots els compostos s'han enregistrat en l'interval de freqüències comprès entre 4000 i 400 cm^{-1} . En tots ells es poden observar les bandes corresponents a l'ió $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, al lligand 2,2'-bipiridina i a les molècules d'aigua de coordinació i de cristal·lització.

A la taula II.1 i II.2 es mostren els valors trobats a la bibliografia per l'ió $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ i el lligand 2,2'-bipiridina, respectivament.³¹

Taula II.1. Freqüències i modes de vibració de l'ió $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$

Banda	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ (cm^{-1})	
$\nu(\text{CN})$ T_{1u}	2128	
$\nu(\text{MC})$	A_{1g}	374
	E_g	336
	T_{1u}	457
$\delta(\text{MCN})$	T_{1g}	536
	T_{1u}	694
	T_{2g}	536
	T_{2u}	496

Taula II.2. Freqüències de vibració del lligand 2,2'-bipiridina.

Banda	Freqüència (cm^{-1})
Deformació de l'anell	756
Vibracions en l'anell	1600-1520
	1470-1350

Degut a la coordinació de l'ió lantànid(III) a l'ió $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, dos grups cianur actuen com a lligand pont entre ambdós metalls, és per això que en la majoria dels casos s'observa un desdoblament de la banda $\nu(\text{CN})$. La banda que es troba a una freqüència major i amb més intensitat s'assigna als dos grups cianur pont.

³¹ (a) Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds; Part B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*; 5a edició; John Wiley & Sons Inc; 1997. (b) Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds*; 4a edició; John Wiley & Sons Inc; 1986.

Aquest fet no sempre es compleix, ja que als espectres d'infraroig corresponents al primer tipus de compostos $[\text{LnCr}(\text{bpy})_2]_n$ no s'observa aquest desdoblament, en canvi sí en el segon tipus $[\text{LnCr}(\text{rbpy})]_n$; la diferència de geometria entre ambdós podria ser-ne la causa. De les bandes $\nu(\text{MC})$ i $\delta(\text{MCN})$, només la banda $\delta(\text{MCN})$, de simetria T_{1u} , entra dins de l'interval de freqüències estudiat.

Les bandes corresponents a vibracions de l'anell aromàtic de la 2,2'-bipiridina són molt poc sensibles a la coordinació a l'ió metàl·lic. Als espectres, els intervals on apareixen aquests grups de bandes són: $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ i $1500\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$, les quals són d'intensitat moderada. La banda corresponent a la deformació de l'anell aromàtic es situa al voltant de 760 cm^{-1} i és molt intensa.

Les molècules d'aigua de coordinació i de cristal·lització presenten un senyal ample corresponent al mode normal de vibració $\delta(\text{HOH})$ en la regió de $1700\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$, el qual es solapa amb els de la 2,2'-bipiridina, i una banda molt ampla en l'interval de $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ que s'assigna al mode normal de vibració *stretching*.

A continuació es mostren a mode d'exemple els espectres dels compostos $[\text{LaCr}(\text{bpy})_2]_n$ (figura II.1) i $[\text{LuCr}(\text{rbpy})]_n$ (figura II.2), pertanyents al primer i segon tipus de compostos, respectivament.

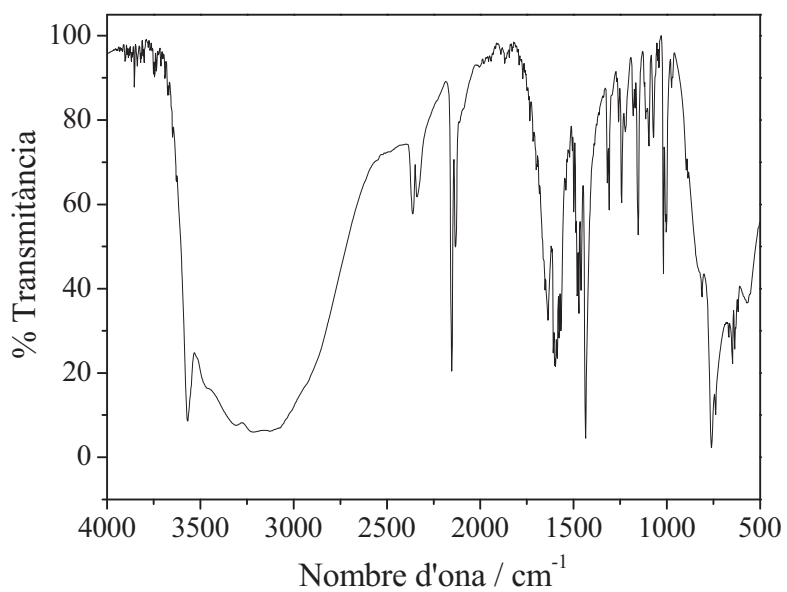


Fig. II.1. Espectre d'infraroig del compost $[\text{LaCr}(\text{bpy})_2]_n$.

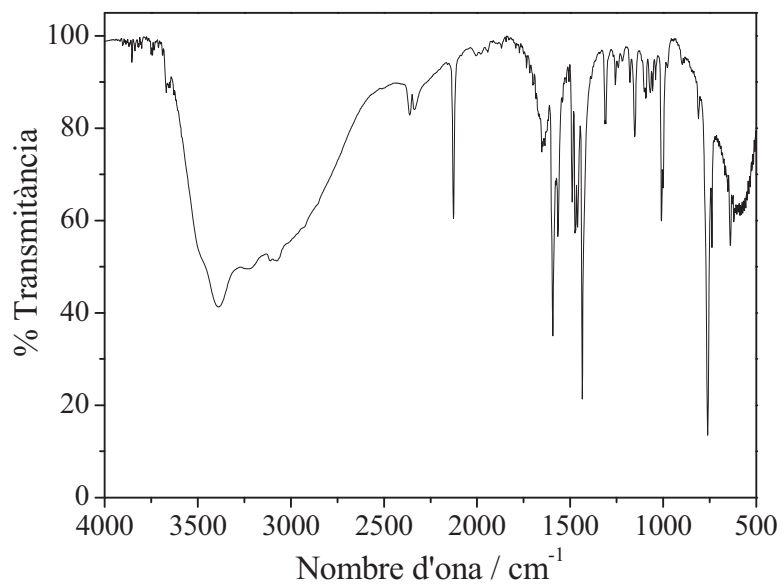


Fig. II.2. Espectre d'infraroig del compost $[\text{LuCr}(\text{bpy})_2]_n$.

2.2.2. Descripció de l'estructura cristal·lina

- Compostos: *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{bpy})_2]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 3,5n\text{bpy}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ i Nd)

S'ha resolt l'estructura cristal·lina dels sistemes monodimensionals: $[\text{LaCr}(\text{bpy})_2]_n$, $[\text{CeCr}(\text{bpy})_2]_n$, $[\text{PrCr}(\text{bpy})_2]_n$ i $[\text{NdCr}(\text{bpy})_2]_n$ mitjançant la tècnica de difracció de raigs X de monocristall a baixa temperatura, degut a la inestabilitat que presenten els cristalls a temperatura ambient fora de la dissolució. L'anàlisi cristal·logràfica ha revelat que es tracta de quatre compostos monodimensionals isoestructurals de fórmula *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{bpy})_2]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 3,5n\text{bpy}$, els quals presenten el sistema cristal·lí ortoròmbic i el grup espacial *Pbam*. A la taula II.3 estan recollides les dades cristal·logràfiques corresponents a aquests compostos.

L'estructura cristal·lina consisteix en cadenes amb alternança del fragment $\text{Cr1}(\text{CN})_6\text{-Ln}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{bpy})_2\text{-Cr2}(\text{CN})_6$, en el qual l'ió $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ s'uneix a l'ió Ln^{3+} mitjançant dos ponts cianurs en disposició *trans*. A la figura II.3 es mostra una representació gràfica de la unitat estructural bàsica del compost $[\text{NdCr}(\text{bpy})_2]_n$.

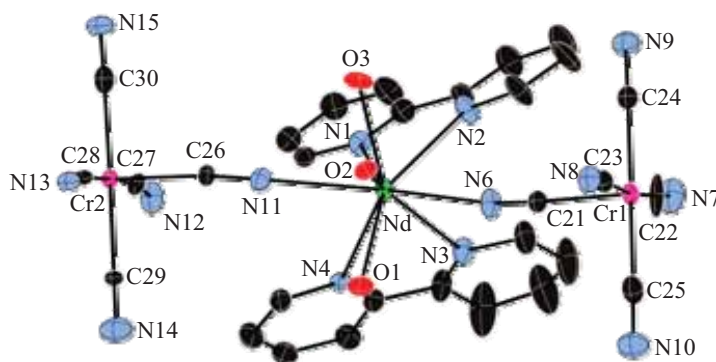


Fig. II.3. Unitat estructural bàsica del compost $[\text{NdCr}(\text{bpy})_2]_n$.

Els ions Ln^{3+} són nonacoordinats, la seva esfera de coordinació consta de tres àtoms d'oxigen (O1, O2 i O3) pertanyents a tres molècules d'aigua i sis àtoms de nitrogen, quatre d'ells de dues molècules de 2,2'-bipiridina (N1, N2, N3 i N4) i els altres dos (N11 i N6) corresponents als dos lligands cianur pont. Les distàncies Ln-O i Ln-N més llargues corresponen al compost $[\text{LaCr}(\text{bpy})_2]_n$ i les més curtes al compost $[\text{NdCr}(\text{bpy})_2]_n$, fet que està en concordança amb la disminució del radi dels ions lantànid(III) al llarg de la sèrie (*contracció dels lantànids*). En els quatre compostos les distàncies Ln-N corresponents als nitrògens dels lligands cianur pont són més curtes que les corresponents als nitrògens de les molècules de 2,2'-bipiridina. La coordinació de la 2,2'-bipiridina a l'ió lantànid(III) dóna lloc a la formació d'un anell de cinc baules; l'angle de torsió entre els plans (NCCN) de la bipiridina coordinada és pràcticament 0° , per tant es confirma que els seus dos anells aromàtics són coplanars.

L'entorn del Cr^{3+} consta de sis àtoms de carboni pertanyents als sis lligands cianur, dels quals dos actuen com a pont i estan en posició *trans* respecte de l'ió Cr^{3+} , formant una geometria octaèdrica irregular. Les distàncies Ln-Cr1 i Ln-Cr2 fluctuen entre 5,839 i 5,888 Å. Pels angles Cr1-Ln-Cr2 i Ln-Cr1-Ln es troben valors entre $156,26$ i $156,95^\circ$ i pels angles Ln-Cr2-Ln els valors es mouen entre $152,10$ i $152,56^\circ$. A la figura II.4 es mostra una vista de la cadena del compost $[\text{NdCr}(\text{bpy})_2]_n$.

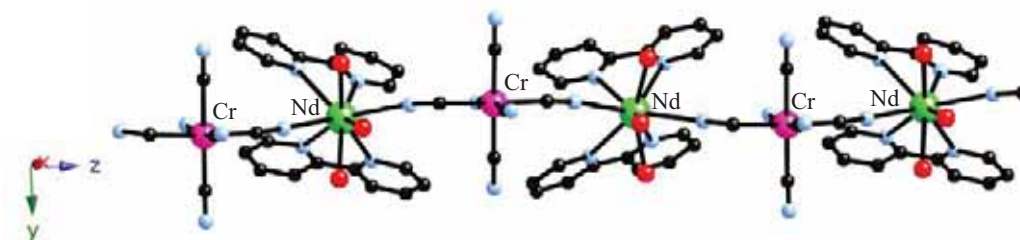


Fig. II.4. Vista de la cadena del compost $[\text{NdCr}(\text{bpy})_2]_n$.

Les cadenes s'uneixen entre elles mitjançant ponts d'hidrogen i interaccions tipus π - π , a través de molècules d'aigua i bipiridina de cristal·lització, donant lloc a una xarxa supramolecular tridimensional. Tots els àtoms d'oxigen de les

molècules d'aigua de cristal·lització (O1W-O8W), de les molècules d'aigua de coordinació (O1, O2 i O3), tots els àtoms de nitrogen del lligand cianur terminal (excepte el N10) i els dos corresponents a la molècula de biperidina de cristal·lització (N20 i N21), participen en la formació d'aquesta xarxa supramolecular d'interaccions febles.

A la figura II.5 es mostra una projecció de l'estructura del compost $[\text{LaCr}(\text{bpy})_2]_n$ en el pla yz. Les distàncies entre l'àtom donador i l'acceptor dels ponts d'hidrogen que uneixen les cadenes es situen entre 2,723 i 2,918 Å. Degut als ponts d'hidrogen existents entre els àtoms O3-N21 i O1-N20, la molècula de biperidina de cristal·lització adopta una configuració curiosa en la qual els dos àtoms de nitrogen (N20 i N21) estan en posició *trans* i l'angle de torsió (NCNN) pren valors entre 175,13 i 179,9°, segons el compost. Existeixen interaccions π - π entre les molècules de biperidina coordinades a l'ió lantànid i la de cristal·lització (N20,N21), que aporten una estabilitat addicional a l'estructura.

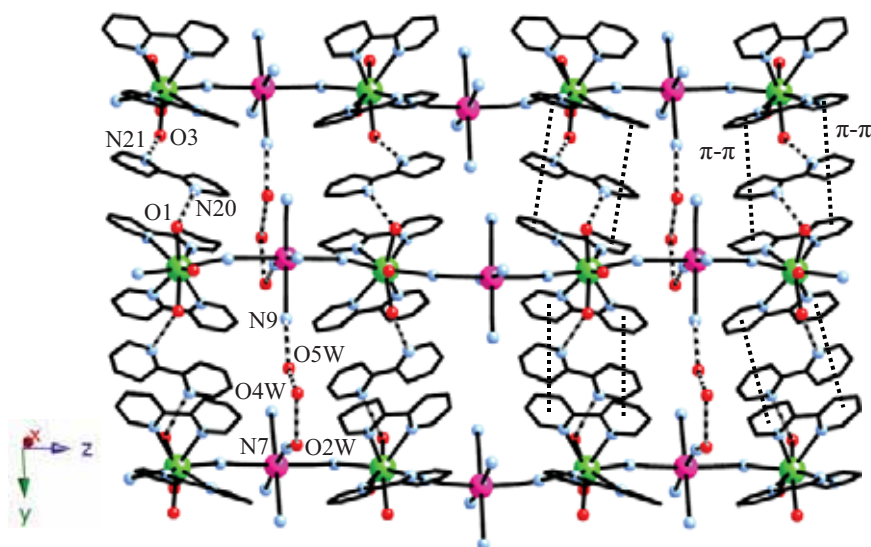


Fig. II.5. Projecció en el pla zy de l'empaquetament cristal·lí del compost $[\text{LaCr}(\text{bpy})_2]_n$.

A les figures II.6 i II.7 es mostra, pel compost $[\text{LaCr}(\text{bpy})_2]_n$, la ubicació de les molècules d'aigua de cristal·lització (O4W, O2W i O5W) entre cadenes, unint aquestes mitjançant la formació de ponts d'hidrogen amb els àtoms de nitrogen

dels lligands cianur terminals (N8, N7, N9). Les distàncies entre els àtoms N7-O2W, O2W-O4W i O4W-N8 oscil·len entre 2,723 i 3,009 Å i les distàncies entre els àtoms N8-O4W, O4W-O5W i O5W-N9 prenen valors entre 2,819 i 3,009 Å, segons el compost.

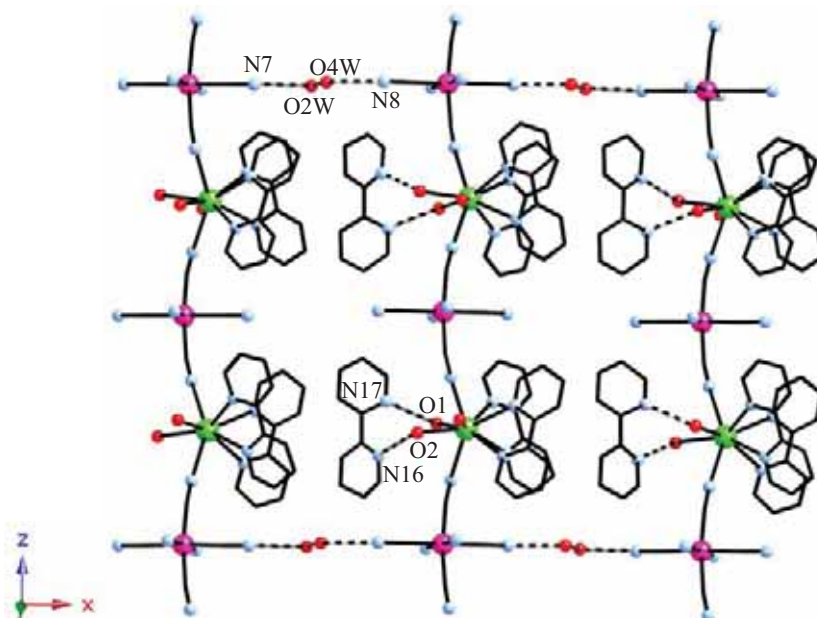


Fig. II.6. Projectió en el pla zx de l'empaquetament cristal·lí del compost $[\text{LaCr}(\text{bpy})_2]_n$.

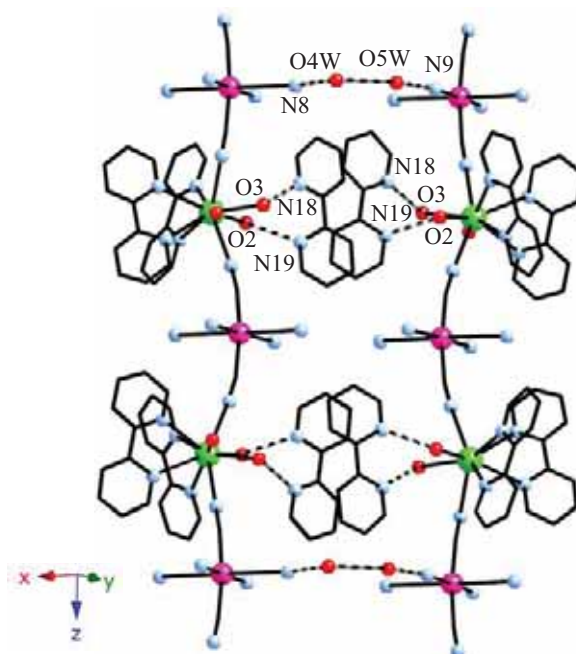


Fig. II.7. Projectió de l'empaquetament cristal·lí del compost $[\text{LaCr}(\text{bpy})_2]_n$.

Tant a la figura II.6 com a la figura II.7 es pot observar la presència de molècules de biperidina de cristal·lització (N16 i N17 figura II.6; N18 i N19 figura II.7), que formen interaccions ponts d'hidrogen amb les molècules d'aigua coordinades a l'ió lantànid(III). Aquestes interaccions no connecten amb d'altres que puguin unir les cadenes, per tant, no formen part de la xarxa supramolecular tridimensional.

Per últim cal destacar que, l'empaquetament cristal·lí tridimensional encapsula un decàmer de molècules d'aigua de cristal·lització, $(\text{H}_2\text{O})_{10}$, que presenta un nucli central hexagonal quasi planar, amb un centre d'inversió al mig de l'anell (figura II.8). En el decàmer les distàncies OW-OW estan dins del rang 2,72-2,92 Å. Sis de les molècules d'aigua del decàmer (O1W, O3W, O8W) s'enllacen a través de ponts d'hidrogen a vuit àtoms de nitrogen de vuit grups cianur terminals que pertanyen a sis cadenes diferents amb distàncies al voltant de 3 Å (figura II.8). El clúster d'aigua fa d'efecte plantilla en l'empaquetament de les cadenes. L'entitat $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ juntament amb la molècula de biperidina de cristal·lització (N22 i N23) s'ubiquen al llarg de la direcció z. Aquest decàmer $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ representa un nou mode d'associació de molècules d'aigua.^{32,33,34}

³² (a) Neogi, S.; Bharadwaj, P. K.; *Cryst. Growth Des.*; **2006**, 6, 433. (b) Mukhopadhyay, U.; Bernal, I.; *Cryst. Growth Des.*; **2006**, 6, 363. (c) Barbour, L. J.; Orr, G. W.; Atwood, J. L.; *Nature.*; **1998**, 393, 671. (d) Li, Y.; Jiang, L.; Feng, X. L.; Lu, T. B.; *Cryst. Growth Des.*; **2006**, 6, 1074. (e) Barbour, L. J.; Orr, G. W.; Atwood, J. L.; *Chem. Commun.*; **2000**, 859.

³³ Ludwig, R.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2001**, 40, 1808 i referències al interior.

³⁴ (a) Kim, J.; Kim, K. S.; *J. Chem. Phys.*; **1998**, 109, 5886. (b) Kim, J.; Majumbar, D.; Lee, H. M.; Kim, K. S.; *J. Chem. Phys.*; **1999**, 110, 9128. (c) Prasad, T. K.; Rajasekharan, M. V.; *Cryst. Growth Des.*; **2006**, 6, 488. (d) Bruck, U.; Ettischer, I.; Melzer, M.; Buch, V.; Sadlej, J.; *Phys. Rev. Lett.*; **1998**, 80, 2578.

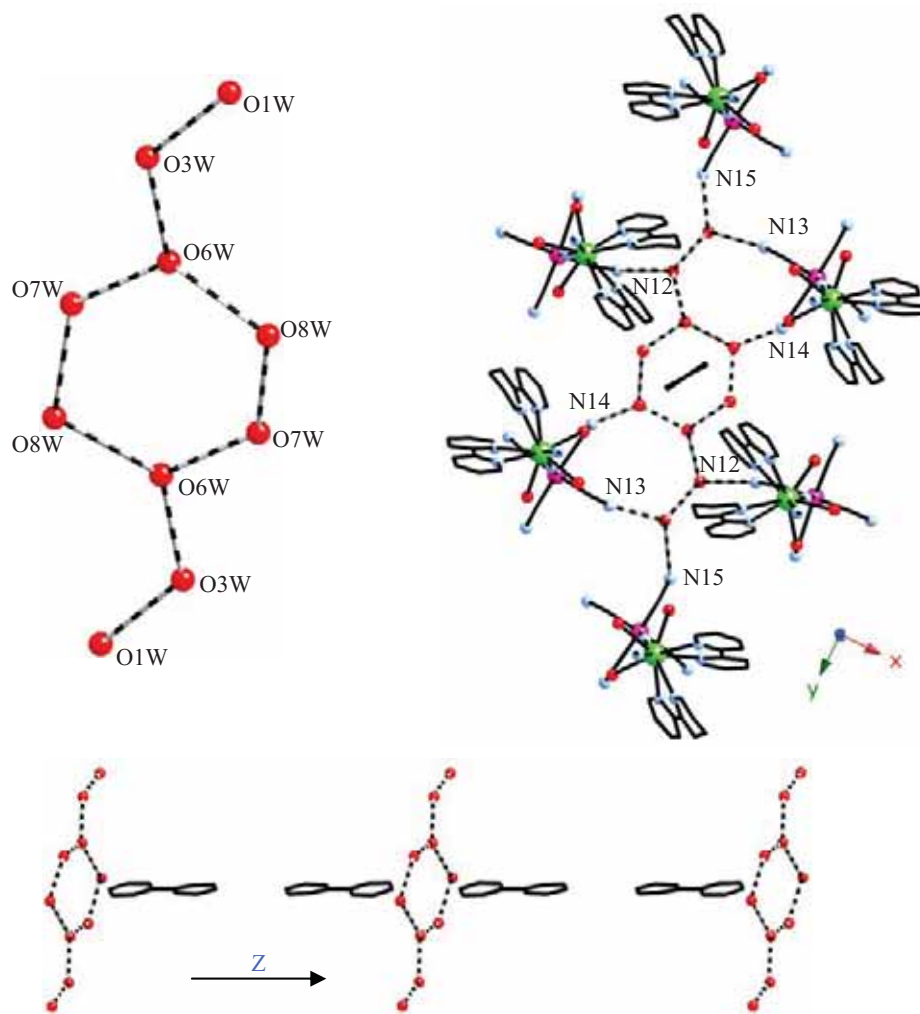


Fig. II.8. Compost $[\text{LaCr}(\text{bpy})_2]_n$. (a) Vista del decàmer d'aigua aïllat. (b) Vista al llarg de l'eix z del polímer 3D format entre el clúster i les cadenes. (c) Vista de l'ocupació de les cavitats al llarg de la direcció z, mitjançant els decàmers i molècules de bpy.

Taula II.3. Dades cristal·logràfiques dels compostos monodimensionals [LnCr(bpy)₂]_n (Ln³⁺ = La-Nd).

	[LaCr(bpy) ₂] _n	[CeCr(bpy) ₂] _n	[PrCr(bpy) ₂] _n	[NdCr(bpy) ₂] _n
Fórmula empírica	C ₆₁ H ₅₈ CrLaN ₁₇ O ₇	C ₆₁ H ₅₈ CrCeN ₁₇ O ₇	C ₆₁ H ₅₈ CrPrN ₁₇ O ₇	C ₆₁ H ₅₈ CrNdN ₁₇ O ₇
Pes molecular	1332,15	1333,36	1334,15	1337,48
Sistema cristal·lí	Ortoròmbic	Ortoròmbic	Ortoròmbic	Ortoròmbic
Grup espacial	<i>Pbam</i>	<i>Pbam</i>	<i>Pbam</i>	<i>Pbam</i>
Z	8	8	8	8
a (Å)	25,522(4)	25,396(6)	25,419(8)	25,429(3)
b (Å)	20,962(10)	20,883(5)	20,927(6)	20,990(5)
c (Å)	22,9678(10)	22,885(8)	22,805(9)	22,831(4)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	90
γ (°)	90	90	90	90
V (Å³)	12287(8)	12137(6)	12131(7)	12186(4)
ρ (calc) (g/cm³)	1,439	1,458	1,460	1,457
μ_{calc} (mm⁻¹)	0,930	0,987	1,040	1,088
T (K)	203(2)	203(2)	203(2)	203(2)
F (000)	5440	5448	5456	5464
Interval de Θ (recol·lecció dades)	1,54-31,62	3,40-31,71	1,83-32,45	1,54-32,19
Total reflexes mesurats	42429	65433	80240	70412
Reflexes independents [R(int)]	12038 [0,053]	15394 [0,123]	18476 [0,173]	16939 [0,074]
Reflexes I>2σ(I)	10802	14595	11616	15129
Afin, Paràmetres, restriccions	796, 27	828, 27	796, 27	797, 27
Índex R finals^a [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0684 wR2 = 0,1626	R1 = 0,0411 wR2 = 0,1018	R1 = 0,1153 wR2 = 0,2364	R1 = 0,0754 wR2 = 0,1686
Índex R totals^a	R1 = 0,0747 wR2 = 0,1663	R1 = 0,0491 wR2 = 0,1095	R1 = 0,1986 wR2 = 0,2731	R1 = 0,0822 wR2 = 0,1718

^a R1 = Σ||F_o|² - |F_c|² i wR2 = {Σw(F_o² - F_c²)/Σw(F_o²)}^{1/2}

- **Compostos:** *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5n\text{bpy}$
 ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu}$)

S'ha dut a terme la resolució de les estructures cristal·lines dels sistemes monodimensionals: $[\text{NdCrbpy}]_n$, $[\text{SmCrbpy}]_n$, $[\text{EuCrbpy}]_n$, $[\text{TbCrbpy}]_n$, $[\text{DyCrbpy}]_n$, $[\text{HoCrbpy}]_n$, $[\text{ErCrbpy}]_n$, $[\text{TmCrbpy}]_n$, $[\text{YbCrbpy}]_n$ i $[\text{LuCrbpy}]_n$ utilitzant la tècnica de difracció de raigs X de monocristall a baixa temperatura, ja que els cristalls són inestables a temperatura ambient fora de la dissolució. Es tracta de deu compostos monodimensionals isoestructurals de fórmula *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5n\text{bpy}$, els quals cristal·litzen en el sistema triclínic i en el grup espacial $P\bar{1}$. Les dades cristal·logràfiques estan recollides a les taules II.4 i II.5.

La unitat estructural bàsica d'aquests compostos és la unitat $\{\text{Cr}(\text{CN})_6\text{-Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})\}$ representada a la figura II.9. Tots ells presenten una estructura en cadenes que es basa en l'associació d'entitats $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ i fragments $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4\text{bpy}]$, de manera alternada, unides a través de dos lligands cianur que actuen com a pont en disposició *trans*. A la figura II.10 es presenta una vista de la cadena del compost $[\text{HoCrbpy}]_n$.

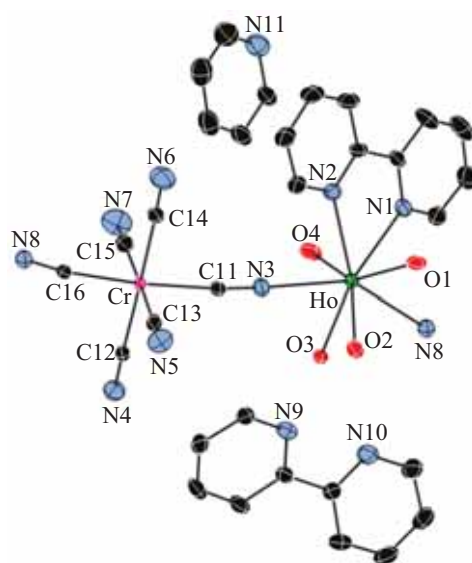


Fig. II.9. Unitat estructural bàsica del compost $[\text{HoCrbpy}]_n$.

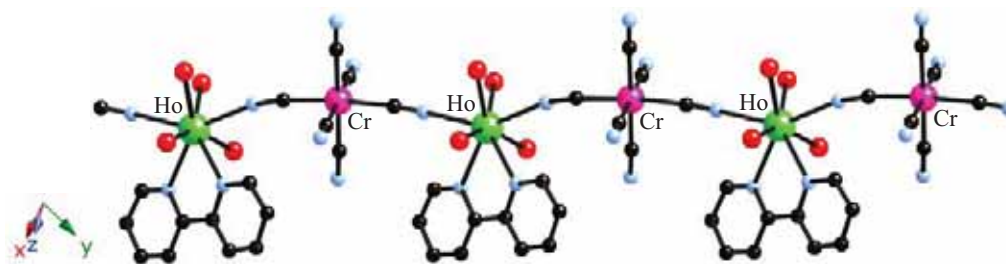


Fig. II.10. Vista de la cadena del compost $[\text{HoCrbpy}]_n$.

Els ions Ln^{3+} presenten un nombre de coordinació vuit, constituït per quatre àtoms d'oxigen de quatre molècules d'aigua (O1, O2, O3 i O4) i quatre àtoms de nitrogen, dos pertanyents a la molècula de bipyridina (N1 i N2) i els altres dos al lligand cianur pont (N3 i N8). Les distàncies Ln-O i Ln-N més llargues corresponen al compost $[\text{NdCrbpy}]_n$ i les més curtes al compost $[\text{LuCrbpy}]_n$. Aquesta variació està d'acord amb la disminució del radi de l'ió lantànid en avançar al llarg de la sèrie. En els deu compostos les distàncies entre l'ió lantànid i els nitrògens dels lligands cianur pont són més curtes que les corresponents als nitrògens de la molècula de 2,2'-bipyridina. La coordinació de la bipyridina a l'ió lantànid(III) forma un anell de cinc baules, l'angle de torsió (NCCN) és pràcticament 0° , la qual cosa significa que els seus dos anells aromàtics són coplanars.

L'esfera de coordinació de l'ió Cr^{3+} està formada per sis àtoms de carboni que pertanyen als sis lligands cianur, formant una geometria octaèdrica distorsionada. Cada ió Ln^{3+} té dues distàncies intramoleculares diferents amb cadascun dels dos ions Cr^{3+} veïns, per tant la cadena es podria considerar com la repetició del fragment Cr-Ln-Cr. Les distàncies Ln-Cr prenen valors compresos entre 5,530 i 5,759 Å, segons el compost. Els angles Ln-Cr-Ln i Cr-Ln-Cr presenten els mateixos valors, els quals es mouen entre 158,88 i 159,55°, segons el compost, essent el primer valor pel compost $[\text{LuCrbpy}]_n$ i l'últim pel compost $[\text{NdCrbpy}]_n$.

Entre les cadenes es col·loquen molècules d'aigua i de bipyridina de cristal·lització, l'existència de ponts d'hidrogen i interaccions π - π entre aquestes

molècules i les cadenes dóna lloc a la formació d'una xarxa supramolecular tridimensional. En aquestes interaccions participen: cinc àtoms de nitrogen, tres corresponen a molècules de bipiridina de cristal·lització (N9, N10 i N11) i els altres dos a grups cianur terminals (N4 i N5), i cinc àtoms d'oxigen dels quals quatre pertanyen a les molècules d'aigua coordinades a l'ió Ln^{3+} (O1, O2, O3 i O4) i el cinquè a una molècula d'aigua de cristal·lització (O1S).

A la figura II.11 es mostra la projecció de l'estructura del compost $[\text{HoCrbpy}]_n$ en el pla *zy*. Es pot observar com les cadenes estan unides mitjançant interaccions de pont d'hidrogen a través dels àtoms O1, O2, O1S i N5.

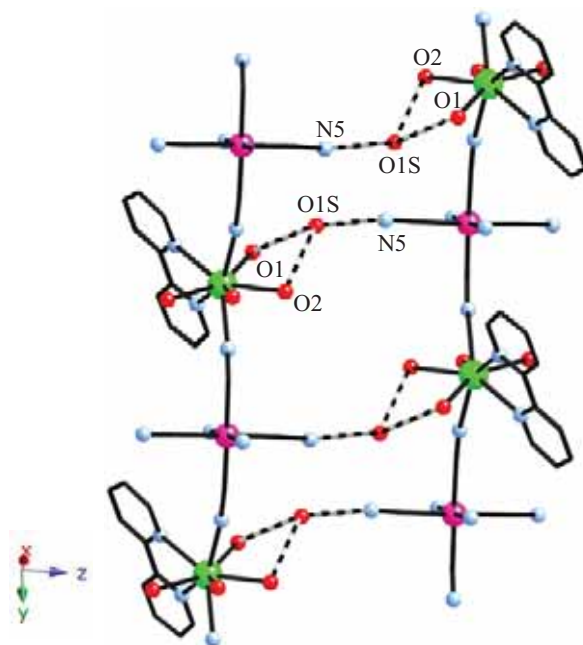


Fig. II.11. Projecció en el pla *zy* de l'empaquetament cristal·lí del compost $[\text{HoCrbpy}]_n$.

L'estructura cristal·lina s'estén en el pla *xy* degut als ponts d'hidrogen existents entre els àtoms O1 i N4, entre els àtoms d'oxigen O2 i O3, i entre els de nitrogen N9 i N10 de la molècula de bipiridina de cristal·lització, i a les interaccions de tipus π - π entre dues d'aquestes molècules de bipiridina (figura II.12); les interaccions π - π no s'han dibuixat en la figura. La molècula de bipiridina de cristal·lització (N9 i N10) adopta una estereoconfiguració no planar presentant

angles de torsió entre 16,5 i 20,5°, segons el compost, essent el valor inferior corresponent al compost $[\text{LuCrbpy}]_n$ i el superior al compost $[\text{NdCrbpy}]_n$.

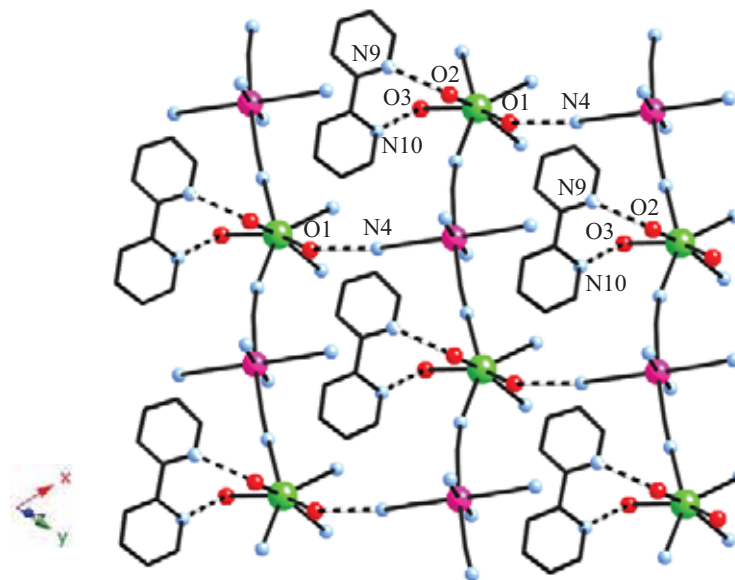


Fig. II.12. Projecció en el pla xy de l'empaquetament cristal·lí del compost $[\text{HoCrbpy}]_n$. S'ha omès la molècula de bipyridina coordinada a l'ió Ln^{3+} per tal de facilitar la visió dels ponts d'hidrogen.

La xarxa supramolecular tridimensional la completen els ponts d'hidrogen existents entre els àtoms O4 i N11, i les interaccions π - π entre la molècula de bipyridina coordinada a l'ió Ln^{3+} (N1 i N2), la bipyridina de cristal·lització (N11 i N11) i una altra de coordinació pertanyent a la cadena contigua. La molècula de bipyridina de cristal·lització adopta una configuració en la qual els dos àtoms de nitrogen (N11 i N11) estan en posició *trans* i l'angle de torsió és 180°, per tant els seus dos anells aromàtics són coplanars. A la figura II.13 es mostra un recull d'aquestes interaccions.

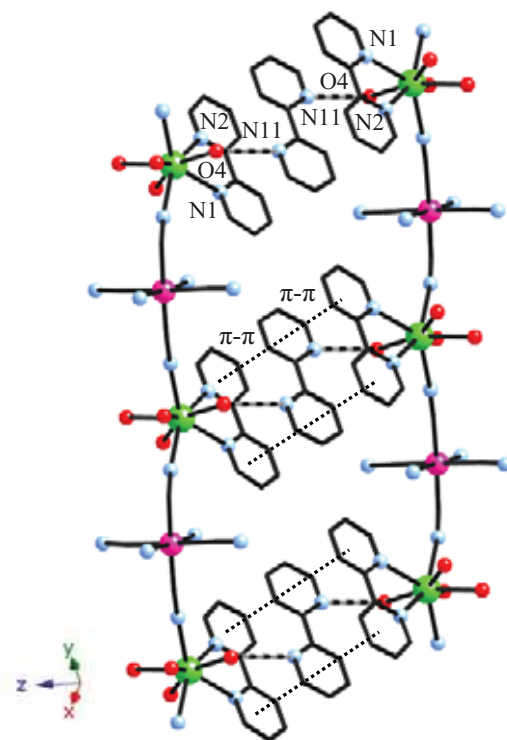


Fig. II.13. Projecció de les tres direccions de l'espai de l'empaquetament cristal·lí del compost $[\text{HoCrbpy}]_n$.

Taula II.4. Dades cristal·logràfiques dels compostos monodimensionals [LnCrppy]_n (Ln³⁺ = Nd-Dy).

	[NdCrppy] _n	[SmCrppy] _n	[EuCrppy] _n	[TbCrppy] _n	[DyCrppy] _n
Fórmula empírica	C ₃₁ H ₃₅ CrNdN ₁₁ O _{7,5}	C ₃₁ H ₃₅ CrSmN ₁₁ O _{7,5}	C ₃₁ H ₃₅ CrEuN ₁₁ O _{7,5}	C ₃₁ H ₃₅ CrTbN ₁₁ O _{7,5}	C ₃₁ H ₃₅ CrDyN ₁₁ O _{7,5}
Pes molecular	877,91	884,03	885,64	892,60	896,18
Sistema cristal·lí	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic
Grup espacial	$\bar{P}1$	$\bar{P}1$	$\bar{P}1$	$\bar{P}1$	$\bar{P}1$
Z	2	2	2	2	2
a (Å)	9,854(4)	9,8649(7)	9,862(4)	9,839(4)	9,828(4)
b (Å)	10,858(3)	10,8552(7)	10,840(3)	10,789(4)	10,773(3)
c (Å)	19,806(5)	19,9156(13)	19,917(6)	19,776(7)	19,806(6)
α (°)	83,34(2)	83,413(1)	83,41(2)	83,54(2)	83,61(2)
β (°)	83,31	83,682(1)	83,77(2)	83,88(2)	84,01(2)
γ (°)	65,48(2)	65,266(1)	65,02(2)	64,95(2)	64,88(2)
V (Å³)	1909,5(11)	1919,7(2)	1913,0(11)	1885,7(12)	1883,1(11)
ρ (calc) (g/cm³)	1,528	1,548	1,538	1,573	1,581
μ_{calc} (mm⁻¹)	1,689	1,858	1,967	2,208	2,317
T (K)	203(2)	203(2)	203(2)	203(2)	203(2)
F (000)	884	888	890	896	896
Interval de Θ (recol·lecció dades)	3,72-28,22	2,06-28,28	3,60-29,13	3,75-27,73	3,62-29,51
Total reflexes mesurats	11542	12395	11129	9284	13323
Reflexes independents [R(int)]	6539 [0,029]	8711 [0,0235]	6591 [0,031]	5675 [0,043]	7269 [0,027]
Reflexes I>2σ(I)	6353	8711	6332	5508	7016
Afin, Paràmetres, restriccions	524	489	532	488	550
Índex R finals^a [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0456 wR2 = 0,1409	R1 = 0,0266 wR2 = 0,0681	R1 = 0,0331 wR2 = 0,0988	R1 = 0,0343 wR2 = 0,1134	R1 = 0,0200 wR2 = 0,0492
Índex R totals^a	R1 = 0,0480 wR2 = 0,1513	R1 = 0,0317 wR2 = 0,0700	R1 = 0,0357 wR2 = 0,1040	R1 = 0,0377 wR2 = 0,1316	R1 = 0,0217 wR2 = 0,0506

^a R1 = Σ||F₀|² - |F_c|² / Σw(F₀² - F_c²) / Σw(F₀²)^{1/2} i wR2 = {Σw(F₀² - F_c²) / Σw(F₀²)^{1/2}}

Taula II.5. Dades cristal·logràfiques dels compostos monodimensionals [LnCrppy]_n (Ln³⁺ = Ho-Lu).

	[HoCrppy] _n	[ErCrppy] _n	[TmCrppy] _n	[YbCrppy] _n	[LuCrppy] _n
Fórmula empírica	C ₃₁ H ₃₅ CrHoN ₁₁ O _{7,5}	C ₃₁ H ₃₅ CrErN ₁₁ O _{7,5}	C ₃₁ H ₃₅ CrTmN ₁₁ O _{7,5}	C ₃₁ H ₃₅ CrYbN ₁₁ O _{7,5}	C ₃₁ H ₃₅ CrLuN ₁₁ O _{7,5}
Pes molecular	898,60	900,94	902,61	906,72	908,64
Sistema cristal·lí	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic
Grup espacial	$\bar{P}1$	$\bar{P}1$	$\bar{P}1$	$\bar{P}1$	$\bar{P}1$
Z	2	2	2	2	2
a (Å)	9,805(4)	9,840(4)	9,812(4)	9,8332(15)	9,804(4)
b (Å)	10,745(3)	10,767(3)	10,735(3)	10,7618(16)	10,710(3)
c (Å)	19,749(7)	19,780(6)	19,753(6)	19,901(3)	19,795(6)
α (°)	83,88(2)	83,64(2)	83,61(2)	83,596(3)	83,67(2)
β (°)	83,02(2)	84,15(2)	84,18(2)	84,282(3)	84,38(2)
γ (°)	64,85(2)	64,59(2)	64,63(2)	64,463(2)	64,46(2)
V (Å³)	1865,9(11)	1877,8(11)	1865,0(11)	1885,3(5)	1861,0
ρ (calc) (g/cm³)	1,600	1,594	1,608	1,617	1,622
μ_{calc} (mm⁻¹)	2,456	2,569	2,715	2,815	2,990
T (K)	203(2)	203(2)	203(2)	203(2)	203(2)
F (000)	898	900	902	904	906
Interval de Θ (recol·lecció dades)	3,66-31,89	3,62-30,12	3,63-31,86	2,06-28,25	3,63-27,38
Total reflexes mesurats	15862	13617	14772	12134	10216
Reflexes independents [R(int)]	8758 [0,030]	7434 [0,025]	8382 [0,028]	8528 [0,0239]	5917 [0,040]
Reflexes I>2σ(I)	8330	7194	7985	7650	5747
Afin, Paràmetres, restriccions	604,0	619,0	619,0	489,0	488,0
Índex R finals^a I > 2σ(I) 	R1 = 0,0222 wR2 = 0,0580	R1 = 0,0210 wR2 = 0,0686	R1 = 0,0251 wR2 = 0,0659	R1 = 0,0295 wR2 = 0,0711	R1 = 0,0268 wR2 = 0,0841
Índex R totals^a	R1 = 0,0254 wR2 = 0,0612	R1 = 0,0232 wR2 = 0,0818	R1 = 0,0282 wR2 = 0,0726	R1 = 0,0350 wR2 = 0,0733	R1 = 0,0294 wR2 = 0,0886

^a R1 = Σ||F₀|² - |F_c|² / Σw(F₀² - F_c²) / Σw(F₀²)^{1/2} i wR2 = {Σw(F₀² - F_c²) / Σw(F₀²)}1/2

2.3. Estudi del comportament magnètic dels compostos monodimensionals:

trans- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{bpy})_2]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 3,5n\text{bpy}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ i Nd) i *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5n\text{bpy}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ i Lu).

L'estudi de la interacció magnètica entre els ions Ln^{3+} i Cr^{3+} a través del lligand pont cianur es durà a terme de manera qualitativa utilitzant el mètode empíric descrit a l'Apartat 4 del Capítol I.

Prèviament, al Grup d'Interaccions Magnètiques es van sintetitzar dues famílies de compostos emprant $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ en lloc de $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, de fórmules: $[\text{Ln}_2\text{Cobpy}]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ i Sm) i $[\text{LnCobpy}]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu-Yb}$). Els primers presenten una estructura trinuclear mentre que els segons monodimensional.^{11,29} Els compostos $[\text{LnCrbpy}]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd-Lu}$) descrits en aquest capítol són isoestructurals al segon conjunt $[\text{LnCobpy}]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu-Yb}$), per tant, només es podrà aplicar el mètode empíric per a l'estudi de la naturalesa de l'acoblament magnètic entre els ions Ln^{3+} i Cr^{3+} en els compostos $[\text{LnCrbpy}]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu-Yb}$).

En aquesta metodologia d'estudi de l'acoblament magnètic entre els ions Ln^{3+} i Cr^{3+} , els compostos $[\text{LnCobpy}]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu-Yb}$) permetran aïllar la contribució de l'acoblament espín-òrbita i del camp cristal·lí de cadascun dels ions lantànid(III). Per altra banda, el compost $[\text{LuCrbpy}]_n$ proporcionarà el comportament magnètic de l'ió Cr^{3+} en el mateix entorn cristal·lí. Pels compostos $[\text{LnCobpy}]_n$, els valors de $\chi_M T$ a temperatura ambient corresponen o s'apropen molt al valor teòric que cal esperar per l'ió Ln^{3+} lliure (taula I.1, Capítol I); pel compost $[\text{LuCrbpy}]_n$ el valor de $\chi_M T$ ($1,98 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) a aquesta mateixa temperatura és molt proper al de l'ió Cr^{3+} lliure ($1,87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Els valors de $\chi_M T$ a $T = 300 \text{ K}$ pels compostos $[\text{LnCrbpy}]_n$ corresponen o s'aproximen molt a la suma dels valors de $\chi_M T$ calculats per a cada ió metàl·lic.

- **Compostos:** *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{bpy})_2]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 3,5n\text{bpy}$
 ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ i Sm)

$[\text{CeCrbpy}]_n$ i $[\text{NdCrbpy}]_n$

En el compost $[\text{CeCrbpy}]_n$ el valor de $\chi_M T$ a $T = 300$ K és de $2,84 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (el qual està d'acord amb la suma dels valors de $\chi_M T$ dels ions Ce^{3+} i Cr^{3+} aïllats, $2,78 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), en disminuir la temperatura fins a 29 K decreix fins a adquirir un valor de $2,52 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, a partir d'aquesta temperatura en continuar refredant augmenta dràsticament fins a un valor de $3,83 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. La mesura de la magnetització a $T = 2$ K dona un valor de $3,83 \text{ N}\mu_B$ quan s'arriba a un camp magnètic aplicat de 5 T. (Figura II.14)

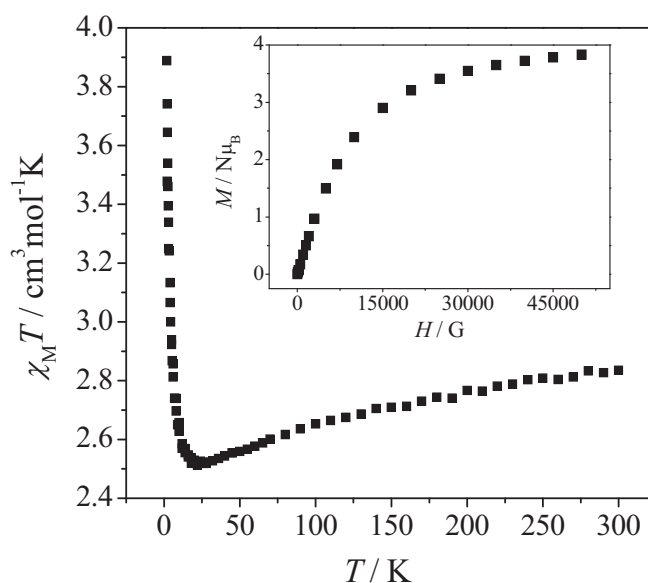


Fig. II.14. Dependència tèrmica del valor de $\chi_M T$ a 8000 G pel compost $[\text{CeCrbpy}]_n$. A l'interior, valors de la magnetització en funció del camp magnètic aplicat a 2 K.

Pel compost $[\text{NdCrbpy}]_n$ $\chi_M T$ a $T = 300$ K pren el valor de $3,93 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, (el qual està d'acord amb la suma dels valors de $\chi_M T$ dels ions Nd^{3+} i Cr^{3+} aïllats, $3,62 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), en disminuir la temperatura fins a $T = 20$ K $\chi_M T$ arriba a un valor mínim de $2,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, posteriorment augmenta fins a $4,30 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ en continuar el descens de la temperatura fins a 2 K. El valor de la magnetització

a $T = 2$ K adquireix un valor de $4,39 \text{ N}\mu_{\text{B}}$ en arribar a un camp magnètic aplicat de 5 T. (Figura II.15)

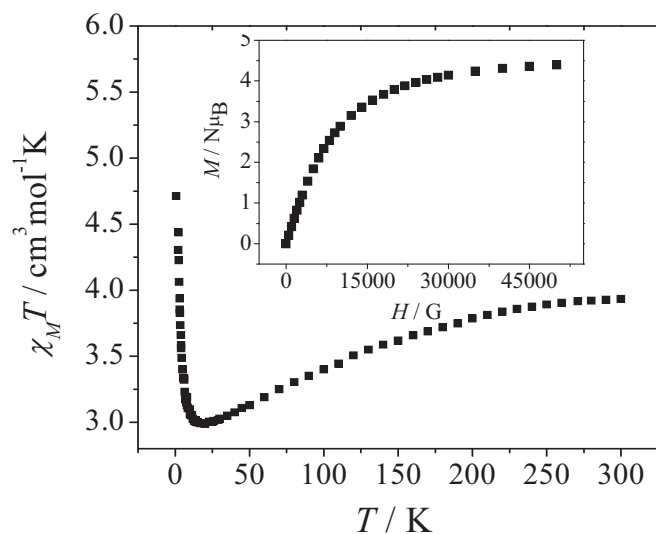


Fig. II.15. Dependència tèrmica del valor de $\chi_M T$ a 8000 G pel compost $[\text{NdCrbpy}]_n$. A l'interior, valors de la magnetització en funció del camp magnètic aplicat a 2 K.

Els compostos $[\text{CeCrbpy}]_n$ i $[\text{NdCrbpy}]_n$ presenten un comportament magnètic molt similar. En els dos casos, a la corba de $\chi_M T$ enfront de T s'observa la presència d'un mínim a $T < 50$ K i un posterior creixement de $\chi_M T$. La davallada de la corba fins arribar al mínim és degut a l'acoblament espín-òrbita que presenten els ions Ce^{3+} i Nd^{3+} , l'increment posterior de la corba indica probablement l'existència d'interacció ferromagnètica entre els ions Ce^{3+} , Nd^{3+} i l'ió Cr^{3+} . Per tal de comprovar si aquests dos compostos presentaven comportament d'imant ferromagnètic, es van realitzar mesures de la susceptibilitat a baixa temperatura i a diferents camps i mesures ZFC-FC, les quals van confirmar l'absència d'ordenament ferromagnètic tridimensional a baixes temperatures.

[SmCrbpy]_n

A l'interior de la figura II.16, es mostra la dependència de $\chi_M T$ respecte de la temperatura per un camp magnètic aplicat de 8000 G pel compost [SmCrbpy]_n. L'ió Sm^{3+} té el terme fonamental ${}^6F_{5/2}$ molt proper al primer terme excitat ${}^6F_{7/2}$, el qual acostuma a estar poblat a temperatura ambient proporcionant un rang de valors experimentals de $\chi_M T$ de 0,28-0,32 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. A $T = 300 \text{ K}$ el valor de $\chi_M^{\text{SmCr}} T$, 2,29 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, concorda amb la suma de $\chi_M^{\text{Sm}} T$ i $\chi_M T$ per l'ió Cr^{3+} aïllat ($\chi_M^{\text{LuCr}} T = 1,98 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$). La corba decreix en disminuir la temperatura fins a un valor de $\chi_M T$ de 2,04 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ i després augmenta fins a 3,42 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a $T = 2 \text{ K}$.

Per tal d'estudiar si el compost es podia comportar com un imant de base molecular a baixa temperatura, es van realitzar les mesures de $\chi_M T$ enfront de T a diferents camps magnètics aplicats. A la figura II.16 s'observa com $\chi_M T$ presenta una dependència inversament proporcional al camp magnètic aplicat. Aquest fet és indicatiu de la possible existència d'un ordenament magnètic a baixa temperatura.

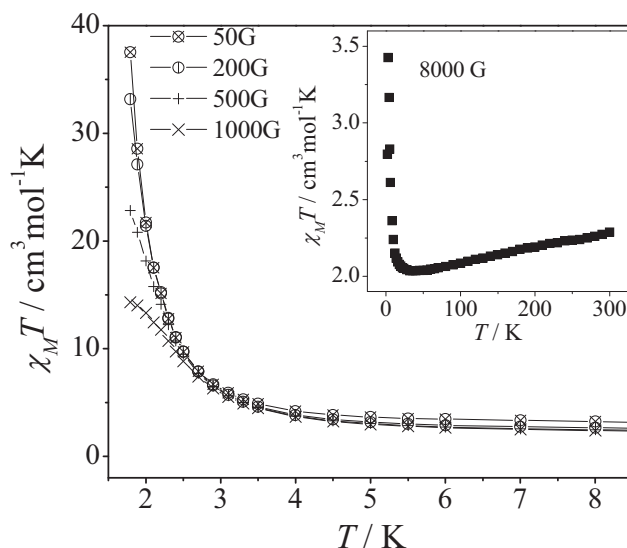


Fig. II.16. Dependència tèrmica del valor de $\chi_M T$ a diferents camps magnètics aplicats pel compost [SmCrbpy]_n. A l'interior, dependència tèrmica del valor de $\chi_M T$ a 8000 G.

Les mesures de la susceptibilitat a camp altern (mesures *ac*) corroboren l'existència d'ordre magnètic ja que a la gràfica, de la figura II.17, s'observa el senyal de la susceptibilitat fora de fase (χ''). Aquest no presenta dependència amb la freqüència del camp magnètic aplicat ni un màxim en la corba, per tant la temperatura de bloqueig (T_c) per sota de la qual el compost podria ser un imant de base molecular és inferior a 2 K. Les interaccions de pont d'hidrogen i de tipus π - π que presenta el compost són, probablement, la causa que existeixi ordre ferromagnètic de caràcter tridimensional a $T < 2$ K.

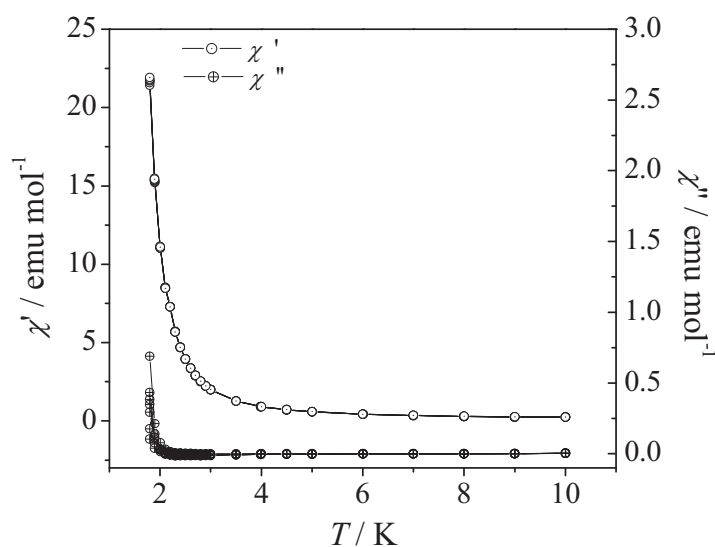


Fig. II.17. Representació de la component en fase (χ') i fora de fase (χ'') de la susceptibilitat *ac* del compost $[\text{SmCrbpy}]_n$ a 1500, 1250, 1000, 750, 500, 100 i 50 Hz.

$[\text{PrCrbpy}]_n$

El valor de $\chi_M T$ a $T = 300$ K és de $3,65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (el qual està d'acord amb la suma dels valors de $\chi_M T$ dels ions Pr^{3+} i Cr^{3+} aïllats, $3,58 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) i disminueix amb la temperatura fins arribar a un valor de $2,23 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 2 K. La mesura de la magnetització a $T = 2$ K dóna un valor de $3,45 \text{ N}\mu_B$ quan s'arriba a un camp magnètic aplicat de 5 T. (Figura II.18)

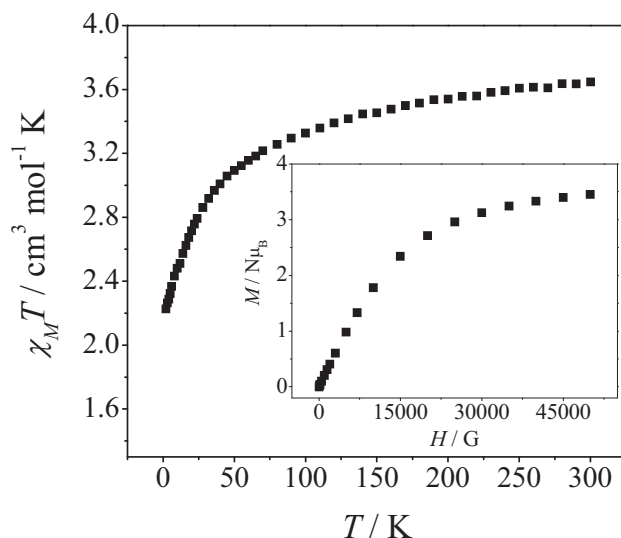


Fig. II.18. Dependència tèrmica del valor de $\chi_M T$ a 8000 G pel compost $[\text{PrCrbpy}]_n$. A l'interior, valors de la magnetització en funció del camp magnètic aplicat a 2 K.

Per aquest compost no s'ha pogut resoldre, en cas d'existir, el signe de l'acoblament magnètic.

- Compostos: *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5n\text{bpy}$
($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ i Lu)

En tots aquests compostos es podrà aplicar el mètode empíric comentat al Capítol I i obtenir així, de manera qualitativa, la naturalesa de la interacció magnètica entre els ions Ln^{3+} i Cr^{3+} . Per a cada compost es presentaran dues gràfiques: $\chi_M T$ enfront de T que contindrà $\chi_M^{\text{LnCr}} T$, $\chi_M^{\text{LnCo}} T$, $\chi_M^{\text{LuCr}} T$ i $\Delta(\chi_M T)$ [$\Delta(\chi_M T) = \chi_M^{\text{LnCr}} T - \chi_M^{\text{LnCo}} T$]; i M enfront de H que contindrà M^{LnCr} i *suma* (*suma* = $M^{\text{LuCr}} + M^{\text{LnCo}}$).

$[\text{EuCrbpy}]_n$ i $[\text{YbCrbpy}]_n$

L'ió Eu^{3+} té el terme fonamental no magnètic 7F_0 molt proper al primer terme excitat 7F_1 , el qual acostuma a estar poblat a temperatura ambient proporcionant un rang de valors experimentals de $\chi_M T$ de 1,44-1,62 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. A $T = 300 \text{ K}$ el valor de $\chi_M^{\text{EuCr}} T$, 3,34 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, concorda amb la suma de $\chi_M^{\text{Eu}} T$ i $\chi_M T$ per l'ió

Cr^{3+} aïllat ($\chi_M^{\text{LuCr}}T = 1,98 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$); i decreix amb la temperatura fins a $1,76 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. (Figura II.19)

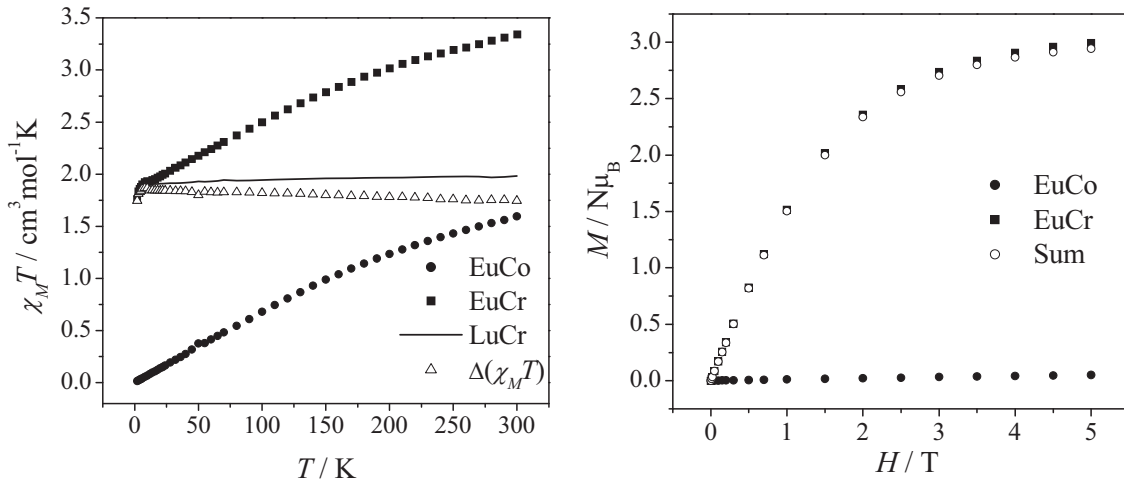


Fig. II.19. a) Valors de $\chi_M^{\text{EuCr}}T$, $\chi_M^{\text{EuCo}}T$, $\Delta(\chi_M T) = \chi_M^{\text{EuCr}}T - \chi_M^{\text{EuCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LuCr}}T$ en funció de la temperatura. b) Valors de M^{EuCr} i suma = $M^{\text{LuCr}} + M^{\text{EuCo}}$ en funció del camp magnètic aplicat a 2 K.

Pel compost $[\text{YbCr}(\text{bpy})_n]$, el valor de $\chi_M T$ a $T = 300 \text{ K}$, $4,46 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, és també consistent amb el valor de la suma de $\chi_M T$ per l'ió Yb^{3+} aïllat més $\chi_M T$ per l'ió Cr^{3+} ($\chi_M^{\text{LuCr}}T$), $4,55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. (Figura II.20)

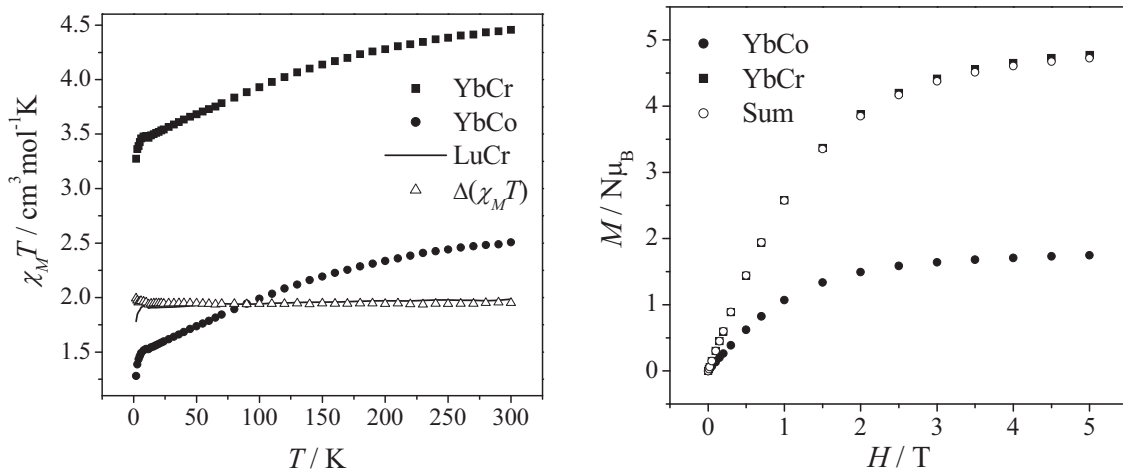


Fig. II.20. a) Valors de $\chi_M^{\text{YbCr}}T$, $\chi_M^{\text{YbCo}}T$, $\Delta(\chi_M T) = \chi_M^{\text{YbCr}}T - \chi_M^{\text{YbCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LuCr}}T$ en funció de la temperatura. b) Valors de M^{YbCr} i suma = $M^{\text{LuCr}} + M^{\text{YbCo}}$ en funció del camp magnètic aplicat a 2 K.

En els compostos $[\text{EuCrbpy}]_n$ i $[\text{YbCrbpy}]_n$ la interacció $\text{Ln}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ ha resultat ser negligible, ja que les corbes $\Delta(\chi_M T)$ i $\chi_M^{\text{LuCr}} T$ són pràcticament paral·leles en tot el rang de temperatures estudiat (300-2 K). Les mesures de la magnetització en funció del camp a $T = 2$ K (M^{LnCr}), coincideixen amb la suma de les magnetitzacions corresponents als dos sistemes paramagnètics aïllats (suma = $M^{\text{LuCr}} + M^{\text{LnCo}}$), fet que corrobora la inexistència d'intercanvi magnètic apreciable entre els ions Ln^{3+} i Cr^{3+} .

$[\text{TmCrbpy}]_n$

En el cas del complex $[\text{TmCrbpy}]_n$ la corba $\chi_M^{\text{TmCr}} T$ comença a un valor de 9,19 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, (el qual està d'acord amb la suma dels valors de $\chi_M T$ dels ions Tm^{3+} i Cr^{3+} aïllats, 9,13 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$), i decreix en disminuir la temperatura fins a un valor de 4,68 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. La corba $\chi_M^{\text{LuCr}} T$ és quasi superposable a la corba $\Delta(\chi_M T)$ fins a $T = 24$ K, temperatura a partir de la qual $\Delta(\chi_M T)$ es desvia prenent valors inferiors fins arribar a un valor de 0,82 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. Aquesta davallada de la corba indica, probablement, l'existència d'interaccions de tipus antiferromagnètic entre les cadenes, les quals es manifesten a baixes temperatures i es deuen a la presència de ponts d'hidrogen i interaccions tipus π - π entre les cadenes. Aquest fet es corrobora amb la mesura de la magnetització del compost a $T = 2$ K, la qual està lleugerament per sota de la corba *suma* (suma = $M^{\text{LuCr}} + M^{\text{TmCo}}$). Així doncs, la interacció entre els ions Tm^{3+} i Cr^{3+} és pot considerar negligible, mentre que existeix probablement interacció antiferromagnètica entre cadenes. (Figura II.21)

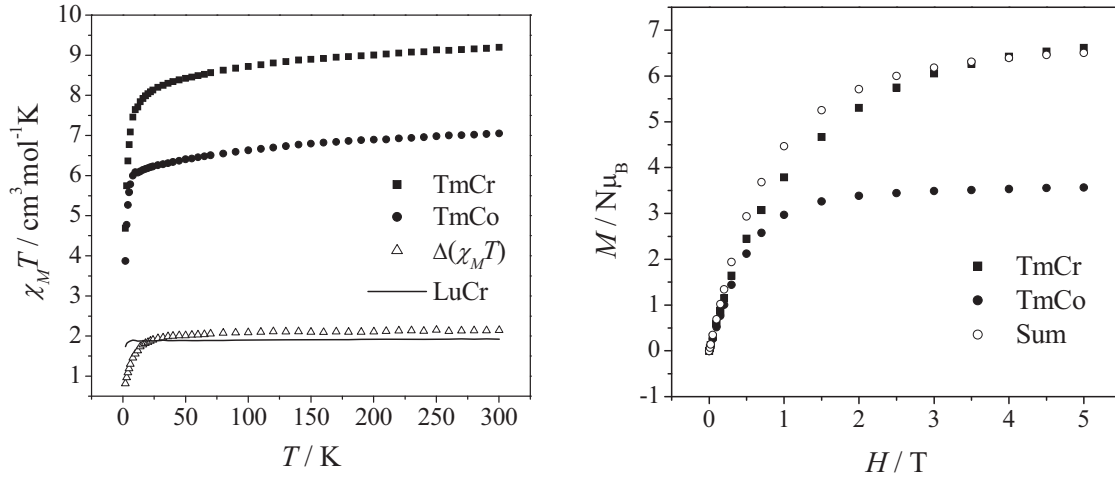


Fig. II.21. a) Valors de $\chi_M^{\text{TmCr}}T$, $\chi_M^{\text{TmCo}}T$, $\Delta(\chi_M T) = \chi_M^{\text{TmCr}}T - \chi_M^{\text{TmCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LuCr}}T$ en funció de la temperatura. b) Valors de M^{TmCr} i suma = $M^{\text{LuCr}} + M^{\text{TmCo}}$ en funció del camp magnètic aplicat a 2 K.

$[\text{TbCr}(\text{bpy})_n]$, $[\text{DyCr}(\text{bpy})_n]$, $[\text{HoCr}(\text{bpy})_n]$ i $[\text{ErCr}(\text{bpy})_n]$

Pel sistema $[\text{TbCr}(\text{bpy})_n]$ el valor de $\chi_M T$ a la temperatura de 300 K és de 13,75 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, (el qual està d'acord amb la suma dels valors de $\chi_M T$ dels ions Tb^{3+} i Cr^{3+} aïllats, 13,8 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$), i disminueix amb la temperatura adquirint un valor final de 3,14 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. Per temperatures inferiors a $T = 150$ K, aproximadament, $\Delta(\chi_M T)$ es desvia per sota $\chi_M^{\text{LuCr}}T$, indicant interacció antiferromagnètica. Els valors de M^{TbCr} ho confirmen en ser menors dels corresponents a la suma de $M^{\text{LuCr}} + M^{\text{TbCo}}$. (Figura II.22)

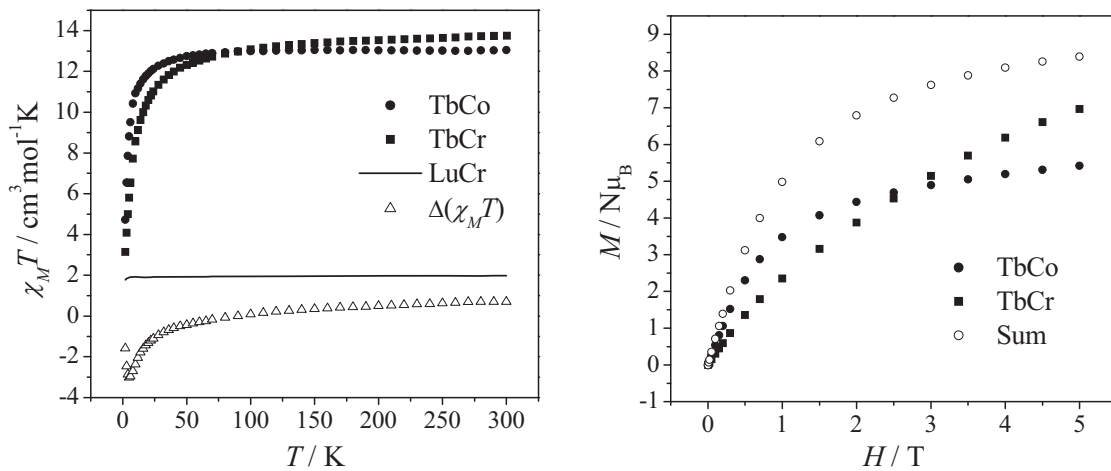


Fig. II.22. a) Valors de $\chi_M^{\text{TbCr}}T$, $\chi_M^{\text{TbCo}}T$, $\Delta(\chi_M T) = \chi_M^{\text{TbCr}}T - \chi_M^{\text{TbCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LuCr}}T$ en funció de la temperatura. b) Valors de M^{TbCr} i suma = $M^{\text{LuCr}} + M^{\text{TbCo}}$ en funció del camp magnètic aplicat a 2 K.

Els compostos $[\text{DyCrbpy}]_n$ i $[\text{HoCrbpy}]_n$ presenten un comportament magnètic similar. Pel sistema $[\text{DyCrbpy}]_n$, la corba $\chi_M^{\text{DyCr}}T$ comença a un valor de 16,48 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ a 300 K, (el qual està d'acord amb la suma dels valors de $\chi_M T$ dels ions Dy^{3+} i Cr^{3+} aïllats, 16,15 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$), i decreix en disminuir la temperatura fins a un valor de 5,11 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$. (Figura II.23)

Pel sistema $[\text{HoCrbpy}]_n$, $\chi_M^{\text{HoCr}}T$ presenta un valor de 15,90 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ a la temperatura de 300 K, (el qual està d'acord amb la suma dels valors de $\chi_M T$ dels ions Ho^{3+} i Cr^{3+} aïllats, 16,05 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$), i decreix en disminuir la temperatura fins a 2,94 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$. (Figura II.24)

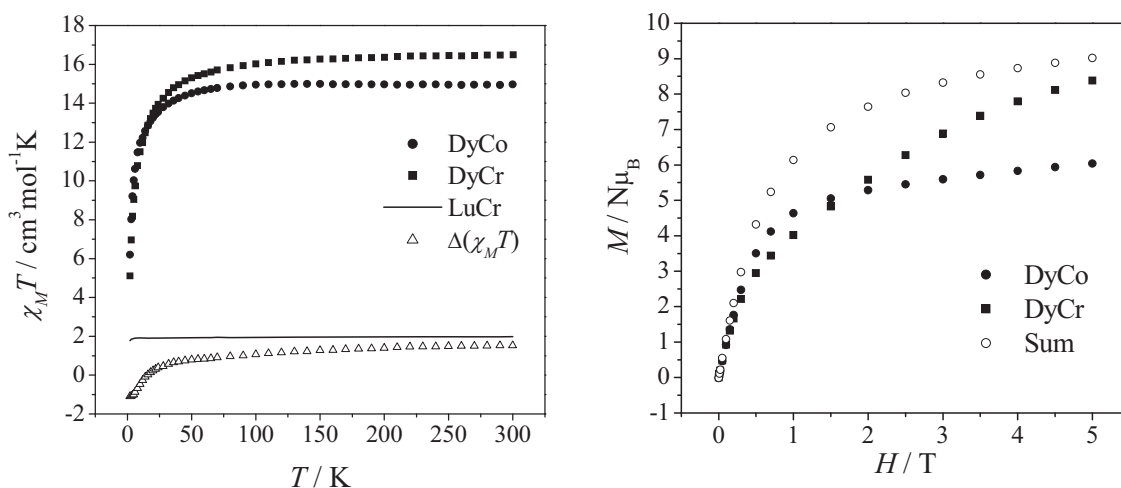


Fig. II.23. a) Valors de $\chi_M^{\text{DyCr}}T$, $\chi_M^{\text{DyCo}}T$, $\Delta(\chi_M T) = \chi_M^{\text{DyCr}}T - \chi_M^{\text{DyCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LuCr}}T$ en funció de la temperatura. b) Valors de M^{DyCr} i suma = $M^{\text{LuCr}} + M^{\text{DyCo}}$ en funció del camp magnètic aplicat a 2 K.

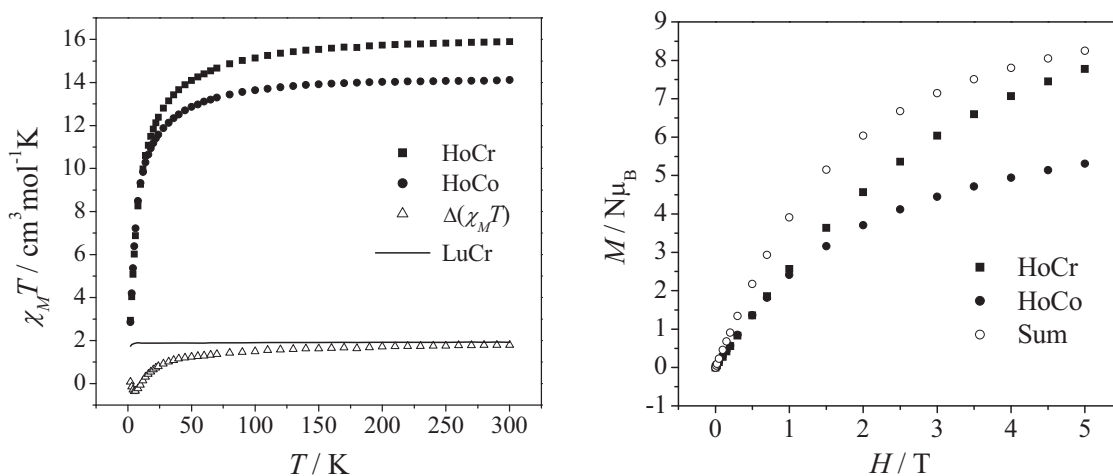


Fig. II.24. a) Valors de $\chi_M^{\text{HoCr}}T$, $\chi_M^{\text{HoCo}}T$, $\Delta(\chi_M T) = \chi_M^{\text{HoCr}}T - \chi_M^{\text{HoCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LuCr}}T$ en funció de la temperatura. b) Valors de M^{HoCr} i suma = $M^{\text{LuCr}} + M^{\text{HoCo}}$ en funció del camp magnètic aplicat a 2 K.

En els dos casos, a partir aproximadament de 100 K, la corba $\Delta(\chi_M T)$ es desvia prenent valors inferiors als de $\chi_M^{\text{LuCr}} T$, evidenciant la interacció antiferromagnètica. Una vegada més les mesures de la magnetització ho confirmen, en ser els valors de M^{DyCr} o M^{HoCr} (segons el compost) inferiors als de la resultant de la suma de les magnetitzacions dels corresponents sistemes $M^{\text{LuCr}} + M^{\text{DyCo}}$ i $M^{\text{LuCr}} + M^{\text{HoCo}}$.

En el cas del sistema $[\text{ErCr}(\text{bpy})]_n$, a $T = 300$ K $\chi_M^{\text{ErCr}} T$ presenta un valor de $13,45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, (el qual està d'acord amb la suma dels valors de $\chi_M T$ dels ions Er^{3+} i Cr^{3+} aïllats, $13,46 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), i decreix en disminuir la temperatura fins a $7,52 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. La corba $\Delta(\chi_M T)$ es comença a desviar per sota de la corba $\chi_M^{\text{LuCr}} T$ a $T = 75$ K, aproximadament. Juntament amb les mesures de magnetització es corrobora la presència d'interacció antiferromagnètica, ja que els valors de M^{ErCr} són inferiors als de la *suma* ($\text{suma} = M^{\text{LuCr}} + M^{\text{ErCo}}$). (Figura II.25)

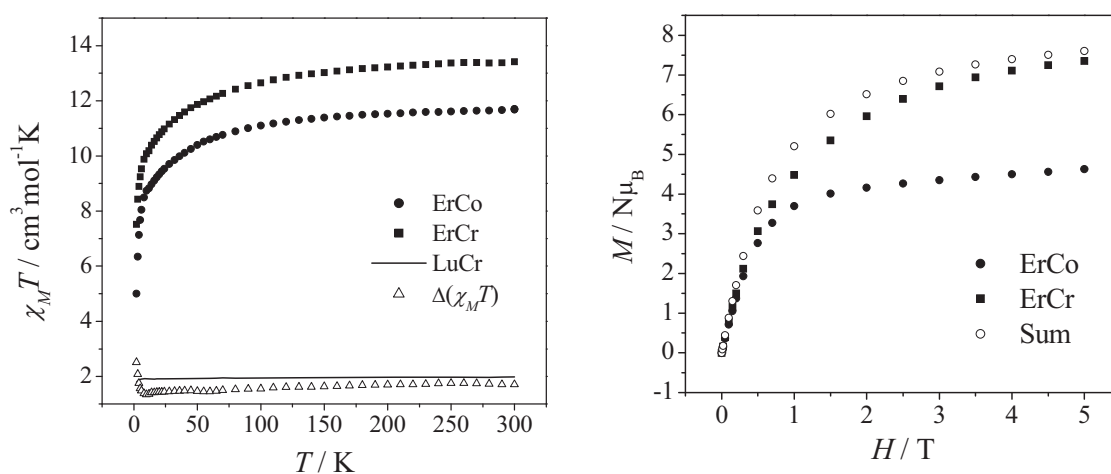


Fig. II.25. a) Valors de $\chi_M^{\text{ErCr}} T$, $\chi_M^{\text{ErCo}} T$, $\Delta(\chi_M T) = \chi_M^{\text{ErCr}} T - \chi_M^{\text{ErCo}} T$ i $\chi_M^{\text{LuCr}} T$ en funció de la temperatura. b) Valors de M^{ErCr} i $\text{suma} = M^{\text{LuCr}} + M^{\text{ErCo}}$ en funció del camp magnètic aplicat a 2 K.

2.4. Estudi dels compostos $[\text{ErCr bpy}]_n$ i $[\text{YbCr bpy}]_n$ per Ressonància Paramagnètica Electrònica (RPE).

La naturalesa de la interacció magnètica entre els ions Ln^{3+} i Cr^{3+} s'ha estudiat fins ara de manera qualitativa a través de les mesures de la susceptibilitat i magnetització. En aquest apartat es presentarà una metodologia teòrica-experimental que combina la tècnica de rpe amb les mesures de susceptibilitat magnètica i magnetització, i permet dur a terme una bona aproximació a la magnitud i el caràcter de la anisotropia existent en l'intercanvi magnètic entre els dos ions Ln^{3+} i Cr^{3+} .

Com s'ha comentat al Capítol I, la ressonància paramagnètica electrònica aporta informació sobre la transició energètica entre dos estats magnètics d'un ió o conjunt d'ions i es realitza aplicant una ona electromagnètica de freqüència fixa ($h\nu$) i un camp magnètic variable (H) a una temperatura donada. La principal dada que s'obté és el valor/s de g de l'ió, la qual aporta informació sobre la geometria local d'aquest.

En els compostos estudiats en aquest apartat, $[\text{ErCr bpy}]_n$ i $[\text{YbCr bpy}]_n$, la tècnica de rpe permetrà, mitjançant la simulació dels espectres experimentals: obtenir els valors de les tres components del tensor g dels ions Er^{3+} , Yb^{3+} i Cr^{3+} , i definir la part anisòtropa de l'intercanvi magnètic. La utilització d'aquests valors en l'ajust de les corbes experimentals de $\chi_M T$ enfront de T i M enfront de H , permetrà obtenir la part isòtropa de l'intercanvi magnètic i corroborar les dades obtingudes en la ressonància paramagnètica electrònica.

2.4.1. Breu descripció del mètode i estratègia d'estudi

Tangoulis i els seus col·laboradors,³⁵ han introduït recentment una nova metodologia en la qual es duu a terme, a baixa temperatura, la simulació d'espectres de rpe i l'ajust de la susceptibilitat i la magnetització emprant un hamiltonià propi d'unitats dinuclears $[\text{LnM}]$ amb un terme d'intercanvi magnètic:

$$H = \left[+J_Z S_1^Z S_2^Z + J_X S_1^X S_2^X + J_Y S_1^Y S_2^Y \right] + \sum_{i=1}^2 \beta H \cdot g_i \cdot S_i \quad (1)$$

En aquesta equació s'ha assumit que a baixes temperatures en l'intercanvi magnètic en el sistema $[\text{LnM}]$, participen l'estat doblet de l'ió Ln^{3+} , que pels ions lantànid(III) amb nombre imparell d'electrons desaparellats presenta un espín efectiu $S = 1/2$, i l'estat doblet de l'ió Cr^{3+} . Per tal de poder avaluar directament des de la tècnica de rpe la interacció magnètica, s'ha introduït la següent modificació a l'equació (1):

$$H = J_{\text{iso}} S_1 S_2 + S_1 \cdot \mathbf{D} \cdot S_2 + \sum_{i=1}^2 \beta H \cdot g_i \cdot S_i \quad (2)$$

En aquest hamiltonià modificat J_{iso} és un valor escalar i engloba l'intercanvi magnètic isòtrop, mentre que \mathbf{D} és un tensor en el que està introduïda la part anisòtropa de l'intercanvi magnètic i està format per dues parts, D_{int} i E_{int} .³⁶ Les equacions (1) i (2) estan relacionades per les següents:

$$D_{\text{int}} = J_Z - (J_X + J_Y) / 2 \quad (3)$$

$$E_{\text{int}} = (J_X - J_Y) / 2 \quad (4)$$

³⁵ (a) Tangoulis, V.; Costes, J.P.; *Chem. Phys.*; **2007**, 334, 77. (b) Figuerola, A.; Tangoulis, V.; Sanakis, Y.; *Chem. Phys.*; **2007**, 334, 204. (c) Tangoulis, V.; Estrader, M.; Figuerola, A.; Ribas, J., Diaz, C.; *Chem. Phys.*; **2007**, 336, 74.

³⁶ L'abreviació *int* indica intercanvi magnètic.

$$J_{iso} = (J_x + J_y + J_z) / 3 \quad (5)$$

La tècnica de ressonància paramagnètica electrònica és molt sensible als valors de D_{int} i E_{int} , en canvi no succeeix el mateix pel valor de J_{iso} .³⁷ Raó per la qual amb aquesta tècnica s'obtindrà la part anisòtropa i amb l'ajust de la susceptibilitat i la magnetització el límit del valor de J_{iso} .

L'estratègia d'estudi dels compostos $[\text{ErCrby}]_n$ i $[\text{YbCrby}]_n$ que es durà a terme és la següent:

- Simulació dels espectres de rpe dels compostos isoestructurals $[\text{ErCobpy}]_n$, $[\text{YbCobpy}]_n$ i $[\text{LuCrby}]_n$. Els ions Co^{3+} i Lu^{3+} són diamagnètics, la qual cosa permetrà l'obtenció de les tres components del tensor g dels ions: Er^{3+} , Yb^{3+} i Cr^{3+} , respectivament.
- Considerant els valors de g obtinguts a l'apartat a) es simularà l'espectre de rpe en mode perpendicular i paral·lel (Dual Mode X-Band) dels compostos $[\text{ErCrby}]_n$ i $[\text{YbCrby}]_n$. D'aquesta manera s'obtingran els valors de D_{int} i E_{int} , i els valors de g dels ions Er^{3+} , Yb^{3+} i Cr^{3+} en els compostos $[\text{ErCrby}]_n$ i $[\text{YbCrby}]_n$. Aquestes simulacions es realitzen emprant el programa EasySpin.³⁸
- Utilitzant els valors de g provinents de l'apartat b), s'ajustaran les corbes de la susceptibilitat magnètica i magnetització dels compostos $[\text{ErCrby}]_n$ i $[\text{YbCrby}]_n$. L'ajust permetrà obtenir el valor límit de J_{iso} i corroborar els valors de g usats. Aquests ajusts es realitzen emprant el programa Macpack.³⁹

³⁷ Stevenson, R. C.; Dunham, W. R.; Sands, R. H.; Singer, T. P.; Beinert, H.; *Biochim. Biophys. Acta.*; **1986**, 869, 81.

³⁸ Stoll, S.; Schweiger, A.; *J. Magn. Reson.*; **2006**, 178, 42.

³⁹ (a) Borrás-Almenar, J. J.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Tsukerblat, B. S.; *Inorg. Chem.*; **1999**, 38, 6081. (b) Borrás-Almenar, J. J.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Tsukerblat, B. S.; *J. of Comput. Chem.*; **2001**, 22, 985.

A l'esquema II.1 es presenta un resum d'aquesta metodologia de treball que consisteix a grans trets en: per una banda simular l'espectre experimental de rpe del compost $[\text{LnCrbpy}]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}$ i Yb) i obtenir els valors dels paràmetres D_{int} i E_{int} ; per l'altra banda ajustar les corbes de la susceptibilitat magnètica i magnetització i determinar d'aquesta manera el valor límit de J_{iso} . Finalment substituint D_{int} , E_{int} i J_{iso} a les equacions 3, 4 i 5 i tenint en compte que el model d'hamiltonià és anisòtrop axial, s'obtenen els valors de J_{xy} i J_z .

$$\left. \begin{array}{l} \text{RPE (hv} \perp \text{H)} \\ \text{RPE (hv} \parallel \text{H)} \end{array} \right\} \Longrightarrow \begin{array}{l} D_{\text{int}} = (J_z - (J_x + J_y))/2 \\ E_{\text{int}} = (J_x - J_y)/2 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Susceptibilitat} \\ \text{Magnetització} \end{array} \right\} \Longrightarrow J_{\text{iso}} = (J_x + J_y + J_z)/3$$

Esquema II.1

A l'ajust de la susceptibilitat magnètica i magnetització, per tal d'evitar la sobreparametrització, els valors de g es tracten com a variables lliures dintre d'un interval de valors limitat en el qual estan inclosos els valors obtinguts a partir de la simulació dels espectres de rpe. Per la mateixa causa s'utilitza un model d'intercanvi magnètic anisòtrop axial (XXZ).

En aquesta metodologia s'ha utilitzat sempre un model d'hamiltonià útil per una entitat dinuclear. En els compostos monodimensionals presentats en aquesta primera part del Capítol II la interacció entre els ions Ln^{3+} i Cr^{3+} és molt feble, fet que permet aplicar l'aproximació en la qual es consideren els compostos estudiats, $[\text{ErCrbpy}]_n$ i $[\text{YbCrbpy}]_n$, com entitats dinuclears. Cal mencionar que en aquest hamiltonià que descriu l'intercanvi magnètic entre els ions Ln^{3+} i Cr^{3+} , un valor de $J > 0$ indica acoblament antiferromagnètic mentre que si $J < 0$ aquest és ferromagnètic.

2.4.2. Resultats obtinguts

- Espectres de rpe dels compostos sense interacció magnètica (un centre metàl·lic paramagnètic): $[\text{ErCobpy}]_n$, $[\text{YbCobpy}]_n$ i $[\text{LuCrbpy}]_n$

$[\text{ErCobpy}]_n$

L'espectre de rpe en mode perpendicular d'una mostra en pols del compost $[\text{ErCobpy}]_n$ s'ha enregistrat a una temperatura de 4 K i a una freqüència de 9,61 GHz (figura II.26).

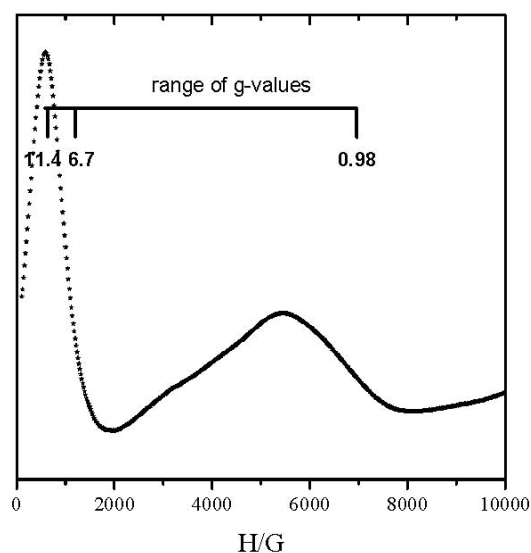


Figura II.26. Espectre de rpe en mode perpendicular del compost $[\text{ErCobpy}]_n$ a 4 K i 9,61 GHz.

L'ió Er^{3+} presenta un terme fonamental $^4\text{F}_{15/2}$ el qual es desdobla en set *doblets de Kramer* per efecte del camp cristal·lí. El desdoblament del camp cristal·lí és molt més fort que l'efecte Zeeman i per aquest motiu, a baixa temperatura, es considera poblat només el doblet de més baixa energia, el qual es desdoblarà per l'efecte de camp magnètic aplicat; per la qual cosa es pot considerar que l'espín efectiu de l'ió Er^{3+} és $S = 1/2$. L'amplada que presenten les dues bandes de l'espectre dificulta la simulació d'aquest. A la bibliografia hi ha descrits valors de g corresponents a l'ió Er^{3+} , en els quals els valors de g_x i g_y estan en un rang de 6-

10 i els valors de g_z en un rang de 1,2-3,0.⁴⁰ D'acord amb la bibliografia, la banda intensa a baixos camps magnètics s'assigna als valors de g_{xy} ($6,0 \leq g_{xy} \leq 11,5$), i la senyal menys intensa i ampla present a camps magnètics alts s'assigna al valor de g_z ($g_z \sim 1,00$). En aquest cas els valors difereixen una mica dels observats a la bibliografia degut al grau de mescla que existeix entre els *doblets de Kramer* $\pm M_J$, el qual depèn fortament de la simetria a l'entorn de l'ió.

[YbCobpy]_n

A la figura II.27 es mostra l'espectre de rpe en mode perpendicular d'una mostra en pols del compost [YbCobpy]_n a una temperatura de 4 K i a una freqüència de 9,61 GHz. A la mateixa gràfica es mostra la simulació de l'espectre corresponent a l'isòtop parell del Yb, ¹⁷²Yb (*sima*), la dels espectres corresponents als dos isòtops imparells, ¹⁷¹Yb i ¹⁷³Yb (*simb*) i la corba corresponent a la suma d'aquestes dues simulacions (*sima + simb*).

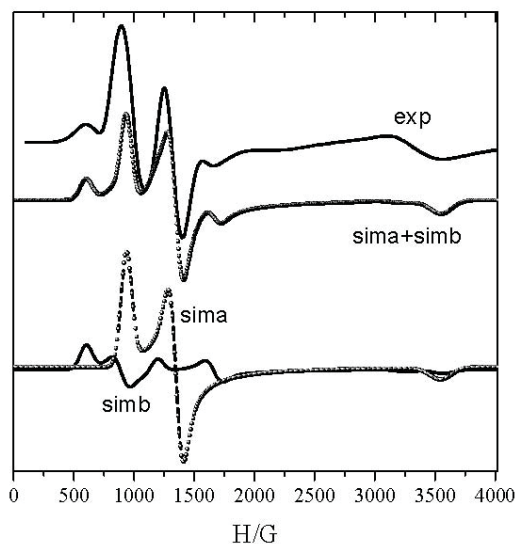


Figura II.27. Espectre de rpe en mode perpendicular del compost [YbCobpy]_n a 4 K i 9,61 GHz. Simulació de l'espectre de l'isòtop parell del Yb (*sima*) i dels dos isòtops imparells (*simb*). Suma de les dues simulacions (*sima + simb*).

⁴⁰ (a) Misra, S. K.; Chang, Y.; Felsteiner, J.; *J. Phys. Chem. Solids.*; **1997**, 58, 1. (b) Misra, S. K.; Isber, S.; *Physica B.*; **1998**, 253, 111.

Per dur a terme les simulacions s'ha utilitzat el següent hamiltonià:

$$H = \beta H \cdot g \cdot S + S \cdot A \cdot I \quad (6)$$

el qual té en compte l'efecte Zeeman i l'acoblament hiperfí. Aquest últim és degut que els isòtops imparells del Yb presenten espín nuclear (^{171}Yb $I = 1/2$; ^{173}Yb $I = 5/2$). L'ió Yb^{3+} presenta un terme fonamental $^2\text{F}_{7/2}$ el qual es desdobra en quatre doblets de Kramer per efecte del camp cristal·lí. Anàlogament al compost $[\text{ErCobpy}]_n$, a baixa temperatura es considera poblat només el doblet de més baixa energia, el qual es desdoblarà per l'efecte de camp magnètic aplicat; per la qual cosa es pot considerar que l'espín efectiu de l'ió Yb^{3+} és $S = 1/2$.

Aquesta simulació ha permès obtenir els següents valors de g per l'ió Yb^{3+} en l'entorn cristal·lí que presenta en el compost $[\text{YbCobpy}]_n$:

$$g_x = 7,5 \quad g_y = 5,0 \quad g_z = 1,9$$

$[\text{LuCrbpy}]_n$

L'espectre de rpe en mode perpendicular d'una mostra en pols del compost $[\text{LuCrbpy}]_n$ s'ha enregistrat a una temperatura de 4 K i a una freqüència de 9,61 GHz (figura II.28). A la mateixa gràfica es mostra la simulació d'aquest espectre feta utilitzant el següent hamiltonià:

$$H = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + \beta H \cdot g \cdot S \quad (7)$$

en el qual S és el valor d'espín de l'ió Cr^{3+} ($S = 3/2$), i D i E són els paràmetres de desdoblament a camp nul. Aquesta simulació ha permès determinar els valors següents:

$$g_x = g_y = g_z = 2,00$$

$$D = 0,09$$

$$\lambda = E/D = 0,24$$

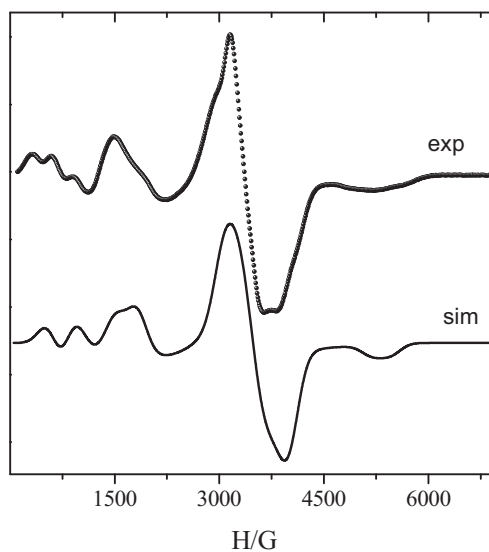


Figura II.28. Espectres de rpe experimental i simulat en mode perpendicular del compost $[\text{LuCrbpy}]_n$ a 4 K i 9,61 GHz.

- Espectres de rpe dels compostos amb interacció magnètica: $[\text{ErCrbpy}]_n$ i $[\text{YbCrbpy}]_n$

$[\text{ErCrbpy}]_n$

L'espectre de rpe en mode perpendicular i paral·lel d'una mostra en pols del compost $[\text{ErCrbpy}]_n$ s'ha enregistrat a una temperatura de 4 K i a una freqüència de 9,61 GHz (mode perpendicular) i 9,35 GHz (mode paral·lel) (figura II.29). A la mateixa gràfica es mostren els espectres de rpe dels compostos isoestructurals $[\text{ErCobpy}]_n$ i $[\text{LuCrbpy}]_n$.

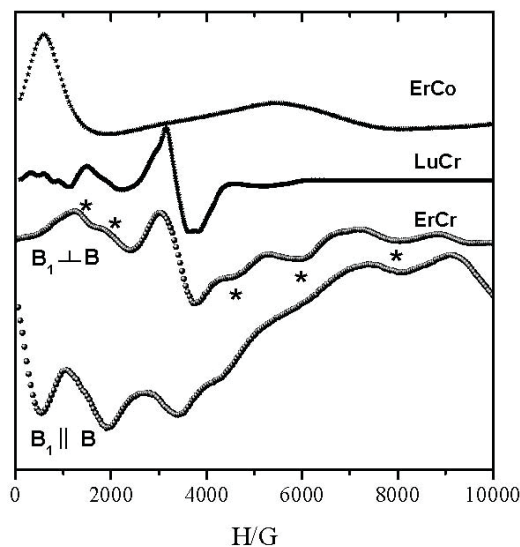


Figura II.29. Espectre de rpe en mode perpendicular ($\nu = 9,61$ GHz) i paral·lel ($\nu = 9,35$ GHz) del compost $[\text{ErCrbpy}]_n$ a 4 K. Espectres de rpe en mode perpendicular dels compostos $[\text{ErCobpy}]_n$ i $[\text{LuCrbpy}]_n$.

Si es comparen els espectres dels compostos $[\text{ErCobpy}]_n$ i $[\text{LuCrbpy}]_n$ amb els corresponents al compost $[\text{ErCrbpy}]_n$, s'observa com en aquest últim hi ha senyals que no existeixen en els dos primers (marcats amb asterisc), fet que indica la presència de nous estats d'espín degut a la interacció entre els ions Er^{3+} i Cr^{3+} . El senyal més intens observat en mode perpendicular, a un camp magnètic de 3300 G, pertany a una impurificació de l'ió Cr^{3+} . En el mode paral·lel aquesta es veu atenuada i en canvi n'apareixen unes de noves a camps magnètics baixos.

Per tal de dur a terme la simulació dels espectres en mode perpendicular i paral·lel del compost $[\text{ErCrbpy}]_n$ s'ha utilitzat l'hamiltonià anisòtrop (eq.2), en el qual l'anisotropia ve expressada pels valors de \mathbf{g}_i de cada ió paramagnètic i el tensor \mathbf{J} , que engloba els següents paràmetres d'intercanvi magnètic: J_{iso} , D_{int} i E_{int} . Com que es simula l'espectre experimental realitzat a baixa temperatura, es pot considerar que l'ió Er^{3+} presenta un espín efectiu $S = 1/2$. L'ió Cr^{3+} té un espín $S = 3/2$. A l'inici de la simulació, per l'ió Er^{3+} , s'han emprat els valors de g obtinguts de la bibliografia,⁴⁰ permetent un petit rang de variació tenint en compte els valors de g obtinguts en la simulació de l'espectre rpe del compost

$[\text{ErCobpy}]_n$; per l'ió Cr^{3+} s'ha utilitzat els valors de g provinents de la simulació de l'espectre del compost $[\text{LuCrbpy}]_n$.

A la figura II.30 es mostren: els espectres, en mode paral·lel i perpendicular, del compost $[\text{ErCrbpy}]_n$, les corresponents simulacions (*sim* i *simb*, respectivament), i pel mode perpendicular la simulació de la impuresa de Cr^{3+} (*sima*), així com la suma d'aquest amb l'espectre *simb* (*sima + simb*).

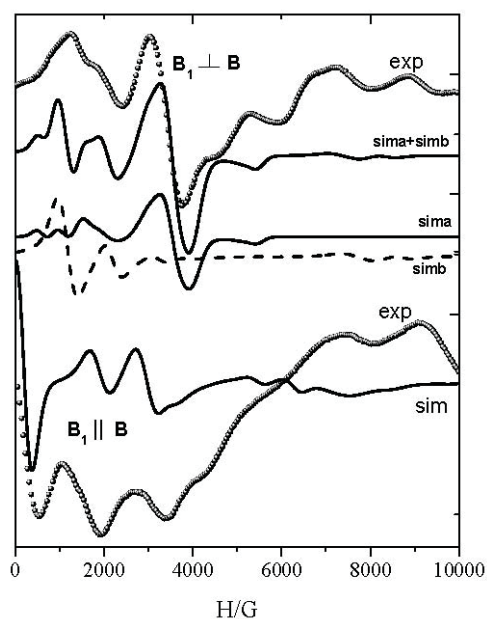


Figura II.30. Espectres de rpe experimentals i simulats, en mode perpendicular i paral·lel, del compost $[\text{ErCrbpy}]_n$ a 4 K. En mode perpendicular, simulació de l'espectre corresponent a la impuresa de Cr^{3+} (*sima*) i la suma d'aquest amb l'espectre teòric (*sima + simb*).

En el mode paral·lel l'espectre teòric reproduïx correctament l'espectre experimental a camps baixos. Els paràmetres obtinguts a partir de la simulació dels espectres experimentals tant en mode perpendicular com paral·lel són els següents:

$$\begin{aligned}
 g_x^{\text{Er}} &= 11,5 \\
 g_x^{\text{Cr}} = g_y^{\text{Cr}} = g_z^{\text{Cr}} &= 2,0 & g_y^{\text{Er}} &= 11,5 & J_{\text{iso}} &= 0,6 & D_{\text{int}} &= -0,4 & E_{\text{int}} &= 0,0 \\
 g_z^{\text{Er}} &= 0,5
 \end{aligned}$$

$[\text{YbCrbpy}]_n$

L'espectre de rpe en mode perpendicular i paral·lel d'una mostra en pols del compost $[\text{YbCrbpy}]_n$ s'ha enregistrat a una temperatura de 4 K i a una freqüència de 9,61 GHz (mode perpendicular) i 9,35 GHz (mode paral·lel) (figura II.31). A la mateixa gràfica es mostren els espectres de rpe dels compostos isoestructurals $[\text{YbCobpy}]_n$ i $[\text{LuCrbpy}]_n$.

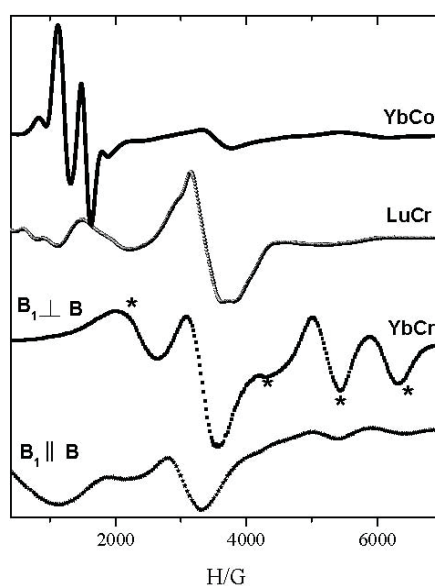


Figura II.31. Espectre de rpe en mode perpendicular ($\nu = 9,61$ GHz) i paral·lel ($\nu = 9,35$ GHz) del compost $[\text{YbCrbpy}]_n$ a 4 K. Espectres de rpe dels compostos $[\text{YbCobpy}]_n$ i $[\text{LuCrbpy}]_n$.

En comparar els espectres dels compostos $[\text{YbCobpy}]_n$ i $[\text{LuCrbpy}]_n$ amb els espectres, en mode perpendicular i paral·lel, del compost $[\text{YbCrbpy}]_n$, s'observa l'aparició de nous senyals a l'espectre realitzat en mode perpendicular. Aquests són deguts a l'existència de nous estats d'espín, la qual cosa confirma la presència d'interacció magnètica entre els ions Yb^{3+} i Cr^{3+} .

El procediment i hamiltonià utilitzats per simular els espectres, en ambdós modes, són els mateixos emprats pel compost anterior (eq.2). En aquest cas, els valors de g de partida utilitzats corresponents a l'ió Yb^{3+} , provenen de la simulació de l'espectre experimental del compost $[\text{YbCobpy}]_n$. A la figura II.32

es mostren els espectres experimentals i simulats, en mode perpendicular i paral·lel, del compost $[\text{YbCrbpy}]_n$.

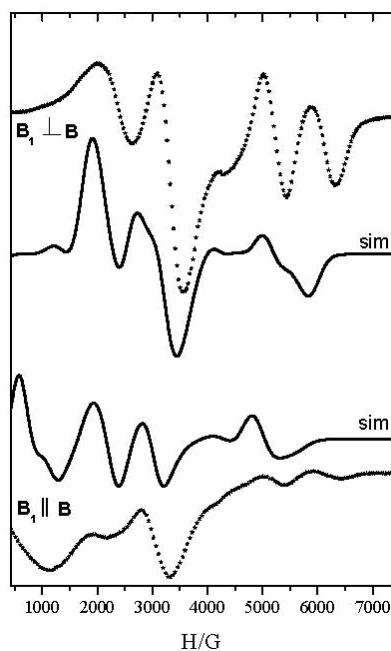


Figura II.32. Espectres de rpe experimentals i simulats, en mode perpendicular i paral·lel, del compost $[\text{YbCrbpy}]_n$ a 4 K.

Els valors obtinguts a partir de la simulació dels espectres experimentals tant en mode perpendicular com paral·lel són els següents:

$$\begin{aligned}
 g_x^{Cr} = g_y^{Cr} = g_z^{Cr} = 2,0 & \quad g_x^{Yb} = 7,3 & J_{iso} = 0,2 & D_{int} = -0,3 & E_{int} = 0,0 \\
 & g_y^{Yb} = 5,0 & & & \\
 & g_z^{Yb} = 1,9 & & &
 \end{aligned}$$

- Estudi magnètic dels compostos: $[\text{ErCrbpy}]_n$ i $[\text{YbCrbpy}]_n$

Per tal de corroborar els valors obtinguts en els estudis de rpe, aquests s'utilitzaran per ajustar les corbes de la susceptibilitat ($\chi_M T$) enfront de la temperatura i de la magnetització enfront del camp magnètic aplicat, en un rang de temperatures baixes, en el qual es pot considerar que en l'ió Ln^{3+} només està poblat el doblet de més baixa energia. Per realitzar els ajusts s'emprarà un model

d'hamiltonià anisòtrop axial per tal d'evitar la sobreparametrització dels valors ajustats.

[ErCrbpy]_n

L'ajust de la corba experimental de $\chi_M T$ enfront de la temperatura, s'ha dut a terme utilitzant l'hamiltonià anisòtrop (eq.2) i els valors de *g* dels ions Er^{3+} i Cr^{3+} provinents dels estudis en rpe. Per l'ió Er^{3+} , els valors de g_{xy} es deixen moure en un rang de 12-10, mentre que per g_z es permet una variació en el rang de 1,5-0,8. Utilitzant aquest mateix hamiltonià i paràmetres, s'ha realitzat l'ajust de la magnetització enfront del camp magnètic aplicat. (Figura II.33)

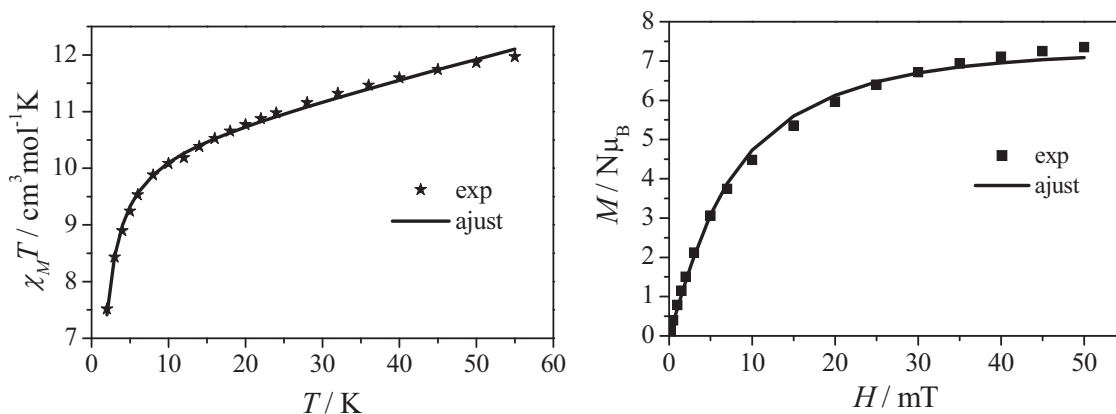


Figura II.33. a) Valors de $\chi_M^{\text{ErCr}} T$ experimentals i ajustats en funció de la temperatura. b) Valors de M^{ErCr} experimentals i ajustats en funció del camp magnètic aplicat a 2 K.

A partir dels ajusts de la susceptibilitat magnètica i magnetització s'ha pogut determinar el límit del valor de J_{iso} , la qual cosa no havia estat possible en els estudis de rpe, i els següents paràmetres:

Susceptibilitat		Magnetització	
$g_{xy}^{\text{Er}} = 11,4$	$J_{xy} = 0,5$	$g_{xy}^{\text{Er}} = 11,9$	$J_{xy} = 1,0$
$g_z^{\text{Er}} = 0,3$	$J_z = 0,1$	$g_z^{\text{Er}} = 1,1$	$J_z = 0,1$
$g_{xy}^{\text{Cr}} = g_z^{\text{Cr}} = 2,0$	$J_{\text{iso}} = 0,36$	$g_{xy}^{\text{Cr}} = g_z^{\text{Cr}} = 2,0$	$J_{\text{iso}} = 0,7$

$[\text{YbCrbpy}]_n$

L'ajust de la corba experimental de $\chi_M T$ enfront de la temperatura, s'ha realitzat utilitzant el hamiltonià anisòtrop (eq.2) i els valors de g dels ions Yb^{3+} i Cr^{3+} provinents dels estudis en rpe. Per l'ió Yb^{3+} , els valors de g_{xy} es deixen moure en un rang de 7-5, mentre que per g_z es permet una variació en el rang de 2-1,5. Emprant aquest mateix hamiltonià i paràmetres, s'ha realitzat l'ajust de la magnetització enfront del camp magnètic aplicat. (Figura II.34)

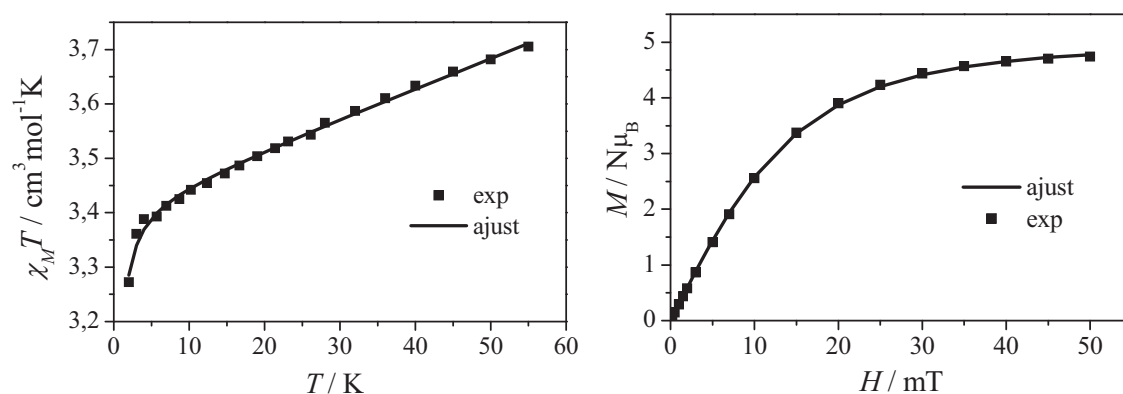


Figura II.34. a) Valors de $\chi_M^{\text{YbCr}} T$ experimentals i ajustats en funció de la temperatura. b) Valors de M^{YbCr} experimentals i ajustats en funció del camp magnètic aplicat a 2 K.

A partir de l'ajust de la susceptibilitat magnètica i magnetització s'ha pogut determinar el límit del valor de J_{iso} , la qual cosa no havia estat possible en els estudis de rpe, i els següents paràmetres:

Susceptibilitat		Magnetització	
$g_{xy}^{\text{Yb}} = 4,3$	$J_{xy} = 0,0$	$g_{xy}^{\text{Yb}} = 5,0$	$J_{xy} = 0,15$
$g_z^{\text{Yb}} = 1,7$	$J_z = 0,0$	$g_z^{\text{Yb}} = 1,2$	$J_z = 0,0$
$g_{xy}^{\text{Cr}} = g_z^{\text{Cr}} = 2,0$	$J_{\text{iso}} = 0$	$g_{xy}^{\text{Cr}} = g_z^{\text{Cr}} = 2,0$	$J_{\text{iso}} = 0,10$

2.4.3. Discussió dels resultats

El model teòric-experimental presentat, combinant la tècnica de rpe i les mesures de susceptibilitat magnètica i magnetització, ha permès obtenir: els valors de g dels ions Er^{3+} , Yb^{3+} i Cr^{3+} en els compostos $[\text{ErCrbpy}]_n$ i $[\text{YbCrbpy}]_n$, els valors dels paràmetres que representen l'anisotropia de l'intercanvi magnètic (D_{int} i E_{int}) i el valor límit que pot adquirir el paràmetre que representa la isotropia de l'intercanvi magnètic (J_{iso}) entre els ions Ln^{3+} i Cr^{3+} . (Taules II.6 i II.7)

Taula II.6. Valors de g i J obtinguts a partir de la simulació dels espectres de rpe dels compostos $[\text{YbCobpy}]_n$, $[\text{ErCobpy}]_n$, $[\text{LuCrbpy}]_n$, $[\text{YbCrbpy}]_n$ i $[\text{ErCrbpy}]_n$.

Estudi de RPE

		Valors efectius de g			Valors de J (cm^{-1})		
		g_x	g_y	g_z	J_{iso}	D_{exc}	E_{exc}
$[\text{YbCobpy}]_n$		7,5	5,0	1,9	-	-	-
$[\text{ErCobpy}]_n$		[11-6]		1,0	-	-	-
$[\text{LuCrbpy}]_n$		2,0	2,0	2,0	-	-	-
$[\text{YbCrbpy}]_n$	Yb	7,5	5,0	1,9	0,2	-0,3	0,0
	Cr	2,0	2,0	2,0			
$[\text{ErCrbpy}]_n$	Er	11,5	11,5	0,5	0,6	-0,4	0,0
	Cr	2,0	2,0	2,0			

Taula II.7. Valors de g i J obtinguts a partir de l'ajust de les corbes experimentals de $\chi_M T$ enfront de T i M enfront de H dels compostos $[\text{YbCr bpy}]_n$ i $[\text{ErCr bpy}]_n$.

Estudi Magnètic

			Valors efectius de g		Valors de J (cm^{-1})		
			g_{xy}	g_z	J_{xy}	J_z	J_{iso}
Susceptibilitat	$[\text{YbCr bpy}]_n$	Yb	4,3	1,7	$\sim 0,0$	$\sim 0,0$	~ 0
		Cr	2,0	2,0			
	$[\text{ErCr bpy}]_n$	Er	11,4	0,3	0,5	0,1	0,36
		Cr	2,0	2,0			
Magnetització	$[\text{YbCr bpy}]_n$	Yb	5,0	1,2	0,15	0,0	0,10
		Cr	2,0	2,0			
	$[\text{ErCr bpy}]_n$	Er	11,9	1,1	1,0	0,1	0,7
		Cr	2,0	2,0			

Tant per l'estudi de rpe com magnètic, per l'ió Er^{3+} es troben dos valors de g propers a 11 (g_x i g_y) i un proper a 1 (g_z). En canvi, per l'ió Yb^{3+} els valors de g obtinguts a partir dels dos tipus d'estudi difereixen, aquest fet és degut, probablement, a la pèrdua d'informació sobre l'anisotropia del sistema.

De l'estudi dels compostos mitjançant la tècnica de rpe s'obtenen els valors de D_{int} , que en aquests casos són negatius, la qual cosa significa que el valor de J_z és inferior als de J_x i J_y . Aquest fet es comprova amb l'estudi magnètic en obtenir els valors de J_x i J_y . El paràmetre E_{int} en els dos compostos és nul, per tant l'anisotropia de l'intercanvi magnètic és de tipus axial entre els dos ions Ln^{3+} i Cr^{3+} .

L'estudi magnètic aporta el valor límit del paràmetre J_{iso} . Pel compost $[\text{ErCr bpy}]_n$ existeix una feble interacció antiferromagnètica isòtropa amb un valor inferior a $0,7 \text{ cm}^{-1}$. Pel compost $[\text{YbCr bpy}]_n$ la magnitud de l'acoblament entre els ions Yb^{3+} i Cr^{3+} és molt feble i difícil de quantificar ($J_{\text{iso}} < 0,1 \text{ cm}^{-1}$) tot i que sembla

ser suficient per modificar el perfil de l'espectre de rpe, fet que destaca la sensibilitat que presenta aquesta tècnica en comparació amb el mètode qualitatiu emprat a l'Apartat 2.3 d'aquest capítol, el qual indicava que la interacció entre els ions Yb^{3+} i Cr^{3+} era negligible.

3. COMPOSTOS MONODIMENSIONALS I DINUCLEARS AMB *N,N'*-DIMETILFORMAMIDA

La síntesi de compostos mixtes *d-f* amb $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ i *N,N'*-dimetilformamida com a lligand bloquejant de l'ió Ln^{3+} dona lloc, en molts casos, a una mescla de dos compostos, un d'estructura monodimensional i un altre d'estructura dinuclear. Es va aconseguir separar monocristalls i resoldre l'estructura cristal·lina dels complexos monodimensionals de fórmula *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ pels ions $\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ i Lu . Pels complexos d'estructura dinuclear i fórmula $[\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Cr}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, es va aconseguir monocristalls i la resolució de l'estructura pels ions Eu^{3+} i Ho^{3+} . Les fórmules empíriques d'aquests dos tipus de compostos es diferencien només en una molècula d'aigua. Aquesta variació no es prou significativa per tal de poder diferenciar els dos tipus d'estructura mitjançant les anàlisis elementals de C, N i H d'una mostra cristal·lina d'aquests compostos. La tècnica de difracció de raig X en pols és la que ha permès avaluar-ne la puresa. Després de varis intents per tal d'aconseguir el major nombre possible de compostos purs, es va obtenir mostres cristal·lines pures corresponents als compostos monodimensionals amb els ions Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} i Yb^{3+} .

En aquesta segona part del Capítol II es presentarà la síntesi i descripció de l'estructura cristal·lina dels compostos monodimensionals de fórmula *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ i Lu). D'aquesta família de complexos es durà a terme la caracterització per espectroscòpia d'infraroig i l'estudi magnètic d'aquells que les

corresponents mostres cristal·lines són pures, $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$ i Yb . Dels dos compostos dinuclears de fórmula $[\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Cr}(\text{CN})_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$ i Ho) es presentarà la descripció de l'estructura cristal·lina.

L'ió gadolini(III) no s'ha emprat en aquesta síntesi per obtenir el corresponent compost ja que es va utilitzar prèviament al grup, obtenint-se el compost *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_4]_n\cdot n\text{H}_2\text{O}$.¹⁰ Gao i col·laboradors empraren l'ió samari(III) obtenint el compost monodimensional *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_4]_n\cdot n\text{H}_2\text{O}$, fet pel qual aquest ió lantànid(III) tampoc s'ha utilitzat.⁶

3.1. Síntesi

El conjunt de compostos monodimensionals i els dos compostos dinuclears s'han obtingut seguint el mateix procediment experimental. En 10,5 ml d'aigua es dissolen 0,9 mmols de $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, els quals s'addicionen a 0,9 mmols de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ prèviament dissolts en 7 ml de *N,N'*-dimetilformamida. La solució es manté en agitació durant uns 15 minuts i es deixa cristal·litzar a temperatura ambient. S'observa l'aparició de cristalls al cap de 2-5 dies, depenent del compost; en tots els casos el color del cristall és groc. Degut a la sensibilitat que presenta l'anió $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ vers la llum solar, els cristal·litzadors amb les solucions s'han mantingut sempre en l'obscuritat. La inestabilitat que presenten els cristalls d'aquests compostos en contacte amb l'aire, els fa disminuir la cristal·linitat, la qual cosa dificulta la selecció de monocristalls i la realització de la mesura de difracció de raigs X, que en tots els casos s'ha dut a terme a baixa temperatura.

S'han obtingut els següents compostos:

- Dotze compostos monodimensionals on $\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ i Lu de fórmula *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_4]_n\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Aquests compostos s'abreviaran al llarg d'aquest capítol com $[\text{LnCr}(\text{dmf})_n]$.

Els resultats de les anàlisis elementals de C, H i N dels compostos $[\text{LnCr}(\text{dmf})_n]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$ i Yb) junt amb els percentatges teòrics d'aquests elements es mostren a l'Annex 1 de la Memòria.

- Dos compostos dinuclears on $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$ i Ho de fórmula $[\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Cr}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aquests compostos s'abreviaran d'ara endavant com $[\text{LnCr}]$.

3.2. Caracterització dels productes

3.2.1. Espectroscòpia d'infraroig

Els espectres de tots els compostos han estat enregistrats en l'interval de freqüències comprès entre 4000 i 400 cm^{-1} . En substituir l'ió lantànid l'espectre pràcticament no varia, només s'aprecien petites variacions en les intensitats d'algunes bandes. En tots els espectres es poden observar bandes corresponents a l'ió $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, al lligand *N,N'*-dimetilformamida i a les molècules d'aigua de coordinació i de cristal·lització. Com a exemple representatiu de tots els compostos monodimensionals es presentarà l'espectre del compost $[\text{TbCr}(\text{dmf})_n]$ (figura II.35). Pels dos compostos dinuclears no es presentarà el corresponent espectre d'infraroig degut a la baixa puresa de la mostra cristal·lina.

Les bandes corresponents a l'anió $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ estan recollides a la taula II.1. Per efecte de la coordinació del lantànid a l'ió $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ la banda $\nu(\text{CN})$ es desdobra i es desplaça feblement cap a freqüències majors, apareixent en l'interval de 2100 a 2200 cm^{-1} . La banda que s'assigna a la vibració $\nu(\text{CN})$ corresponent al grup cianur que actua com a pont entre la unitat $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ i l'ió lantànid(III), es troba a energies majors; la banda que es situa a energies inferiors pertany als grups cianur terminal de l'ió $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Aquests compostos monodimensionals presenten, a més de les bandes de l'ió $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, les del lligand *N,N'*-dimetilformamida. A la taula II.8 es mostra el recull de les bandes més significatives del lligand lliure.⁴¹

Taula II.8. Freqüències de vibració del lligand *N,N'*-dimetilformamida.

Banda	Freqüència (cm⁻¹)
$\nu(\text{CO})$	1600-1700
3 bandes amples i intenses	1400-1600
1 banda intensa	1300
1 banda ampla i intensa	1050-1100
1 banda poc intensa	850-875
1 banda ampla i intensa	650-700

El senyal ample corresponent a la vibració angular $\delta(\text{HOH})$ de les molècules d'aigua de coordinació i cristal·lització, comprès en la regió de 1700-1550 cm⁻¹, queda ocult dintre de la banda ampla i intensa $\nu(\text{CO})$ de la *N,N'*-dimetilformamida. En la regió compresa entre 600 i 1500 cm⁻¹ es pot observar la resta de bandes corresponents al lligand descrites a la taula II.8, es pot apreciar lleugeres variacions de freqüència degut a l'efecte de la coordinació del lligand *N,N'*-dimetilformamida a l'ió lantànid(III).

A la zona compresa entre 2500 i 3500 cm⁻¹ apareix un senyal molt ample corresponent a la vibració $\nu(\text{OH})$ de les molècules d'aigua de coordinació i cristal·lització.

⁴¹ *The Aldrich Library of Infrared Spectra*; Aldrich Chemical Company, Inc.; **1981**, Volume I.

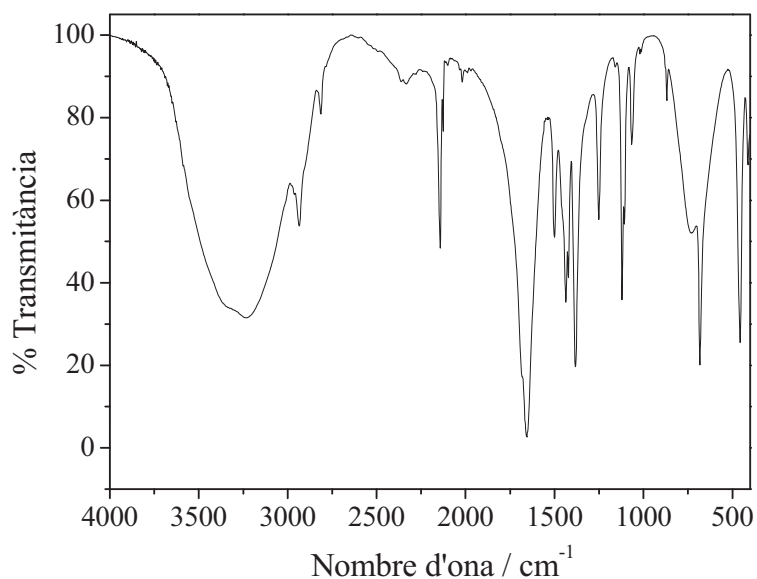


Fig. II.35. Espectre d'infraroig del compost $[\text{TbCr(dmf)}]_n$.

3.2.2. Descripció de l'estructura cristal·lina

- Compostos: $[\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Cr}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$ i Ho)

S'ha resolt l'estructura cristal·lina dels compostos dinuclears $[\text{EuCr}]$ i $[\text{HoCr}]$ mitjançant la tècnica de difracció de raigs X de monocristall a baixa temperatura. L'anàlisi cristal·logràfica ha revelat que es tracta de dos compostos dinuclears isoestructurals de fórmula $[\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Cr}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$ i Ho), els quals presenten el sistema cristal·lí ortoròmbic i el grup espacial $Pbc2_1$. A la taula II.9 estan recollides les dades cristal·logràfiques corresponents a aquests dos compostos, i a l'Annex 2, taula A.1, els valors de les distàncies i angles d'enllaç.

Taula II.9. Dades cristal·logràfiques dels compostos dinuclears $[\text{LnCr}]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$ i Ho).

	[EuCr]	[HoCr]
Fórmula empírica	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{CrEuN}_{10}\text{O}_8$	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{CrHoN}_{10}\text{O}_8$
Pes molecular	724,53	737,50
Sistema cristal·lí	Ortoròmbic	Ortoròmbic
Grup espacial	$\text{Pbc}2_1$	$\text{Pbc}2_1$
Z	8	8
a (Å)	9,040(9)	9,040(9)
b (Å)	25,483(16)	25,483(16)
c (Å)	27,77(2)	27,77(2)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
V (Å³)	6398(9)	6398(9)
ρ (calc) (g/cm³)	1,504	1,531
μ_{calc} (mm⁻¹)	2,334	2,846
T (K)	203(2)	203(2)
F (000)	2920	2952
Interval de Θ (recol·lecció dades)	2,69-30,00	2,69-32,22
Total reflexes mesurats	22056	9702
Reflexes independents [R(int)]	11032 [0,0553]	9702 [0,0416]
Reflexes $I > 2\sigma(I)$	9089	8392
Afin, Paràmetres, restriccions	11032, 702, 12	9702, 701, 1
Índex R finals^a [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0512	R1 = 0,0417
	wR2 = 0,1407	wR2 = 0,1120
Índex R totals^a	R1 = 0,0563	R1 = 0,0454
	wR2 = 0,1430	wR2 = 0,1134

$$^a \text{R1} = \frac{\sum ||F_0|^2 - |F_c|^2|}{\sum |F_0|^2} \text{ i } \text{wR2} = \left\{ \frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)}{\sum w(F_0^2)} \right\}^{1/2}$$

En el cristall d'aquests dos compostos hi ha dues unitats moleculars heterodinuclears no equivalents. En les dues, l'ió Ln^{3+} està enllaçat a l'anió $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ mitjançant un grup cianur que actua com a lligand pont. Com a exemple, a la figura II.36, es mostra la representació gràfica de l'estructura cristal·lina del compost [EuCr].

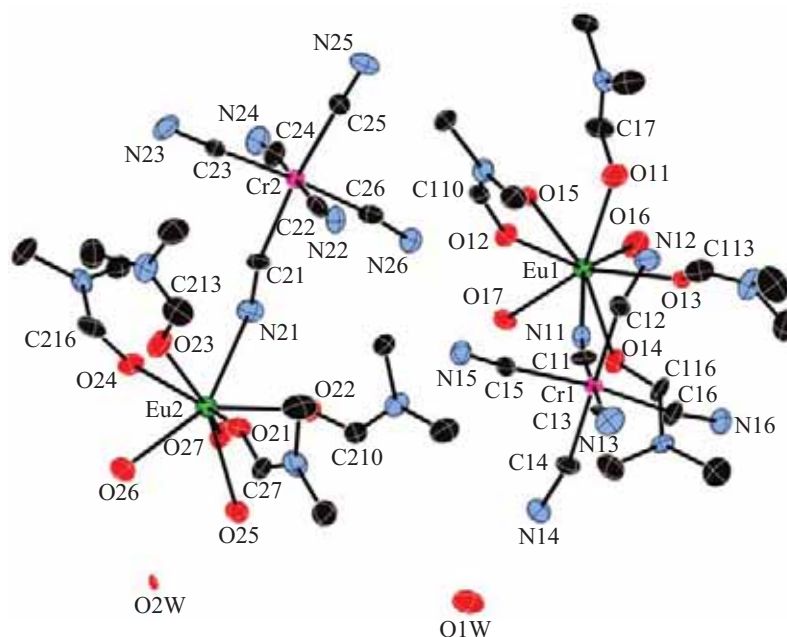


Fig. II.36. Unitats moleculars del compost [EuCr].

Els ions Ln^{3+} són octacoordinats i la seva esfera de coordinació consta d'un àtom de nitrogen pertanyent al lligand cianur pont (N21 / N11) i set àtoms d'oxigen, quatre d'ells corresponents a quatre molècules de *N,N'*-dimetilformamida (O21, O22, O23, O24 / O11, O12, O13, O14) i els altres tres a molècules d'aigua (O25, O26, O27 / O15, O16, O17). L'entorn de l'ió Cr^{3+} consta de sis àtoms de carboni pertanyents als sis lligands cianur, dels quals un actua com a pont. Pels dos compostos [EuCr] i [HoCr], les distàncies Ln1-Cr1 prenen els valors de 5,680 i 5,658 Å, respectivament, i per les distàncies Ln2-Cr2 els valors són de 5,676 i 5,644 Å, respectivament.

Les unitats moleculars s'uneixen entre elles mitjançant interaccions de curt abast donant lloc a una xarxa supramolecular tridimensional, en la qual hi participen tots els nitrògens dels grups cianur terminals, totes les molècules d'aigua coordinades a l'ió Ln^{3+} i les dues molècules d'aigua de cristal·lització. A la figura II.37 es mostra una projecció de l'estructura del compost [EuCr] en els plans xz i zy.

- **Compostos:** *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$

($\text{Ln}^{3+} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu}$)

S'ha dut a terme la resolució de les estructures cristal·lines dels sistemes monodimensionals: $[\text{LaCrdfmf}]_n$, $[\text{CeCrdfmf}]_n$, $[\text{PrCrdfmf}]_n$, $[\text{NdCrdfmf}]_n$, $[\text{EuCrdfmf}]_n$, $[\text{TbCrdfmf}]_n$, $[\text{DyCrdfmf}]_n$, $[\text{HoCrdfmf}]_n$, $[\text{ErCrdfmf}]_n$, $[\text{TmCrdfmf}]_n$, $[\text{YbCrdfmf}]_n$ i $[\text{LuCrdfmf}]_n$ utilitzant la tècnica de difracció de raigs X de monocristall a baixa temperatura. Les dades cristal·logràfiques (taules II.10 i II.11) han revelat que es tracta de dotze compostos monodimensionals isoestructurals de fórmula *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, els quals presenten el sistema cristal·lí monoclínic i el grup espacial $P2_1/c$. A l'Annex 2, taules A.3 i A.4, estan recollides les distàncies i angles d'enllaç.

A la figura II.38 es mostra la unitat estructural bàsica del compost $[\text{TbCrdfmf}]_n$. L'estructura cristal·lina consisteix en cadenes formades per la unió, de manera alternada, de la unitat $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ amb l'ió Ln^{3+} mitjançant dos lligands cianur pont en disposició *cis*.

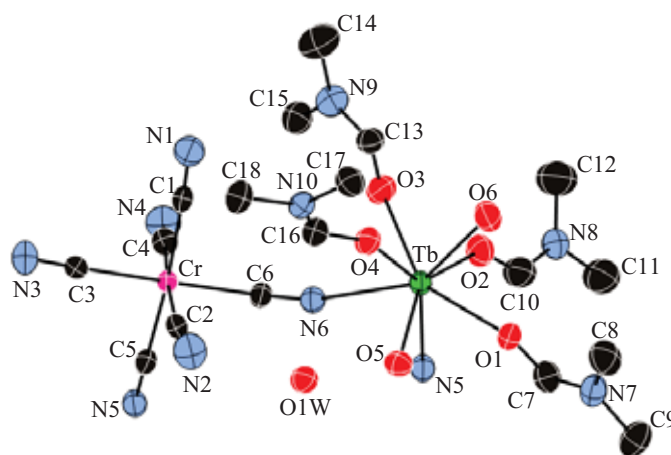


Fig. II.38. Unitat estructural bàsica del compost $[\text{TbCrdfmf}]_n$.

L'esfera de coordinació dels ions Ln^{3+} està formada per vuit àtoms, dos de nitrogen corresponents als dos lligands cianur pont (N3 i N6) i sis d'oxigen, dels quals quatre pertanyen a quatre molècules de *N,N'*-dimetilformamida (O1, O2,

O3 i O4) i els altres dos a molècules d'aigua (O5 i O6). Les distàncies Ln-O i Ln-N més llargues corresponen al compost $[\text{LaCrdfmf}]_n$ i les més curtes al compost $[\text{LuCrdfmf}]_n$, fet que està en concordança amb la contracció dels lantànids en avançar al llarg de la sèrie.

L'entorn de l'ió Cr^{3+} consta de sis àtoms de carboni pertanyents als sis lligands cianur, dels qual dos actuen com a pont amb l'ió Ln^{3+} en disposició *cis*, donant lloc a un octàedre irregular. Cada ió Ln^{3+} presenta dues distàncies intramoleculares diferents amb cadascun dels dos ions Cr^{3+} veïns (Ln-Cr), les quals prenen valors entre 5,769 i 5,377 Å, segons el compost; essent els més elevats pel compost amb La^{3+} i els inferiors pel compost amb Lu^{3+} . Els angles Cr-Ln-Cr i Ln-Cr-Ln presenten valors diferents. Els primers es mouen entre 98,38 i 98,69°, i els segons entre 97,77 i 98,42°, segons el compost. A la figura II.39 es mostra una vista de la cadena del compost $[\text{TbCrdfmf}]_n$ al llarg de l'eix y.

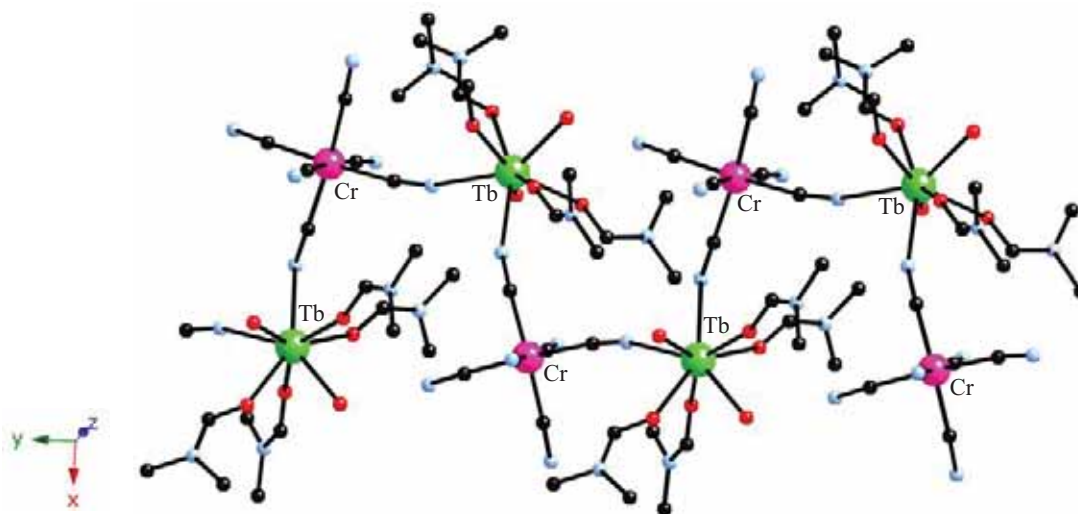


Fig. II.39. Vista de la cadena del compost $[\text{TbCrdfmf}]_n$.

Les cadenes s'uneixen entre elles mitjançant interaccions de curt abast que involucren tots els àtoms d'oxigen de les molècules d'aigua de coordinació (O5 i O6), de la molècula d'aigua de cristal·lització (O1W), i tots els àtoms de nitrogen

dels lligands cianur terminal (excepte el N5), donant lloc a una xarxa supramolecular tridimensional.

A la figura II.40 es mostra una projecció de l'estructura del compost $[\text{TbCrdfmf}]_n$ en el pla yx . Es pot observar com les cadenes s'uneixen al llarg de l'eix x a través de les interaccions existents entre els àtoms O6 i N1, les distàncies entre els quals es situen al voltant de 2,75 Å.

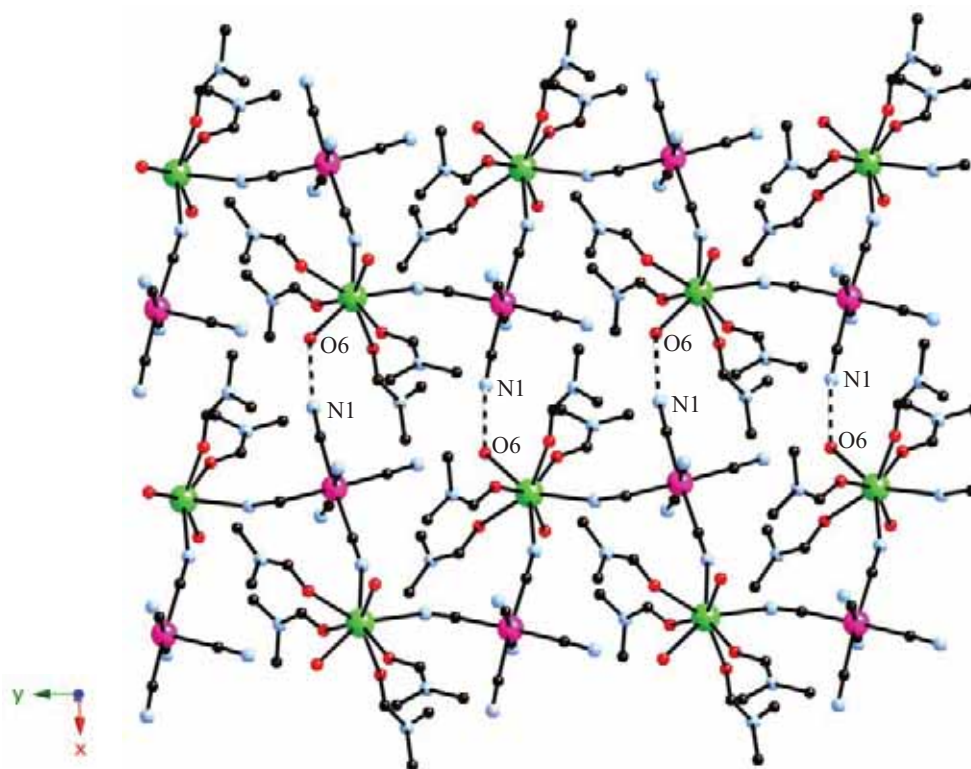


Fig. II.40. Projecció en el pla yx de l'empaquetament cristal·lí del compost $[\text{TbCrdfmf}]_n$.

Les cadenes s'empaqueten de forma paral·lela en la direcció z mitjançant interaccions de curt abast en les quals hi participen els àtoms: O5, O1W, N2 i N4. Les distàncies entre els àtoms N2-O1W, N4-O1W i O5-O1W oscil·len entre 2,733 i 2,9 Å, segons el compost; essent la distància més curta la que correspon al compost $[\text{LuCrdfmf}]_n$ i la més llarga al compost $[\text{LaCrdfmf}]_n$. (Figura II.41)

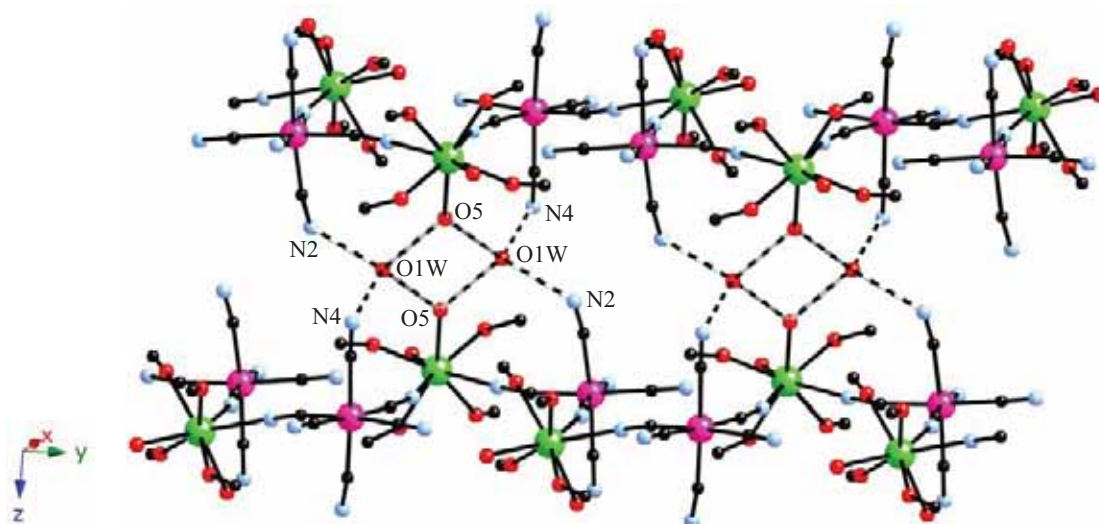


Fig. II.41. Projectió en el pla *yz* de l'empaquetament cristal·lí del compost $[\text{TbCrdfmf}]_n$. De les molècules de *N,N'*-dimetilformamida s'han omès els àtoms de nitrogen i els dos metils coordinats a aquests per tal de facilitar la visió de les interaccions de curt abast.

Taula II.10. Dades cristal·logràfiques dels compostos monodimensionals [LnCrdfm]_n (Ln³⁺ = La-Tb).

	[LaCrdfm] _n	[CeCrdfm] _n	[PrCrdfm] _n	[NdCrdfm] _n	[EuCrdfm] _n	[TbCrdfm] _n
Fórmula empírica	C ₁₈ H ₃₄ CrLaN ₁₀ O ₇	C ₁₈ H ₃₄ CrCeN ₁₀ O ₇	C ₁₈ H ₃₄ CrPrN ₁₀ O ₇	C ₁₈ H ₃₄ CrNdN ₁₀ O ₇	C ₁₈ H ₃₄ CrEuN ₁₀ O ₇	C ₁₈ H ₃₄ CrTbN ₁₀ O ₇
Pes molecular	693,46	694,67	695,46	698,79	706,51	713,47
Sistema cristal·lí	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic
Grup espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Z	4	4	4	4	4	4
a (Å)	13,310(5)	13,268(5)	13,239(5)	13,218(4)	13,170(4)	13,113(6)
b (Å)	13,110(5)	13,034(5)	12,979(4)	12,967(3)	12,887(3)	12,864(4)
c (Å)	19,090(4)	19,075(4)	19,050(3)	19,068(3)	19,074(3)	19,088(6)
α (°)	90	90	90	90	90	90
β (°)	110,410(8)	110,352(8)	110,334(8)	110,280(7)	110,196(7)	110,089(11)
γ (°)	90	90	90	90	90	90
V (Å³)	3122(2)	3092,8(18)	3069,4(16)	3065,6(13)	3038,2(13)	3024,0(19)
ρ (calc) (g/cm³)	1,475	1,492	1,505	1,514	1,545	1,567
μ_{calc} (mm⁻¹)	1,747	1,854	1,972	2,079	2,453	2,729
T (K)	203(2)	203(2)	203(2)	203(2)	203(2)	203(2)
F (000)	1396	1400	1404	1408	1420	1428
Interval de Θ (recol·lecció dades)	2,76-29,93	2,76-30,00	2,77-29,99	2,77-30,00	2,77-30,00	2,77-27,38
Total reflexes mesurats	21909	29156	26360	28278	28042	12408
Reflexes independents [R(int)]	7136 [0,0434]	8098 [0,0532]	8901 [0,0485]	8707 [0,0517]	8510 [0,0487]	4579 [0,0356]
Reflexes I>2σ(I)	6712	7657	7669	8275	8226	4543
Afin, Paràmetres, restriccions	342, 0	341, 0	343, 0	337, 0	343, 0	340, 0
Índex R finals^a [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0474 wR2 = 0,1672	R1 = 0,0543 wR2 = 0,1498	R1 = 0,0448 wR2 = 0,1260	R1 = 0,0560 wR2 = 0,1635	R1 = 0,0423 wR2 = 0,1238	R1 = 0,0370 wR2 = 0,1171
Índex R totals^a	R1 = 0,0498 wR2 = 0,1680	R1 = 0,0588 wR2 = 0,1547	R1 = 0,0483 wR2 = 0,1326	R1 = 0,0596 wR2 = 0,1718	R1 = 0,0456 wR2 = 0,1278	R1 = 0,0394 wR2 = 0,1187

^a R1 = Σ||F₀|² - |F_c|²| i wR2 = {Σw(F₀² - F_c²)/Σw(F₀²)}^{1/2}

Taula II.11. Dades cristal·logràfiques dels compostos monodimensionals [LnCrdfm]_n (Ln³⁺ = Dy-Lu).

	[DyCrdfm] _n	[HoCrdfm] _n	[ErCrdfm] _n	[TmCrdfm] _n	[YbCrdfm] _n	[LuCrdfm] _n
Fórmula empírica	C ₁₈ H ₃₄ CrDyN ₁₀ O ₇	C ₁₈ H ₃₄ CrHoN ₁₀ O ₇	C ₁₈ H ₃₄ CrErN ₁₀ O ₇	C ₁₈ H ₃₄ CrTmN ₁₀ O ₇	C ₁₈ H ₃₄ CrYbN ₁₀ O ₇	C ₁₈ H ₃₄ CrLuN ₁₀ O ₇
Pes molecular	717,05	719,48	721,81	723,48	727,59	729,52
Sistema cristal·lí	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic
Grup espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Z	4	4	4	4	4	4
a (Å)	13,093(4)	13,079(3)	13,074(4)	13,051(5)	13,043(4)	13,026(4)
b (Å)	12,819(3)	12,800(2)	12,767(3)	12,775(3)	12,738(4)	12,271(3)
c (Å)	19,071(4)	19,057(3)	19,073(3)	19,074(4)	19,077(3)	19,088(3)
α (°)	90	90	90	90	90	90
β (°)	110,076(7)	110,070(6)	110,043(6)	110,006(8)	109,990(6)	109,951(6)
γ (°)	90	90	90	90	90	90
V (Å³)	3006,4(13)	2996,6(10)	2990,8(12)	2988,2(15)	2978,5(14)	3868,0(12)
ρ (calc) (g/cm³)	1,584	1,595	1,603	1,608	1,623	1,690
μ_{calc} (mm⁻¹)	2,878	3,034	3,201	3,364	3,536	3,854
T (K)	203(2)	203(2)	203(2)	203(2)	203(2)	203(2)
F (000)	1432	1436	1440	1444	1448	1452
Interval de Θ (recol·lecció dades)	2,77-30,00	2,78-30,00	2,78-30,00	2,78-30,00	2,78-30,00	2,81-29,99
Total reflexes mesurats	27421	22451	33574	30112	26023	23767
Reflexes independents [R(int)]	8290 [0,0497]	7611 [0,0720]	8237 [0,1292]	8158 [0,0617]	8510 [0,0487]	7461 [0,0492]
Reflexes I > 2σ(I)	8025	7198	8176	7883	7575	7192
Afin, Paràmetres, restriccions	343, 0	342, 0	340, 0	341, 0	343, 0	341, 0
Índex R finals^a [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0377 wR2 = 0,1155	R1 = 0,0646 wR2 = 0,1778	R1 = 0,0609 wR2 = 0,1410	R1 = 0,0455 wR2 = 0,1177	R1 = 0,0382 wR2 = 0,1092	R1 = 0,0452 wR2 = 0,1312
Índex R totals^a	R1 = 0,0412 wR2 = 0,1249	R1 = 0,0684 wR2 = 0,1859	R1 = 0,0611 wR2 = 0,1411	R1 = 0,0472 wR2 = 0,1207	R1 = 0,0401 wR2 = 0,1197	R1 = 0,0474 wR2 = 0,1389

^a R1 = Σ||F_o|² - |F_c|² i wR2 = {Σw(F_o² - F_c²)/Σw(F_o²)}^{1/2}

3.2.3. Estudi de la puresa de mostres cristal·lines per difracció de raigs X en pols

Els compostos monodimensionals, *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, i dinuclears, $[\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Cr}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, s'obtenen a partir del mateix procediment experimental i cristal·litzen, en la majoria dels casos, conjuntament amb igual forma i color. De moment no s'ha pogut optimitzar un procés de síntesi diferent per a cada tipus de compost. Degut a la mateixa morfologia i color dels cristalls, es dóna la situació que una mostra cristal·lina conté els dos tipus de compostos per un mateix ió Ln^{3+} . Les anàlisis elementals d'aquesta mostra no són suficientment representatives de la seva puresa, ja que la fórmula empírica dels dos tipus de complexos es diferencia només en una molècula d'aigua. Aquesta variació de 18 g sobre un pes molecular en tots els compostos al voltant de 700 g, és prou petita com per quedar emmascarada dintre de l'error experimental d'aquesta tècnica. Per tal de determinar la puresa de les mostres cristal·lines es van realitzar les mesures de difracció de raigs X en pols a temperatura ambient de totes elles.

Per poder realitzar aquest estudi de puresa, es va simular el difractograma que correspon a cada compost a partir de les dades estructurals (model estructural) obtingudes mitjançant la difracció de raigs X de monocristall. Tot seguit es va ajustar el difractograma de raigs X en pols de la mostra cristal·lina tot determinant els paràmetres de cel·la. L'ajust es va dur a terme pel mètode de Rietveld⁴² utilitzant el programa FULLPROF.⁴³

Aquest estudi ha determinat que pels ions Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} i Yb^{3+} les corresponents mostres cristal·lines són pures i els respectius compostos corresponen al model estructural dels complexos monodimensionals de fórmula

⁴² Rietveld, M. H.; *J. Applied Cryst.*; **1969**, 2, 65.

⁴³ Rodríguez-Carvajal, J.; *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congreso of the IUCr.*; Toulouse, France.; **1990**, 127.

cis- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Per a la resta d'ions Ln^{3+} les corresponents mostres cristal·lines no s'han obtingut pures.

Els difractogrames s'han ajustat en el rang de 2θ entre 3 i 53° . Els paràmetres afinats han estat un total de 11 pel compost $[\text{EuCrdfm}]_n$, 13 pels complexos $[\text{LnCrdfm}]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Tb}$ i Yb) i 14 pel cas del $[\text{HoCrdfm}]_n$. En aquest conjunt de paràmetres s'hi troben els de la funció d'amplada i asimetria dels pics, els de tractament del fons del difractograma i evidentment els paràmetres de cel·la del cristall (a , b , c i β) i el volum d'aquesta.

Després de la conversió en l'afinament de tots els paràmetres, els valors obtinguts per als paràmetres i volum ($V_{\text{cel·la}}$) de cel·la pels compostos $[\text{LnCrdfm}]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$ i Yb) es recullen a la taula II.12.

Taula II.12. Paràmetres estructurals obtinguts mitjançant la DRX de mostres en pols dels compostos $[\text{LnCrdfm}]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$ i Yb). * Els valors en cursiva corresponen a les dades cristal·logràfiques del model estructural obtingut a partir de la DRX de monocristall a 203 K.

$[\text{LnCrdfm}]_n$	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\beta(^{\circ})$	$V_{\text{cel·la}}(\text{\AA}^3)$
$[\text{NdCrdfm}]_n$	13,1895(5) <i>13,218(4)*</i>	12,9874(1) <i>12,967(3)</i>	19,2118(3) <i>19,068(3)</i>	109,910(2) <i>110,280(7)</i>	3094,2(1) <i>3065,6(13)</i>
$[\text{EuCrdfm}]_n$	13,143(1) <i>13,170(4)</i>	12,903(1) <i>12,887(3)</i>	19,815(2) <i>19,074(3)</i>	109,691(9) <i>110,196(7)</i>	3063,3(7) <i>3038,2(13)</i>
$[\text{TbCrdfm}]_n$	13,1028(5) <i>13,113(6)</i>	12,8485(4) <i>12,864(4)</i>	19,1729(8) <i>19,088(6)</i>	109,500(3) <i>110,089(11)</i>	3042,6(2) <i>3024,0(19)</i>
$[\text{HoCrdfm}]_n$	13,074(11) <i>13,079(3)</i>	12,8071(2) <i>12,800</i>	19,168(1) <i>19,057(3)</i>	109,422(5) <i>110,070(6)</i>	3026,9(3) <i>2996,6(10)</i>
$[\text{YbCrdfm}]_n$	13,0255(3) <i>13,043(4)</i>	12,7433(3) <i>12,738(4)</i>	19,1581(5) <i>19,077(3)</i>	109,240(1) <i>109,990(6)</i>	3002,4(1) <i>2978,5(14)</i>

A continuació es mostra la representació gràfica de la intensitat enfront de l'angle 2θ per a cadascun dels complexos $[\text{LnCrdfm}]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$ i Yb), en

la qual hi ha: el difractograma simulat a partir del model estructural obtingut per DRX de monocristall del compost $[\text{LnCrdfm}]_n$ (*Ycalc*), el difractograma ajustat de la mostra cristal·lina del compost corresponent (*Yobs*), i la resta d'aquests dos difractogrames (*Yobs-Ycalc*).

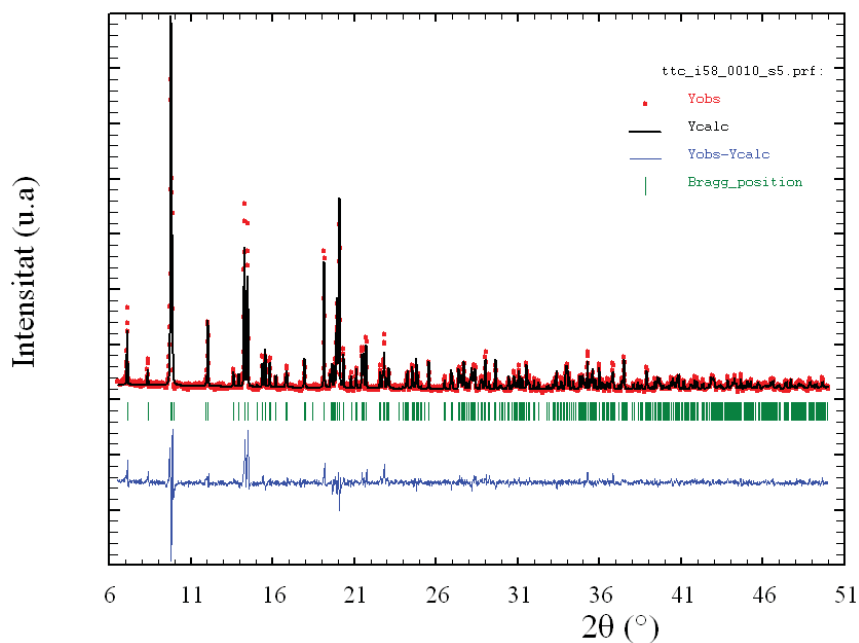


Fig. II.42. Difractogrames experimental ajustat (*Yobs*) i simulat (*Ycalc*) del compost $[\text{NdCrdfm}]_n$.

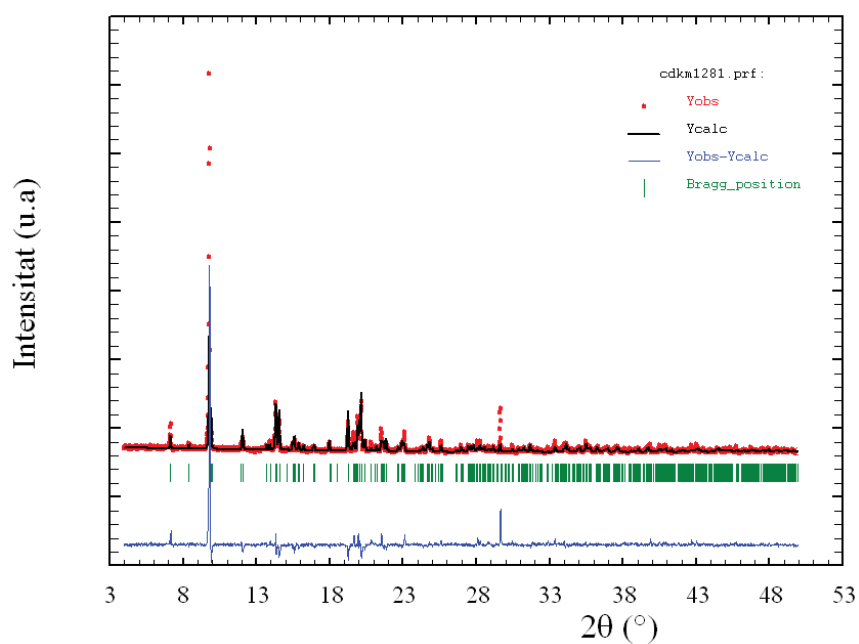


Fig. II.43. Difractogrames experimental ajustat (*Yobs*) i simulat (*Ycalc*) del compost $[\text{EuCrdfm}]_n$.

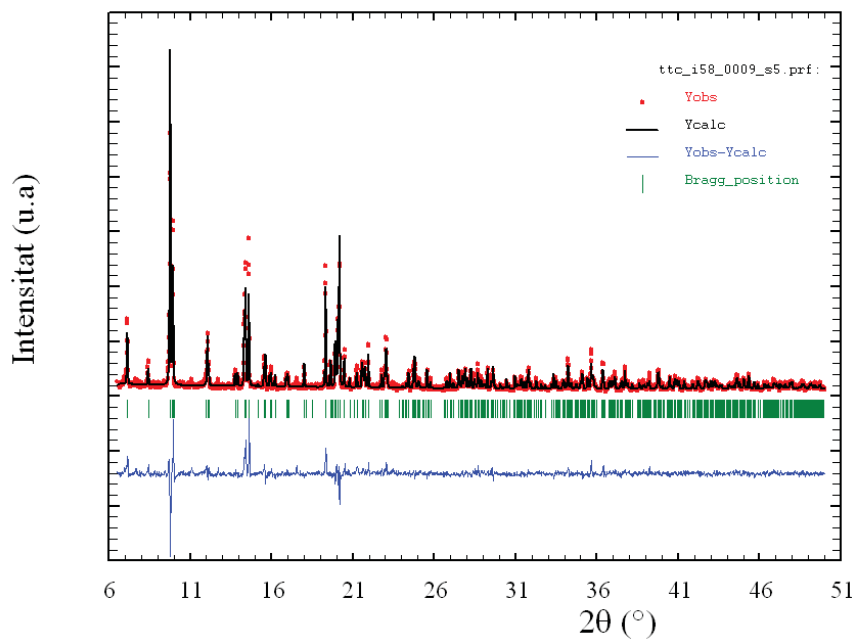


Fig. II.44. Difractogrames experimental ajustat (*Yobs*) i simulat (*Ycalc*) del compost $[\text{TbCrdfm}]_n$.

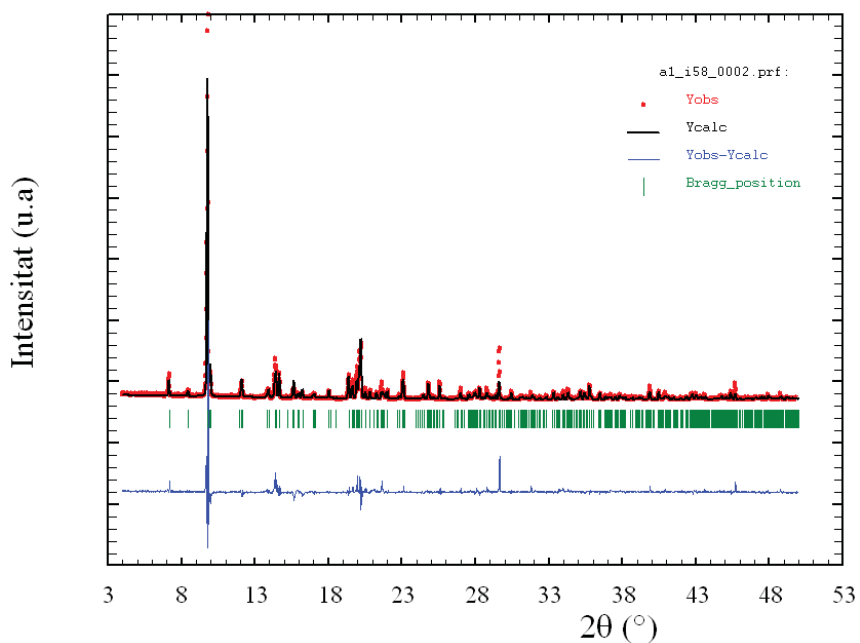


Fig. II.45. Difractogrames experimental ajustat (*Yobs*) i simulat (*Ycalc*) del compost $[\text{HoCrdfm}]_n$.

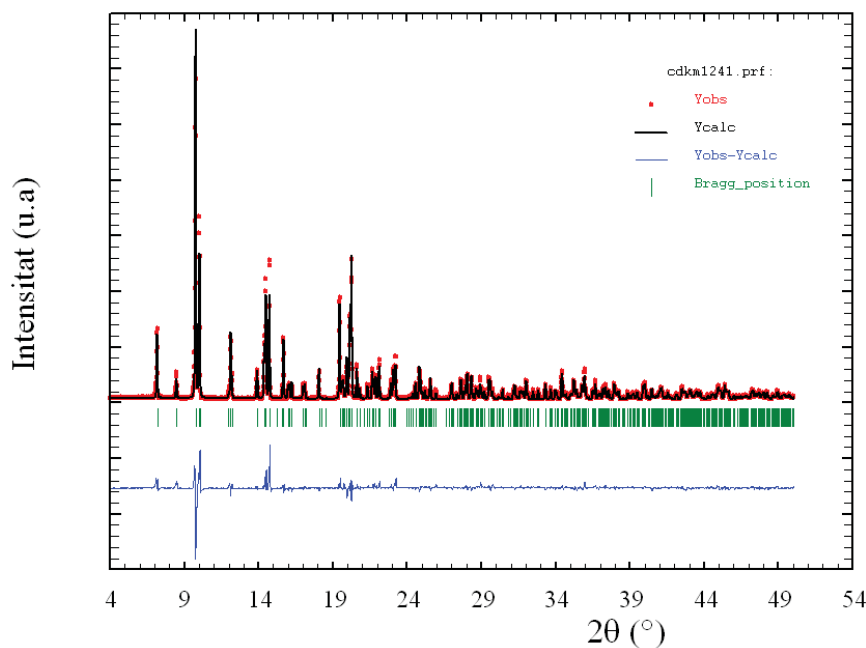


Fig. II.46. Diffractogrames experimental ajustat (*Yobs*) i simulat (*Ycalc*) del compost $[\text{YbCrdfm}]_n$.

Els paràmetres i volum de cel·la afinats, b , c i $V_{\text{cel·la}}$, respectivament, presenten uns valors majors que els corresponents obtinguts mitjançant la difracció de raigs X de monocristall. Aquest fet es deu a la dilatació tèrmica que existeix en els cristalls, ja que la mesura de DRX en pols es va dur a terme a temperatura ambient mentre que la difracció de raigs X de monocristall es va realitzar a baixa temperatura (203 K).

3.3. Estudi del comportament magnètic dels compostos monodimensionals: *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$ i Yb)

L'estudi del comportament magnètic es va realitzar només pels compostos $[\text{LnCrdfm}]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$ i Yb), dels quals l'anàlisi de les dades de DRX en pols va confirmar que les corresponents mostres cristal·lines eren pures. En aquests compostos es va emprar el mètode empíric descrit a l'Apartat 4 del Capítol I per tal de determinar la naturalesa de la interacció magnètica entre els ions Ln^{3+} i Cr^{3+} a través del lligand pont cianur.

Prèviament, al Grup de Recerca d'Interaccions Magnètiques es va sintetitzar la família de compostos dinuclears, emprant $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ en lloc de $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, de fórmula $[\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Co}(\text{CN})_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = ions lantànid(III), excepte el promeci i el luteci; $1 \leq n \leq 2$) i abreujats com $[\text{LnCo}]$.²³ Aquests compostos no són isoestructurals als anàlegs amb $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, ja que aquests últims són monodimensionals. No obstant, en analitzar els dos tipus d'estructures s'observen coincidències i similituds entre les dues: l'esfera de coordinació de l'ió Ln^{3+} presenta el mateix nombre i tipus de lligands, només es diferencien per la substitució d'un grup cianur per una molècula d'aigua en els complexos dinuclears, i les distàncies d'enllaç entre els àtoms són molt similars en els dos casos. Els ions Ln^{3+} interaccionen feblement amb altres metalls paramagnètics degut al caràcter intern dels seus electrons desaparellats situats als orbitals $4f$, per tant als compostos monodimensionals $[\text{LnCr}(\text{dmf})_n]$ es pot aplicar l'aproximació de considerar-los magnèticament com entitats dinuclears. Tenint en compte aquest fet i la similitud entre els dos tipus d'estructures, $[\text{LnCr}(\text{dmf})_n]$ i $[\text{LnCo}]$, s'ha aplicat el mètode empíric per a l'estudi de la naturalesa de l'acoblament magnètic entre els ions Ln^{3+} i Cr^{3+} en els compostos $[\text{LnCr}(\text{dmf})_n]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$ i Yb).

En aquesta metodologia d'estudi de la interacció magnètica entre els ions Ln^{3+} i Cr^{3+} , els compostos $[\text{LnCo}]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$ i Yb) permetran aïllar la contribució de l'acoblament espín-òrbita i del camp cristal·lí de cadascun dels ions lantànid(III). Per altra banda, el compost $[\text{LaCr}(\text{dmf})_n]$ proporcionarà el comportament magnètic de l'ió Cr^{3+} en un entorn cristal·lí molt similar. Pels compostos $[\text{LnCo}]$, els valors de $\chi_M T$ a temperatura ambient corresponen o s'apropen molt al valor teòric que cal esperar per l'ió Ln^{3+} lliure (taula I.1, Capítol I); pel compost $[\text{LaCr}(\text{dmf})_n]$ el valor de $\chi_M T$ ($1,90 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) a aquesta mateixa temperatura és molt proper al de l'ió Cr^{3+} lliure ($1,87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$).

Per a cada compost es presentaran dues gràfiques: $\chi_M T$ enfront de T que contindrà $\chi_M^{\text{LnCr}} T, \chi_M^{\text{LnCo}} T, \chi_M^{\text{LaCr}} T$ i $\Delta(\chi_M T)$ [$\Delta(\chi_M T) = \chi_M^{\text{LnCr}} T - \chi_M^{\text{LnCo}} T$]; i M enfront de H que contindrà M^{LnCr} i *suma* (suma = $M^{\text{LaCr}} + M^{\text{LnCo}}$).

[HoCrdfm]_n i [YbCrdfm]_n

Els compostos [HoCrdfm]_n i [YbCrdfm]_n presenten un comportament magnètic similar. El sistema [HoCrbpy]_n, $\chi_M^{\text{HoCr}} T$ presenta un valor de 16,00 cm³mol⁻¹K a la temperatura de 300 K, (el qual està d'acord amb la suma dels valors de $\chi_M T$ dels ions Ho³⁺ i Cr³⁺ aïllats, 15,97 cm³mol⁻¹K), i decreix en disminuir la temperatura fins a 3,27 cm³mol⁻¹K. (Figura II.47)

En el cas del complex [YbCrdfm]_n, la corba $\chi_M^{\text{YbCr}} T$ comença a un valor de 4,49 cm³mol⁻¹K a 300 K, (el qual està d'acord amb la suma dels valors de $\chi_M T$ dels ions Yb³⁺ i Cr³⁺ aïllats, 4,47 cm³mol⁻¹K), i decreix en disminuir la temperatura fins a un valor de 2,27 cm³mol⁻¹K. (Figura II.48)

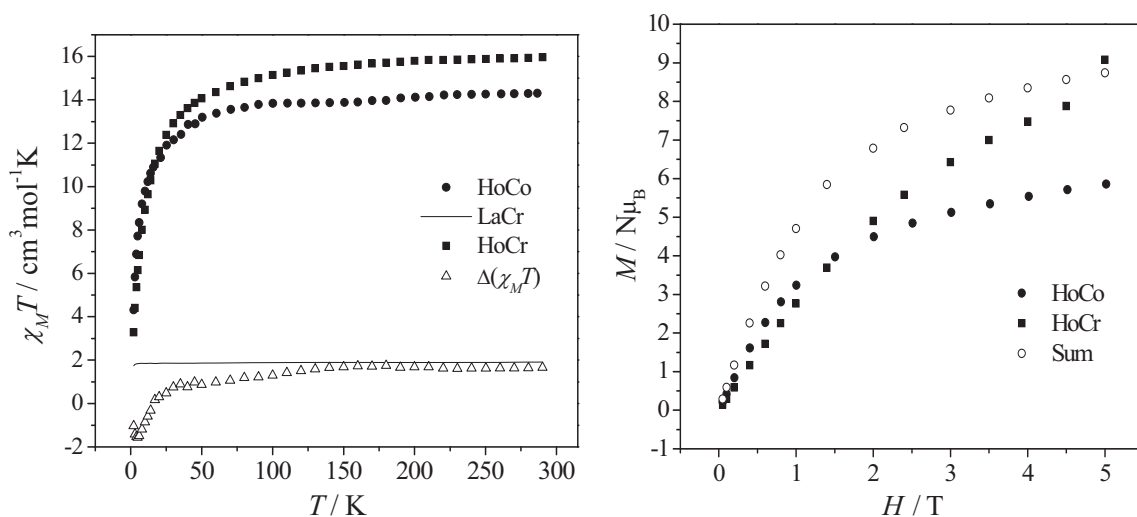


Fig. II.47. a) Valors de $\chi_M^{\text{HoCr}} T, \chi_M^{\text{HoCo}} T, \Delta(\chi_M T) = \chi_M^{\text{HoCr}} T - \chi_M^{\text{HoCo}} T$ i $\chi_M^{\text{LaCr}} T$ en funció de la temperatura. b) Valors de M^{HoCr} i suma = $M^{\text{LaCr}} + M^{\text{HoCo}}$ en funció del camp magnètic aplicat a 2 K.

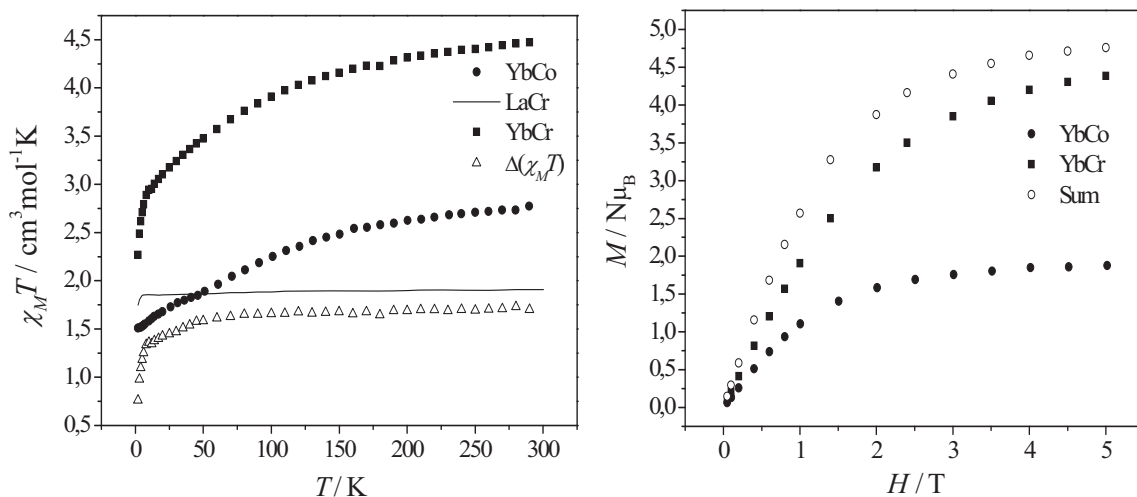


Fig. II.48. a) Valors de $\chi_M^{\text{YbCr}}T$, $\chi_M^{\text{YbCo}}T$, $\Delta(\chi_M T) = \chi_M^{\text{YbCr}}T - \chi_M^{\text{YbCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LaCr}}T$ en funció de la temperatura. b) Valors de M^{YbCr} i suma = $M^{\text{LaCr}} + M^{\text{YbCo}}$ en funció del camp magnètic aplicat a 2 K.

En els dos casos, a partir aproximadament de 100 K pel compost $[\text{HoCrdfm}]_n$ i de 50 K pel complex $[\text{YbCrdfm}]_n$, la corba $\Delta(\chi_M T)$ es desvia prenent valors inferiors als de $\chi_M^{\text{LaCr}}T$, evidenciant la interacció antiferromagnètica entre els ions Ln^{3+} i Cr^{3+} . Les mesures de la magnetització ho confirmen, en ser els valors de M^{HoCr} o M^{YbCr} (segons el compost) inferiors als de la resultant de la suma de les magnetitzacions dels corresponents sistemes $M^{\text{LaCr}} + M^{\text{HoCo}}$ i $M^{\text{LaCr}} + M^{\text{YbCo}}$.

$[\text{TbCrdfm}]_n$

La corba $\chi_M^{\text{TbCr}}T$, a 5000 G, comença a un valor de $13,88 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a una temperatura de 300 K, (el qual està d'acord amb la suma dels valors de $\chi_M T$ dels ions Tb^{3+} i Cr^{3+} aïllats, $13,72 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), i decreix en disminuir la temperatura fins a un valor de $6,29 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Per a temperatures inferiors a $T = 200 \text{ K}$, aproximadament, $\Delta(\chi_M T)$ es desvia per sota $\chi_M^{\text{LaCr}}T$, indicant interacció antiferromagnètica. Els valors de M^{TbCr} ho confirmen en ser menors dels corresponents a la suma de $M^{\text{LaCr}} + M^{\text{TbCo}}$. (Figura II.49)

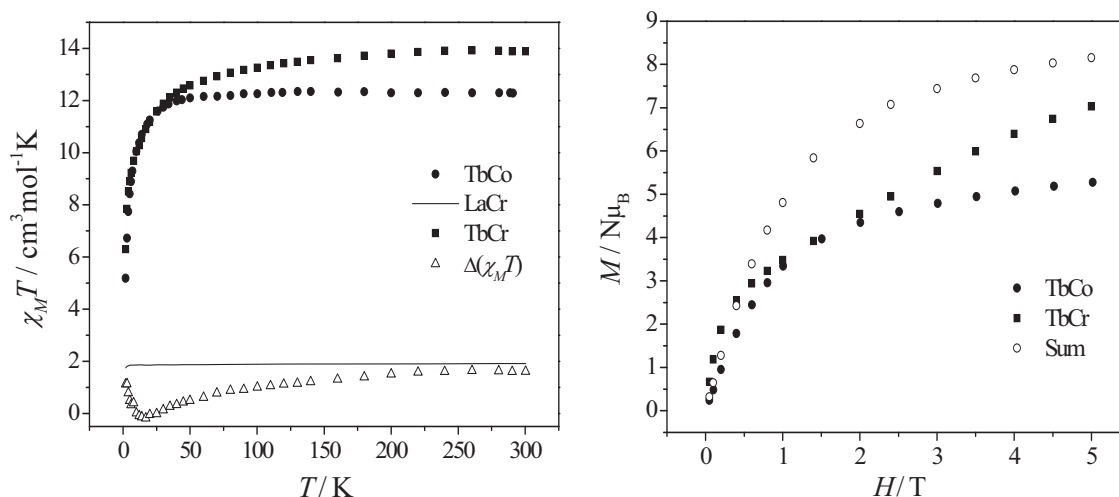


Fig. II.49. a) Valors de $\chi_M^{\text{TbCr}}T$, $\chi_M^{\text{TbCo}}T$, $\Delta(\chi_M T) = \chi_M^{\text{TbCr}}T - \chi_M^{\text{TbCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LaCr}}T$ en funció de la temperatura. b) Valors de M^{TbCr} i suma = $M^{\text{LaCr}} + M^{\text{TbCo}}$ en funció del camp magnètic aplicat a 2 K.

La pujada de la corba de $\Delta(\chi_M T)$ a baixes temperatures és degut a l'existència d'ordre tridimensional. Aquest fet s'observa a la gràfica de M enfront de H , on per a camps magnètics baixos, la corba M^{TbCr} pren valors lleugerament superiors a la corba *Sum*. Per contra, en augmentar el camp magnètic extern els valors de M^{TbCr} decreixen respecte als de *Sum*, evidenciant la desaparició de l'ordre magnètic i corroborant la presència d'acoblament antiferromagnètic entre els ions Tb^{3+} i Cr^{3+} .

Es dugueren a terme mesures de χ_M a diferents camps magnètics (figura II.50). A la gràfica es pot observar la dependència de $\chi_M T$, per sota de 11,9 K, que és inversament proporcional al camp magnètic aplicat. Aquest fet és indicatiu de la possible presència d'ordenament magnètic a baixa temperatura. Existeixen dos màxims a les temperatures de 9,5 i 3,7 K, en els quals $\chi_M T$ varia inversament proporcional al camp magnètic i dels quals no es coneix, de moment, el seu origen.

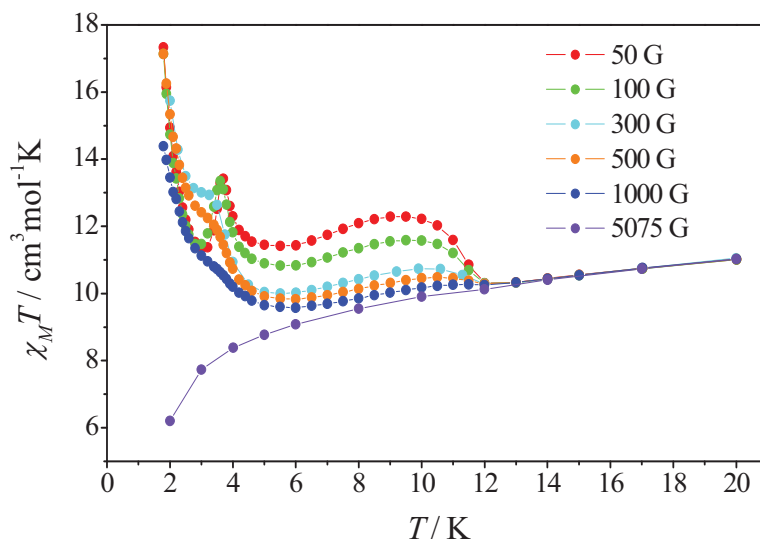


Fig. II.50. Dependència tèrmica del valor de $\chi_M T$ a diferents camps magnètics aplicats pel compost $[\text{TbCrdfm}]_n$.

Per tal de confirmar la presència d'ordre magnètic a baixa temperatura es van dur a terme les mesures de la susceptibilitat magnètica a camp altern (mesures *ac*) (figura II.51). A la gràfica s'observa l'inici del senyal de la susceptibilitat en fora de fase a 11,9 K, el qual adquireix, a 10,59 K, un màxim que no varia la seva posició en funció de la freqüència d'aplicació del camp magnètic. La presència d'ordre magnètic és degut, probablement, a l'existència d'interaccions cristal·logràfiques de curt abast que configuren una xarxa supramolecular tridimensional. A la temperatura de 2 K no s'observa cicle d'histèresis.

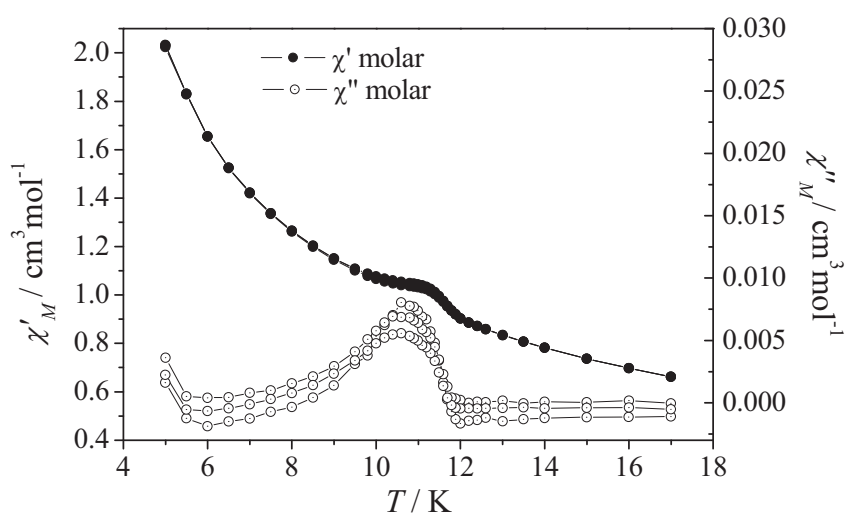


Fig. II.51. Representació de la component en fase (χ') i fora de fase (χ'') de la susceptibilitat *ac* del compost $[\text{TbCrdfm}]_n$ a 290, 40 i 14 Hz.

[NdCrdfm]_n

A $T = 300 \text{ K}$ el valor de $\chi_M^{\text{NdCr}}T$ és de $3,64 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$, el qual s'apropa a la suma dels valors de $\chi_M T$ dels ions Nd^{3+} i Cr^{3+} aïllats, $3,54 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$. La corba decreix en disminuir la temperatura fins a un valor de $\chi_M T$ de $2,76 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ i després augmenta fins a $4,02 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ a $T = 2 \text{ K}$. Les corbes $\Delta(\chi_M T)$ i $\chi_M^{\text{LaCr}}T$ es mantenen pràcticament paral·leles fins a 75 K , aproximadament, temperatura a partir de la qual $\Delta(\chi_M T)$ es desvia per sobre de $\chi_M^{\text{LaCr}}T$, indicant interacció ferromagnètica entre els ions Nd^{3+} i Cr^{3+} . Els valors de M^{NdCr} ho confirmen en ser superiors, des de camps magnètics baixos fins a 25000 G , als corresponents de la suma de $M^{\text{LaCr}} + M^{\text{NdCo}}$. (Figura II.52)

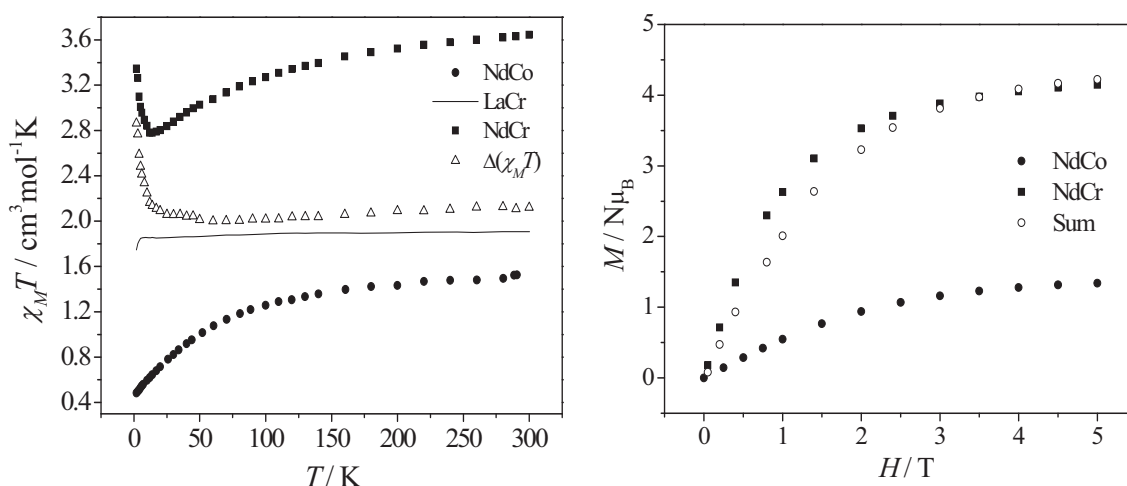


Fig. II.52. a) Valors de $\chi_M^{\text{NdCr}}T$, $\chi_M^{\text{NdCo}}T$, $\Delta(\chi_M T) = \chi_M^{\text{NdCr}}T - \chi_M^{\text{NdCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LaCr}}T$ en funció de la temperatura. b) Valors de M^{NdCr} i suma = $M^{\text{LaCr}} + M^{\text{NdCo}}$ en funció del camp magnètic aplicat a 2 K .

Per tal d'estudiar si el compost es podia comportar com un imant de base molecular a baixa temperatura es van realitzar les mesures de $\chi_M^{\text{NdCr}}T$ enfront de T a diferents camps magnètics aplicats, i es va observar com $\chi_M^{\text{NdCr}}T$ no variava amb el camp magnètic aplicat. Aquest fet era indicatiu de la inexistència d'ordre magnètic tridimensional que, les mesures de la susceptibilitat a camp altern (mesures *ac*), corroboraren en no existir senyal de la susceptibilitat magnètica en fora de fase.

[EuCrdfm]_n

L'ió Eu^{3+} té el terme fonamental no magnètic ${}^7\text{F}_0$ molt proper al primer terme excitat ${}^7\text{F}_1$, el qual acostuma a estar poblat a temperatura ambient proporcionant un rang de valors experimentals de $\chi_M T$ de 1,44-1,62 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. A $T = 300 \text{ K}$ el valor de $\chi_M^{\text{EuCr}} T$, 3,35 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, concorda amb la suma de $\chi_M^{\text{Eu}} T$ (valor dintre del rang) i $\chi_M T$ per l'ió Cr^{3+} aïllat ($\chi_M^{\text{LaCr}} T = 1,90 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$); i decreix amb la temperatura fins a 1,66 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. (Figura II.53)

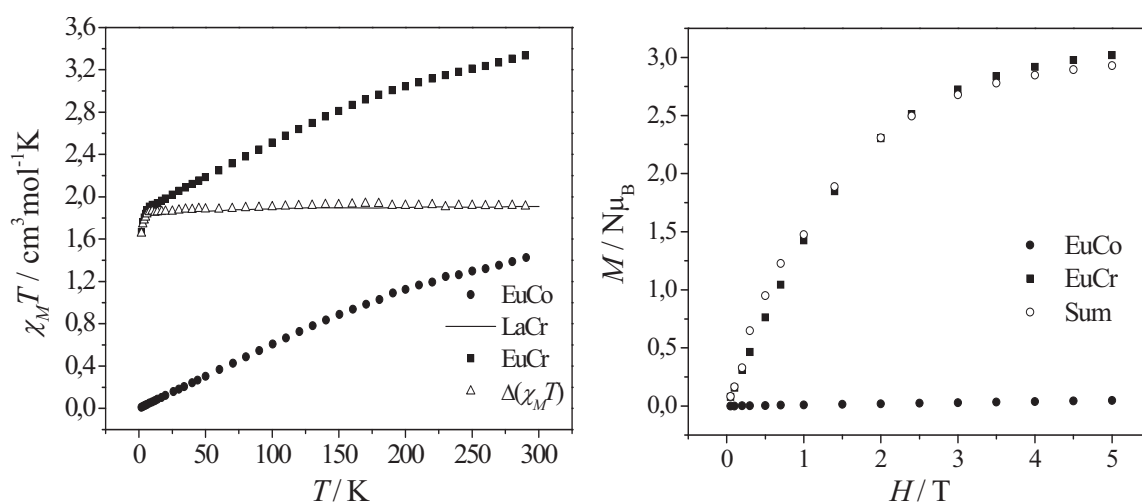


Fig. II.53. a) Valors de $\chi_M^{\text{EuCr}} T$, $\chi_M^{\text{EuCo}} T$, $\Delta(\chi_M T) = \chi_M^{\text{EuCr}} T - \chi_M^{\text{EuCo}} T$ i $\chi_M^{\text{LaCr}} T$ en funció de la temperatura. b) Valors de M^{EuCr} i suma = $M^{\text{LaCr}} + M^{\text{EuCo}}$ en funció del camp magnètic aplicat a 2 K.

En el compost $[\text{EuCrbpy}]_n$ la interacció $\text{Eu}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ és negligible, ja que les corbes $\Delta(\chi_M T)$ i $\chi_M^{\text{LaCr}} T$ són superposables en tot el rang de temperatures estudiat (300-2 K). Les mesures de la magnetització en funció del camp a $T = 2 \text{ K}$ (M^{EuCr}), coincideixen amb la suma de les magnetitzacions corresponents als dos sistemes paramagnètics aïllats (suma = $M^{\text{LaCr}} + M^{\text{EuCo}}$), fet que corrobora la inexistència d'intercanvi magnètic entre els ions Eu^{3+} i Cr^{3+} .

4. DISCUSSIÓ DELS RESULTATS

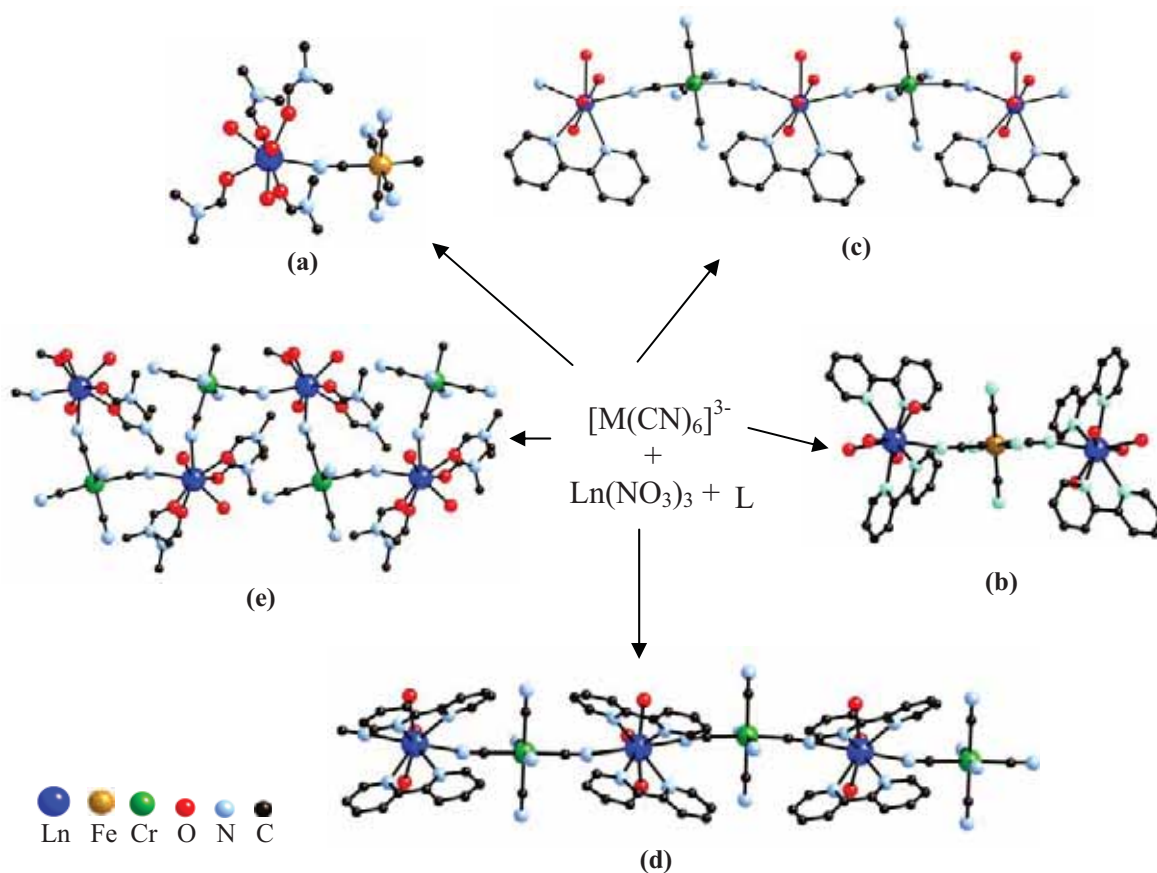
Aproximadament l'any 2000, es va iniciar al Grup d'Interaccions Magnètiques la síntesi de compostos mixtos *d-f*. L'estratègia de síntesi era la unió de les entitats $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{Co}$ i Cr) i $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tot emprant lligands orgànics com a lligands bloquejants de l'ió Ln^{3+} . En aquesta Memòria s'ha presentat els corresponents complexos obtinguts amb la unitat $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. A continuació es comentaran les variacions estructurals al llarg de la sèrie dels ions lantànids ja sigui canviant la entitat $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ o el lligand bloquejant de l'ió Ln^{3+} ; així com també les propietats magnètiques d'aquest conjunt de compostos.

- *Característiques estructurals*

Anteriorment al grup, utilitzant les entitats $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ i $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ i *N,N'*-dimetilformamida com a lligand bloquejant de l'ió Ln^{3+} es van obtenir dues famílies de compostos de fórmula $[\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{M}(\text{CN})_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} =$ tots els ions lantànid excepte el prometi i el luteci), esquema II.2a. En emprar 2,2'-bipiridina en lloc de *N,N'*-dimetilformamida es van observar variacions estructurals en avançar al llarg de la sèrie del lantànids. Els ions Ln^{3+} més lleugers donen lloc a complexos trinuclears de fórmula *trans*- $[\text{Ln}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\mu\text{-CN})_2\text{M}(\text{CN})_4][\text{M}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (esquema II.2b), mentre que els ions Ln^{3+} més pesants compostos compostos monodimensionals de fórmula *trans*- $[\text{Ln}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_4(\mu\text{-CN})_2\text{M}(\text{CN})_4]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5nbpy$ (esquema II.2c). Si l'entitat és el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ l'ió Nd^{3+} marca el límit del complexos trinuclears, mentre que si la unitat és el $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ l'ió Sm^{3+} és el que delimita entre els dos tipus d'estructures.

En canviar l'entitat $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ també s'observen canvis estructurals. Emprant $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ en lloc de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ i 2,2'-bipiridina com a lligand bloquejant s'obtenen dos tipus de compostos monodimensionals. Pels ions $\text{Ln}^{3+} = \text{La-Nd}$ els complexos presenten la fórmula *trans*- $[\text{Ln}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})_2\text{Cr}(\text{CN})_4]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 3,5nbpy$ (esquema II.2d). Per la resta d'ions Ln^{3+} (Sm-Lu , també el Nd) la

fórmula és *trans*- $[\text{Ln}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Cr}(\text{CN})_4]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5n\text{bpy}$ (esquema II.2c), els quals són isoestructurals als anàlegs amb $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ i $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. En usar *N,N'*-dimetilformamida en lloc de 2,2'-bipiridina s'obté una nova família de compostos monodimensionals de fórmula *cis*- $[\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-CN})_2\text{Cr}(\text{CN})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (esquema II.2e), i dos complexos dinuclears de fórmula $[\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Cr}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$ i Ho) que són isoestructurals als anàlegs amb $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ i $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, esquema II.2a.



Esquema II.2. Conjunt de tipus d'estructures obtingudes a partir de la unió de les entitats $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{Co}$ i Cr) i $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ amb 2,2'-bipiridina o *N,N'*-dimetilformamida (L) com a lligands bloquejants de l'ió Ln^{3+} .

A la taula II.13 es mostra una recopilació del tipus d'estructures del conjunt de famílies de compostos citades anteriorment, així com també l'evolució del nombre de coordinació de l'ió Ln^{3+} en avançar al llarg de la sèrie.

Taula II.13. Canvis estructurals en el conjunt de sistemes $[\text{Ln-M-L}]$, on $\text{M}^{3+} = \text{Co}, \text{Fe}$ i Cr ; $\text{Ln}^{3+} = \text{La-Lu}$ i $\text{L} = \text{bpy}$ o dmf .

$[\text{Ln-M-L}]$	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$[\text{Ln-Co-bpy}]^{11,29}$	Trinuclears: $[\text{Ln}_2\text{Cobpy}]$ (nº coord. ió $\text{Ln}^{3+} = 9$)					1D: $[\text{LnCobpy}]_n$ (nº coord. ió $\text{Ln}^{3+} = 8$)								-
$[\text{Ln-Fe-bpy}]^{11,29}$	Trinuclears: $[\text{Ln}_2\text{Febpy}]$ (nº coord. ió $\text{Ln}^{3+} = 9$)					1D: $[\text{LnFebpy}]_n$ (nº coord. ió $\text{Ln}^{3+} = 8$)								-
$[\text{Ln-Cr-bpy}]^{10,*}$	1D: $[\text{LnCr}(\text{bpy})_2]_n$ (nº coord. ió $\text{Ln}^{3+} = 9$)					1D: $[\text{LnCrbpy}]_n$ (nº coord. ió $\text{Ln}^{3+} = 8$) (Si $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}$, s'obté també $[\text{NdCr}(\text{bpy})_2]_n$)								-
$[\text{Ln-Co-dmf}]^{23}$	Dinuclears: $[\text{LnCo}]$ (nº coord. ió $\text{Ln}^{3+} = 8$)													-
$[\text{Ln-Fe-dmf}]^{23}$	Dinuclears: $[\text{LnFe}]$ (nº coord. ió $\text{Ln}^{3+} = 8$)													-
$[\text{Ln-Cr-dmf}]^{10,6,*}$	1D: $[\text{LnCr dmf}]_n$ (nº coord. ió $\text{Ln}^{3+} = 8$) (Si $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$ i Ho , també s'obtenen compostos dinuclears, $[\text{LnCr}]$)													-

* Aquesta Memòria

Resumint aquest conjunt de canvis estructurals es pot concloure que, en mantenir fix el lligand bloquejant de l'ió Ln^{3+} , 2,2'-bipiridina:

- S'observen canvis en la dimensionalitat de l'estructura i en el nombre de coordinació de l'ió lantànid(III) en avançar al llarg de la sèrie quan s'utilitzen les entitats $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Co}$ i Fe). Si $\text{M}^{3+} = \text{Cr}$, la dimensionalitat es manté però canvia el tipus d'estructura i l'esfera de coordinació de l'ió lantànid(III).
- Es pot apreciar l'ió Ln^{3+} a partir del qual es produeixen els canvis estructurals entre les tres famílies de compostos segons la unitat $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ usada.

Es pot concloure que en mantenir fix el lligand bloquejant de l'ió Ln^{3+} , *N,N'*-dimetilformamida:

- No s'observen canvis en la dimensionalitat de l'estructura i en el nombre de coordinació de l'ió lantànid(III) en avançar al llarg de la sèrie quan s'utilitzen les entitats $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Co}$ i Fe). Si $\text{M}^{3+} = \text{Cr}$, es manté el nombre de coordinació de l'ió Ln^{3+} però s'obtenen dues famílies de compostos de diferent dimensionalitat.
- En emprar les unitats $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ i $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ s'obtenen compostos dinuclears, mentre que amb l'entitat $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ s'obtenen complexos monodimensionals i dinuclears, essent aquests últims isoestructurals als anàlegs amb Co^{3+} i Fe^{3+} .

- Propietats magnètiques

A la taula II.14 es mostra un recull de la naturalesa de l'acoblament magnètic entre els ions Fe^{3+} - Ln^{3+} i Cr^{3+} - Ln^{3+} en el conjunt de sistemes $[\text{Ln-Fe-bpy}]$, $[\text{Ln-Fe-dmf}]$, $[\text{Ln-Cr-bpy}]$ i $[\text{Ln-Cr-dmf}]$.

Taula II.14. Naturalesa de l'acoblament magnètic Ln^{3+} - M^{3+} ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}$ i Cr) en diferents famílies de compostos. AF = interacció antiferromagnètica, F = interacció ferromagnètica, IN = interacció negligible, ? = interacció no resolta, a = ordre magnètic tridimensional.

$[\text{Ln-M-L}]$	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
$[\text{Ln-Fe-bpy}]^{11,29}$	IN	IN	IN	? ^a	IN	AF	AF	AF ^a	IN	IN	IN	IN
$[\text{Ln-Fe-dmf}]^{23}$	AF	IN	AF	IN	IN	AF	F	AF	F	IN	F	IN
$[\text{Ln-Cr-bpy}]^{10,*}$	F	?	F	? ^a	IN	AF ¹⁰	AF	AF	AF	AF	AF	IN
$[\text{Ln-Cr-dmf}]^{10,6,*}$?	?	F	F ⁶	IN	AF ¹⁰	AF ^a	?	AF	?	?	AF

* Aquesta Memòria

La naturalesa de l'acoblament magnètic entre els ions Cr^{3+} i Ln^{3+} presents en les dues famílies de compostos, $[\text{Ln-Cr-bpy}]$ i $[\text{Ln-Cr-dmf}]$, presentades en aquest

capítol, s'ha obtingut mitjançant l'aplicació del mètode qualitatiu comentat en el Capítol I. Pel compost $[\text{PrCr bpy}]_n$, en no ésser isoestructural al complex anàleg amb Co^{3+} ($[\text{Pr}_2\text{Co bpy}]$), no s'ha pogut resoldre el signe de la interacció magnètica entre els centres metàl·lics. Pels compostos $[\text{LnCr dmf}]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Dy}, \text{Er}$ i Tm) no s'han dut a terme les mesures magnètiques ja que, de moment, no s'han obtingut mostres cristal·lines pures.

En els sistemes $\text{Eu}^{3+}-\text{M}^{3+}$, l'intercanvi magnètic entre els ions Eu^{3+} i M^{3+} ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}$ i Cr) és negligible i esperat degut a l'estat fonamental no magnètic que presenta l'ió Eu^{3+} .

A la bibliografia existeixen un conjunt de compostos mixtes *3d-4f* en els quals l'ió lantànid(III) és el samari i el metall de transició forma part de la entitat $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$; la majoria d'ells presenten ordre magnètic a baixa temperatura. A la taula II.15 es troben recollides per aquests complexos les següents dades: la dimensionalitat de l'estructura, la temperatura crítica (T_c) i el camp coercitiu (H_c). La substitució de l'ió Sm^{3+} per un altre ió Ln^{3+} dóna lloc a compostos isoestructurals que sovint perden l'ordre magnètic que el seu anàleg amb samari(III) sí que té. Aquest fet es posa de manifest a la taula II.14 tot i que s'hi pot observar un parell d'excepcions, és el cas dels compostos $[\text{DyFe bpy}]_n$ i $[\text{TbCr dmf}]_n$ que presenten un ordenament magnètic per sota de 2,5 K i 11,9 K, respectivament, probablement degut a l'existència d'interaccions de pont d'hidrogen i/o de tipus $\pi-\pi$ que formen un xarxa supramolecular tridimensional. En concret pel compost $[\text{TbCr dmf}]_n$, resta realitzar un estudi profund per tal de poder explicar el comportament magnètic peculiar que presenta. A la bibliografia es troben dos compostos tridimensionals amb l'ió Tb^{3+} que presenten ordre magnètic, $[\text{TbFe}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{TbCr}(\text{CN})_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, amb temperatures crítiques de 5,7 i 11,7 K, respectivament.²

Taula II.15. Compostos *3d-4f* de samari(III) amb ordre magnètic a baixa temperatura.

Fórmula molecular	Dimensionalitat	T_c (K)	H_c (G)	Ref.
$[\text{SmFe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3D	3,5	5000 (a 1,3 K)	2
$[\text{SmCr}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3D	10,5	-	2
$[\text{Sm}(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2D	4,2	100 (a 1,85 K)	6
$[\text{Sm}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1D	18	600 (a 5,7 K)	21
$[\text{Sm}(\text{dma})_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1D	3,5	1400 (a 1,8 K)	14
$[\text{SmFebpy}]_n$	1D	3,5	137 (a 2 K)	11
$[\text{SmCrbpy}]_n$	1D	< 2	-	*

* Aquesta Memòria

L'estructura supramolecular amb caràcter tridimensional present en els sistemes $[\text{Ln-Fe-bpy}]$, $[\text{Ln-Fe-dmf}]$, $[\text{Ln-Cr-bpy}]$ i $[\text{Ln-Cr-dmf}]$ és possible gràcies a la presència d'interaccions febles a la xarxa cristal·lina de tipus d'hidrogen i π - π en els complexos $[\text{LnFebpy}]$ i $[\text{LnCrbpy}]$, i només de tipus d'hidrogen en els compostos $[\text{LnFedmf}]$ i $[\text{LnCrdmf}]$. L'efecte d'aquestes interaccions pot quedar solapat amb el de la interacció intramolecular entre els ions Ln^{3+} i M^{3+} ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}$ i Cr), ja que totes dues es poden manifestar amb una magnitud similar a molt baixes temperatures. Per aquesta raó cal ser molt prudent a l'hora d'interpretar les mesures magnètiques per tal d'obtenir una conclusió acurada sobre la naturalesa de l'acoblament magnètic intramolecular $\text{Ln}^{3+}-\text{M}^{3+}$.

La tècnica de rpe en mode perpendicular i paral·lel ha permès en els compostos $[\text{CeFe}]$, $[\text{PrFe}]$, $[\text{EuFe}]$, $[\text{ErCrbpy}]_n$, $[\text{YbCrbpy}]_n$ i $[\text{YbFebpy}]_n$ determinar d'una manera quantitativa la interacció entre els centres metàl·lics.

ABSTRACT

Four different kinds of compounds were prepared and structurally characterized by single crystal X-ray diffraction:

- a) monodimensional compounds of formula *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{bpy})_2]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 3,5n\text{bpy}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$), abbreviated as $[\text{LnCr}(\text{bpy})_2]_n$.
- b) monodimensional compounds of formula *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5n\text{bpy}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$), abbreviated as $[\text{LnCrbpy}]_n$.
- c) monodimensional compounds of formula *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$), abbreviated as $[\text{LnCrdmf}]_n$.
- d) dinuclear compounds of formula $[\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Cr}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$ i Ho), abbreviated as $[\text{LnCr}]$.

Using 2,2'-bipyridine as blocking ligand of the Ln^{3+} ions, except Pm^{3+} and Gd^{3+} , monodimensional compounds with different structure were obtained under the same synthesis conditions. Their structural characterization showed a change in their structure throughout the series: the compounds with the lightest lanthanides crystallize as monodimensional $[\text{LnCr}(\text{bpy})_2]_n$ systems where the Ln^{3+} ion is nine-coordinated; while the ones with the heaviest lanthanides form the monodimensional $[\text{LnCrbpy}]_n$ systems where the Ln^{3+} ion is eight-coordinated. The Nd^{3+} ion establishes the limit between both structural types because it was found in both, $[\text{LnCr}(\text{bpy})_2]_n$ and $[\text{LnCrbpy}]_n$. The variation in the type of structure is a strong evidence of its dependence on the size of the lanthanide ion.

All these complexes show a tridimensional supramolecular structure built by an intricate array of hydrogen bonds and π - π stacking interactions involving

contributions from the coordination and the crystallization of water and bipyridine molecules. For the $[\text{LnCr}(\text{bpy})_2]_n$ compounds, the netted structure encapsulates a decameric water cluster $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ built around a cyclic hexameric core.

Two kinds of complexes were synthesized following the same synthetic procedure with all the lanthanide(III) ions, except Pm^{3+} , Gd^{3+} and Sm^{3+} , using *N,N'*-dimethylformamide as blocking ligand. In contrast with the two previous types of compounds, in this case does not exist a Ln^{3+} ion that marks the limit between the two kinds of compounds: monodimensional $[\text{LnCrdfm}]_n$ systems and dinuclear $[\text{LnCr}]$ entities. In both types of structures the Ln^{3+} ion is eight-coordinated. The only difference is one water molecule that in the dinuclear $[\text{LnCr}]$ entities substitutes one cyanide group that comes from the $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ unit, avoiding that way the proliferation of the monodimensional system. This variation is not appreciable in the elemental analysis. As consequence, in order to verify the purity of the crystalline samples powder X-ray diffraction measurements were carried out. Many efforts have been done with the purpose to obtain pure samples for all the compounds, unfortunately it was possible only for the $[\text{LnCrdfm}]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$ and Yb) systems.

The chains in the $[\text{LnCrdfm}]_n$ systems and the dinuclear entities in the compounds $[\text{LnCr}]$ are connected through hydrogen bonds that involve terminal cyanide groups belonging to the $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ units and coordination and crystallization water molecules, giving rise to a tridimensional supramolecular structure.

The molar susceptibility in the temperature range 2-300 K and the magnetization with the applied magnetic field at 2 K were measured for the following compounds: $[\text{LnCr}(\text{bpy})_2]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ and Nd), $[\text{LnCr}(\text{bpy})]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ and Lu) and $[\text{LnCrdfm}]_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$ and Yb).

The magnetic behaviour of the $[\text{LnCrbpy}]_n$ and $[\text{LnCrdmf}]_n$ compounds was studied using the qualitative approach that has already been described in Chapter I (Section 4). For the $[\text{LnCrbpy}]_n$ systems, the isostructural compounds with diamagnetic Co^{3+} ion, previously prepared in the group,¹¹ allowed the isolation of both, spin-orbit coupling and crystal-field effects, for each lanthanide. The $[\text{LuCrbpy}]_n$ compound was used in order to isolate the Cr^{3+} magnetic component. For the monodimensional $[\text{LnCr}(\text{bpy})_2]_n$ systems it was not possible to apply this qualitative method due to the corresponding compounds with Co^{3+} ion are trinuclear entities.²⁹ For the monodimensional $[\text{LnCrdmf}]_n$ systems, the corresponding $[\text{LnCodmf}]$ compounds are dinuclear units,²³ thus they are not isostructural. In that case is possible to assume the $[\text{LnCrdmf}]_n$ systems as magnetically dinuclear entities because the Ln^{3+} ions exhibit weak interactions due to the inner character of their $4f$ electrons, and the Ln^{3+} ions have similar crystal environment in both series of compounds.

The magnetic results of these complexes are summarized in the table II.14. For the $[\text{EuCrbpy}]_n$, $[\text{YbCrbpy}]_n$ and $[\text{EuCrdmf}]_n$ compounds no appreciable magnetic interaction was found, while an antiferromagnetic interaction was observed for the $[\text{TbCrbpy}]_n$, $[\text{DyCrbpy}]_n$, $[\text{HoCrbpy}]_n$, $[\text{ErCrbpy}]_n$, $[\text{TmCrbpy}]_n$, $[\text{TbCrdmf}]_n$, $[\text{HoCrdmf}]_n$ and $[\text{YbCrdmf}]_n$ compounds, and ferromagnetic for the $[\text{CeCrbpy}]_n$, $[\text{NdCrbpy}]_n$ and $[\text{NdCrdmf}]_n$ complexes. The magnetic results for the analogues compounds with Fe^{3+} ion instead of Cr^{3+} ion are compiled in the same table. Taking a look to all the summarized results no trends along the Ln^{3+} ions series are observed, being that a proof of the crucial influence of the crystal-field of the lanthanide ions on their magnetic properties.

The *ac* magnetic measurements for $[\text{SmCrbpy}]$ and $[\text{TbCrdmf}]$ monodimensional compounds show the existence of a long range magnetic ordering below 2 and 11.9 K, respectively. This low temperature ordering is possibly due to interchain interactions mediated by hydrogen bonds. In $[\text{SmCrbpy}]$ compound, π - π stacking

interactions probably also participate in the cooperation between the chains in the crystal.

The low temperature X-band EPR spectra of powdered samples of: $[\text{ErCrbpy}]_n$, $[\text{ErCobpy}]_n$, $[\text{LuCrbpy}]_n$, $[\text{YbCrbpy}]$, and $[\text{YbCobpy}]_n$ monodimensional compounds, show the appearance of magnetic coupling between Er^{3+} and Cr^{3+} ions in $[\text{ErCrbpy}]_n$ compound, and between Yb^{3+} and Cr^{3+} ions in $[\text{YbCrbpy}]_n$ compound. The simulations of the $[\text{ErCrbpy}]_n$ and $[\text{YbCrbpy}]$ EPR spectra in perpendicular and parallel modes together with the fit of magnetic data, allowed us to obtain the limit for the isotropic magnetic exchange interaction (J). A value of $J < 7 \text{ cm}^{-1}$ was found for the system $[\text{ErCrbpy}]_n$ indicating antiferromagnetic interaction. For $[\text{YbCrbpy}]$ compound $J < 0.1 \text{ cm}^{-1}$, this value is enough lower so that it cannot be detected applying the qualitative method described in Chapter I. In the other hand, this magnitude was detected in the EPR spectra measurements showing the sensibility of this technique and concluding the weak antiferromagnetic interaction between Yb^{3+} and Cr^{3+} ions.

Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Studies of One-Dimensional Cyano-Bridged $\text{Ln}^{3+}\text{--Cr}^{3+}$ Complexes with bpy as a Blocking Ligand

Marta Estrader,[†] Joan Ribas,[†] Vassilis Tangoulis,[#] Xavier Solans,[‡] Merce Font-Bardía,[‡] Miguel Maestro,[§] and Carmen Diaz^{*†}

Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès, 1–11, 08028 Barcelona, Spain, Department of Materials Science, University of Patras, 26500 Patras, Greece, Department of Chemistry, Departament de Cristal·lografia Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona, Martí I Franquès s/n, 08028 Barcelona, Spain, and Departamento de Química Fundamental, Facultad de Ciencias, Universidade da Coruña, 15071 A Coruña, Spain

Received May 30, 2006

The reaction of $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot aq$ with $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ and 2,2'-bipyridine (bpy) in a water/ethanol solution led to two families of complexes: 4 one-dimensional (1D) complexes of the formula $\text{trans}[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{bpy})_2]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 3.5n\text{bpy}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{and Nd}$) and 10 1D complexes of the formula $\text{trans}[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})]_n \cdot 3.5n\text{H}_2\text{O} \cdot 1.5n\text{bpy}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{and Lu}$). The structures for the fourteen complexes [LaCr]_n (1), [CeCr]_n (2), [PrCr]_n (3), [NdCr]_n (4), [NdCr ']_n (4'), [SmCr]_n (5), [EuCr]_n (6), [TbCr]_n (7), [DyCr]_n (8), [HoCr]_n (9), [ErCr]_n (10), [TmCr]_n (11), [YbCr]_n (12), and [LuCr]_n (13) have been solved. Complexes 1–4 crystallize in the orthorhombic space group *Pbam* and are isomorphous; complexes 4'–13 crystallize in the triclinic space group $\bar{P}1$ and are isomorphous. The X-ray structural characterization of complexes 1–4 shows the presence of a discrete decameric water cluster built around a cyclic hexameric core stabilized by the solid-state structure, which represents another new mode of association of water molecules. The $\text{Ln}^{3+}\text{--Cr}^{3+}$ magnetic interaction is negligible in 6 and 12, antiferromagnetic in 2, 4', 7, 8, 9, 10, and 11, and unresolved for 3. The complex 5 is a ferrimagnet because its magnetic studies suggest the onset of a very weak ferromagnetic three-dimensional ordering.

Introduction

Polycyanometalate complexes were employed as nodes in designing high-nuclearity complexes and coordination polymers with a rich variety of network topologies.¹ These studies mainly were focused on transition metals. Until now, great emphasis has been placed on magnetic studies of cyano-bridged transition metal assemblies. Some exciting results have been reported such as that some transition metal cyanides exhibit long-range magnetic ordering above room

temperature.² The lanthanide cations have been less used as nodes for the construction of cyano-bridged heteropolymetallic coordination networks.³ It is known that the f-block ions exhibit large and anisotropic magnetic moments and can form hard magnets when they are incorporated into the solids. In 1976, Hulliger et al. published a series of cyano-bridged three-dimensional (3D) rare earth hexacyanometalates (III) [$\text{LnM}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}$ or Cr , $n = 4$ or 5)],⁴ and ferrimagnetic ordering was observed in some of them. The incorporation of organic ligands as blocking ligands of the lanthanide ions reduces the dimensionality of the parent complexes and gives various molecular structures. To date, magnetic studies have been made for several cyano-bridged lanthanide transition metal complexes with different dimen-

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: carme.diaz@qi.ub.es.

[†] Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona.

[‡] Departament de Cristal·lografia Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona.

[#] University of Patras.

[§] Universidade da Coruña.

(1) (a) Ohba, M.; Okawa, H. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 313. (b) Verdager, M.; Bleuzen, A.; Marvaud, V.; Vaissermann, J.; Seuleiman, M.; Desplanches, C.; Scuille, A.; Train, C.; Garde, R.; Gelly, G.; Lomenech, C.; Rosenman, I.; Veillet, P.; Cartier, C.; Villain, F. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190–192*, 1023. (c) Cernák, J.; Orendác, M.; Potonák, I.; Chomic, J.; Orendacová, A.; Skorsepa, J.; Feher, A. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *224*, 51.

(2) Holmes, S. M.; Girolami, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5593 and references therein.

(3) (a) Benelli, C.; Gatteschi, D. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2369. (b) de Sá, G. F.; Malta, O. P.; de Mello Donegá, C.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; da Silva, E. F., Jr. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 165.

(4) Hulliger, F.; Landolt, M.; Vetsch, H. *J. Solid State Chem.* **1976**, *18*, 283.

sionality: dinuclear,⁵ trinuclear,⁶ tetranuclear,⁷ one-dimensional^{6a,8} (1D), and two-dimensional^{8c,9} (2D). In most cases, the magnetic properties of these complexes do not seem exciting, since the coupling between the lanthanide and transition metals is very weak because of the effective shielding of the 4f electrons by the outer-shell electrons. Important magnetic properties were found in only a few cyano-bridged rare earth transition metal complexes,^{4,6a,8a,8c,8f,9a} With regard to polycyanometalates with the $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ion acting as a bridged ligand, only a few systems have been reported containing lanthanide ions, such as (a) dinuclear systems $[\text{Pr}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (DMF = *N,N*-dimethylformamide),^{10a} $[\text{Dy}(\text{pyr})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pyr = 2-pyrrolidone),^{10b} and $[\text{Sm}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6]$ (DMSO = dimethyl sulfoxide);^{10c} (b) tetranuclear system $[\text{Gd}(\text{urea})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$,^{7a} (c) 1D systems $[\text{CuL}_2]_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}$ or La , L = dianion of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-2,3-dione),^{11a} $[\text{Nd}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$,^{11b} $\{[\text{Gd}(\text{capro})_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (capro = caprolactam),^{7a} $[\text{Sm}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$,^{8f} *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, and *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})] \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 1.5nbpy$ (bpy = 2,2'-bipyridine);^{8b} (d) 2D systems $[\text{Ln}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}$ and Gd);^{8f,9a} and (e) 3D systems of the formula $[\text{LnCr}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, which was reported by Hulliguer et al.⁴

On the basis of the literature, structural changes are found when using different building blocks, different solvents, and different stoichiometries, or when changing the specific lanthanide ion.^{12–14} In general, when the same reactants and reaction conditions are used, only a few studies on the full lanthanide series are found. We are exploring a strategy to control the structure in the solid state that combines elements

of design toward crystal engineering and the study of magnetic properties. We successfully applied this strategy in the preparation of a new species starting from the mononuclear species $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Cr^{3+} , and Co^{3+}) as the building blocks, $\text{Ln}(\text{NO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, and several different blocking ligands. With $\text{M} = \text{Fe}^{3+}$ or Co^{3+} and *N,N'*-dimethylformamide (DMF) as the blocking ligand, we reported a family of 25 dinuclear complexes of formula the $[\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{M}(\text{CN})_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (with Ln = all lanthanide(III) ions except Pm and Lu)^{5b} using the same reaction conditions. Structural studies of these families show that they are isomorphous. When there are changes in the terminal blocking ligand, the structural types are modified such as in reactions involving Ln^{3+} ions, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ or $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, and using bpy instead of DMF as the terminal ligand. Therefore, an interesting feature appears. The early lanthanide ions of the series give trinuclear complexes of the formula *trans*- $[\text{M}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})_2\}_2] \cdot [\text{M}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,^{6d} and when the series with the other lanthanide ions are completed, 1D structures of the formula *trans*- $[\text{M}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 1.5nbpy$ were found.^{8a,8c} When the building block is $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, the Sm^{3+} ion is the limit of the trinuclear complexes. However, when the building block is $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, the Nd^{3+} is the limit of the trinuclear complexes. Changes in the building block ligand also causes changes in the structural types. When $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and DMF or bpy are used as the blocking ligand, two 1D complexes of the formula *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2(\text{DMF})\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 1.5nbpy$ are formed.^{8b}

The present work is focused on the synthesis, characterization, and the study of the analogous magnetic properties of *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 1.5nbpy$, which previously were described by us^{8b} using all the lanthanide(III) ions. From the early lanthanide ions, 1D systems of the formula *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{bpy})_2]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 3.5nbpy$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}$, Ce, Pr, Nd) were obtained. With the other lanthanide ions as well as the Nd^{3+} ion, 1D complexes of the formula *trans*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})]_n \cdot 3.5n\text{H}_2\text{O} \cdot 1.5nbpy$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}$, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) were obtained. All these complexes show a 3D supramolecular structure built by an intricate array of hydrogen bonds involving contributions from the coordination and the crystallization of water molecules with the most notable being a water decamer $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ for the first family of these complexes.

Structural investigation of water molecules has received considerable interest, because water is fundamental for life,

- (5) (a) Gao S.; Ma, B.; Wang, Z.; Yi, T.; Liao, C.; Yan, C.; Xu, G. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **1999**, *335*, 201. (b) Figuerola, A.; Diaz, C.; Ribas, J.; Tangoulis, V.; Granell, J.; Lloret, F.; Mahía, J.; Maestro, M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 641. (c) Sun, X. R.; Chen, Z. D.; Yan, F.; Gao, S.; Cheung, K. K.; Che, C. M.; Zhang, X. X. *J. Cluster Sci.* **2002**, *13*, 103.
- (6) (a) Yan, B.; Chen, Z. *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 817. (b) Yan, B.; Chen, Z. *Chem. Lett.* **2000**, *11*, 1244. (c) Yi, T.; Gao, S.; Chen, X. W.; Yan, C. H.; Li, B. G. *Acta Crystallogr.* **1998**, *C54*, 41. (d) Figuerola, A.; Ribas, J.; Lluell, M.; Casanova, D.; Maestro, M.; Alvarez, S.; Diaz, C. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6939.
- (7) (a) Kou, H. Z.; Gao, S.; Li, C. H.; Liao, D. Z.; Zhou, B. C.; Wang, R. J.; Li, Y. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4756. (b) Gao, S.; Ma, B. Q.; Sun, H. L.; Li, J. R. *J. Solid State Chem.* **2003**, *171*, 201.
- (8) (a) Figuerola, A.; Diaz, C.; Ribas, J.; Vassilis, T.; Sangregorio, C.; Gatteschi, D.; Maestro, M.; Mahía, J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5274. (b) Figuerola, A.; Diaz, C.; El Fallah, M. S.; Ribas, J.; Maestro, M.; Mahía, J. *Chem. Commun.* **2001**, 1204. (c) Figuerola, A.; Ribas, J.; Casanova, D.; Maestro, M.; Alvarez, S.; Diaz, C. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6949. (d) Yan, B.; Wang, H. D.; Chen, Z. D. *Polyhedron* **2001**, *20*, 591. (e) Yan, B.; Chen, Z.; Wang, S.; Gao, S. *Chem Lett.* **2001**, 350. (f) Kou, H. Z.; Gao, S.; Jin, X. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6295. (g) Shi, W.; Chen, X. Y.; Zhao, B.; Yu, A.; Song, H. B.; Cheng, P.; Wang, H. G. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3949.
- (9) (a) Kou, H. Z.; Gao, S.; Sun, B. W.; Zhang, J. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1431. (b) Zhao, Q. H.; Wang, Q. H.; Fang, R. B. *Trans. Met. Chem.* **2004**, *29*, 144. (c) Ma, B. Q.; Gao, S.; Su, G.; Xu, G. X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 434.
- (10) (a) Combs, R. A.; Farmer, J. M.; Kautz, J. A. *Acta Crystallogr.* **2000**, *C56*, 1420. (b) Kou, H. Z.; Gao, S.; Wang, R. J. *Acta Crystallogr.* **2002**, *C58*, m325. (c) Zhou, B. C.; Kou, H. Z.; He, Y.; Wang, R. J.; Li, Y. D.; Wang, H. G. *Chin. J. Chem.* **2003**, *21*, 352.
- (11) (a) Kou, H. Z.; Zhou, B. C.; Wang, R. J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7658. (b) Kou, H.; Gao, S.; Sun, B.; Ma, B. *Acta Sci. Nat.* **2001**, *37*, 261.
- (12) (a) Blake, A. J.; Gould, R. O.; Grant, C. M.; Milne, P. E.; Parson, S.; Winpenny, R. E. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 485 and references therein. (b) Blake, A. J.; Milne, P. E. Y. Winpenny, R. E. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3727. (c) Benelli, C.; Blake, A. J.; Milne, P. E. Y.; Rawson, J. M.; Winpenny, R. E. P. *Chem.—Eur. J.* **1995**, *9*, 614.
- (13) (a) Cui, Y. C.; Chen, J. T.; Ren, J.; Kian, Y.; Huang, J. S. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4165. (b) Cui, Y. C.; Chen, J. T.; Long, D. L.; Zheng, F. K.; Cheng, W. D.; Huang, J. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2955.
- (14) Gheorghie, R.; Cucos, P.; Andruh, M.; Costes, J. P.; Donnadieu, B.; Soba, S. *Chem.—Eur. J.* **2006**, *12*, 187.

and it plays an important role in many biological and chemical systems.¹⁵ Hydrogen-bonded (H₂O)_n clusters can play an important role in the stabilization of some supramolecular species, which are both natural and synthetic, in an aqueous solution. Theoretical calculations^{15,16} on “isolate” small water clusters (H₂O)_n (*n* = 6–12) indicate that there are several essentially isoenergetic isomers for a given water cluster and that the lowest energy isomer possesses the maximum number of hydrogen bonds. Some interesting polymeric water phases consisting of basic water tetramer, pentamer, and hexamer subunits have been reported.^{17,18} Some examples of different topologies with the focus on the (H₂O)₁₀ cluster are found in the literature.^{19–23}

Experimental Section

Materials. All starting materials were purchased from Aldrich and were used without further purification. The analogous *trans*-[Co(CN)₄(μ-CN)₂Ln(H₂O)₄(bpy)]_n·4*n*H₂O·1.5*n*bpy complexes previously reported by us were prepared according to the literature method.^{8c}

Synthesis of the New Complexes. *trans*-[Cr(CN)₄(μ-CN)₂La(H₂O)₃(bpy)₂]_n·4*n*H₂O·3.5*n*bpy (**1**), *trans*-[Cr(CN)₄(μ-CN)₂Ce(H₂O)₃(bpy)₂]_n·4*n*H₂O·3.5*n*bpy (**2**), *trans*-[Cr(CN)₄(μ-CN)₂Pr(H₂O)₃(bpy)₂]_n·4*n*H₂O·3.5*n*bpy (**3**), *trans*-[Cr(CN)₄(μ-CN)₂Nd(H₂O)₃(bpy)₂]_n·4*n*H₂O·3.5*n*bpy (**4**), *trans*-[Cr(CN)₄(μ-CN)₂Nd(H₂O)₄(bpy)]_n·3.5*n*H₂O·1.5*n*bpy (**4'**), *trans*-[Cr(CN)₄(μ-CN)₂Sm(H₂O)₄(bpy)]_n·3.5*n*H₂O·1.5*n*bpy (**5**), *trans*-[Cr(CN)₄(μ-CN)₂Eu(H₂O)₄(bpy)]_n·3.5*n*H₂O·1.5*n*bpy (**6**), *trans*-[Cr(CN)₄(μ-CN)₂Tb(H₂O)₄(bpy)]_n·3.5*n*H₂O·1.5*n*bpy (**7**), *trans*-[Cr(CN)₄(μ-CN)₂Dy(H₂O)₄(bpy)]_n·3.5*n*H₂O·1.5*n*bpy (**8**), *trans*-[Cr(CN)₄(μ-CN)₂Ho(H₂O)₄(bpy)]_n·3.5*n*H₂O·1.5*n*bpy (**9**), *trans*-[Cr(CN)₄(μ-CN)₂Er(H₂O)₄(bpy)]_n·3.5*n*H₂O·1.5*n*bpy (**10**), *trans*-[Cr(CN)₄(μ-CN)₂Tm(H₂O)₄(bpy)]_n·3.5*n*H₂O·1.5*n*bpy (**11**), *trans*-[Cr(CN)₄(μ-CN)₂Yb(H₂O)₄(bpy)]_n·3.5*n*H₂O·1.5*n*bpy (**12**) and *trans*-[Cr(CN)₄(μ-CN)₂Lu(H₂O)₄(bpy)]_n·3.5*n*H₂O·1.5*n*bpy (**13**). All the complexes were obtained by adding a solution of Ln(NO₃)₃·*n*H₂O (*n* = 5, 6) (1.1 mmol) in water (25 mL) to an equimolar solution of K₃[Cr(CN)₆] in water (25 mL). To this mixture, an ethanolic solution (5 mL) of bpy (3.3 mmol) was added. The solution was left undisturbed, and well-formed crystals were obtained after several days (**1**, orange; **3**, yellow-green; and **2**, **4**–**13**, yellow) (yields 60–70%). In the syntheses of complex **4**, the elemental analysis was not consistent with a well-characterized product, and the repetition of the synthetic method gave different analytical results. These results implied the simultaneous synthesis of different kinds of products. The crystals that were obtained were of the same color and morphology, but,

fortunately, we were able to structurally characterize the two products (**4** and **4'**) of the mixture. We obtained complex **4** with high purity in one attempt, and this allowed us to study their magnetic behavior. Complex **4'** was the minority product. Anal. Calcd for **1** (C₆₁H₅₈CrLaN₁₇O₇): C, 55.00; N, 17.87; H, 4.38. Found: C, 55.1; N, 17.9; H, 4.3. Anal. Calcd for **2** (C₆₁H₅₈CrCeN₁₇O₇): C, 54.95; N, 17.86; H, 4.38. Found: C, 55.0; N, 17.9; H, 4.3. Anal. Calcd for **3** (C₆₁H₅₈CrPrN₁₇O₇): C, 54.92; N, 17.85; H, 4.38. Found: C, 54.8; N, 17.9; H, 4.4. Anal. Calcd for **4** (C₆₁H₅₈CrNdN₁₇O₇): C, 54.78; N, 17.80; H, 4.37. Found: C, 54.7; N, 17.77; H, 4.2. Anal. Calcd for **5** (C₃₁H₃₅CrN₁₁O_{7.5}Sm): C, 42.12; N, 17.43; H, 3.99. Found: C, 42.1; N, 17.4; H, 3.9. Anal. Calcd for **6** (C₃₁H₃₅CrEuN₁₁O_{7.5}): C, 42.04; N, 17.40; H, 3.98. Found: C, 42.1; N, 17.4; H, 4.1. Anal. Calcd for **7** (C₃₁H₃₅CrN₁₁O_{7.5}Tb): C, 41.71; N, 17.26; H, 3.95. Found: C, 41.5; N, 17.1; H, 4.0. Anal. Calcd for **8** (C₃₁H₃₅CrDyN₁₁O_{7.5}): C, 41.55; N, 17.19; H, 3.93. Found: C, 41.5; N, 17.3; H, 3.9. Anal. Calcd for **9** (C₃₁H₃₅CrHoN₁₁O_{7.5}): C, 41.43; N, 17.14; H, 3.92. Found: C, 41.4; N, 17.0; H, 4.1. Anal. Calcd for **10** (C₃₁H₃₅CrErN₁₁O_{7.5}): C, 41.32; N, 17.10; H, 3.91. Found: C, 41.3; N, 17.2; H, 4.0. Anal. Calcd for **11** (C₃₁H₃₅CrTmN₁₁O_{7.5}): C, 41.25; N, 17.07; H, 3.91. Found: C, 41.2; N, 17.1; H, 4.0. Anal. Calcd for **12** (C₃₁H₃₅CrN₁₁O_{7.5}Yb): C, 41.06; N, 16.99; H, 3.89. Found: C, 41.2; N, 17.0; H, 4.1. Anal. Calcd for **13** (C₃₁H₃₅CrLuN₁₁O_{7.5}): C, 40.97; N, 16.96; H, 3.88. Found: C, 41.0; N, 17.1; H, 4.0.

Crystal Structure Determination. Crystal data and details on the data collection and refinement are summarized in Tables 1–3. The crystal data for complexes **1**–**4**, **4'**, **6**–**11**, and **13** were collected using a MAR345 diffractometer with an image plate detector. For complexes **5** and **12**, data were collected using a Bruker SMART-CCD area diffractometer. Intensities were collected with graphite-monochromatized Mo–K α-radiation. The refinement method employed was full-matrix least-squares on *F*². The results of the integration process are summarized in Tables 1–3. The structures were solved by direct methods using the SHELXS computer program²⁴ and were refined by the full-matrix least-squares method with the SHELX97 computer program.²⁴

For complexes **1**–**4**, several crystals were measured, and the best refinement obtained from the data collection is presented. For complexes **1**–**4**, the crystallization of bipyridine (N22, N23) was located on a mirror plane, and the N atoms have been assumed in disorder sites with an occupancy factor of 0.5.

The number of hydrogen atoms computed was 40 for **1**, 39 for **2**, 40 for **3**, 40 for **4**, 22 for **4'**, 31 for **5**, 24 for **6**, 20 for **7**, 33 for **8**, 29 for **9**, 33 for **10**, 33 for **11**, 31 for **12**, and 20 for **13**. The water hydrogen atoms could not be located except in complexes **5** and **12** in which the atoms were located from a difference synthesis. All hydrogen atoms were refined using a riding model with the exception of **11**, which were refined freely.

Physical Measurements. Magnetic measurements were carried out in the “Servei de Magnetoquímica (Universitat de Barcelona)” on polycrystalline samples (20 mg) with a Quantum Design SQUID MPMS-XL magnetometer working in the 2–300 K range. The magnetic field was 8000 Gauss. The field-dependent magnetization was measured in the applied magnetic field range of 0–5 T at 2 K. The diamagnetic corrections were evaluated from Pascal’s constants.

Results and Discussion

Fourteen [CrLn]_n 1D complexes were synthesized in the same manner (Scheme 1). Their formulas are *trans*-[Cr(CN)₄-

(15) Ludwing, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1808 and references therein.

(16) (a) Kim, J.; Kim, K. S. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5886. (b) Kim, J.; Majumbar, D.; Lee, H. M.; Kim, K. S. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9128. (c) Prasad, T. K.; Rajasekharan, M. V. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 488. (d) Bruck, U.; Ettischer, I.; Melzer, M.; Buch, V.; Sadlej J. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 2578.

(17) Pal, S.; Sankaran, N. B.; Samanta, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1741. (b) Ma, B. Q.; Sun, H. L.; Gao, S. *Chem. Commun.* **2004**, 2220.

(18) Custelcean, R.; Afloroaei, C.; Vlassa, M.; Polverejan, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3094.

(19) Neogi, S.; Bharadwaj, P. K. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 433.

(20) Mukhopadhyay, U.; Bernal, I. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 363.

(21) Barbour, L. J.; Orr, G. W.; Atwood, J. L. *Nature* **1998**, *393*, 671.

(22) Li, Y.; Jiang, L.; Feng, X. L.; Lu, T. B. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1074.

(23) Barbour, L. J.; Orr, G. W.; Atwood, J. L. *Chem. Commun.* **2000**, 859.

(24) Sheldrick, G. M. *A Computer Program for Determination of Crystal Structure*; University Göttingen, Germany, 1997.

Table 1. Crystal Parameters for 1–4

	1	2	3	4
empirical formula	C ₆₁ H ₅₈ CrLaN ₁₇ O ₇	C ₆₁ H ₅₈ CeCrN ₁₇ O ₇	C ₆₁ H ₅₈ CrN ₁₇ PrO ₇	C ₆₁ H ₅₈ CrN ₁₇ NdO ₇
formula mass	1332.15	1333.36	1334.15	1337.48
crystal size (mm ³)	0.50 × 0.50 × 0.18	0.40 × 0.30 × 0.19	0.35 × 0.25 × 0.15	0.42 × 0.31 × 0.12
crystal color	orange	yellow	yellow-green	yellow
crystal system	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic
space group	<i>Pbam</i>	<i>Pbam</i>	<i>Pbam</i>	<i>Pbam</i>
Z	8	8	8	8
a (Å)	25.522(4)	25.396(6)	25.419(8)	25.429(3)
b (Å)	20.962(10)	20.883(5)	20.927(6)	20.990(5)
c (Å)	22.9678(10)	22.885(8)	22.805(9)	22.831(4)
α (deg)	90	90	90	90
β (deg)	90	90	90	90
γ (deg)	90	90	90	90
V (Å ³)	12287(8)	12137(6)	12131(7)	12186(4)
ρ (calc) (g/cm ³)	1.439	1.458	1.460	1.457
μ _{calc} (mm ⁻¹)	0.930	0.987	1.040	1.088
T (K)	203(2)	203(2)	203(2)	203(2)
F (000)	5440	5448	5456	5464
Θ range for data collection	1.54–31.62	3.40–31.71	1.83–32.45	1.54–32.19
total reflns	42429	65433	80240	70412
independent reflns [R(int)]	12038 [0.053]	15394 [0.123]	18476 [0.173]	16939 [0.074]
reflns I > 2σ(I)	10802	14595	11616	15129
params refined, restraints	796, 27	828, 27	796, 27	797, 27
final R indices ^a	R1 = 0.0684	R1 = 0.0411	R1 = 0.1153	R1 = 0.0754
[I > 2σ(I)]	wR2 = 0.1626	wR2 = 0.1018	wR2 = 0.2364	wR2 = 0.1686
final wR2 indices ^a	R1 = 0.0747	R1 = 0.0491	R1 = 0.1986	R1 = 0.0822
(all data)	wR2 = 0.1663	wR2 = 0.1095	wR2 = 0.2731	wR2 = 0.1718
largest diff peak, hole (e Å ⁻³)	1.466, -0.760	0.747, -0.497	1.290, -1.651	1.786, -1.176
weights (a,b) ^b	0.0424, 89.064	0.0175, 18.6087	0.0739, 38.5534	0.0309, 75.5503

^a R1 = $\sum||F_0|^2 - |F_c|^2|$ and wR2 = $\{\sum w(F_0^2 - F_c^2)/\sum w(F_0^2)\}^{1/2}$. ^b The weighting scheme employed was $w = [\sigma^2(I) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ and $P = (|F_0^2| + 2|F_c^2|)/3$. *f*, *f'*, and *f''* were taken from International Tables of X-ray Crystallography.²⁵

Table 2. Crystal Parameters for 4'–8

	4'	5	6	7	8
empirical formula	C ₃₁ H ₃₅ CrN ₁₁ NdO _{7.5}	C ₃₁ H ₃₅ CrN ₁₁ O _{7.5} Sm	C ₃₁ H ₃₅ CrEuN ₁₁ O _{7.5}	C ₃₁ H ₃₅ CrTbN ₁₁ O _{7.5}	C ₃₁ H ₃₆ CrDyN ₁₁ O _{7.5}
formula mass	877.91	884.03	885.64	892.60	896.18
crystal size (mm ³)	0.35 × 0.30 × 0.10	0.50 × 0.20 × 0.19	0.28 × 0.24 × 0.09	0.38 × 0.27 × 0.13	0.25 × 0.22 × 0.10
crystal color	yellow	yellow	yellow	yellow	yellow
crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
space group	<i>P1</i>	<i>P1</i>	<i>P1</i>	<i>P1</i>	<i>P1</i>
Z	2	2	2	2	2
a (Å)	9.854(4)	9.8649(7)	9.862(4)	9.839(4)	9.828(4)
b (Å)	10.858(3)	10.8552(7)	10.840(3)	10.789(4)	10.773(3)
c (Å)	19.806(5)	19.9156(13)	19.917(6)	19.776(7)	19.806(6)
α (deg)	83.34(2)	83.413(1)	83.41(2)	83.54(2)	83.61(2)
β (deg)	83.31	83.682(1)	83.77(2)	83.88(2)	84.01(2)
γ (deg)	65.48(2)	65.266(1)	65.02(2)	64.95(2)	64.88(2)
V (Å ³)	1909.5(11)	1919.7(2)	1913.0(11)	1885.7(12)	1883.1(11)
ρ (calc) (g/cm ³)	1.528	1.548	1.538	1.573	1.581
μ _{calc} (mm ⁻¹)	1.689	1.858	1.967	2.208	2.317
T (K)	203(2)	203(2)	203(2)	203(2)	203(2)
F (000)	884	888	890	896	896
Θ range for data collection	3.72–28.22	2.06–28.28	3.60–29.13	3.75–27.73	3.62–29.51
total reflns	11542	12395	11129	9284	13323
independent reflns [R(int)]	6539 [0.029]	8711 [0.0235]	6591 [0.031]	5675 [0.043]	7269 [0.027]
reflns I > 2σ(I)	6353	8711	6332	5508	7016
params refined	524	489	532	488	550
final R indices ^a	R1 = 0.0456	R1 = 0.0266	R1 = 0.0331	R1 = 0.0343	R1 = 0.0200
[I > 2σ(I)]	wR2 = 0.1409	wR2 = 0.0681	wR2 = 0.0988	wR2 = 0.1134	wR2 = 0.0492
params refined, restraints	524, 0	489, 0	532, 0	488, 0	550, 0
final wR2 indices ^a	R1 = 0.0480	R1 = 0.0317	R1 = 0.0357	R1 = 0.0377	R1 = 0.0217
(all data)	wR2 = 0.1513	wR2 = 0.0700	wR2 = 0.1040	wR2 = 0.1316	wR2 = 0.0506
largest diff peak, hole (e Å ⁻³)	0.668, -0.521	0.822, -1.234	0.967, -1.142	0.466, -0.619	0.472, -0.600
weights (a,b) ^b	0.0975, 2.3133	0.0334, 0.1043	0.0451, 5.2630	0.0655, 6.7333	0.0202, 2.0283

^a R1 = $\sum||F_0|^2 - |F_c|^2|$ and wR2 = $\{\sum w(F_0^2 - F_c^2)/\sum w(F_0^2)\}^{1/2}$. ^b The weighting scheme employed was $w = [\sigma^2(I) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ and $P = (|F_0^2| + 2|F_c^2|)/3$. *f*, *f'* and *f''* were taken from International Tables of X-ray Crystallography.²⁵

(μ-CN)₂Ln(H₂O)₃(bpy)₂]_n•4nH₂O•3.5nbpy for the early lanthanide(III) ions (La–Nd) and *trans*-[Cr(CN)₄(μ-CN)₂Ln-

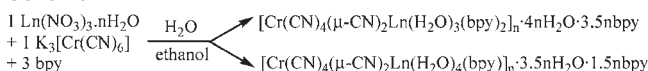
(H₂O)₄(bpy)]_n•3.5nH₂O•1.5nbpy for the other ions (Sm–Lu as well as Nd).

Table 3. Crystal Parameters for 9–13

	9	10	11	12	13
empirical formula	C ₃₁ H ₃₅ CrHoN ₁₁ O _{7.5}	C ₃₁ H ₃₅ CrErN ₁₁ O _{7.5}	C ₃₁ H ₃₅ CrTmN ₁₁ O _{7.5}	C ₃₁ H ₃₅ CrYbN ₁₁ O _{7.5}	C ₃₁ H ₃₅ CrLuN ₁₁ O _{7.5}
formula mass	898.60	900.94	902.61	906.72	908.64
crystal size (mm ³)	0.38 × 0.25 × 0.11	0.36 × 0.22 × 0.13	0.24 × 0.18 × 0.14	0.50 × 0.19 × 0.09	0.22 × 0.11 × 0.10
crystal color	yellow	yellow	yellow	yellow	yellow
crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2	2	2	2	2
<i>a</i> (Å)	9.805(4)	9.840(4)	9.812(4)	9.8332(15)	9.804(4)
<i>b</i> (Å)	10.745(3)	10.767(3)	10.735(3)	10.7618(16)	10.710(3)
<i>c</i> (Å)	19.749(7)	19.780(6)	19.753(6)	19.901(3)	19.795(6)
α (deg)	83.88(2)	83.64(2)	83.61(2)	83.596(3)	83.67(2)
β (deg)	83.02(2)	84.15(2)	84.18(2)	84.282(3)	84.38(2)
γ (deg)	64.85(2)	64.59(2)	64.63(2)	64.463(2)	64.46(2)
<i>V</i> (Å ³)	1865.9(11)	1877.8(11)	1865.0(11)	1885.3(5)	1861.0
ρ (calc) (g/cm ³)	1.600	1.594	1.608	1.617	1.622
μ_{calc} (mm ⁻¹)	2.456	2.569	2.715	2.815	2.990
<i>T</i> (K)	203(2)	203(2)	203(2)	203(2)	203(2)
<i>F</i> (000)	898	900	902	904	906
Θ range for data collection	3.66–31.89	3.62–30.12	3.63–31.86	2.06–28.25	3.63–27.38
total reflns	15862	13617	14772	12134	10216
independent reflns	8758 [0.030]	7434 [0.025]	8382 [0.028]	8528 [0.0239]	5917 [0.040]
[<i>R</i> (int)]					
reflns <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	8330	7194	7985	7650	5747
params refined	604	619	619	489	488
final <i>R</i> indices ^a	<i>R</i> 1 = 0.0222	<i>R</i> 1 = 0.0210	<i>R</i> 1 = 0.0251	<i>R</i> 1 = 0.0295	<i>R</i> 1 = 0.0268
[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	w <i>R</i> 2 = 0.0580	w <i>R</i> 2 = 0.0686	w <i>R</i> 2 = 0.0659	w <i>R</i> 2 = 0.0711	w <i>R</i> 2 = 0.0841
params refined, restraints	604, 0	619, 0	619, 0	489, 0	488, 0
Final w <i>R</i> 2 indices ^a (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0254 w <i>R</i> 2 = 0.0612	<i>R</i> 1 = 0.0232 w <i>R</i> 2 = 0.0818	<i>R</i> 1 = 0.0282 w <i>R</i> 2 = 0.0726	<i>R</i> 1 = 0.0350 w <i>R</i> 2 = 0.0733	<i>R</i> 1 = 0.0294 w <i>R</i> 2 = 0.0886
largest diff peak, hole (e Å ⁻³)	0.786, –0.514	0.802, –0.820	0.505, –0.527	1.197, –1.743	0.748, –0.756
weights (a,b) ^b	0.0162, 3.8079	0.0455, 4.8534	0, 8.6498	0.0390, 0	0.0473, 4.5047

^a $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ and $wR2 = \{ \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2) \}^{1/2}$. ^b The weighting scheme employed was $w = [\sigma^2(I) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ and $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3$. *f*, *f'* and *f''* were taken from International Tables of X-ray Crystallography.²⁵

Scheme 1



Description of the Structures of Complexes 1–13. The structure of the 14 complexes consists of a 1D polymer. Complexes 1–4 are isomorphous and crystallize in the orthorhombic system, and the space group is *Pbam*. Complexes 4'–13 also are isomorphous, crystallize in the triclinic system, and the space group is *P* $\bar{1}$. An ORTEP view of 4 and 4' with the atom-labeling scheme are represented in Figures 1a and 2a, respectively. Selected bond lengths and angles for 1–4 and 4'–13 are listed in Tables 4 and 5, respectively.

The crystallographic analysis of complexes 1–4 revealed that they all confine isomorphous 1D polymers. As an example, the structure of 1 is shown in Figure 1b. The chain is made by the cyano-bridged alternating Cr1(CN)₆–Ln–(H₂O)₃(bpy)₂–Cr2(CN)₆ fragment (Ln³⁺ = La, Ce, Pr, and Nd) and rungs along the *z* axes. The Ln³⁺ is a nine-coordinated ion with three oxygen atoms of three water molecules, four nitrogen atoms of two bpy ligands, and two nitrogen atoms of the cyanide bridges. The longest Ln–O and Ln–N distances correspond to the La³⁺ ion and the shortest ones correspond to the Nd³⁺ ion in accordance with the variation of the radius of the lanthanide ions. Six cyanide ligands surround the Cr³⁺ ion in a distorted octahedral environment. Each [Cr(CN)₆] fragment coordinates to two Ln³⁺ ions using two trans cyanide ligands (Figure 1b). The

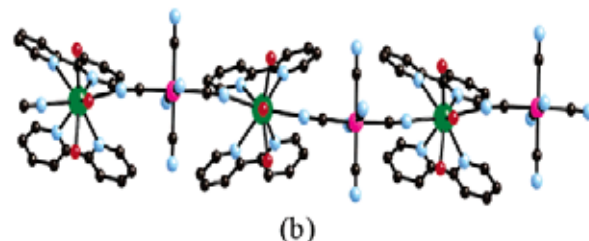
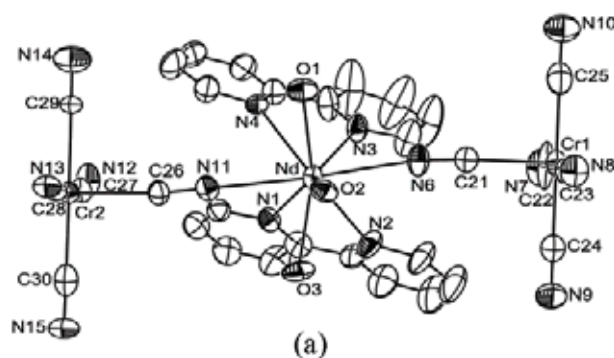


Figure 1. (a) ORTEP view of complex 4 with atom-labeling scheme (ellipsoids drawn at 50% probability level). Complexes 1–3 show a similar structure (they are isostructural). (b) Schematic representation of the chain.

Ln–Cr1 and Ln–Cr2 distances are 5.886 and 5.888 Å for 1, 5.868 and 5.866 Å for 2, 5.853 and 5.839 Å for 3, and 5.853 and 5.848 Å for 4, respectively. The Cr1–Ln–Cr2, Ln–Cr1–Ln, and Ln–Cr2–Ln angles are 156.79, 156.92, and 152.26° for 1, 156.73, 156.90, and 152.18° for 2, 156.61,

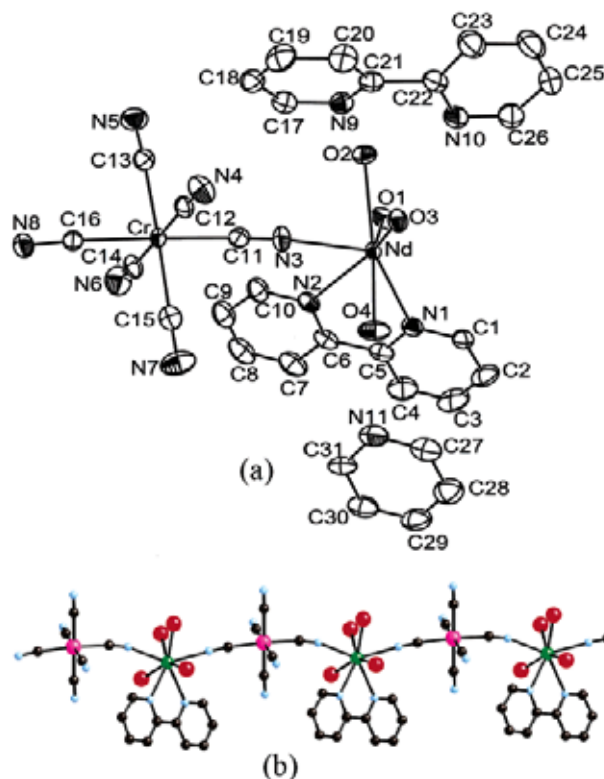


Figure 2. (a) ORTEP view of complex **4'** with atom-labeling scheme (ellipsoids drawn at 50% probability level). Complexes **5–13** show a similar structure (they are isostructural). (b) Schematic representation of the chain.

156.93, and 152.10° for **3**, and 156.83, 156.95, and 152.56° for **4**, respectively.

Their supramolecular structures are created by hydrogen bonding. The chains are self-assembled through hydrogen bonds in very different pathways because of the high number of atoms that could participate with them. Some of the different pathways and number of atoms of the four isomorphous complexes involved in the 3D self-assembled structure through hydrogen bonds are shown in Figure 3a–c for **1**. All the oxygen atoms (O1W–O8W) of the water molecules of crystallization, the O1, O2, and O3 oxygen atoms of the coordinated water molecules to the lanthanide ion, and all the nitrogen atoms of the cyanide terminal ligands and one of the bpy molecules of crystallization (N20–N21) participate in the supramolecular structure giving it an extensive 3D network. The bpy molecules of crystallization (except N22–N23) adopt different stereo configurations because of the presence of hydrogen bonds (Figure 3a–c). The bpy molecules of crystallization are not planar, thus showing dihedral angles: (N20–N21) of 177.68 for **1**, 179.05 for **2**, 175.13 for **3**, and 179.9 for **4**; (N18–N19) of 23.34 for **1**, 26.47 for **2**, 24.27 for **3**, and 29.26 for **4**; and (N16–N17) of 36.50 for **1**, 35.35 for **2**, 36.10 for **3**, and 34.62 for **4**. The 3D supramolecular structure involves the contribution from the discrete (H₂O)₁₀ built around a cyclic hexameric core with an inversion center in the middle of the ring (Figure 4a), which represent a new mode of association of water molecules. In the decamer, the OW–OW distances are in the range of 2.72–2.92 Å. The hexameric core forms a quasi-planar ring. Four water molecules (O1W and O3W) of each

Table 4. Selected Bonds Lengths (Å) and Angles (deg) for **1–4**

	1	2	3	4
Ln–O(1)	2.495(4)	2.461(2)	2.434(6)	2.430(4)
Ln–O(2)	2.540(4)	2.511(2)	2.491(5)	2.469(3)
Ln–O(3)	2.488(5)	2.458(2)	2.444(6)	2.421(4)
Ln–N(1)	2.721(4)	2.698(3)	2.694(7)	2.663(4)
Ln–N(2)	2.803(5)	2.762(2)	2.750(7)	2.726(4)
Ln–N(3)	2.769(5)	2.746(3)	2.705(7)	2.719(4)
Ln–N(4)	2.771(5)	2.744(3)	2.733(7)	2.735(4)
Ln–N(6)	2.703(5)	2.680(3)	2.636(6)	2.640(4)
Ln–N(11)	2.690(5)	2.649(3)	2.641(6)	2.640(4)
Cr(1)–C(21)	2.104(6)	2.099(3)	2.086(8)	2.109(5)
Cr(1)–C(22)	2.046(9)	2.058(4)	2.060(12)	2.045(8)
Cr(1)–C(23)	2.102(9)	2.103(4)	2.068(13)	2.090(7)
Cr(1)–C(24)	2.060(11)	2.108(5)	2.163(16)	2.070(8)
Cr(1)–C(25)	2.052(11)	2.098(5)	2.112(16)	2.059(10)
Cr(2)–C(26)	2.092(6)	2.092(3)	2.055(8)	2.097(5)
Cr(2)–C(27)	2.073(9)	2.079(4)	2.114(12)	2.063(7)
Cr(2)–C(28)	2.089(9)	2.065(4)	2.086(13)	2.077(8)
Cr(2)–C(29)	2.091(12)	2.121(7)	2.11(2)	2.122(6)
Cr(2)–C(30)	2.096(11)	2.142(5)	2.078(13)	2.121(10)
N(6)–C(21)	1.127(8)	1.131(4)	1.177(9)	1.147(6)
N(11)–C(26)	1.154(8)	1.167(4)	1.181(10)	1.158(6)
C(21)–N(6)–Ln	168.7(5)	170.8(3)	170.2(7)	171.4(5)
C(26)–N(11)–Ln	175.1(4)	174.6(2)	173.7(6)	175.6(4)
N(6)–C(21)–Cr(1)	173.3(4)	172.9(2)	172.4(7)	171.8(4)
N(11)–C(26)–Cr(2)	168.6(5)	170.0(2)	171.4(7)	168.1(4)

decameric cluster are bound to the host lattice through hydrogen bonds with six nitrogen atoms of one of the terminal cyanide ligands of six different chains at distances of around 3 Å (Figure 4b). Thus, it appears that the water clusters act as a template around the pack of the chains. The bpy ligand (N22–N23) and (H₂O)₁₀ occupy cavities of the crystal in the *z* direction (Figure 4c). Hydrogen bond distances are shown for complexes **1–4** (Supporting Information, Table S1). The bpy of crystallization (N20–N21) and the bpy ligands of the chains exhibit a weak π – π interaction giving a supramolecular bidimensional structure (Figure 3d). Intermolecular stacking distances between centroids of the bpy rings are shown for complexes **1–4** in Table 6. These π – π interactions provide additional stabilization of the crystal structure.

For complexes **4'–13**, the chain is made by the cyano-bridged alternating Cr(CN)₆–Ln(H₂O)₄(bpy) fragment. The Ln³⁺ ions are eight-coordinated with four oxygen atoms from the four water molecules, two nitrogen atoms from the bpy ligand, and two nitrogen atoms from the cyanide bridges. The longest Ln–O and Ln–N distances correspond to the Nd³⁺ ion and the shortest ones correspond to the Lu³⁺ ion in accordance with the variation of the radius of the lanthanide ions. Six cyanide ligands surround the Cr³⁺ ion in a distorted octahedral environment. Each [Cr(CN)₆] unit coordinates to two Ln³⁺ ions using two trans cyanide ligands, while each Ln(H₂O)₄(bpy) group connects two [Cr(CN)₆] moieties in a cis fashion, yielding a chain. A schematic view of the chain of [NdCr]_n is shown as an example in Figure 2b. The angles Ln–Cr–Ln and the Cr–Ln–Cr have the same value in each compound (159.55° for **4'**, 159.41° for **5**, 159.30° for **6**, 159.20° for **7**, 159.14° for **8**, 159.02° for **9**, 158.99° for **10**, 158.96° for **11**, 158.93° for **12**, and 158.88° for **13**). Each lanthanide ion has two different intramolecular distances with each of the two neighboring chromium(III) ions, and, thus, the chain could be considered as an alternating one (5.656 and 5.759 Å for **4'**, 5.644 and 5.744

Table 5. Selected Bonds Lengths (Å) and Angles (deg) for 4'–13

	4'	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ln–O(1)	2.451(3)	2.426(2)	2.414(4)	2.386(4)	2.372(2)	2.360(2)	2.353(3)	2.330(3)	2.342(2)	2.334(3)
Ln–O(2)	2.476(3)	2.447(2)	2.442(3)	2.409(4)	2.390(2)	2.379(2)	2.372(3)	2.355(3)	2.345(2)	2.341(3)
Ln–O(3)	2.449(3)	2.418(2)	2.408(4)	2.392(4)	2.369(2)	2.363(2)	2.361(2)	2.345(3)	2.344(2)	2.337(3)
Ln–O(4)	2.415(3)	2.385(2)	2.380(4)	2.345(4)	2.326(2)	2.313(2)	2.302(3)	2.289(3)	2.284(2)	2.273(3)
Ln–N(1)	2.625(4)	2.602(2)	2.593(4)	2.562(5)	2.549(2)	2.527(2)	2.533(3)	2.519(3)	2.514(3)	2.503(4)
Ln–N(2)	2.605(4)	2.571(2)	2.566(4)	2.531(5)	2.521(2)	2.523(2)	2.507(3)	2.487(3)	2.481(3)	2.467(4)
Ln–N(3)	2.536(4)	2.520(2)	2.507(4)	2.466(6)	2.461(2)	2.436(3)	2.437(3)	2.426(3)	2.419(3)	2.411(4)
Ln–N(8)	2.542(4)	2.512(2)	2.493(5)	2.455(5)	2.445(2)	2.436(3)	2.416(3)	2.411(3)	2.404(3)	2.384(4)
Cr–C(11)	2.075(5)	2.086(2)	2.076(5)	2.077(7)	2.085(3)	2.083(3)	2.082(4)	2.081(4)	2.091(3)	2.085(5)
Cr–C(12)	2.082(5)	2.085(3)	2.084(5)	2.078(6)	2.083(2)	2.082(3)	2.082(3)	2.076(4)	2.087(4)	2.074(5)
Cr–C(13)	2.082(5)	2.080(3)	2.089(5)	2.077(6)	2.080(2)	2.072(3)	2.082(4)	2.079(4)	2.059(4)	2.084(5)
Cr–C(14)	2.061(5)	2.062(3)	2.056(5)	2.056(6)	2.058(2)	2.067(3)	2.075(4)	2.065(4)	2.076(4)	2.057(5)
Cr–C(15)	2.070(5)	2.076(3)	2.074(5)	2.066(6)	2.075(3)	2.070(3)	2.085(4)	2.074(4)	2.088(4)	2.076(5)
Cr–C(16)	2.064(5)	2.082(2)	2.066(5)	2.090(7)	2.075(3)	2.077(3)	2.089(4)	2.074(4)	2.086(3)	2.079(5)
N(3)–C(11)	1.161(7)	1.148(3)	1.148(7)	1.162(8)	1.146(3)	1.149(4)	1.154(5)	1.151(5)	1.150(4)	1.141(7)
C(11)–N(3)–Ln	174.5(4)	175.6(2)	175.2(4)	175.4(5)	175.6(2)	175.8(2)	175.9(3)	176.1(3)	176.0(3)	175.9(4)
N(3)–C(11)–Cr	175.3(4)	175.3(2)	175.6(4)	174.5(5)	175.0(2)	174.7(2)	174.8(3)	174.3(3)	174.8(3)	174.6(4)

Å for **5**, 5.621 and 5.720 Å for **6**, 5.598 and 5.692 Å for **7**, 5.585 and 5.680 Å for **8**, 5.578 and 5.657 Å for **9**, 5.565 and 5.660 Å for **10**, 5.553 and 5.646 Å for **11**, 5.552 and 5.649 Å for **12**, and 5.530 and 5.626 Å for **13**, respectively). Between the chains, there are water and bpy crystallization

molecules. Note that the bpy of crystallization adopts two different stereo configurations. One of them is not planar and shows a dihedral angle (N–C–C–N) of 20.5° for **4'**, 18.8° for **5**, 18.3° for **6**, 19.4° for **7**, 18.2° for **8**, 18.6° for **9**, 17.9° for **10**, 18.1° for **11**, 17.1° for **12**, and 16.5° for **13**.

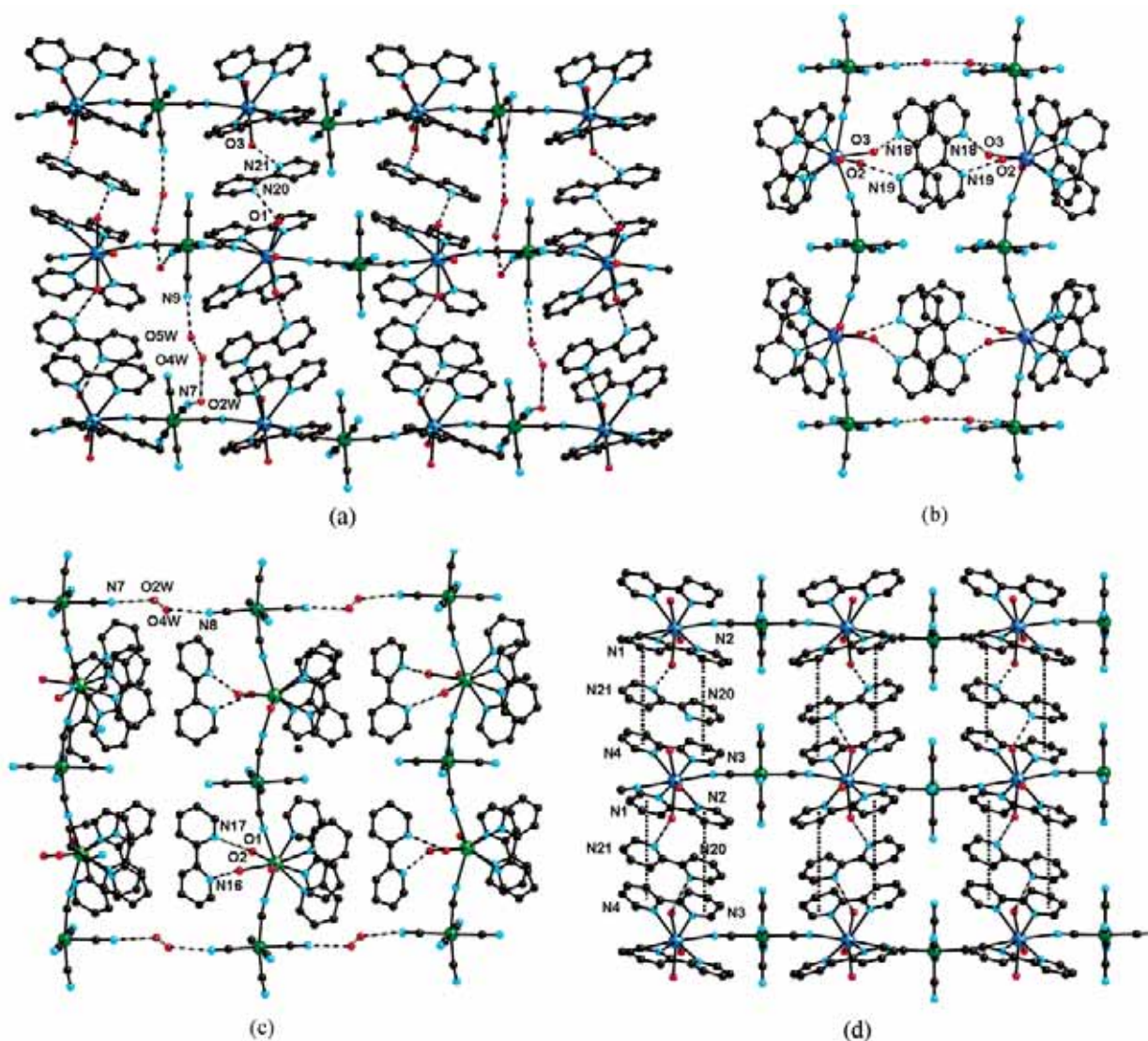


Figure 3. For complex **1**, schematic representation of some of the different pathways in which the chains are self-assembled through hydrogen bonds (a), (b), and (c) and one set of π – π interactions (d). Complexes **2–4** show similar π – π interactions.

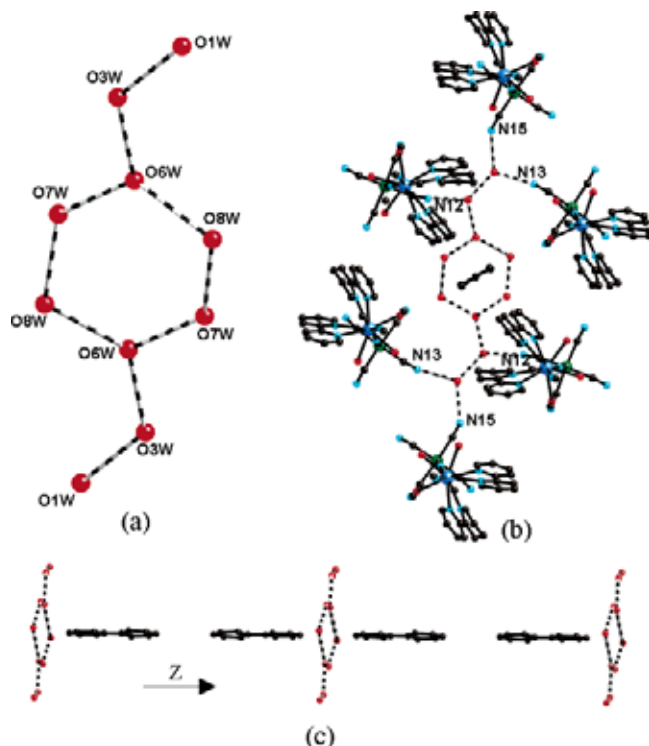


Figure 4. (a) Perspective view of water decamer showing the atom numbering scheme. (b) Perspective view down the z axis of the 3D hydrogen polymer formed between $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ and **1** chains. (c) A view showing the bpy ligands (N22–N23) and the decamer $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ occupying the cavities of the crystal in the z direction.

The other configuration is planar and the same dihedral angle is 180° . Bond lengths and angles of the bpy ligand are similar to those observed in the free bpy molecules when the abnormal trans configuration is taken into account. A supramolecular 3D network is given by the hydrogen bonds involving the nitrogen atoms of the bpy molecules of crystallization (N9, N10, N11), the four oxygen atoms (O1, O2, O3, O4) of the water ligands of the $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})$ entity, the nitrogen atoms (N4, N5) of two terminal CN^- ligands of the $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ entity, and the O1S of water molecules of crystallization. An example of these 10 isomorphous complexes (Figure 5) shows the different ways as well as the atoms involved in the 3D self-assembled structure through hydrogen bonds for complex $[\text{HoCr}]_n$. Hydrogen bond distances are shown in Supporting Information (Table S2) for complexes **4'**–**13**. The *trans*-bpy of crystallization (N11) and the bpy ligands of two neighboring chains (N1, N2) exhibit a weak π – π interaction (Supporting Information, Figure S1a). These interactions prove that the bpy ligands are situated along the chain in the cis position. A π – π interaction between each of the neighboring nonplanar bpy of crystallization (N9, N10) also is present in the crystal. This interaction, together with the hydrogen bonds between O(2)–N(9) and O(3)–N(10), joins the chains by pairs (Supporting Information, Figure S1b). These π – π interactions provide additional stabilization of the crystal structure. Intermolecular stacking distances between centroids of the bpy rings are shown for complexes **4'**–**13** in Table 6. Complexes **4'**–**13** are isostructural with the $[\text{GdCr}]_n$ previously reported.^{8b}

Magnetic Studies. Magnetic measurements were performed for all the $[\text{LnCr}]_n$ complexes. With the exception of the Gd^{3+} ion, the paramagnetic lanthanide(III) ions possess a first-order orbital angular momentum that prevents the use of a spin-only Hamiltonian for isotropic exchange.

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, because of the inner nature of the 4f orbitals with respect to the 3d ones, these ions usually are involved in weak exchange-coupling interactions. The magnitude of these interactions is comparable with that arising from the crystal field splitting of the ground J multiplet of the ion. The difficulty of gathering quantitative information on both these contributions thus far has reduced the analysis of the magnetic properties of the anisotropic lanthanides mainly to a qualitative level especially in molecular complexes. The most diffuse experimental approach to separate the different contributions of the crystal field and the 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 that gives rise to comparable ligand field effects on the lanthanides.^{5b,5c,8a,8c,25,26}

Previously, we reported the reaction of $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, and bpy as the blocking ligand with the same reaction conditions as the complexes synthesized in the present paper.^{6d,8a,8c} The early lanthanide ions of the series gave trinuclear complexes of the formula *trans*- $[\text{Co}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})_2\}_2][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{and Sm}^{3+}$). The remaining lanthanide ions gave 1D structures of the formula *trans*- $[\text{Co}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot 1.5nbpy$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{and Yb}^{3+}$).

The approach consists of comparing their magnetic susceptibility data with the corresponding isostructural $[\text{LnCo}]$ compounds together with the magnetic properties of the $[\text{LaCr}]$ or $[\text{LuCr}]$ complexes to take into account the magnetic behavior of the Cr^{3+} ion in the same crystalline field. It was impossible to apply the typical empirical approach that was mentioned above to the complexes **2**, **3**, **4**, and **5**. These complexes are not isostructural with the analogous compounds of cobalt(III) but are rather trinuclear in structure.

The comparison of the experimental magnetization of the exchange-coupled system at low temperature with that of the corresponding uncorrelated spin systems constitutes an additional way to discriminate the sign of the coupling. Specifically, the experimental magnetization of every $[\text{LnCr}]_n$ compound is compared with the sum of the $[\text{LnCo}]_n$ and $[\text{LuCr}]_n$ magnetization curves, that is, the uncorrelated spin

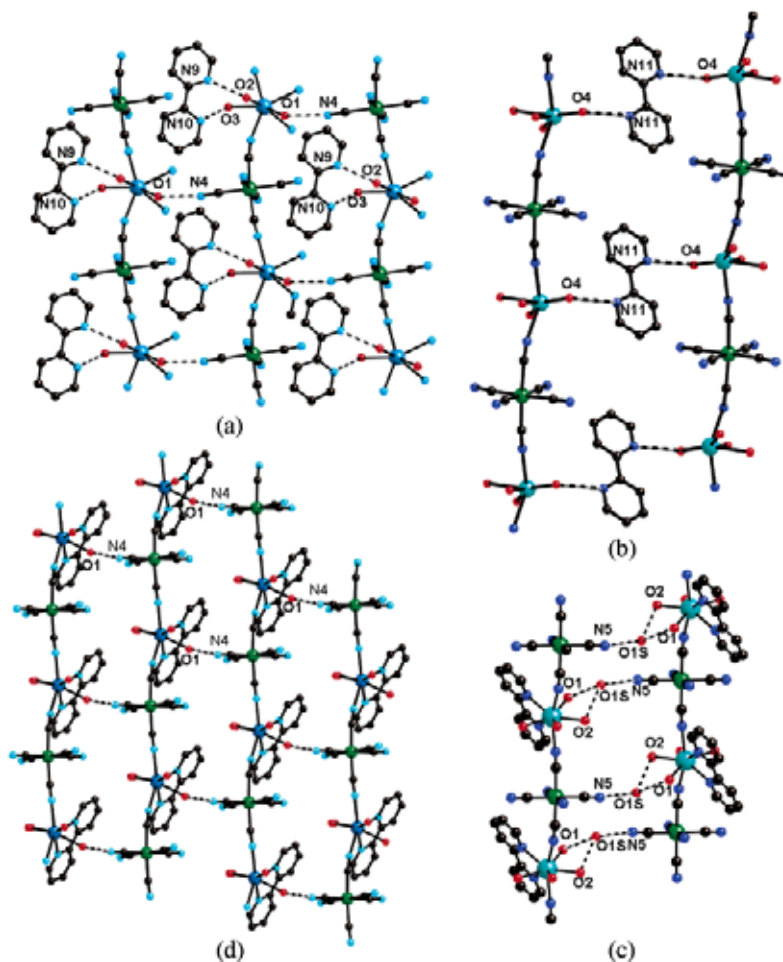
(25) *International Tables of X-ray Crystallography*; Ed. Kynoch Press, 1974, Vol. IV, pp 99–100 and 149.

(26) (a) Costes, J. P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Laurent, J. P. *Chem.—Eur. J.* **1998**, *9*, 1616. (b) Caneschi, A.; Dei, A.; Gatteschi, D.; Pousereau, S.; Sorace, L. *Dalton Trans.* **2004**, 1048 and references therein.

Table 6. Distances between bpy Ring Centroid (Å) for Complexes 1–4,^a 4'–13^b

	1	2	3	4						
Cg(1)–Cg(10)	3.588	3.573	3.573	3.603						
Cg(2)–Cg(9)	3.764	3.745	3.798	3.846						
Cg(3)–Cg(9)	3.605	3.665	3.667	3.618						
Cg(4)–Cg(10)	3.567	3.558	3.550	3.5607						
Cg(7)–Cg(7)	3.521	3.486	3.532	3.4775						
Cg(8)–Cg(8)	3.488	3.515	3.496	3.452						
	4'	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Cg(1)–Cg(5)	3.667	3.678	3.677	3.657	3.657	3.667	3.655	3.648	3.661	3.647
Cg(2)–Cg(5)	3.574	3.616	3.614	3.597	3.614	3.623	3.611	3.610	3.650	3.628
Cg(3)–Cg(4)	3.954	3.934	3.926	3.916	3.912	3.924	3.901	3.889	3.890	3.872

^a Cg(1), ring of N(1); Cg(2), ring of N(2); Cg(3) ring of N(3); Cg(4) ring of N(4); Cg(7) ring of N(18), Cg(8) ring of N(19); Cg(9), ring of N(20); Cg(10) ring of N(21). ^b Cg(1), ring of N(1); Cg(2), ring of N(2); Cg(3) ring of N(9); Cg(4) ring of N(10); Cg(5) ring of N(11).


Figure 5. (a–d) For complex 9, schematic representation of the different pathways in which the chains are self-assembled through hydrogen bonds.

systems. If the **M** vs **H** curve of the coupled system runs below the curve of the noncorrelated system, an antiferromagnetic interaction within the molecular spin system is revealed, while the reverse would be true for a ferromagnetic situation.²⁷

Generally, in the lanthanide ions at room temperature, all Stark sublevels are thermally populated. As the temperature is lowered, a depopulation of these sublevels occurs and, consequently, $\chi_M T^{\text{Ln}}$ decreases. When the Ln³⁺ ion interacts with another paramagnetic species, the temperature depen-

dence of $\chi_M T$ is because of both the variation of $\chi_M T^{\text{Ln}}$ and the coupling between the Ln³⁺ ion and the second spin carrier. Thus, it is difficult to conclude whether ferro- or antiferromagnetic interaction takes place when the approach described below cannot be applied.

For most of the rare earth compounds, the $\chi_M T$ value at room temperature is close to that predicted in the free-ion approximation for the cases in which only one level, ^{2S+1}L_J, is thermally populated and second-order contributions are ignored.²⁸

(27) Sutter, J. P.; Khan, M. L.; Khan, O. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 863.

(28) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: Weinheim, Germany, 1993.

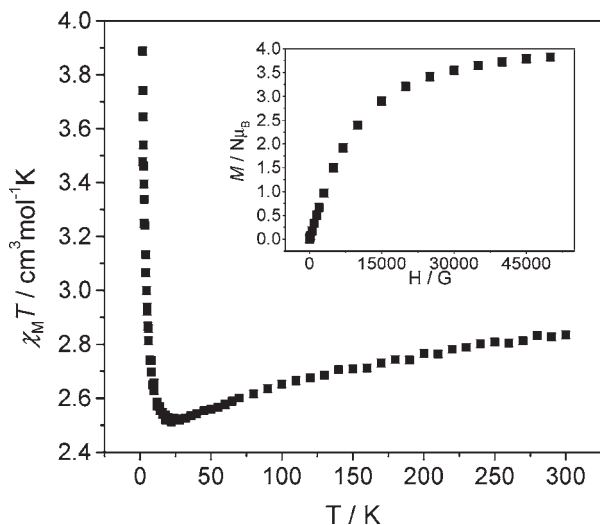


Figure 6. Thermal dependence at 8000 G of $\chi_M T$ for $[\text{CeCr}]_n$ (**2**). Inset: magnetization vs H of **2** at 2 K.

(a) Negligible Interaction. Complex 6. The Eu^{3+} ion has a nonmagnetic ground state, 7F_0 , but there should be an important temperature-independent susceptibility because of close proximity of the low-lying excited states. A plot of $\chi_M T$ of the compounds $[\text{EuCr}]_n$ and $[\text{EuCo}]_n$ is shown in Supporting Information (Figure 2, top) together with $\chi_M T$ of $[\text{LuCr}]_n$ and $\Delta\chi_M T = \chi_M^{[\text{EuCr}]_n} T - \chi_M^{[\text{EuCo}]_n} T$. At 300 K, the $\chi_M T$ value of $[\text{EuCr}]_n$ is about $3.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, which is close to the expected value, for one isolated Eu^{3+} ion (the experimental value is in the range $1.44\text{--}1.62 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) and one isolated Cr^{3+} ion (the experimental value of the isostructural $[\text{LuCr}]_n$ complex is $1.98 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) and decreases with the temperature to $1.76 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 2 K. The $\Delta\chi_M T$ and the $\chi_M^{[\text{LuCr}]_n} T$ curves are quasi-parallel, which indicates that there is negligible interaction between the spin carriers. Furthermore, the experimental magnetization of $[\text{EuCr}]_n$ (Supporting Information, Figure 2, bottom) is practically superimposable to that of the uncorrelated spin system.

Complex 12. A plot of the $\chi_M T$ of $[\text{YbCr}]_n$, $[\text{YbCo}]_n$, and $[\text{LuCr}]_n$ is shown Supporting Information (Figure S3), together with $\Delta\chi_M T$. At 300 K, the $\chi_M T$ value of the $[\text{YbCr}]_n$ is about $4.46 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, which is close to the expected value, in the free-ion approximation for one isolated Yb^{3+} ion (the calculated value is $2.57 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ with a g value of $8/7$) and one isolated Cr^{3+} ion and it decreases with the temperature to $3.27 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. $\Delta\chi_M T$ is practically superimposable with $\chi_M^{[\text{LuCr}]_n} T$, which indicates that there is negligible interaction between the spin carriers. Furthermore, the experimental magnetization of $[\text{YbCr}]_n$ (Supporting Information, Figure S3) is practically superimposable to that of the uncorrelated spin system.

(b) Antiferromagnetic interaction. Complex 2. The temperature dependence of $\chi_M T$ for **2** is shown in Figure 6. At 300 K, the $\chi_M T$ value is approximately equal to $2.84 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, which is close to the expected value, in the free-ion approximation for one isolated Ce^{3+} ion (the calculated value is $0.80 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ with a g value of $6/7$) and one isolated Cr^{3+} ion. When the temperature is lowered, it reaches

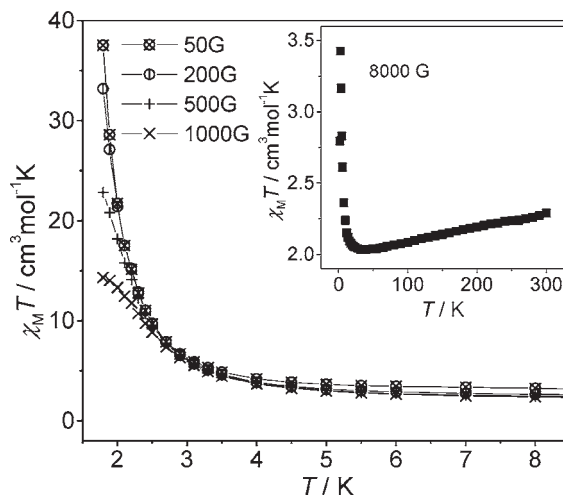


Figure 7. Thermal dependence at different fields (from 1000 to 50 G) of $\chi_M T$ for **5**

a minimum of $2.52 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at approximately 29 K and then increases drastically to $3.83 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 2 K. This behavior could be analogous to that observed in the ferrimagnets, but low-temperature magnetic measurements (zero field cooling–field cooling (ZFC–FC) and susceptibility measurements at a range of low magnetic fields) did not indicate the presence of ordering. The experimental magnetization of **2** at 2 K achieves a value of $3.83 \text{ N}\mu_B$ at 5 T (Figure 6, inset). The magnetic behavior reflects an antiferromagnetic interaction between Cr^{3+} and Ce^{3+} ions to give a ferrimagnetic chain.

Complex 4. The temperature dependence of $\chi_M T$ for **4** is shown in Supporting Information (Figure S4). At 300 K, the $\chi_M T$ value is approximately equal to $3.90 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, which is close to the expected value, in the free-ion approximation for one isolated Nd^{3+} ion (the calculated value is $1.64 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ with a g value of $8/11$) and one isolated Cr^{3+} ion. When the temperature is lowered, it reaches a minimum of $2.98 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at approximately 20 K and then increases drastically to $4.71 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 2 K. This behavior could be analogous to that observed in the ferrimagnets, but low-temperature magnetic measurements (ZFC–FC) and susceptibility measurements at a range of low magnetic fields) did not indicate the presence of ordering. The experimental magnetization of **4** at 2 K achieves a value of $4.40 \text{ N}\mu_B$ at 5 T (Supporting Information, Figure S4, inset). The magnetic behavior reflects a ferrimagnetic character of the $[\text{Nd}^{3+}\text{--}\text{Cr}^{3+}]$ interaction.

Complex 5. The temperature dependence of $\chi_M T$ for **5** at 8000 Oe is shown in Figure 7 (inset). The $\chi_M T$ value at 300 K is about $2.29 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. This value is inconsistent with the theoretical value of $0.09 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ expected for one independent Sm^{3+} (7F_0) ion. The disagreement is ascribed to the presence of thermally populated excited states, which is well-known for Sm^{3+} complexes. When the temperature is lowered, the $\chi_M T$ value reaches a minimum of $2.04 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at approximately 36 K and then increases drastically to $3.42 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 2 K. Susceptibility measurements at low temperatures were carried out at a range of low magnetic fields (Figure 7). When the magnetic field decreased from

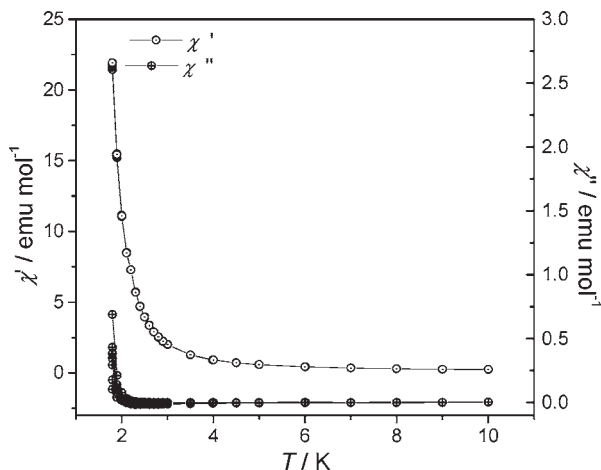


Figure 8. Plot of the in-phase (χ') and out-of-phase (χ'') components of the ac susceptibility of **5**, at 1500, 1250, 1000, 750, 500, 100, and 50 Hz.

1000 to 50 Oe, the $\chi_M T$ value increased from 14.32 to 37.53 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ at 2 K, which indicates the onset of a weak ferromagnetic 3D ordering possibly due to interchain interactions mediated by hydrogen bonds and/or $\pi-\pi$ stacking. In the alternating current (ac) measurements, a signals of χ'' appears that does not show any dependence on the frequency (Figure 8). A maximum in the χ'' vs T curve it is not observed, so we could conclude that the magnetic transition temperature, T_c , is lower than 2 K. The magnetic measurements are reproducible with different samples coming from different preparations and when the powder is pressed into a pellet to prevent preferential crystalline orientation with the magnetic field.

Complex 7. For the case of the **7**, the temperature dependence of $\chi_M^{[\text{TbCr}]_n} T$, $\chi_M^{[\text{TbCo}]_n} T$, and $\Delta\chi_M T$ are shown in Figure 9 (top). At 300 K, the $\chi_M T$ value of **7** is about 13.75 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, which is close to the expected value, in the free-ion approximation for one isolated Tb^{3+} ion (the calculated value is 11.82 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ with a g value of 3/2) and one isolated Cr^{3+} ion, and it decreases with the temperature to 3.14 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. From approximately 150 K, $\Delta\chi_M T$ decreases with regard to the $\chi_M^{[\text{LuCr}]_n} T$. This profile of the $\Delta\chi_M T$ curve clearly shows that a weak antiferromagnetic interaction takes place. Furthermore, the experimental magnetization of **7** at 2 K (Figure 9, bottom) is lower than that of the uncorrelated spin system corroborating the antiferromagnetic coupling.

Complex 8. For the case of **8**, the temperature dependence of $\chi_M^{[\text{DyCr}]_n} T$, $\chi_M^{[\text{DyCo}]_n} T$, and $\Delta\chi_M T$ are shown in Supporting Information (Figure S5). At 300 K, the $\chi_M T$ value of **8** is about 16.48 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, which is close to the expected value, in the free-ion approximation for one isolated Dy^{3+} ion (the calculated value is 14.17 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ with a g value of 4/3) and one isolated Cr^{3+} ion; it decreases with the temperature to 5.11 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. From approximately 100 K, $\Delta\chi_M T$ decreases with regard to the $\chi_M^{[\text{LuCr}]_n} T$. This profile of the $\Delta\chi_M T$ curve clearly shows that a weak antiferromagnetic interaction takes place. Furthermore, the experimental magnetization of **8** at 2 K (Supporting Information, Figure S5, bottom) is lower than that of the uncorrelated spin system corroborating the antiferromagnetic coupling.

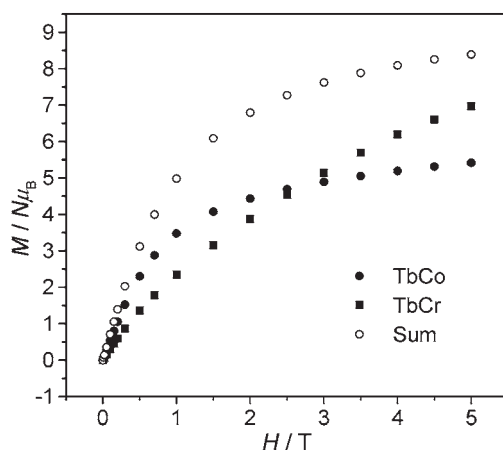
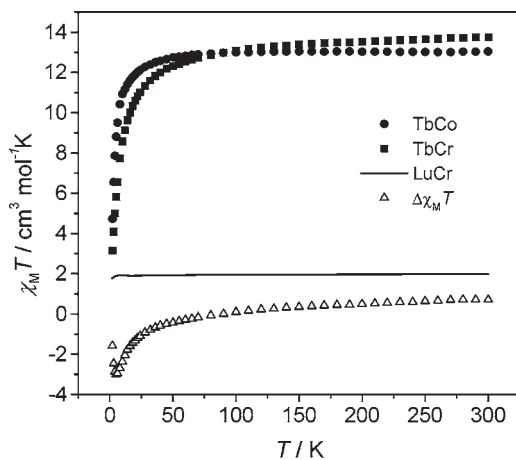


Figure 9. Top: thermal dependence at 800 G of $\chi_M T$ of **7**, $[\text{TbCo}]_n$, **13**, and $\Delta\chi_M T = \chi_M^{[\text{TbCr}]_n} T - \chi_M^{[\text{TbCo}]_n} T$. Bottom: magnetization vs H of $M^{[\text{TbCr}]_n}$, $M^{[\text{TbCo}]_n}$, and sum = $M^{[\text{EuCo}]_n} + M^{[\text{LuCr}]_n}$.

Complex 9. A plot of the $\chi_M T$ of $[\text{HoCr}]_n$, $[\text{HoCo}]_n$, and $[\text{LuCr}]_n$ is shown in Supporting Information (Figure S6, top) together with $\Delta\chi_M T$. At 300 K, the $\chi_M T$ value of **9** is about 15.90 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, close to the expected value, in the free-ion approximation for one isolated Ho^{3+} ion (the calculated value is 14.07 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ with a g value of 5/4) and one isolated Cr^{3+} ion; it decreases with temperature to 2.94 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. From approximately 100 K, $\Delta\chi_M T$ decreases with regard to the $\chi_M^{[\text{LuCr}]_n} T$. This profile of the $\Delta\chi_M T$ curve clearly shows that a weak antiferromagnetic interaction takes place. Furthermore, the experimental magnetization of **9** at 2 K (Supporting Information, Figure S6, bottom) is lower than that of the uncorrelated spin system corroborating the antiferromagnetic coupling.

Complex 10. A plot of the $\chi_M T$ of $[\text{ErCr}]_n$, $[\text{ErCo}]_n$, and $[\text{LuCr}]_n$ is shown in Supporting Information (Figure S7, top) together with $\Delta\chi_M T$. At 300 K, the $\chi_M T$ value of **10** is about 13.45 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, which is closed to the expected value, in the free-ion approximation for one isolated Er^{3+} ion (the calculated value is 11.48 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ with a g value of 6/5) and one isolated Cr^{3+} ion; it decreases with the temperature to 7.52 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. From approximately 75 K, $\Delta\chi_M T$ decreases with regard to the $\chi_M^{[\text{LuCr}]_n} T$. This profile of the $\Delta\chi_M T$ curve shows that very small antiferromagnetic interaction takes place. Furthermore, the experimental magnetization of $[\text{ErCr}]_n$ at 2 K (Supporting Information, Figure

Table 7. Nature of the Magnetic Interaction Between Ln³⁺ and Cr³⁺ and Comparison with Other Pairs

LnFe	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
[LnFe] ^a	AF	NI	AF	NI	NI	AF	F	AF	F	NI	F	NI
[LnFe] _n ^{b,c}	NI ^b	NI ^b	NI ^b	AF* ^c	NI ^d	AF ^c	AF ^d	AF* ^d	NI ^d	NI ^d	NI ^d	? ^c
[LnCr] _n ^{d,e}	AF ^f	? ^f	AF ^f	AF* ^f	NI ^f	AF ^e	AF ^f	AF ^f	AF ^f	AF ^f	AF ^f	NI ^f

* = ferrimagnet. F = ferromagnetic interaction. AF = antiferromagnetic interaction. NI = negligible interaction. ? = unresolved interaction. ^a Ref 5b. ^b Ref 6d. ^c Ref 8a. ^d Ref 8c. ^e $J = -0.52 \text{ cm}^{-1}$ ref 8b. ^f This work.

S7, bottom) is lower than that of the uncorrelated spin system corroborating the small antiferromagnetic coupling.

Complex 11. A plot of the $\chi_M T$ of [TmCr]_n, [TmCo]_n, and [LuCr]_n is shown in Supporting Information (Figure S8, top) together with $\Delta\chi_M T$. At 300 K, the $\chi_M T$ value of **11** is about 9.19 cm³ mol⁻¹ K, which is close to the expected value, in the free-ion approximation for one isolated Tm³⁺ ion (the calculated value is 7.15 cm³ mol⁻¹ K with a g value of 7/6) and one isolated Cr³⁺ ion; it decreases with the temperature to 4.68 cm³ mol⁻¹ K. The $\chi_M^{\text{[LuCr]}_n} T$ is almost superimposable to the $\Delta\chi_M T$ to 24 K after which the temperature $\Delta\chi_M T$ decreases to the value of 0.82 cm³ mol⁻¹ K. This feature may be because of antiferromagnetic interchain interactions due to hydrogen bonds. The experimental magnetization of **11** (Supporting Information, Figure S8, bottom) is lower than that of the uncorrelated spin system. Therefore, in this case, we propose that the antiferromagnetic intrachain interaction is the dominant interaction at low temperatures.

(c) Unresolved interaction. Complex 3. The temperature dependence of $\chi_M T$ of **3** is shown (Supporting Information, Figure S9). At 300 K, the $\chi_M T$ value is approximately equal to 3.65 cm³ mol⁻¹ K, which is close to the expected value, in the free-ion approximation for one isolated Pr³⁺ ion (the calculated value is 1.60 cm³ mol⁻¹ K with a g value of 4/5) and one isolated Cr³⁺ ion; it decreases with the temperature to 2.23 cm³ mol⁻¹ K at 2 K. The experimental magnetization of **3** at 2 K achieves a value of 3.45 N μ_B at 5 T (Supporting Information, Figure S9, inset). The shape of these curves, together with the lack of its isostructural Co(III) complex, dismisses any possibility of a sign of magnetic coupling.

Conclusions

Fourteen [CrLn]_n 1D systems have been characterized and magnetically studied. The early lanthanide(III) ions (La–Nd) of the series gave 1D systems in which the coordination number was nine (three oxygen atoms from the three water molecules, four nitrogen atoms from the two bpy molecules, and two nitrogen atoms from the two cyanide-bridged ligands). The remaining lanthanide(III) ions (Sm–Lu as well as Nd) gave 1D structures in which the coordination number was eight (four oxygen atoms from the four water molecules, two nitrogen atoms from a bpy molecule, and two nitrogen

atoms from the two cyanide-bridged ligands). After the two geometries were compared, the eight coordination was achieved by losing a bpy molecule and by adding a water molecule. Throughout the lanthanide series, a contraction of the radius values was manifested, so a diminution in the coordination number may be justified. In the works previously published by us, the complexes using [Fe(CN)₆]³⁻ and [Co(CN)₆]³⁻ with dimethylformamide (DMF) as a blocking ligand (monodentate), were found to have no changes in the full lanthanide series, but when the blocking ligand was bpy (bidentate), the early lanthanide ions gave trinuclear structures with coordination number of nine. The rest of the lanthanide ions have 1D structures with the coordination number of eight, so the bpy ligand played an important role in building the structure. For complexes **1–4**, we have characterized a discrete decameric water cluster that was built around a cyclic hexameric core, which represented another new mode of association of water molecules. The water cluster gained stability from strong hydrogen-bonding interactions with the available nitrogen atoms of the terminal cyanide ligands of neighboring chains. Thus, it appeared that the water cluster acted as a template around pack of chains and vice versa.

Most of the 3d–4f complexes that have shown long-range magnetic ordering involved the Sm³⁺ ion. In the systems of this work, very weak long-range magnetic ordering was observed in **5**. Table 7 summarizes the magnetic results obtained on the full lanthanide series using [Fe(CN)₆]³⁻ and DMF^{5b} or bpy as the blocking ligand^{6d,8a,8c} and includes new findings concerning the Ln–Cr 1D systems together with the isostructural complex [Gd–Cr]_n, which was previously reported.^{8b}

Acknowledgment. This work was financially supported by the Spanish Government (Grant BQU2003-00539). We also thank Núria Clos, Sevei de Magnetoquímica, Serveis Científics i Tècnics, Universitat de Barcelona, for the magnetic measurements.

Supporting Information Available: Additional tables and Figures. This material is available free of charge via Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC060942Q

Supporting Information

Table S1.- Hydrogen-bonds for complexes 1-4 (Å)

D....A	Complex 1	Complex 2	Complex 3	Complex 4
O1 .. N17	2.713	2.688	2.720	2.704
O2 .. N16	2.872	2.893	2.944	2.919
O2 .. N19	2.753	2.776	2.703	2.742
O3 .. N18	2.707	2.719	2.735	2.738
O1 .. N20	2.805	2.778	2.839	2.787
O3 .. N21	2.786	2.792	2.748	--
N13 .. O1W	3.070	3.005	2.993	3.059
N15 .. O1W	3.066	3.036	--	3.041
N7 .. O2W	2.884	2.918	2.857	2.910
N12 .. O3W	2.942	2.891	2.808	2.917
N8 .. O4W	2.953	2.948	2.930	3.009
N9 .. O5W	2.880	2.873	2.877	2.892
N14 .. O8W	2.770	2.835	2.801	2.756
O1W .. O3W	2.795	2.799	2.797	2.801
O2W .. O4W	2.802	2.723	2.837	2.832
O3W .. O6W	2.780	2.777	2.816	2.749
O4W .. O5W	2.831	2.855	2.822	2.819
O6W .. O7W	2.722	2.819	2.785	2.855
O6W .. O8W	2.912	2.828	2.745	2.918
O7W .. O8W	2.916	2.766	2.951	2.869

Table S2.- Hydrogen-bonding geometry for complexes 4'-13 (Å,°)

	D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
Complex 4	O(1) -- H(1A) .. N(4)	0.84(8)	1.96(8)	2.770(7)	164(6)
	O(1) -- H(1B) .. O(1S)	0.89(7)	2.01(7)	2.822(6)	151(6)
	O(1S) .. N(5)			2.802(6)	
	O(2) .. N(9)			2.774(7)	
	O(2) .. O(1S)			2.793(6)	
	O(3) .. O(2S)			2.720(6)	
	O(3) .. N(10)			2.869(6)	
	O(4) .. N(11)			2.790(6)	
Complex 5	O(1) -- H(1A) .. N(4)	0.8336	1.9693	2.801(4)	175.80
	O(1) -- H(1B) .. O(1S)	0.8631	2.0202	2.848(3)	160.40
	O(1S) -- H(1X) .. N(5)	0.9455	2.3865	3.235(4)	149.26
	O(1S) -- H(1Y) .. N(5)	0.8195	2.0049	2.815(3)	169.92
	O(2) -- H(2A) .. N(9)	0.7684	2.0482	2.792(4)	163.09
	O(2) -- H(2B) .. O(1S)	0.9719	1.8511	2.801(3)	164.91
	O(3) -- H(3A) .. N(10)	0.8380	2.0743	2.896(4)	166.74
	O(3) -- H(3B) .. O(2S)	0.8781	1.8875	2.751(3)	167.15
	O(4) -- H(4B) .. N(11)	0.8485	1.9910	2.816(4)	163.82
Complex 6	O(1) -- H(1A) .. N(4)	0.70(6)	2.12(6)	2.802(8)	168(5)
	O(1) -- H(1B) .. O(1S)	0.68(7)	2.26(7)	2.855(7)	146(7)
	O(1S) -- H(1X) .. N(5)	0.62(8)	2.22(8)	2.830(6)	170(10)
	O(3) -- H(3A) .. O(2S)	0.62(9)	2.15(9)	2.743(6)	160(12)
	O(2) .. N(9)			2.786(7)	
	O(2) .. O(1S)			2.797(6)	
	O(3) .. N(10)			2.894(3)	
	O(4) .. N(11)			2.832(6)	
Complex 7	O(1) .. N(4)			2.798(9)	
	O(1) .. O(1S)			2.803(7)	
	O(1S) .. N(5)			2.807(7)	
	O(3) .. O(2S)			2.726(7)	
	O(2) .. N(9)			2.773(8)	
	O(2) .. O(1S)			2.790(6)	
	O(3) .. N(10)			2.879(6)	
	O(4) .. N(11)			2.793(8)	
Complex 8	O(1) -- H(1A) .. N(4)	0.76(4)	2.03(4)	2.797(4)	177(4)
	O(1) -- H(1B) .. O(1S)	0.78(4)	2.08(4)	2.832(3)	161(4)
	O(1S) -- H(1X) .. N(5)	0.79(5)	2.47(5)	3.215(4)	157(4)
	O(1S) -- H(1Y) .. N(5)	0.73(4)	2.09(4)	2.820(3)	177(4)
	O(2) -- H(2A) .. O(1S)	0.75(4)	2.07(4)	2.796(3)	165(4)
	O(2) -- H(2B) .. N(9)	0.79(4)	2.00(4)	2.783(3)	169(4)
	O(3) -- H(3A) .. N(10)	0.80(4)	2.10(4)	2.891(4)	167(4)
	O(3) -- H(3B) .. O(2S)	0.73(4)	2.01(4)	2.735(3)	173(4)
	O(4) -- H(4B) .. N(11)	0.75(4)	2.05(4)	2.799(3)	172(4)
Complex 9	O(1) -- H(1A) .. O(1S)	0.79(4)	2.11(4)	2.852(4)	156(4)
	O(1) -- H(1B) .. N(4)	0.76(4)	2.04(4)	2.794(4)	176(4)
	O(1S) -- H(1X) .. N(5)	0.65(6)	2.16(6)	2.807(4)	169(7)
	O(2) -- H(2A) .. N(9)	0.80(5)	1.99(5)	2.772(4)	167(5)
	O(2) -- H(2B) .. O(1S)	0.73(5)	2.10(5)	2.812(3)	167(5)
	O(3) -- H(3A) .. O(2S)	0.83(5)	1.92(5)	2.743(3)	175(5)
	O(3) -- H(3B) .. N(10)	0.84(4)	2.09(4)	2.914(4)	169(5)
	O(4) -- H(4A) .. N(11)	0.87(4)	1.94(4)	2.798(4)	169(5)

Complex 10	O(1) -- H(1A) .. O(1S)	0.84(6)	2.828(5)	2.06(6)	153(5)
	O(1) -- H(1B) .. N(4)	0.71(6)	2.10(6)	2.811(5)	177(6)
	O(1S) -- H(1X) .. N(5)	0.79(6)	2.03(6)	2.819(5)	176(6)
	O(1S) -- H(1Y) .. N(5)	0.80(8)	2.43(8)	3.199(6)	163(6)
	O(2) -- H(2A) .. N(9)	0.81(7)	1.97(7)	2.775(5)	175(7)
	O(2) -- H(2B) .. O(1S)	0.77(5)	2.04(5)	2.800(4)	169(5)
	O(3) -- H(3A) .. O(2S)	0.77(7)	1.97(7)	2.742(4)	173(8)
	O(3) -- H(3B) .. N(10)	0.81(5)	2.08(5)	2.895(5)	175(5)
	O(4) -- H(4A) .. N(11)	0.81(6)	2.00(6)	2.800(5)	166(6)
Complex 11	O(1) -- H(1A) .. O(1S)	0.72(5)	2.14(5)	2.824(5)	159(6)
	O(1) -- H(1B) .. N(4)	0.67(5)	2.14(5)	2.805(6)	173(4)
	O(1S) -- H(1X) .. N(5)	0.75(6)	2.07(6)	2.815(5)	171(6)
	O(1S) -- H(1Y) .. N(5)	0.83(9)	2.42(9)	3.203(6)	157(7)
	O(2) -- H(2A) .. O(1S)	0.77(5)	2.04(5)	2.791(4)	164(6)
	O(2) -- H(2B) .. N(9)	0.89(7)	1.90(6)	2.784(5)	172(6)
	O(3) -- H(3A) .. O(2S)	0.84(6)	1.91(6)	2.741(4)	170(7)
	O(3) -- H(3B) .. N(10)	0.92(7)	1.97(7)	2.888(5)	170(7)
	O(4) -- H(4B) .. N(11)	0.90(7)	1.91(6)	2.797(5)	169(8)
Complex 12	O(1) -- H(1A) .. O(1S)	0.8753	2.0630	2.881(4)	155.15
	O(1) -- H(1B) .. N(7)	0.8480	2.0300	2.815(4)	153.67
	O(1S) -- H(1X) .. N(4)	0.8577	1.9878	2.845(5)	177.76
	O(2) -- H(2A) .. N(9)	1.0374	1.8189	2.802(4)	156.70
	O(2) -- H(1#) .. O(1S)	0.9183	1.9890	2.808(4)	147.69
	O(3) -- H(3A) .. N(10)	0.9190	2.0124	2.918(4)	168.20
	O(3) -- H(3B) .. O(2S)	0.9212	1.8362	2.742(4)	167.01
	O(4) -- H(4B) .. N(11)	0.9881	1.8508	2.818(5)	165.30
Complex 13	O(1) .. O(1S)			2.858(5)	
	O(1) .. N(4)			2.798(5)	
	O(1S) .. N(5)			2.819(6)	
	O(2) .. N(9)			2.791(6)	
	O(2) .. O(1S)			2.796(5)	
	O(3) .. O(2S)			2.729(6)	
	O(3) .. N(10)			2.902(6)	
	O(4) .. N(11)			2.807(6)	

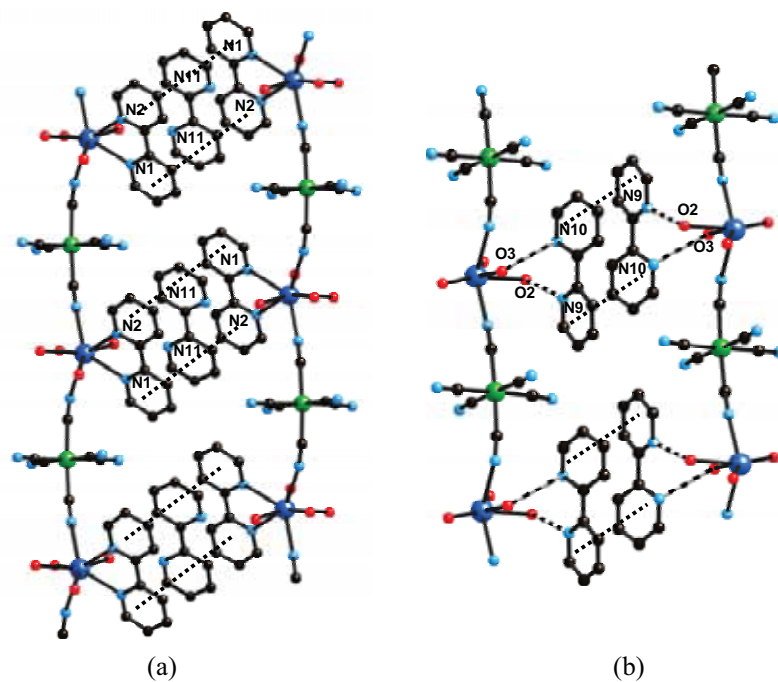


Figure S1. Schematic representation of the π - π interactions of *trans*-[Cr(CN)₄(μ -CN)₂Ho(H₂O)₄(bpy)]_n·3.5nH₂O·1.5nbpy (**9**). Complexes **4'**-**13** show similar π - π interactions.

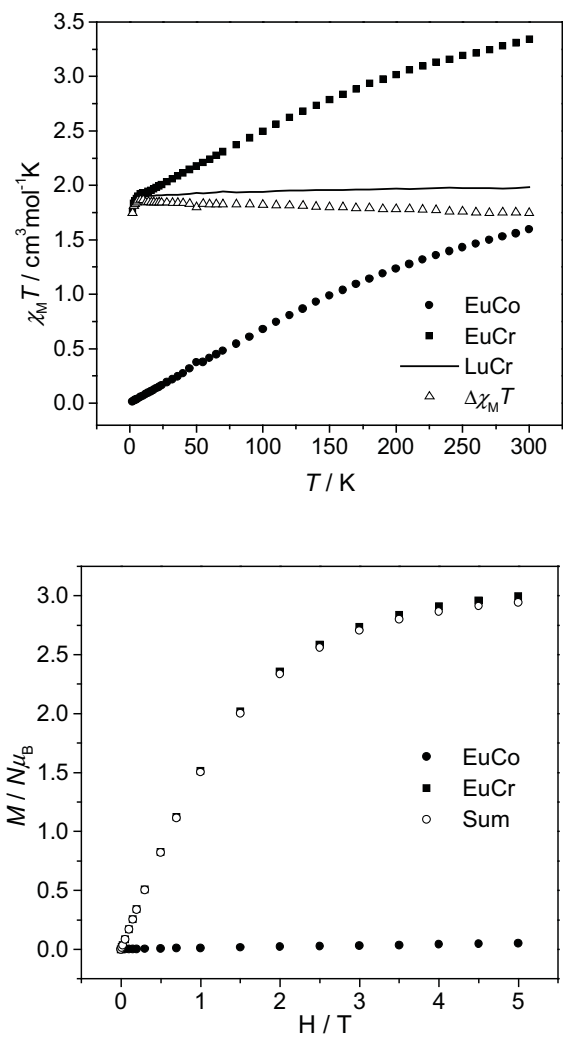


Figure S2. Top: Thermal dependence at 8000 Gauss of $\chi_M T$ of $[\text{EuCr}]_n$ (6), $[\text{EuCo}]_n$, $[\text{LuCr}]_n$ (13) and $\Delta\chi_M T = \chi_M T^{[\text{EuCr}]_n} - \chi_M T^{[\text{EuCo}]_n}$. Bottom: Magnetization vs H of $M^{[\text{EuCr}]_n}$, $M^{[\text{EuCo}]_n}$ and $\text{Sum} = M^{[\text{EuCo}]_n} + M^{[\text{LuCr}]_n}$.

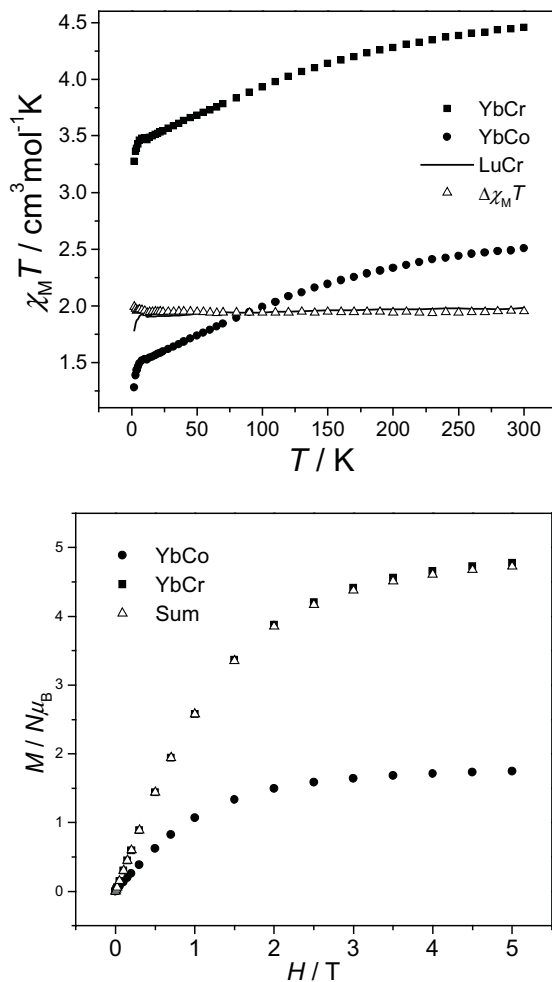


Figure S3. Thermal dependence at 8000 Gauss of $\chi_M T$ of $[\text{YbCr}]_n$ (**12**), $[\text{YbCo}]_n$, $[\text{LuCr}]_n$ (**13**) and $\Delta\chi_M T = \chi_M T^{[\text{YbCr}]_n} - \chi_M T^{[\text{YbCo}]_n}$. Bottom: Magnetization vs H of $M^{[\text{YbCr}]_n}$, $M^{[\text{YbCo}]_n}$ and sum = $M^{[\text{YbCo}]_n} + M^{[\text{LuCr}]_n}$.

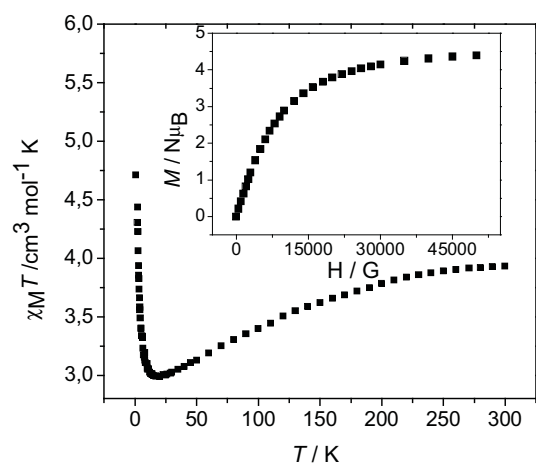


Figure S4. Thermal dependence at 8000 G of $\chi_M T$ for $[\text{NdCr}]_n$ (**4**). Inset: magnetization vs H of $[\text{NdCr}]_n$ (**4**) at 2 K.

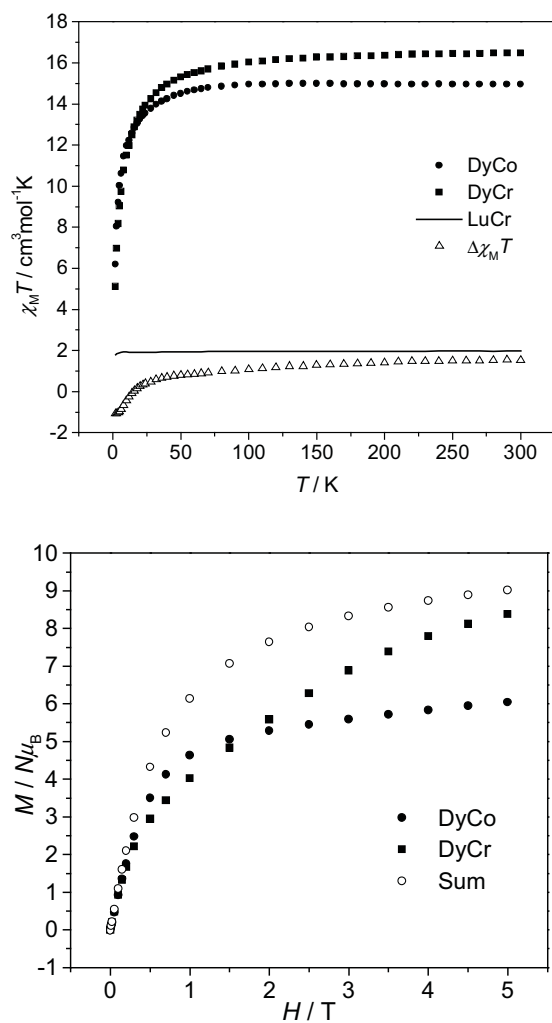


Figure S5. Thermal dependence at 8000 Gauss of $\chi_M T$ of $[\text{DyCr}]_n$ (**8**), $[\text{DyCo}]_n$, $[\text{LuCr}]_n$ (**13**) and $\Delta\chi_M T = \chi_M T^{[\text{DyCr}]_n} - \chi_M T^{[\text{DyCo}]_n}$. Bottom: Magnetization vs H of $M^{[\text{DyCr}]_n}$, $M^{[\text{DyCo}]_n}$ and $\text{Sum} = M^{[\text{DyCo}]_n} + M^{[\text{LuCr}]_n}$.

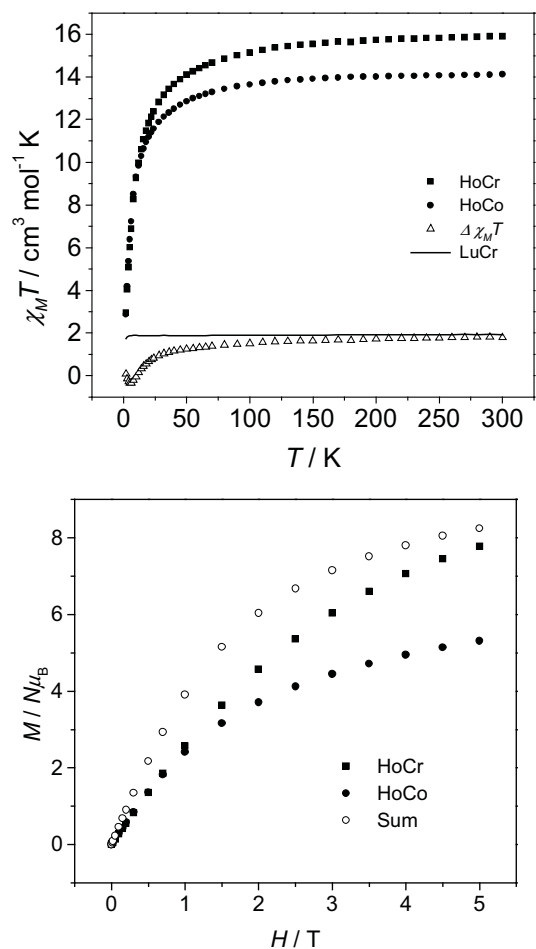


Figure S6. Thermal dependence at 8000 Gauss of $\chi_M T$ of $[\text{HoCr}]_n$ (9), $[\text{HoCo}]_n$, $[\text{LuCr}]_n$ (13) and $\Delta\chi_M T = \chi_M T^{[\text{HoCr}]_n} - \chi_M T^{[\text{HoCo}]_n}$. Bottom: Magnetization vs H of $M^{[\text{HoCr}]_n}$, $M^{[\text{HoCo}]_n}$ and sum = $M^{[\text{HoCo}]_n} + M^{[\text{LuCr}]_n}$.

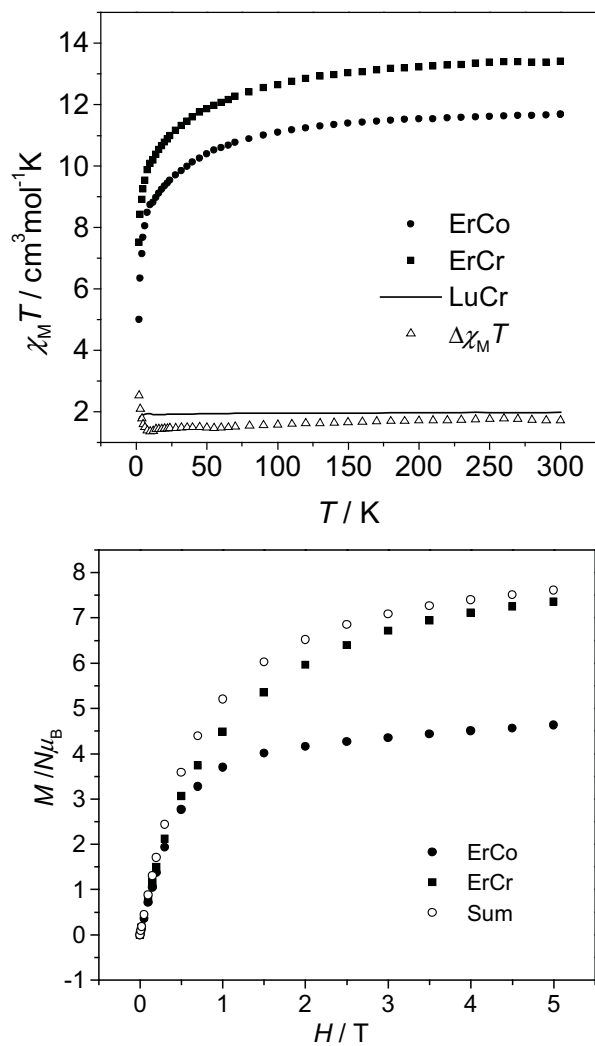


Figure S7. Thermal dependence at 8000 Gauss of $\chi_M T$ of $[\text{ErCr}]_n$ (10), $[\text{ErCo}]_n$, $[\text{LuCr}]_n$ (13) and $\Delta\chi_M T = \chi_M T^{[\text{ErCr}]_n} - \chi_M T^{[\text{ErCo}]_n}$. Bottom: Magnetization vs H of $M^{[\text{ErCr}]_n}$, $M^{[\text{ErCo}]_n}$ and sum = $M^{[\text{ErCo}]_n} + M^{[\text{LuCr}]_n}$.

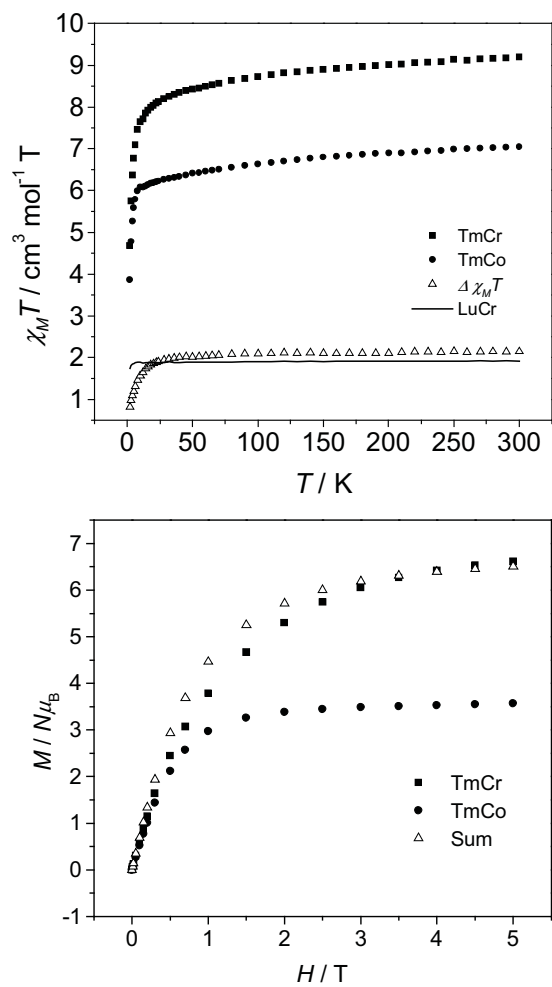


Figure S8. Thermal dependence at 8000 Gauss of $\chi_M T$ of $[\text{TmCr}]_n$ (**11**), $[\text{TmCo}]_n$, $[\text{LuCr}]_n$ (**13**) and $\Delta\chi_M T = \chi_M T^{[\text{TmCr}]_n} - \chi_M T^{[\text{TmCo}]_n}$. Bottom: Magnetization vs H of $M^{[\text{TmCr}]_n}$, $M^{[\text{TmCo}]_n}$ and sum = $M^{[\text{TmCo}]_n} + M^{[\text{LuCr}]_n}$.

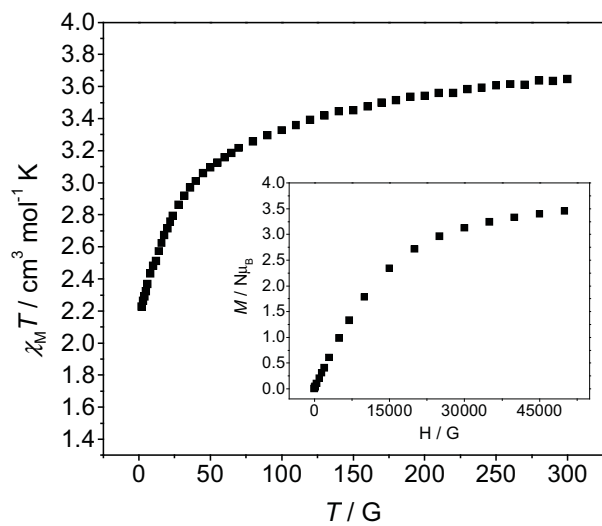


Figure S9. Thermal dependence at 8000 G of $\chi_M T$ for $[\text{PrCr}]_n$ (**3**). Inset: magnetization vs H of $[\text{PrCr}]_n$ (**3**) at 2 K .

Anisotropic exchange interactions in hetero-one-dimensional $\text{Ln}^{3+}\text{--M}^{3+}$ systems ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}, \text{Yb}$; $\text{M}^{3+} = \text{Cr}, \text{Fe}_{\text{LS}}$): Magnetometry and Dual Mode X-band Electron Paramagnetic Resonance spectroscopic studies

Vassilis Tangoulis^{a,*}, Marta Estrader^b, Albert Figuerola^b, Joan Ribas^b, Carmen Diaz^b

^a Department of Chemistry, University of Patras, 26500 Patras, Greece

^b Departament de Química Inorgànica i Institut de Nanociència i Nanotecnologia, Universitat de Barcelona, Martí i Franques, 1-11, 08028 Barcelona, Spain

Received 13 April 2007; accepted 23 May 2007

Available online 2 June 2007

Abstract

A recently introduced experimental and theoretical procedure is presented in order to calculate the magnitude and anisotropy of interaction between a lanthanide and a 3d-metal ion. The general formula of the hetero-one-dimensional molecular compounds is *trans*- $[\text{M}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot 1.5n\text{bpy}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$; $\text{Ln} = \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$), where bpy = 2,2'-bipyridine, abbreviated as [LnM] from now on. The main parts of this procedure are: (a) the evaluation of the effective *g*-parameters of the lanthanide ion with the help of EPR measurements; (b) the use of dual-mode EPR spectroscopy to define the anisotropic exchange interactions with the help of an anisotropic Hamiltonian model; (c) use of the same magnetic model to fit magnetization and susceptibility data in order to verify the EPR findings.

It was possible to define some trends concerning the exchange components of the [ErCr] chain according to which the antiferromagnetic isotropic exchange constant is smaller than $0.7(1) \text{ cm}^{-1}$ and the anisotropic components are $[D_{\text{exc}}, E_{\text{exc}}] = [-0.4(1), 0.0(1)] \text{ cm}^{-1}$. Also for the case of [YbCr] and [YbFe] chains the antiferromagnetic isotropic exchange constant is smaller than $0.1(1) \text{ cm}^{-1}$ and $0.25(1) \text{ cm}^{-1}$, respectively while the anisotropic components are $[D_{\text{exc}}, E_{\text{exc}}] = [-0.3(1), 0.0(1)] \text{ cm}^{-1}$ and $[D_{\text{exc}}, E_{\text{exc}}] = [-0.1(1), 0.0(1)] \text{ cm}^{-1}$, respectively.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Dual mode EPR; Anisotropic exchange interaction; Lanthanides

1. Introduction

The interpretation of the magnetic data of compounds containing both lanthanide and transition metal ions is a difficult task, due to the large orbital contribution of the Ln^{3+} ion and the weak magnetic couplings comparable to the crystal field effects of the rare earths. Moreover, when Ln^{3+} ions are coupled to other paramagnetic species such as transition metal ions or organic radicals, their local anisotropy usually gives rise to anisotropic magnetic inter-

action pathways as well. The difficulties in having a quantitative information of these two contributions so far reduced the analysis of the magnetic properties of the anisotropic lanthanides to more qualitative studies at best [1–8].

A new experimental/theoretical approach has been introduced by Tangoulis et al. [9,10] according to which it is possible to derive valuable information concerning the anisotropic exchange interaction in [LnM] systems. According to this procedure EPR simulations and least-squares fitting of the low temperature magnetic susceptibility and magnetization data were carried out using the same phenomenological spin-only exchange-model:

* Corresponding author.

E-mail address: vtango@upatras.gr (V. Tangoulis).

$$H = [-J_z S_1^z S_2^z - J_x S_1^x S_2^x - J_y S_1^y S_2^y] + \sum_{i=1}^2 \beta B \cdot g_i \cdot S_i \quad (1)$$

It is assumed that the low temperature properties of the [LnM] pairs are determined mainly by the exchange interaction between a ground doublet, with an effective spin $S = 1/2$, which is true for the majority of the lanthanides [11], and the doublet of the transition metal ion. In order to make a direct measurement of the exchange interaction [12], from the EPR simulations, a modification has been made in Eq. (1).

$$H = J_{\text{iso}} S_1 S_2 + S_1 \cdot \mathbf{D} \cdot S_2 + \sum_{i=1}^2 \beta B \cdot g_i \cdot S_i \quad (2)$$

In this modified Hamiltonian (Eq. (2)), J is a scalar accounting for the isotropic exchange interaction and \mathbf{D} is a traceless tensor accounting for the anisotropic contribution (its effect is to split the triplet state). The following equations were used which relate the two Hamiltonians (Eqs. (1) and (2)):

$$D_{\text{exc}} = J_z - (J_x + J_y)/2 \quad (3)$$

$$E_{\text{exc}} = (J_x - J_y)/2 \quad (4)$$

$$J_{\text{iso}} = (J_x + J_y + J_z)/3 \quad (5)$$

where D_{exc} and E_{exc} are parts of the tensor \mathbf{D} .

According to Eq. (2), the accuracy of the isotropic exchange interaction J is rather poor and the reason is the insensitivity of the EPR spectrum to this value. The only influence comes from the anisotropic parts D_{exc} , E_{exc} of the Hamiltonian. The fitting procedure of the magnetic data, plays a complementary role. Although it is not possible to define the anisotropic parts of the exchange interaction, the upper limit of the isotropic part is determined. Having in mind that the simulation procedure of the EPR spectra gives only the anisotropic parts of the exchange interaction both techniques, EPR and magnetometry, are important in order to define the overall exchange interaction in the 3d–4f system.

For the [TbCu], [$L^1\text{Cu}(\text{O}_2\text{COMe})\text{Tb}(\text{thd})_2$], ($L^1 = N, N'-2,2$ -dimethylpropylenedi(3-methoxysalicylideneiminato); thd- = tetramethylheptanedionato)) it has been found that the exchange interaction is ferromagnetic with the J_{iso} smaller than 5 cm^{-1} and the anisotropic part of the exchange interaction D close to 12 cm^{-1} while for the dimer [DyCu] [$L^2\text{Cu}(\text{Me}_2\text{CO})\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$], ($L^2 = N, N'-2$ -methyl-1,2-propylene-di(3-methoxysalicylideneiminato)), it has been found that the interaction is ferromagnetic with the J_{iso} smaller than 10 cm^{-1} and the anisotropic part of the exchange interaction D_{exc} close to 20 cm^{-1} [9]. Also it was possible to define some trends concerning the exchange components of the [CeFe] dimer, [$\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{dmf})_4(\mu\text{-CN})\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ where $1 \leq n \leq 1.5$ and $\text{dmf} = N, N'$ -dimethylformamide, according to which the isotropic exchange constant is antiferromagnetic and smaller than 2 cm^{-1} and the anisotropic components are [$D_{\text{exc}}, E_{\text{exc}}$] = [0.06(1), 0.05(1)] cm^{-1} [10].

In the present work, we apply the same method in order to quantitatively investigate the anisotropy of some already characterized hetero-one-dimensional systems [5,7]. Their general formula is *trans*-[M(CN) $_4(\mu\text{-CN})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})_n \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot 1.5n\text{bpy}$ (M = Fe $^{3+}$, Co $^{3+}$, Cr $^{3+}$; Ln = Er $^{3+}$, Yb $^{3+}$, Lu $^{3+}$), where bpy = 2,2'-bipyridine, abbreviated as [LnM] from now on. Three compounds have been selected for the present study: [YbFe], [YbCr] and [ErCr]. Yb $^{3+}$ is a Kramers ion and has 13, 4f electrons or one hole in the f shell. As with Ce $^{3+}$ there are two multiplets $^2F_{7/2}$, and $^2F_{5/2}$, but the $^2F_{7/2}$, state becomes the lowest for Yb $^{3+}$. The $^2F_{5/2}$, is at some 10300 cm^{-1} and has little effect on the magnetic properties. Er $^{3+}$ is also a Kramers ion and has 11 f electrons and a $^4F_{15/2}$, ground state; the first excited state is some 8000 cm^{-1} higher and therefore of little importance also for our magnetic studies.

2. Materials and methods

X-band EPR spectra were obtained with a Bruker ER-200D-SRC spectrometer interfaced to a personal computer and equipped with an Anritsu MF76A frequency counter, a Bruker 035M NMR gaussmeter and an Oxford ESR-9 cryostat in the EPR facilities of Dr. V. Petroulea in the Institute of Materials Science, NCSR “Demokritos”, 15310 Aghia Paraskevi Attikis, Greece. The Bruker 4116 DM dual mode cavity was used. The samples were purged with gas helium prior to the measurements. The spectra were analyzed with the program EASYSFIN [13]. The magnetic measurements were carried out on polycrystalline samples (20 mg) with a Quantum Design SQUID MPMS-XL magnetometer working in the 2–300 K range. The magnetic field was 1000 G. The diamagnetic corrections were evaluated from Pascal’s constants.

3. Preliminary results

The simplest experimental qualitative approach to isolate the crystal field of a lanthanide ion from the global magnetic behavior in a lanthanide-transition metal heterometallic system, involves the determination of the magnetic properties of a similar complex in which the second spin carrier is substituted by a diamagnetic analogue giving rise to comparable ligand field effects on the lanthanide. In the present case, it was possible to synthesize the [YbCo] and [ErCo] system where the low spin Co $^{3+}$ ion has no unpaired electrons. Within this experimental approach the exchange interaction in the [YbCr], [YbFe] and [ErCr] compound was revealed by subtracting from χ_{MT} data of the coupled system the temperature dependent contribution arising from the thermal depopulation of the excited levels of the ground J multiplet of Yb $^{3+}$ ion, χ_{MT} , measured on the [YbCo] and [ErCo] system.

In our previous publication [5,7] regarding the [LnCr] compounds, we succeeded in solving the nature of the magnetic interaction, between each Ln $^{3+}$ and Cr $^{3+}$ ions and for the case of [YbCr] and [YbFe] has been proved from a

qualitative point to be negligible while for the [ErCr] case is antiferromagnetic.

4. Dual-mode X-band spectroscopy and strategy of the study

In order to investigate the anisotropic nature of the interaction in the [ErCr] and [YbCr] chains the benefits of dual-mode X-band EPR spectroscopy were taken into consideration. The dual mode EPR technique encompasses both perpendicular ($B_1 \perp B$) and parallel ($B_1 \parallel B$) polarization EPR. The technique of parallel polarization EPR is useful for observing EPR spectra from systems containing an even number of unpaired electrons and the [ErCr] and [YbCr] coupled systems are ideal for such studies. By this technique polynuclear clusters with integer high spin ground states have been studied [14] and, recently, we applied this technique in order to derive the zero-field term of the $S = 4$ ground state in [GdCu] dimers with ferromagnetic interaction [9]. Our approach can be outlined with the following steps: (a) the X-band EPR study of the spectra of the isostructural [LuCr], [LuFe], [YbCo] and [ErCo], where the Lu^{3+} and Co^{3+} are diamagnetic ions, will give the effective g -values of the Yb^{3+} , Er^{3+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} ions; (b) using the above derived g -values and an anisotropic exchange model a simulation of the EPR spectra of the [YbFe], [YbCr] and [ErCr] compounds will be discussed. It must be pointed out that for the cases of [YbCr] and [ErCr] the spin value of the Cr^{3+} ion which is used in the anisotropic models is $S = 3/2$; (c) using the same anisotropic Hamiltonian formalism, a fitting procedure of the susceptibility data as well as the magnetization data of the same compounds will be presented giving a quantitative picture of the exchange interaction. Since the exchange interactions are weak a dimer-exchange model will be assumed in all cases defined in Eqs. (1) and (2).

5. Results and discussion

5.1. EPR of the [YbCo] and [ErCo] chain compound

In Fig. 1, we show the 4.2 K X-band EPR spectra recorded in perpendicular mode from powdered sample of the [YbCo]. Intense transitions are resolved at low fields while a derivative of weaker intensity is observed at ca. 3500 G. The eightfold degenerate $^2F_{7/2}$ ground state of Yb^{3+} ($4f^{13}$) in a site of triclinic symmetry is splitted by the crystal field interaction into four Kramer doublets. The spectrum can be considered as due to the transition within the lowest lying Kramers doublet of the $^2F_{7/2}$ term split by crystal field effects. Since at low temperature we are just considering two states coming from the same Kramers doublet and this will split anisotropically, the Zeeman effect within each doublet can be described by a spin Hamiltonian with an effective spin $S = 1/2$ and an anisotropic g -tensor, while a hyperfine interaction is included due to the nuclear spin I of the Yb odd isotopes (^{171}Yb $I = 1/2$, ^{173}Yb $I = 5/2$) [15]:

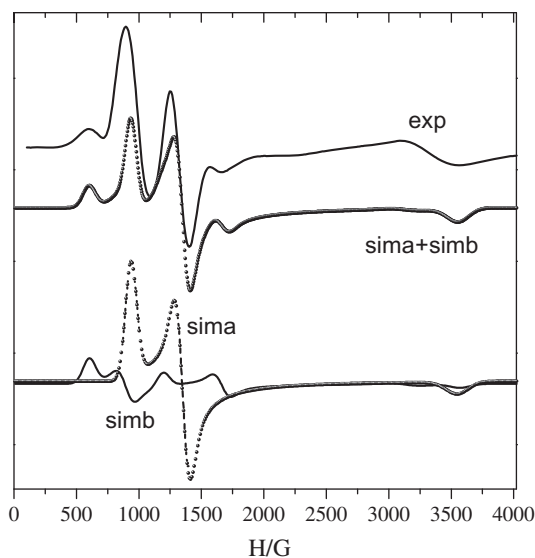


Fig. 1. X-band EPR spectra in perpendicular mode and at 4 K of powder sample of compounds [YbCo]. The total simulated spectrum (*sima* + *simb*) along with its components due to the even (*sima*) and odd (*simb*) isotope of Yb^{3+} are shown below the experimental spectrum. EPR conditions: microwave power 2.0 mW, modulation amplitude 10 Gpp, microwave frequency 9.61 GHz.

$$H = \beta B \cdot g \cdot S + S \cdot A \cdot I \quad (6)$$

In the above Hamiltonian the effective- g and hyperfine matrices are assumed to be tensors with coincident principal axes provided that no admixture from excited states with different J occurs. Powder simulations of the EPR spectrum were performed taking into account the two naturally abundant odd isotopes of Yb^{3+} (^{171}Yb , 14.31%, ^{173}Yb , 16.13%) whose hyperfine splitting accounts for the satellite structure of the low field EPR spectrum, as shown in Fig. 1. Contributions from nuclei of ^{173}Yb , whose coupling is expected to be significantly smaller, could not be resolved and were then neglected. The principal g -values determined from the analysis of the EPR spectrum are $g_x = 7.5(3)$, $g_y = 5.0(3)$, $g_z = 1.9(2)$. The absolute values of the hyperfine principal constants were found to be $A_x = 0.18(2) \text{ cm}^{-1}$, $A_y = 0.16(2) \text{ cm}^{-1}$ and $A_z = 6(3) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. The comparison of the values $[\frac{g_x}{A_x}, \frac{g_y}{A_y}, \frac{g_z}{A_z}] = [41.6(3), 31.3(3), 316(3)]$ with the parameter $\frac{g_J}{A_J} = 38.5 \text{ cm}^{-1}$, where $g_J = 1.141$ is the Landee g -factor of the $^2F_{7/2}$ ground term and $A_J = 0.0296 \text{ cm}^{-1}$ is the magnetic hyperfine constant of ^{171}Yb indicate misalignment between g and A in the z -axis [11].

In Fig. 2, we show the 4.2 K X-band EPR spectra recorded in perpendicular mode from powdered sample of the [ErCo]. Some authors already reported g_i values for tetragonal and orthorhombic Er^{3+} ions embedded in crystalline ionic lattices [16]. According to them the g_z value ranges from 1.2 to 3.0 while g_x and g_y range from 6 to 10. Intense and broad transition is resolved at low fields which will be assigned as the g_{xy} values ($6.0 \leq g_{xy} \leq 11.5$)

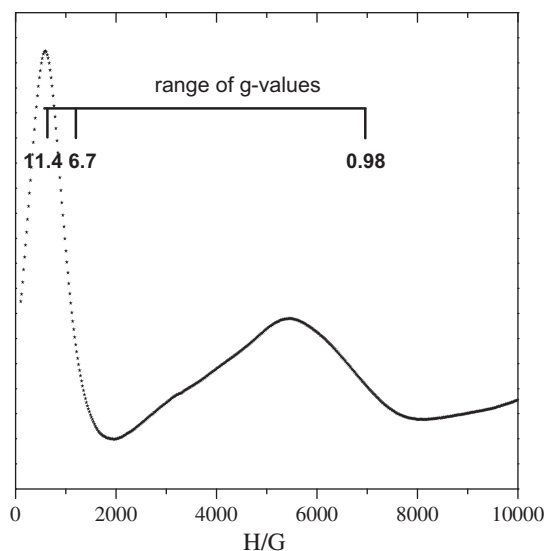


Fig. 2. X-band EPR spectra in perpendicular mode and at 4 K of powder sample of compounds [ErCo]. EPR conditions: microwave power 2.0 mW, modulation amplitude 10 Gpp, microwave frequency 9.61 GHz.

while a derivative of weaker intensity is observed at high magnetic fields and will be assigned as the g_z value ($g_z \sim 1.00$).

In our case the g -values are different because the degree of admixture of the different $\pm M_J$ Kramers doublets, and so the g_i values, are highly dependent on the local symmetry of the Ln(III) ion in the crystal, or what is similar, on the crystal field environment [11]. The dominant broadening effect in the spectrum makes difficult any simulation procedure and emerges when the g -strain is converted into B-strain through the equation $\Delta B = -\left(\frac{\hbar\nu}{\mu_B}\right)\left(\frac{\Delta g}{g^2}\right)$, where the parameters have their usual meaning. Thus, the largest and smallest g -values of the powder spectrum have field widths that differ by an order of magnitude, thereby rationalizing the broad high-field features of the spectrum.

5.2. EPR study of the [LuFe] and [LuCr] chain compounds

The X-band powder EPR spectrum of [LuFe] at 4 K is shown in Fig. 3a, where three well defined resonances are centered at ca. 2400 G, 3000 G and 7000 G. The spectrum of Fig. 3a was simulated with the following parameters: $g_x = 2.35(1)$, $g_y = 0.97(1)$, $g_z = 2.95(1)$ which are typical for Fe^{3+} in low spin state [17,18]. The X-band powder EPR spectrum of [LuCr] at 4 K is shown in Fig. 3b. A simulation was carried out using the following Hamiltonian:

$$H = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + \beta B \cdot g \cdot S \quad (7)$$

where $S = 3/2$ and D , E are the zero field terms of the ground state. An isotropic line width was used for the powder spectrum ($1w = 20$ G), while the broadness of the spectrum reveals the g -strain effects. Gaussian distributions of the g -principal values were used and the results are $\sigma_{g_x} = \sigma_{g_y} = 0.1$, $\sigma_{g_z} = 0.2$. The principal g -values for the

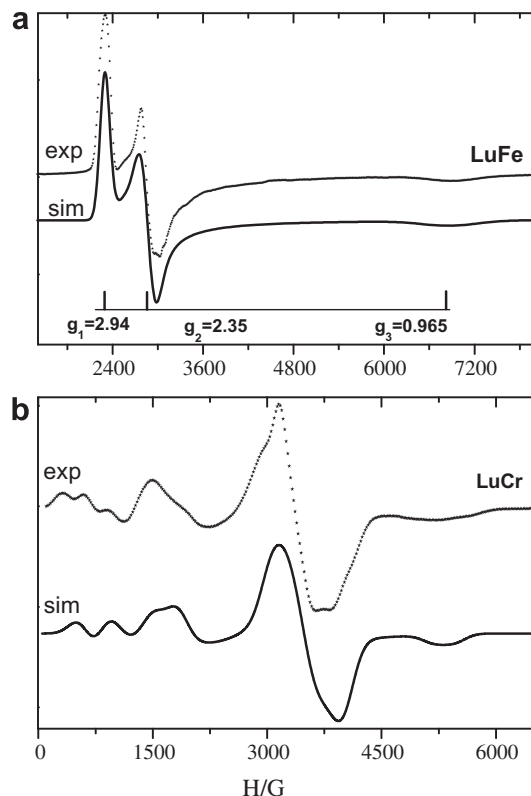


Fig. 3. (a) X-band EPR spectra in perpendicular mode and at 4 K of powder sample of compound [LuFe] along with a theoretical simulation. (b) X-band EPR spectra in perpendicular mode and at 4 K of powder sample of compound [LuCr] along with a theoretical simulation according to Eq. (7). EPR conditions: microwave power 2.0 mW, modulation amplitude 10 Gpp, microwave frequency 9.61 GHz.

powder spectrum are $g_x = g_y = g_z = 2.00(1)$. The values for the crystal field terms are: $D = 0.09(2) \text{ cm}^{-1}$ and $\lambda = E/D = 0.24(3)$, revealing the rhombic character of the system. Gaussian distributions of the D and E parameters were also used ($\sigma(D) = 0.3$, $\sigma(E) = 0.03$).

5.3. EPR study of the [ErCr], [YbCr] and [YbFe] chains compounds

In Fig. 4, we show the 4.2 K X-band EPR spectra recorded in perpendicular mode from powdered samples of the [ErCo], [LuCr], and in dual mode of [ErCr] compounds. In the first two cases the observed EPR signals arise from the isolated Er^{3+} and Cr^{3+} ($S = 3/2$) ions. A comparison of these spectra with the spectrum from the [ErCr] system readily reveals that there are no common transitions in the three systems (denoted with asterisks). Clearly, for the [ErCr] system new spin states have emerged as a consequence of an obvious magnetic interaction between the two spin carriers. The main resonance at 3300 G is a Cr^{3+} ion impurity and in parallel mode is attenuated while new resonances appear at very low magnetic fields. A similar situation has been observed in the [TbCu] dimer where a impurity signal of Cu^{2+} was also present in the spectrum of [TbCu] which was attenuated in parallel

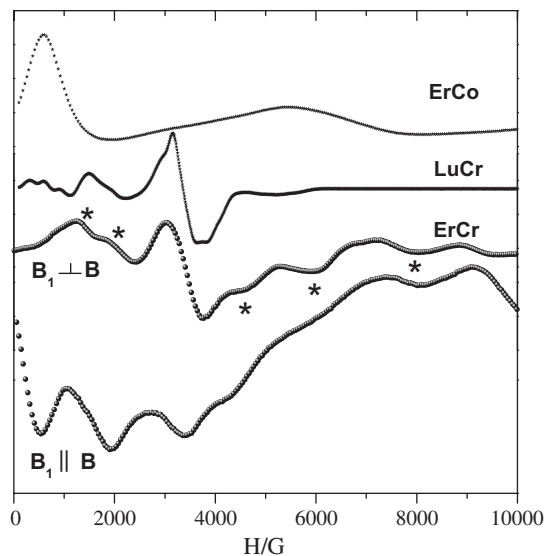


Fig. 4. X-band EPR spectra in perpendicular mode and at 4 K of powder samples of compounds [ErCo], [LuCr] and in dual mode of [ErCr]. EPR conditions: microwave power 2.0 mW, modulation amplitude 10 Gpp, microwave frequency 9.61 GHz (perpendicular mode), 9.35 GHz (parallel mode).

mode [9]. Concerning the Er^{3+} ion, here it is assumed that the crystal field splitting is much larger than the Zeeman term (0.3 cm^{-1} at X-band) and the magnetic interaction between Er^{3+} and Cr^{3+} (of the order of $1\text{--}2 \text{ cm}^{-1}$). Accordingly the low temperature properties are determined only by the ground doublet, which can be treated with an effective spin $S = 1/2$. The three-principal components g_x, g_y, g_z of this doublet will follow the general trends according to literature (see Section 5.1) and the EPR findings concerning the [ErCo] system although we will allow deviations from these values. Concerning the Cr^{3+} ion ($S = 3/2$) the effective g -values are also known from the EPR study of the [LuCr] system. A weak exchange interaction, treated as a tensor \mathbf{J} , is assumed to couple the two spins.

The Hamiltonian formalism of Eqs. (1) and (2) was used for the simulation procedure and an initial search for combinations of parameters that could reproduce important features of the spectra indicated that: (a) the exchange interaction, \mathbf{J} , is weak and anisotropic with the J_z component close to zero, (b) the g -tensor of the lanthanide is characterized by two large components, close to a value of 11 and a small one (c) after various simulations using different values of (J_x, J_y, J_z) the conclusion is that there must be a correlation between the J values of the form $J_z < J_y < J_x$. In order to make a direct measurement of the exchange interaction Eq. (2) was used where $S = 1/2$ for the Er^{3+} ion and $S = 3/2$ for the Cr^{3+} ion. With the above considerations the simulations converged to the theoretical spectra of Fig. 5, denoted as *simb* in perpendicular mode. The parameters used to obtain the theoretical spectra in parallel and perpendicular mode are: $\mathbf{g}_{\text{Cr}} = (2.0(1), 2.0(1), 2.0(1))$, $\mathbf{g}_{\text{Er}} = (11.5(4), 11.5(4), 0.5(2))$, $\mathbf{J} = [J_{\text{iso}}, D_{\text{exc}}, E_{\text{exc}}] = [0.6(1), -0.4(1), 0.0]$. The minus sign in the D parameter

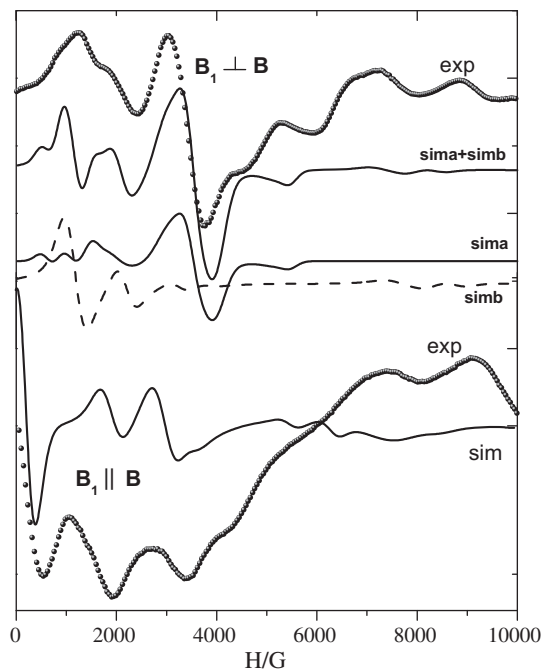


Fig. 5. X-band EPR experimental and simulated spectra at 4 K of a powder sample of compound [ErCr] in perpendicular (upper) and parallel mode (lower). The total theoretical simulation (*sima* + *simb*) along with its components *sima*, impurity of a Cr^{3+} ion, and *simb*, theoretical spectrum according to Eq. (2), are also shown.

is due to the fact that the J_z component is smaller than the other two (see Eq. (5)). An isotropic line width was used ($1w = 28 \text{ G}$) while the broadness of the spectrum reveals the g -strain effects. In order to simulate the perpendicular spectrum the addition of Cr^{3+} impurity was assumed, denoted as *sima*, and finally the addition of the two spectra *sima* and *simb* is also included in the same figure.

In parallel mode the theoretical simulation succeeded in reproducing the low-field transitions of the experimental spectrum.

In Fig. 6, we show the 4.2 K X-band EPR spectra recorded in perpendicular mode from powdered samples of the [YbCo], [LuCr], and in dual-mode of [YbCr] compounds. In the first two cases the observed EPR signals arise from the isolated Yb^{3+} and Cr^{3+} ($S = 3/2$) ions. A comparison of these spectra with the spectrum from the [YbCr] system readily reveals that there are no common transitions in the three systems (denoted with asterisks). Clearly, for the [YbCr] system new spin states have emerged as a consequence of an obvious magnetic interaction between the two spin carriers.

The Hamiltonian formalism of Eq. (1) was used for the simulation procedure and an initial search for combinations of parameters that could reproduce important features of the spectra indicated that: (a) the exchange interaction, \mathbf{J} , is weak and anisotropic with the J_z component close to zero; (b) the g -tensor of the lanthanide is close to the values obtained from the [YbCo] system; (c) after various simulations using different values of (J_x, J_y, J_z)

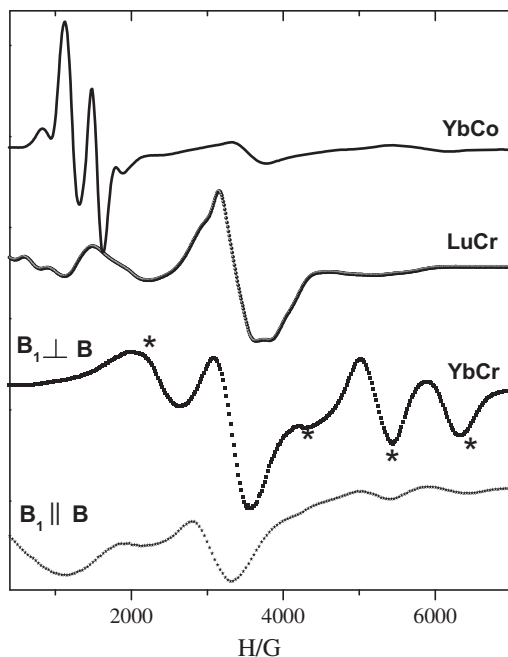


Fig. 6. X-band EPR spectra in perpendicular mode and at 4 K of powder samples of compounds [YbCo], [LuCr] and in dual mode of [YbCr]. EPR conditions: microwave power 2.0 mW, modulation amplitude 10 Gpp, microwave frequency 9.61 GHz (perpendicular mode), 9.35 GHz (parallel mode).

the conclusion is that there must be a correlation between the J values of the form $J_z < J_y < J_x$. With the above considerations the simulations converged to the theoretical spectra of Fig. 7. The parameters used to obtain these are: $\mathbf{g}_{Cr} = (2.0(1), 2.0(1), 2.0(1))$, $\mathbf{g}_{Yb} = (7.5(3), 5.0(3), 1.9(2))$, $\mathbf{J} = [J_{iso}, D_{exc}, E_{exc}] = [0.12(1), -0.3(1), 0.0]$, where the minus sign has the same meaning as in the previous case. An isotropic line width was used ($lw = 28$ G) while the broadness of the spectrum reveals the g -strain effects.

In Fig. 8, we show the 4.2 K X-band EPR spectra recorded in perpendicular mode from powdered samples of the [YbCo], [LuFe], and [YbFe] compounds. In the first two cases the observed EPR signals arise from the isolated Yb^{3+} and Fe^{3+} ($S = 1/2$) ions. A comparison of these spectra with the spectrum from the [YbFe] system readily reveals that there are no common transitions in the three systems (denoted with asterisks). Clearly, for the [YbFe] system new spin states have emerged as a consequence of an obvious magnetic interaction between the two spin carriers. The simulation converged to the theoretical spectra of Fig. 9, and the parameters used to obtain these are: $\mathbf{g}_{Fe} = (2.4(1), 1.2(1), 2.9(1))$, $\mathbf{g}_{Er} = (7.5(3), 5.0(3), 1.9(2))$, $\mathbf{J} = [J_{iso}, D_{exc}, E_{exc}] = [0.14(1), -0.1(1), 0.01(1)]$. An isotropic line width was used ($lw = 28$ G) while the broadness of the spectrum reveals the g -strain effects. The theoretical simulations reproduce the main features of the experimental data both in parallel and perpendicular mode but are not perfect. Probably the inclusion of other terms in the general Hamiltonian formalism is necessary. Such terms are the antisymmetric exchange interaction, or/and biqua-

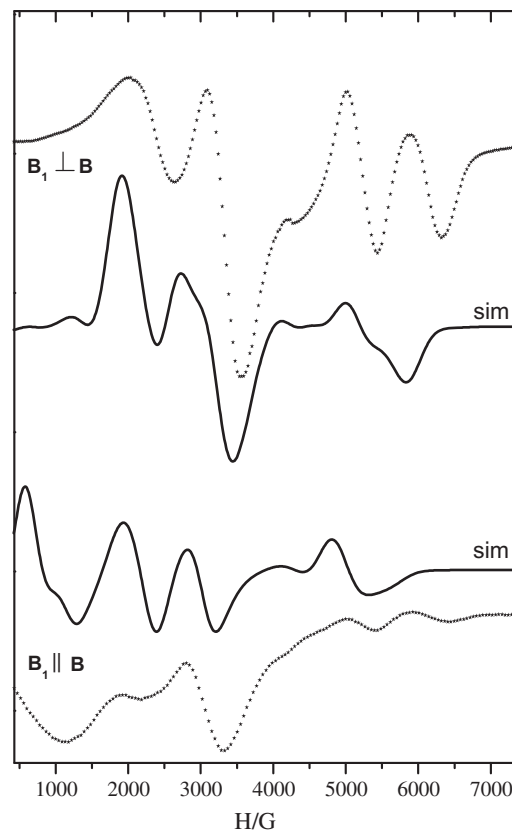


Fig. 7. X-band EPR experimental and simulated spectra at 4 K of a powder sample of compound [YbCr] in (a) perpendicular and (b) parallel mode.

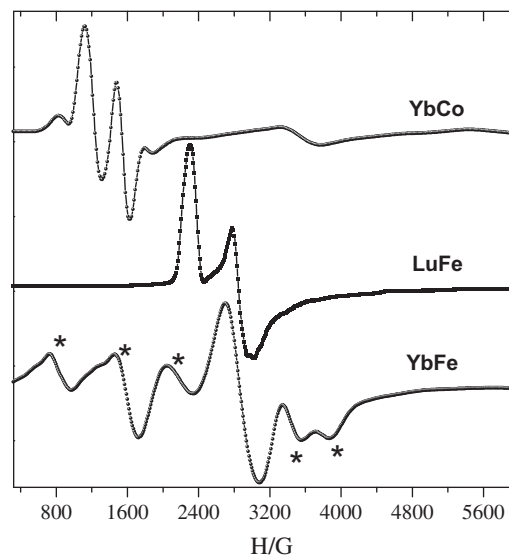


Fig. 8. X-band EPR spectra in perpendicular mode and at 4 K of powder samples of compounds [YbCo], [LuFe] and [YbFe]. EPR conditions: microwave power 2.0 mW, modulation amplitude 10 Gpp, microwave frequency 9.61 GHz.

dratic terms and possibly the inclusion of intermolecular interactions. Adding all these terms is difficult since the problem of overparametrization excludes any physical

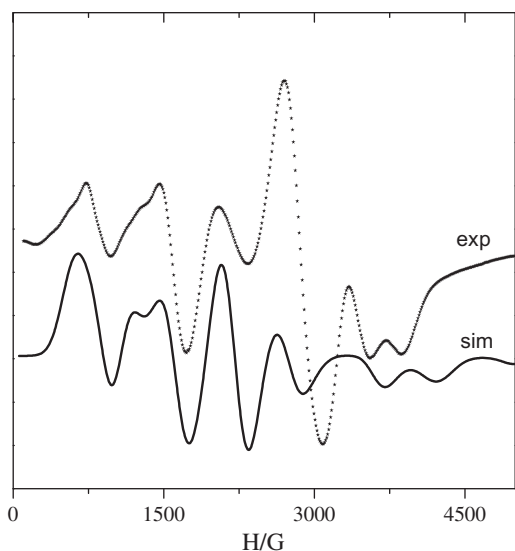


Fig. 9. X-band EPR experimental and simulated spectra at 4 K of a powder sample of compound [YbFe] in perpendicular EPR conditions: microwave power 2.0 mW, modulation amplitude 10 Gpp, microwave frequency 9.61 GHz.

Table 1

Simulation parameters from the EPR spectra concerning the effective g -values as well as the magnetic exchange constants for all the compounds discussed in the text

	EPR study	
	Effective g -values	J -values [J_{iso} , D , E]
YbCo	7.5(3), 5.0(3), 1.9(2)	No interaction
ErCo	[11 – 6], 1.0	No interaction
LuFe	2.35(2), 0.97(2), 2.95(2)	No interaction
LuCr	2.0(1), 2.0(1), 2.0(1)	No interaction
YbCr	7.5(3), 5.0(3), 1.9(2) (Yb) 2.0(1), 2.0(1), 2.0(1) (Cr)	0.24(1), –0.32(3), 0.0(1)
YbFe	7.5(3), 5.0(3), 1.9(2) (Yb) 2.35(2), 0.97(2), 2.95(2) (Fe)	0.13(1), –0.1(3), 0.01(1)
ErCr	11.5(4), 11.5(4), 0.5 (Er) 2.0(1), 2.0(1), 2.0(1) (Cr)	0.6(1), –0.4(1), 0.0(1)

meaning from the simulated parameters. Table 1 shows the simulated parameters of all the 1D compounds discussed in the text concerning the effective g -values as well as the exchange magnetic constants.

5.4. Magnetic study of the [ErCr], [YbCr] and [YbFe] chain compounds

The temperature dependence of the susceptibility data, in the form of $\chi_M T$, for the three compounds [ErCr], [YbCr] and [YbFe], is shown in Fig. 10 upper, Fig. 11 upper and Fig. 12 upper. In order to investigate the magnetic interaction and confirm the results obtained from the EPR study, we used the hamiltonian formalism of Eq. (1). This fully anisotropic model limits its applicability to the low temperature range, where only the lowest lying spin doublet of the lanthanide is significantly populated

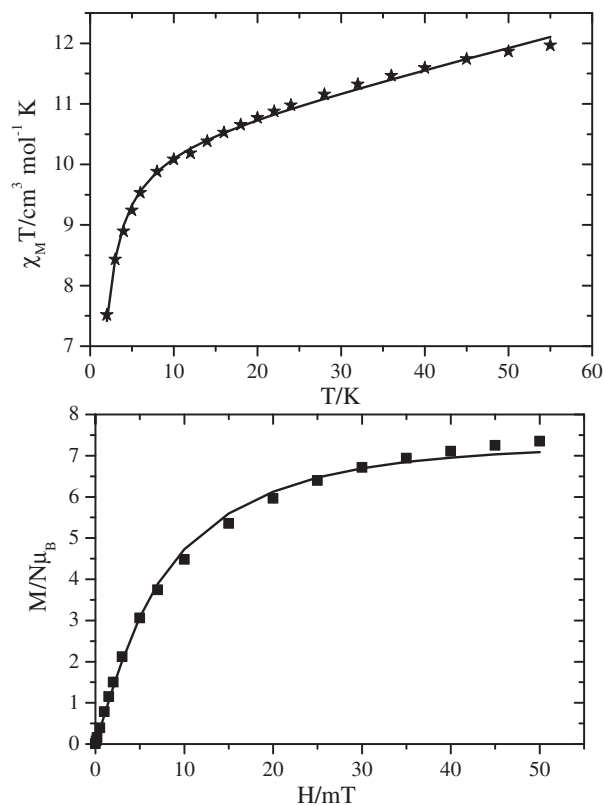


Fig. 10. (upper) $\chi_M T$ versus temperature plot for a polycrystalline sample of [ErCr], together with the best fit obtained using the anisotropic Hamiltonian formalism of Eq. (1); (lower) Field dependence of Magnetization, at 2 K, for a polycrystalline sample of [ErCr], together with the best fit obtained using the same model.

but it is adequate to obtain useful information on the exchange parameter. In order to avoid overparametrization of the fitted parameters we left the g -values of the two lanthanide ions, Er^{3+} , Yb^{3+} vary in a region in the vicinity of the values obtained from the previous EPR simulations. For the same reason instead of using a rhombic model (XYZ) we used an axial one (XXZ) for the anisotropic interaction. Therefore, for the case of the Er^{3+} ion, a value of g_{xy} was used in the range of [12, 10] while the g_z was left to vary in the range of [1.5, 0.8] and for the case of the Yb^{3+} ion, a value of g_{xy} was used in the range of [7, 5] while the g_z was left to vary in the range of [2, 1.5]. The results of the fitting procedure are shown in Table 2 for all three compounds and although it was not possible to avoid the correlation between the two exchange components we determined the upper limit of the isotropic exchange interaction term (J_{iso}) which was not defined from the EPR simulations. The theoretical curves are shown in the same figures as solid lines.

The same model was used to fit the magnetization curve of [ErCr], [YbCr] and [YbFe] at 2 K and the theoretical curves along with the experimental ones are shown in Fig. 10 lower, Fig. 11 lower and Fig. 12 lower. The obtained parameters are shown in Table 2 while again the correlations between the exchange components “hide” the anisotropy.

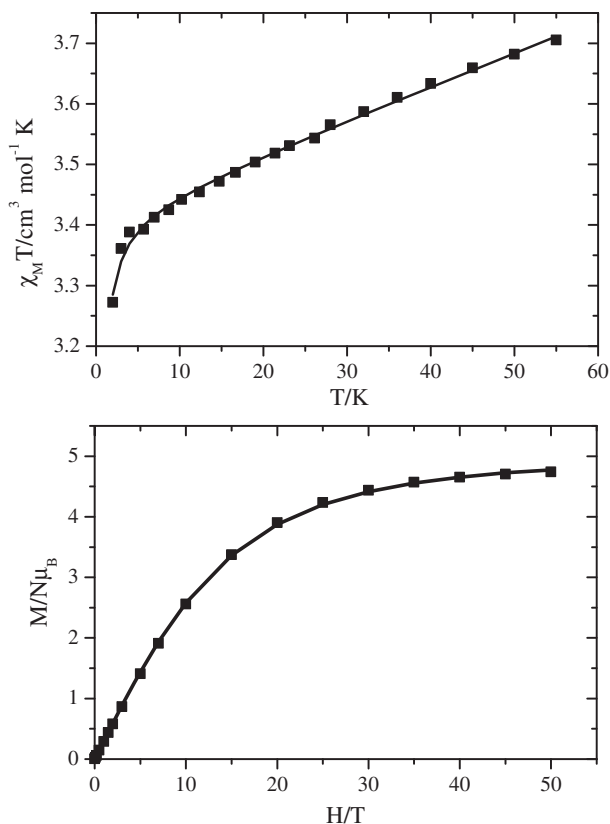


Fig. 11. (upper) $\chi_M T$ versus temperature plot for a polycrystalline sample of [YbCr], together with the best fit obtained using the anisotropic Hamiltonian formalism of Eq. (1); (lower) Field dependence of Magnetization, at 2 K, for a polycrystalline sample of [YbCr], together with the best fit obtained using the same model.

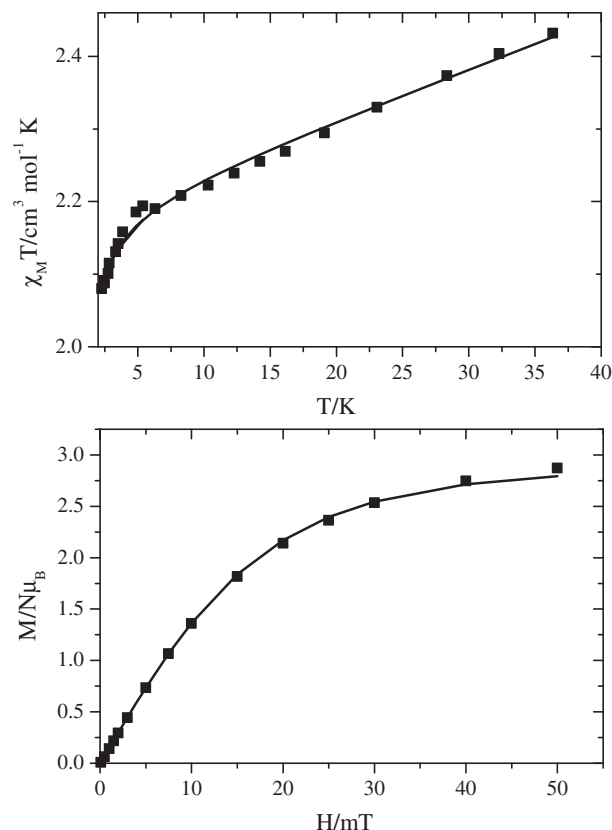


Fig. 12. (upper) $\chi_M T$ versus temperature plot for a polycrystalline sample of [YbFe], together with the best fit obtained using the anisotropic Hamiltonian formalism of Eq. (1); (lower) Field dependence of Magnetization, at 2 K, for a polycrystalline sample of [YbFe], together with the best fit obtained using the same model.

6. Overview of the analysis and conclusions

An experimental and theoretical procedure is introduced in order to calculate the magnitude and the anisotropy of interaction between a lanthanide and a 3d-metal ion. The main parts of this procedure are (a) the evaluation of the effective g -parameters of the lanthanide ion with the help of EPR measurements, (b) the use of EPR spectroscopy to define the anisotropic exchange interactions and (c) use of the previous Heisenberg model to fit magnetization and susceptibility data in order to verify the EPR findings. After the application of this methodology to the [ErCr], [YbCr] and [YbFe] 1D compounds some conclusions can be extracted concerning the anisotropic character of the ions and their magnetic exchange interactions.

The three components of the g tensor for the Yb^{3+} and Fe^{3+} ions can be defined by powder EPR spectroscopy and they undoubtedly reveal their rhombic anisotropy in both cases. Especially for the case of Yb^{3+} it was possible to derive the hyperfine constants for the odd isotope ^{171}Yb with nuclear spin $I = 1/2$. For the case of the Er^{3+} ion, it was not possible to obtain the g_i values from the experimental spectrum of [ErCo] due to dominant broadening effect in the spectrum which makes difficult any simulation procedure, but with the help of the literature as well as the

Table 2

Overview of the fitting procedure of the susceptibility and magnetization for the three compounds [ErCr], [YbCr], [YbFe]

Magnetic study			
	Effective g -values [g_{xy} , g_z]	J -values [J_{xy} , J_z]	J_{iso}
<i>Susceptibility</i>			
YbCr	[4.3(1), 1.7(1)] (Yb) [2.0(1), 2.0(1)] (Cr)	[~ 0.0]	$J_{\text{iso}} \sim 0$
YbFe	[5.0(1), 1.5(1)] (Yb) [2.4(1), 0.9(1), 2.9(1)] (Fe)	[0.24(1), 0.00(1)]	$J_{\text{iso}} = 0.15(1)$
ErCr	[11.4(1), 0.3(1)] (Er) [2.0(1), 2.0(1)] (Cr)	[0.5(1), 0.1(1)]	$J_{\text{iso}} = 0.36(1)$
<i>Magnetization</i>			
YbCr	[5.0(1), 1.2(1)] (Yb) [2.0(1), 2.0(1)] (Cr)	[0.15(2), 0.00(1)]	$J_{\text{iso}} = 0.10(1)$
YbFe	[4.5(1), 2.0(1)] (Yb) [2.4(1), 0.9(1), 2.9(1)] (Fe)	[0.25(1), 0.25(1)]	$J_{\text{iso}} = 0.25(1)$
ErCr	[11.9(1), 1.1(1)] (Er) [2.0(1), 2.0(1)] (Cr)	[1.0(1), 0.1(1)]	$J_{\text{iso}} = 0.7(1)$

See text for details.

effective g -values derived from the spectrum it was possible to define upper and lower limits for the g components.

The Hamiltonian model of Eqs. (1) and (2) defines a dimer model with complete anisotropy in both the Zeeman

term as well as the interaction part. This is an approximation model since our compounds are 1D systems and this is maybe another important reason for any discrepancies between the theoretical and experimental EPR spectra. The reason for using this model is mainly its simplicity as well as the assumption that the interaction between the lanthanide and the metal ion is very weak in all cases. For the cases of [YbFe] and [YbCr] the qualitative study of their magnetic behavior [5,7] showed negligible interaction while a small interaction was revealed for the case of [ErCr]. Therefore our assumption was correct and the EPR/magnetic findings agree with the fact that the interaction in all cases is small.

The EPR study as well as the fitting procedure of the susceptibility and magnetization gave the same g -values concerning the Er^{3+} ion. Concerning the exchange interaction the upper limit of the isotropic exchange component is $0.7(1) \text{ cm}^{-1}$ from the magnetization data and $0.4(1) \text{ cm}^{-1}$ from the susceptibility while in both cases the J_z component is close to zero. The EPR findings also confirmed that the J_z component is smaller than the other two while the anisotropy is of axial-type ($D_{\text{exc}} = -0.4(1)$, $E_{\text{exc}} = 0$).

The fitting procedure of the [YbFe] magnetic data, both susceptibility and magnetization, plays a complementary role. Although it was not possible to define the anisotropic parts of the exchange interaction, the upper limit of the isotropic part was determined and it is $0.25(1) \text{ cm}^{-1}$ from the magnetization data and $0.15(1) \text{ cm}^{-1}$ from the susceptibility. In both cases there was a discrepancy concerning the g -values of Yb^{3+} . While in the EPR simulations the g -values were (7.5(3), 5.0(3), 1.9(2)) in the XXZ magnetic model the values are (5.0(1), 1.5(1)). Most probably the magnetic data treatment involves a loss of anisotropic information about the system. The EPR findings also confirmed that the J_z component is smaller than the other two while the anisotropy is of axial-type ($D_{\text{exc}} = -0.1(1)$, $E_{\text{exc}} = 0.01(1)$).

The same trends concerning the g -values and the discrepancy between magnetics and EPR study are followed

also for the case of [YbCr]. The upper limit of the isotropic exchange interaction is $0.10(1) \text{ cm}^{-1}$ from the analysis of the magnetization data and close to zero from the susceptibility. The EPR findings confirmed that the J_z component is smaller than the other two and close to zero while the anisotropy is of axial-type ($D_{\text{exc}} = -0.3(1)$, $E_{\text{exc}} = 0.0$).

References

- [1] J.P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J.-P. Laurent, *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 1616.
- [2] M.L. Kahn, C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 39 (1999) 3692.
- [3] A. Figuerola, J. Ribas, M. Llunell, D. Casanova, M. Maestro, S. Alvarez, C. Diaz, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6939.
- [4] A. Figuerola, J. Ribas, D. Casanova, M. Maestro, S. Alvarez, C. Diaz, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6949.
- [5] M. Estrader, J. Ribas, V. Tangoulis, X. Solans, M. Font-Bardía, M. Maestro, C. Diaz, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 8239.
- [6] A. Figuerola, C. Diaz, J. Ribas, V. Tangoulis, J. Granell, F. Lloret, J. Mahia, M. Maestro, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 641.
- [7] A. Figuerola, C. Diaz, J. Ribas, V. Tangoulis, C. Sangregorio, D. Gatteschi, M. Maestro, J. Mahia, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 5274.
- [8] M.L. Kahn, J.P. Sutter, S. Golhen, P. Guionneau, L. Ouahab, O. Kahn, D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 3413.
- [9] V. Tangoulis, J.-P. Costes, *Chem. Phys.* 334 (2007) 7.
- [10] A. Figuerola, V. Tangoulis, Y. Sanakis, *Chem. Phys.* 334 (2007) 204.
- [11] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Dover Publications, New York, 1986, pp. 276–345.
- [12] R.C. Stevenson, W.R. Dunham, R.H. Sands, T.P. Singer, H. Beinert, *Biochim. Biophys. Acta* 869 (1986) 81.
- [13] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* 178 (2006) 42.
- [14] S. Piligkos, D. Collison, V.S. Oganessian, G. Rajaraman, G.A. Timco, A.J. Thompson, R.E.P. Winpenny, E.J.L. McInnes, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 134,424.
- [15] N. Gouskos, V. Likodimos, S. Glenis, J. Typek, H. Uks, M. Wabia, D.G. Paschalidis, D. Tossidis, C.L. Lin, *Eur. Phys. J. B* 28 (2002) 277.
- [16] (a) S.K. Misra, Y. Chang, J. Felsteiner, *J. Phys. Chem. Solids* 58 (1997) 1;
(b) S.K. Misra, S. Isber, *Physica B* 253 (1998) 111.
- [17] J.M. Baker, B. Bleaney, K.D. Bowers, *Proc. Phys. Soc.* LXIX B (1956) 1205.
- [18] D.M. Wang, M. Meijers, E. de Boer, *Mol. Phys.* 70 (1990) 1135.