



**UNIVERSIDAD DE CHILE**

**Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas**

**Departamento de Química Inorgánica y Analítica**

**Laboratorio de Fisicoquímica Inorgánica**

**“CARACTERIZACION MAGNETO-ESTRUCTURAL DE COMPÓSITOS DE COBRE (II)-CARBOXILATOS”**

**Memoria para optar al Título Profesional de Químico.**

**EDUARDO FELIPE ARDILES LEE.**

**Profesor Patrocinante**

**Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Z.**

**Director de Memoria**

**Dr. Víctor Calvo Pérez.**

**Santiago, Chile**

**2010**

*A mi amada esposa, a M<sup>a</sup> Angélica Lee, a Rosa Elsa Olivares y en primer lugar a Dios, fuente del absoluto conocimiento...*

## AGRADECIMIENTOS

De manera especial agradezco a toda la labor y persistencia realizada por el Sr. Andrés Ibañez en el laboratorio de Difracción de Rayos-X de la Facultad de Ciencias. Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. Su precisión y experiencia valorizaron mucho de los objetivos de este trabajo.

De gran importancia fue el trabajo realizado por el Sr. Germán Barriga, quién a través de su criterio y conocimiento, permitieron resolver mucho de las interrogante más recurrentes en el ámbito instrumental en Espectroscopía de Resonancia Paramagnética.

También no quiero pasar la oportunidad de agradecer al Doctor Ph. D. Miguel A. Novak y a su esposa Dra. Maria G. F. Vaz por su disposición y voluntad en revisar este trabajo y en el empeño que manifestaron de poder desarrollarlo en su pleno vigor teórico.

Finalmente por el ánimo y la preocupación del Dr. Víctor Calvo Pérez, Ph.D. en Química, que no solo fue grande en el aspecto didáctico, sino también por el gran valor humano que demuestra en cada observación y enseñanza.

## **EXPOSICIÓN DE RESULTADOS Y FINANCIAMIENTO**

Esta tesis fue presentada, en sus inicios, como un proyecto en el Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales, CONAMET-SAM realizado el 3 de Diciembre de 2006, en la Facultad de Csas. Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

Asimismo parte fundamental de su bibliografía se presento en las XXXVIII Jornadas Chilenas de Química, realizado en las Termas de Chillán, el 24 de Noviembre del 2006.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reacción propuesta para preparación de $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$ en DMSO. ....	19
Figura 2. Reacción propuesta para la preparación de $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$ en DMF. ....	20
Figura 3. Reacción propuesta para la preparación de $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$ en THF. ....	22
Figura 4. Reacción propuesta para la preparación de $\text{Cu}_2(\text{Adam})_4$ en DMSO. ....	23
Figura 5. Reacción propuesta para la preparación de $\text{Cu}_2(\text{Adam})_4$ en THF. ....	24
Figura 6 Orientación del monocristal en el portamuestra, utilizado para estimar efectos por rotación del monocristal. ....	26
Figura 7 Diagrama Ortep para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$ en DMSO. Los hidrógenos fueron removidos para mayor claridad. ....	30
Figura 8. Contactos Cortos para el empacamiento de $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$ en DMSO vecinos. .	32
Figura 9. Diagrama Ortep para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$ $\text{DMF}_2$ . Los hidrógenos fueron removidos para mayor claridad. ....	34
Figura 10. Proximidad de un fragmento de $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$ $(\text{DMF})_2$ a una molécula de DMF libre. Distancias en Angstroms. ....	36
Figura 11 Contactos cortos (aproximadamente un medio del radio de Van der Waals) entre $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$ $(\text{DMF})_2$ vecinos entre sí dentro de la celda cristalina. Los puntos indican fragmentos vecinos fuera de la celda cristalina. Distancias en Angstroms. ....	36
Figura 12. Diagrama Ortep para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{Adam})_4$ $(\text{DMSO})_2$ .Los hidrógenos fueron removidos para mayor claridad. ....	38
Figura 13. Contactos cortos entre 2 $\text{Cu}_2(\text{Adam})_4$ $(\text{DMSO})_2$ vecinos entre sí dentro de la celda cristalina. Los puntos indican fragmentos vecinos fuera de la celda cristalina. Distancias en Angstroms. ....	38

Figura 14 Espectro ESR para el $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4(\text{DMSO})_2$ en polvo; Ganancia de señal: $1 \times 10^4$ , Modulación de Frecuencia: 50 kHz, Modulación de Amplitud: 2.067 G y resolución de 1024 puntos. ....	40
Figura 15 Espectro EPR para el $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4(\text{DMSO})_2$ monocristal, con las mismas condiciones instrumentales que las Fig. 13. El cristal se rotó en un ángulo aproximado de $0^\circ$ con respecto al campo magnético aplicado. Eje X: valores de g. ....	41
Figura 16 Espectro EPR de monocristal para el $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4(\text{DMSO})_2$ , con rotación de $90^\circ$ aproximadamente con respecto al campo aplicado. Se aprecia la presencia de una señal a campo intermedio que correspondería al acoplamiento con el espín nuclear. Fíjese Fig. 15.....	43
Figura 17 Esquema de la anisotropía en los ejes de magnetización para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$ en DMSO para una simetría local $D_3$ .....	44
Figura 18 Espectro policristalino de $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4(\text{DMF})_2$ , Modulación de Frecuencia: 50 kHz, Centro del Campo 3480 , Barrido: 5000 Gauss. Eje X: Valores de Campo Magnético en Gauss. ....	45
Figura 19. Detalle para la señal EPR a 1,77 valores de g de $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4(\text{DMF})_2$ rotado aproximadamente $90^\circ$ con respecto al Campo magnético aplicado. El valor calculado de $A \perp$ es de 4,75 MHz (87 Gauss). ....	46
Figura 20. Espectro policristalino de $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4(\text{DMF})_2$ , rotado el policristal en aproximadamente $90^\circ$ .....	47
Figura 21. Espectro EPR de polvo de $\text{Cu}_2(\text{Adam})_4(\text{DMSO})_2$ .....	48
Figura 22. Susceptibilidad Magnética $\chi$ -DC para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$ en DMSO, a distintos valores de campo magnético en función de la temperatura. Fenómenos de Zero Field Cooling- Field Cooling.....	49
Figura 23. Susceptibilidad Magnética $\chi$ -DC para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{Adam})_4$ en DMSO, a distintos valores de campo magnético en función de la temperatura. ....	50

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Frecuencias de Estiramiento del enlace C=O, en $\text{cm}^{-1}$ , para diferentes carboxilatos de Cu (II) en distintos solventes. Se muestra la diferencia $\Delta\nu$ , del estiramiento simétrico del antisimétrico. .....	27
Tabla 2 Lista de pKa de ácidos orgánicos en disolución acuosa a 25°C. ....	28
Tabla 3. Datos para la celda cristalina para $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4 (\text{DMSO})_2$ . ....	29
Tabla 4. Detalles Estructurales (Distancias y Ángulos) para $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4 (\text{DMSO})_2$ .....	31
Tabla 5. Datos para la celda cristalina para $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4 (\text{DMF})_2$ . ....	33
Tabla 6. Distancias y ángulos de enlace para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4 (\text{DMF})_2$ . ....	35
Tabla 7. Datos para la celda cristalina para $\text{Cu}_2 (\text{Adam})_4 (\text{DMSO})_2$ . ....	37
Tabla 8. Distancias y ángulos para $\text{Cu}_2 (\text{Adam})_4 (\text{DMSO})_2$ . en Angstroms. ....	39

## TABLA DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS.....	1
EXPOSICIÓN DE RESULTADOS Y FINANCIAMIENTO .....	2
ÍNDICE DE FIGURAS.....	3
INDICE DE TABLAS.....	5
TABLA DE CONTENIDOS.....	6
RESUMEN .....	8
SUMMARY.....	10
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>11</b>
<b>2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....</b>	<b>14</b>
2.1. Hipótesis.....	14
2.2. Generales .....	14
2.2. Específicos .....	14
<b>3. MATERIALES.....</b>	<b>16</b>
<b>3.1. Reactivos.....</b>	<b>16</b>
<b>3.2. Materiales.....</b>	<b>16</b>
<b>3.3. Equipos.....</b>	<b>17</b>
<b>4. MÉTODOS.....</b>	<b>18</b>
<b>4.1. Síntesis .....</b>	<b>18</b>
<b>4.1.1. Preparación de <math>Cu_2(OOC-CH=CHC_6H_5)_4</math> en DMSO (<math>C_{41}H_{55}Cu_2S_2</math>).....</b>	<b>19</b>
<b>4.1.2. Preparación de <math>Cu_2(OOC-CH=CHC_6H_5)_4</math> en DMF .....</b>	<b>20</b>
<b>4.1.3. Preparación de <math>Cu_2(OOC-CH=CHC_6H_5)_4</math> en THF.....</b>	<b>21</b>



4.1.4.	<i>Preparación de Cu<sub>2</sub>(Adam)<sub>4</sub> en DMSO</i>	22
4.1.5.	<i>Síntesis de Cu<sub>2</sub>(Adam)<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub></i>	23
4.2.	Espectrofotometría Infrarrojo	24
4.3.	Difracción de Rayos X	25
4.4.	Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica	25
4.5.	Susceptibilidad Magnética	26
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
6.2.	Difracción de Rayos-X	29
6.2.1.	Cu <sub>2</sub> (OOC-CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (DMSO) <sub>2</sub>	29
6.2.2.	Cu <sub>2</sub> (OOC-CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (DMF) <sub>2</sub>	33
6.2.3.	Cu <sub>2</sub> (Adam) <sub>4</sub> (DMSO) <sub>2</sub>	37
6.3.	Espectroscopía de Resonancia Paramagnética	40
6.3.1.	Cu <sub>2</sub> (OOC-CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (DMSO) <sub>2</sub>	40
6.3.2.	Cu <sub>2</sub> (OOC-CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (DMF) <sub>2</sub>	45
6.3.3.	Cu <sub>2</sub> ((OOC-C(CH) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> (DMSO) <sub>2</sub>	48
6.4.	Susceptibilidad Magnética	49
6.4.1.	Susceptibilidad $\chi$ -DC	49
7.	CONCLUSIONES	51
8.	REFERENCIAS	53
9.	LISTA DE ABREVIACIONES	55

## RESUMEN

Los complejos  $\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{L}_2$  fueron sintetizados a partir de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  y el correspondiente R-COOH; donde R:  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}^-$  y  $\text{PhCH}=\text{CH}_2^-$ , además L: N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido o tetrahidrofurano. Estos fueron recristalizados en los mismos solventes mediante diferentes técnicas. Sus propiedades fueron determinadas como se indican a continuación solo para productos cristalinos.

Mediante espectroscopia vibracional (FTIR, índice del modo de coordinación de tales compuestos), se comparó el corrimiento de las frecuencias de estiramiento de los carboxilatos, con respecto al espectro infrarrojo del respectivo ácido. Los solventes (ligando L) alteran las frecuencias de estiramiento, así como también la intensidad relativa de las bandas. Para estudiar esta dependencia se analiza la región observada entre  $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ , donde la separación del modo de estiramiento simétrico del antisimétrico de los carboxilatos puente ( $\Delta\nu$ ), es una poderosa herramienta de diagnóstico del modo de coordinación.

La Difracción de Rayos X de monocristal establece que la distancia  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  de  $2.584\text{ \AA}$  y  $2.669\text{ \AA}$  para ligandos R: Adamantoato y Cinamato respectivamente, lo que indica la importancia del residuo orgánico (pKa). Los solventes ligandos (L) en cada caso se coordinan de forma axial al eje  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ . Se observa una diferencia en los valores de los ángulos O-C-O para un carboxilato en particular, así como para las distancias de los valores Cu-O para cada uno, varían en función del ligando. Las distancias promedio Cu-O son  $1.988\text{ \AA}$  y  $1.9657\text{ \AA}$ , para  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5)_4\text{DMSO}_2$  y  $\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{-COO})_4\text{DMSO}_2$  respectivamente.

La Susceptibilidad  $\chi\text{-DC}$  y  $\chi\text{-AC}$  del compuesto de cinamato muestra una dependencia del campo aplicado con respecto a la temperatura que es distinta de otros carboxilatos cúpricos. A campos menores a 50 Oersted, el ordenamiento magnético es notoriamente distinto que a 1000 Oersted, a la misma temperatura 20K.

El carácter magnético de los compuestos fue estudiado por espectroscopía paramagnética electrónica (EPR), la cual permite evidenciar la existencia de dímeros, así como el grado de covalencia y el acoplamiento con el espín nuclear del cobre. Diferentes medidas EPR (monocristal y polvo) para diferentes carboxilatos dímeros, se evidencia el acoplamiento de espín electrónico entre los centros  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  vecinos; en los cuales la presencia del solvente ligando (DMF o DMSO)

indica si existe o no recubrimiento orbital magnético. Ya que esta interacción está ligada a la geometría de los centros vecinos, se estudian las señales y el desdoblamiento hiperfino, en el caso del monocristal, al orientar el cristal con respecto al campo magnético aplicado.

### SUMMARY

The current complexes  $\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{L}_2$  were obtained from  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  and the corresponding carboxylic acid R-COOH; where R:  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}$ -, and  $\text{PhCH}=\text{CH}_2$ -, and L: is N,N-dimethylformamide, dimethylsulfoxide or tetrahydrofuran. These compounds were recrystallized in these very solvents by means of newly developed crystallization techniques. Their properties were determined as follows just for crystalline products.

The vibration spectroscopy (FTIR) shows the coordination mode of these compounds. We compared the carboxylate stretching frequencies shifting respect to acid infrared spectra. The ligand solvents change the stretching frequencies as well as band intensities. For this dependence, we scope the range of  $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ , where the symmetric and antisymmetric stretching mode separation of the bridge carboxylate ( $\Delta\nu$ ), is a powerful diagnostic tool of coordination mode.

The X-Ray Diffraction establishes a Cu-Cu distance of  $2.584\text{ \AA}$  and  $2.669\text{ \AA}$  for cinnamate and adamantoate ligands respectively, indicating the importance of the organic structural residue (pKa). In each case the ligand solvents are coordinated axially to Cu-Cu axis. There is a gap in the value of OCO angles particularly for a carboxylate, as well as Cu-O distance value, where for each one varies as a function of ligand. The Cu-O average distances are  $1.988$  and  $1.9657\text{ \AA}$ , for  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5)_4\text{DMSO}_2$  and  $\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{-COO})_4\text{DMSO}_2$  respectively.

The AC- $\chi$  susceptibility of cinnamate compound shows a dependence of applied magnetic field with respect to temperature where to fields lower than 50 Oersted, the magnetic order is notably different than to 1000 Oersted, below 20K.

The magnetic behavior of these compounds were scoped by electron paramagnetic resonance (EPR) which make evidence the occurrence of dimers, as well the covalency and the coupling with the copper nuclear spin. Distincts EPR had been measure (single crystal and powder) for different dimers carboxylate, evidence spin coupling between Cu-Cu neighbors centers; in which the presence of ligand solvent shows if exist magnetic orbital overlap or not. Since this interaction is linked to the geometry of neighboring centers, there are scoping the signals and the hyperfine splitting, in the single crystal, to oriented it respect to the applied magnetic field.

## 1. INTRODUCCIÓN

Desde la década pasada, el diseño y síntesis de redes de coordinación polimérica ha llegado a ser la rama más prominente e interdisciplinaria de la investigación inorgánica en el campo de la química supramolecular. El mayor interés en el área es la producción de materiales con propiedades físicas y químicas acordes con aplicaciones de reconocimiento molecular, química “host-guest”, catálisis y aplicaciones magneto-ópticas.

Sin embargo como tales propiedades, deseadas y específicas, fuertemente dependen de la forma de la coordinación en la red; se han hecho muchos esfuerzos para entender y controlar los varios factores que afectan las arquitecturas supramoleculares.

En este contexto los carboxilatos polinucleares y diméricos de Cu(II) provenientes de ácidos débiles que forman dímeros (Nenad, J. Acta Crystallographica Section E. 61(11),2005,pág 2217-2219), han recibido gran atención en los estudios de interacciones de intercambio y acoplamiento entre centros metálicos adyacentes y en funciones bioactivas y fármacos.

En este campo, las propiedades magnéticas de los carboxilatos de Cu(II) en enzimas (aminopeptidasas), ayudan a proponer una estructura para el sitio activo, donde los grupos carboxilatos están conectados via puente a dos centros de Cu(II) (B. Bennett, et al, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 13025). En los fármacos antiinflamatorios no esteroideos (NSAIDS), los complejos de carboxilatos de Cu(II) se pueden presentar estructuralmente tanto monómero como dímero, aunque existe una cierta preferencia hacia la coordinación dímera tipo “rueda de paleta”, típica del acetato de cobre (II). Los factores que contribuyen a tal preferencia de configuración estructural no se han examinado con detalle pero existe cierta dependencia del tipo de ligando quelante, así como también el solvente, que actúa también como el ligando; el cuales estabilizan el dímero más que el monómero, es el caso de  $\text{Cu}_2(\text{Indo})_4\text{L}_2$ , donde Indo: indometacina (ácido 1-(4-chlorobenzoil)-5-metoxi-2-metil-1H-indol-3-acético) y L: DMSO, DMF, bipyridina [1].

Diversas especies químicas se estabilizan por deslocalización electrónica o por resonancia. En el caso de los aniones carboxilatos ( $\text{COO}^-$ ), los dos enlaces C-O degenerarán a menos que haya una interacción externa que supere la energía de estabilización de resonancia. Los enlaces covalentes ejercen un gran efecto sobre la deslocalización entre dos enlaces. El estudio de la interacción

covalente entre los grupos carboxilatos y los metales permite dilucidar la estructura geométrica del entorno metal carboxilato y de esta manera definir propiedades en la reactividad de estos centros.

En la literatura se han caracterizado estructuralmente un gran número carboxilatos de Cu(II) de ellos (cerca de 40.000 estructuras documentadas en el Cambridge Structure Database) y en la gran mayoría de los dímeros se observa un acoplamiento antiferromagnético, donde el estado basal es un singulete y el estado de espín más cercano es un triplete. Por otro lado, algunos dímeros de carboxilatos de cobre presentan estados tripletes basales (acoplamiento ferromagnético) fácilmente observables por Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR).

Ésta espectroscopía también da información pertinente al grado de agregación y deslocalización de espín electrónico sobre los ligantes del cobre y su simetría local, lo cual entrega información del grado de reactividad ante la modificación de un solvente ligando o la acidez del mismo ligante.

El comportamiento magnético más frecuente de los carboxilatos dímeros de cobre (II)  $[\text{Cu}_2(\text{RCOO})_4]$  se ha descrito como un acoplamiento antiferromagnético intramolecular. Debido al ordenamiento monodimensional de algunos carboxilatos (donde R: benzoato) en la red cristalina, se han observado interesantes *anomalías* del comportamiento magnético que corresponden a un acoplamiento *intermolecular*, a bajas temperaturas y a campos magnéticos débiles [2]. Este ordenamiento es fuertemente dependiente del carboxilato estudiado.

El benzoato de cobre(II) muestra un acoplamiento supramolecular, según las mediciones de susceptibilidad magnética ( $\chi$ -DC) a  $T < 21\text{K}$ , el cual puede deberse al fenómeno de *spin-canting* [3]. Este fenómeno es característico de interacciones de espín dependientes de la estructura del cristal; lo cual se muestra en el abrupto incremento de  $\chi_M T$  a temperaturas y campos bajos. Este fenómeno también está presente en el cinamato de cobre(II) DMSO que estamos estudiando, pero al parecer no se trata de un ferromagnetismo como piensan otros autores basándose solo en mediciones de -DC.

Este fenómeno de *spin-canting* se ha observado en complejos de Co(II)[4], así como en arreglos monodimensionales (1D) de cadenas *zigzag* con anisotropía magnética[5]. Una lenta relajación de la magnetización es responsable directo del fenómeno magnético observado, dependiente del campo a bajas temperaturas. Este fenómeno se está estudiando en monocristales y corresponde a

la suma de los vectores de magnetización de moléculas vecinas a lo largo (1D) o ancho (2D) o de todo el cristal (3D). Solo recientemente hemos observado estas anomalías en estos carboxilatos de cobre dispersos en polímeros de olefinas.

El acetato de cobre (II) dímero, axialmente coordinado a dimetilsulfóxido forma un arreglo supramolecular 2D a través de un átomo de azufre. El carácter magnético de un cristal cinnamato de Cu (II) se puede determinar mediante susceptibilidad DC ( $\chi$ -DC), se atribuye esto a un acoplamiento ferromagnético bidimensional.

El carácter temporal de dicha interacción en el sólido, se ha verificado mediante susceptibilidad ( $\chi$ -AC); lo cual permite distinguir entre ferromagnetismo (intercambio magnético permanente) y el *spin-canting*, el cual es un ordenamiento ferromagnético temporal.

El sólido puro, cinnamato de cobre (II) es observable mediante EPR a temperatura ambiente, debido a que a esta temperatura el estado triplete de la molécula está poblado. Para calcular sus propiedades del compuesto inmerso en un sólido, por ejemplo un polímero, un método alternativo consiste en diluir el compuesto obtenido en estado polvo en una fase sólida o líquida diferente, en la que es soluble. El estudio del acoplamiento magnético mediante EPR en función de la concentración, es indicativo de las interacciones supramoleculares.

Los grupos carboxilato cinnamato, y adamantoato de cobre(II) coordinados a dimetilsulfóxido, se han caracterizado como compósitos en poliolefinas. Una vez disperso en poliestireno se detecta, pero de una forma totalmente novedosa. El comportamiento magnético a altas temperaturas es igual al predicho por la ecuación de Bleaney-Bowers [2] en la mayoría de los carboxilatos de cobre (II).

## 2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

### 2.1. Hipótesis

La distancia Cu-Cu de un dímero de carboxilato de Cu (II) dependería de la influencia electrónica del grupo quelante, del solvente axial y de la interacción magnética de intercambio entre dos Cu (II) y del solvente axial ejercido a través de fragmentos vecinos.

### 2.2. Generales

1. La comparación estructural de dos diferentes carboxilatos dímeros (cinamato y adamantoato, uno insaturado y otro saturado) de cobre (II) coordinados a solventes orgánicos como ligantes axiales (dimetilsulfóxido [DMSO], N,N.dimetilformamida [DMF], etc.), muestra diferentes propiedades espectroscópicas de los ligantes unidos al metal. La coordinación sumada al efecto de la acidez del grupo ligando influirá sobre las distancias Cu-Cu y Cu.-ligando, en los dímeros. El orden magnético debería mostrar como difieren según el grado de saturación del ligando (aromático u alifático).
2. Mostrar que la influencia de la coordinación axial de un solvente (L: DMSO y DMF) sobre las frecuencias de estiramiento del carboxilato para un mismo ácido (ej: Cinámico), se debe al modo de coordinación y a las interacciones magnéticas entre los dos metales.
3. Por medio de los puntos anteriores, proveer claves para entender las propiedades de éstos, como precursores de materiales magnéticos.

### 2.2. Específicos

1. A través de la espectroscopía infrarroja, establecer el modo de coordinación para dos dímeros de Cu(II) (cinamato y adamantoato) en DMSO.
2. Medir la distancia Cu-Cu y el ángulo O-C-O del cinamato y adamantoato de Cu(II), por medio de Difracción de Rayos X (XRD). Comparar esta distancia para los diferentes carboxilatos y estimar una relación estructural entre éstos. Así también como la interacción de éstos con otros ligantes dentro de la celda unitaria.



3. Asimismo, comparar las distancias Cu-Cu, con otros benzoatos informados en la literatura, para estimar el tipo de interacción (iónica o covalente) entre los ligantes y el metal.
4. Determinar, por medio de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) la interacción de acoplamiento magnético entre dos Cu (II) en los dímeros de cinamato y adamantoato. Analizar como tal interacción cambia ante la influencia de dos distintos solventes ligantes axiales (DMSO y DMF).
5. A través de Susceptibilidad magnética ( $\chi$ -AC) y de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) de los carboxilatos de Cu(II) en DMSO y adamantoato de Cu(II) en DMSO, estimar el acoplamiento entre dos dímeros vecinos, a través de contactos cortos.
6. Correlacionar los datos estructurales y vibracionales con los datos magnéticos para los diferentes carboxilatos de Cu (II) preparados con el objeto de hallar una relación entre el tipo de solvente ligando asimismo como la acidez del grupo carboxilato ligando.

### 3. MATERIALES

#### 3.1. Reactivos

- Acido Adamantoico (Acido triciclo [3.3.1.1]-(3,7)-decano-1-carboxílico) (Aldrich®) PM: 180.24
- Ácido Cinámico- *trans* , (Acido *trans*-3-fenilacrílico), ≥99% (Aldrich®) PM: 148.16
- Ácido Oleico (Acido 9-Octadecenoico) (MICHELSON), densidad (25°C): 0.895, PM: 248.46
- Argón 99.995 %, Aga S.A.
- Carbonato Básico de Cobre (II) ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ), p.a. ≥95%, (Aldrich®)
- Dimetilsulfóxido (DMSO), 99.5% pureza (Merck®), d: 1.10, PM: 75.13
- Metóxido de Cobre ( $\text{Cu(OCH}_3)_2$ ) 97% pureza, (Aldrich®), PM: 125.61
- N, N-Dimetilformamida (DMF) p.a. ≥95%, (ACROS ORGANICS), d: 0.94, PM: 73.09
- Nitrógeno 99.995 %, Aga S. A.
- Tetrahidrofurano (THF) grado HPLC, (BAKER ANALYZED®), PM: 72.11
- Tolueno, p.a. 99% min. (Merck®), d: 0.8, PM: 82.14.

#### 3.2. Materiales

- Espátula de acero inoxidable.
- Jeringa de vidrio Popper&Sons® 10 cm<sup>3</sup> intercambiable.
- Matraz Schlenck Schott Duran® 100 mL 2 bocas.
- Matraz Schlenck Schott Duran® 250 mL.
- Pipeta con émbolo BRAND® 10 mL.
- Refrigerante de bolas Pyrex® 24/40.
- Vaso precipitado Boeco® 400 mL
- Viales de 20 mL.

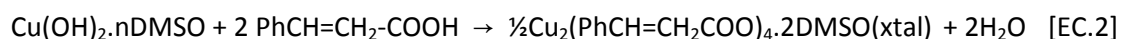
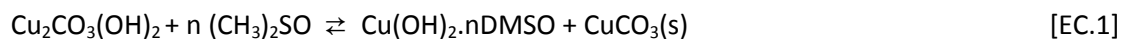
### 3.3. Equipos

- Balanza analítica Precisa modelo 100A-300M.
- Baño Calefactor de Agua Heidolph® WB2000
- Bomba de jeringa Cole-Parmer®
- Bomba de Vacío LEYBOLD AG® AK 1.6, 100-120 W, 28000 rpm.
- Difractómetro Monocristal D8 Brucker® AXS con Detector de Área.
- Equipos de calefacción y agitación magnética Heidolph®.
- Espectrofotómetro infrarrojo Brucker® modelo IFS 28
- Espectrómetro EPR BRUCKER Modelo ECS080, ECS 040 XG Microwave Bridge X-Band
- Rotavapor Heidolph® VB2000.

## 4. MÉTODOS

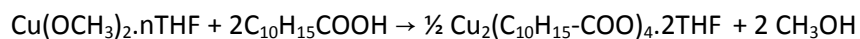
### 4.1. Síntesis

Los carboxilatos de cobre (II), cinamato y oleato, obtenidos en este trabajo, fueron preparados a partir de carbonato básico de cobre y el correspondiente ácido, en varios solventes polares como DMSO, DMF según las siguientes ecuaciones:



Según se indica en [EC.1] el hidroxocarbonato de cobre (II) es poco soluble en DMSO y DMF lo cual suministra una concentración muy baja de  $[\text{Cu}(\text{II})\text{DMSO}]^{+2}$  y permite la formación muy gradual del cinamato de cobre [EC.2] lo cual nos permitió obtener monocristales de gran tamaño, como se muestra en la fotografía adjunta. (Foto 1)

El adamantoato de Cobre (II) obtenido en este trabajo fue preparado en forma diferente a partir de metóxido de cobre y el correspondiente ácido disuelto en THF, debido a que este ácido es muy débil para reaccionar con el hidroxocarbonato de cobre.



Esta reacción demora casi una semana a 40°C pues el adamantoato solo cristaliza muy fino después de evaporar el metanol formado. Este sólido fue recristalizado en el mismo solvente después de separarlo por filtración.

**4.1.1. Preparación de  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$  en DMSO ( $\text{C}_{41}\text{H}_{55}\text{Cu}_2\text{S}_2$ ).**- En un matraz Schlenk (250 mL, fondo redondo) se agregan 5 g (0.03375 moles) de  $\text{HOOC-HCCH-C}_6\text{H}_5$  ácido cinámico-*trans* (Aldrich ©) en 20 mL de DMSO acelerando la disolución con sonicación por 2 min y manteniendo ciclos de vacío y Ar intermitentes. Después de 20 min se vierten 2.1 g (0.01672) de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{O})_2$  en 20 mL de THF, a presión de Ar, dando una solución color azul. Se mantiene, alrededor de 15 min, bajo agitación y con Ar, para luego filtrar a presión de ambiente, 0.0974 gr de sólido café; el cual se lava con etanol. Posteriormente el sólido disuelto en DMSO se recristaliza con los vapores de tolueno en un sistema de difusión de vapores. Ésta se seca al ambiente sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$ , y se concentra en rotovapor para XRD. El rendimiento es 8.22%. (Fig.1) IR: 3068, 3018.7  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-H})_{\text{aromático}}$ ; 2920  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-H})_{\text{alifático}}$ ; 1648.8  $\text{cm}^{-1}$ , 1608.3  $\nu(\text{C=O})_{\text{antisimétrico}}$ ; 1433.5, 1402.6  $\nu(\text{C=O})_{\text{simétrico}}$ ; 1426.4  $\delta(\text{C-H})$ .

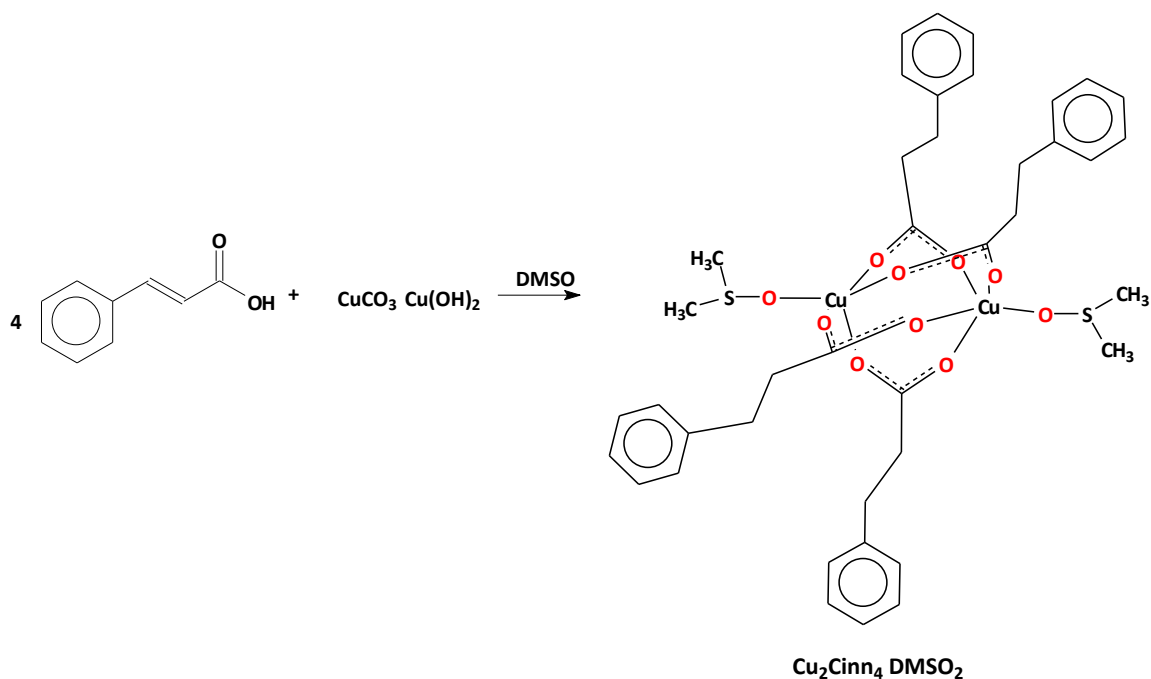


Figura 1. Reacción propuesta para preparación de  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$  en DMSO.

Se observan cristales de hábito paralelepípedo alargado (1 x 2x 6 mm) y de color azul turquesa.

**4.1.2. Preparación de  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$  en DMF.**- Se vierten en un matraz Schlenk fondo redondo 4.08 g (0.027 moles) de  $\text{HOOC-HCCH-C}_6\text{H}_5$ -*trans* en 15 mL de N,N-Dimetilformamida (DMF) seac, con posterior disolución por ultra sonicación . Luego se agregan bajo vacío, 6.08 g (0.027 moles) de  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$  desde un embudo cónico. Se deja reaccionar en un matraz cerrado a  $40^\circ\text{C}$  en la estufa de secado. Luego de dos días, se filtra en caliente y se evapora por difusión de vapor con 2 mL de DMSO durante 3 días. Se obtienen cristales color azul turquesa. El rendimiento es 85 %. (Fig. 2) IR:  $3081.7, 3054.0$  y  $3038.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-H})_{\text{aromático}}$ ;  $2920,98 \text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-H})_{\text{alifático}}$ ;  $2886.9, 2856.7, 2801.42 \text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{CH}_3)$ ;  $1675.19, 1641.12, \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=O})_{\text{antisimétrico}}$ ;  $1433.5, 1675.2, 1402.6 \text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C=O})_{\text{carboxilato antisimétrico}}$ ;  $1568.5 \text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C=O})_{\text{amida}}$ ;  $1451.5, 1398.8 \text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C=O})_{\text{carboxilato simétrico}}$ ;  $1594.56 \text{ cm}^{-1}$   $(\text{CH}_3)_{\text{simétrico}}$ ;  $1426.44 \delta(\text{C-H})$ . [6]

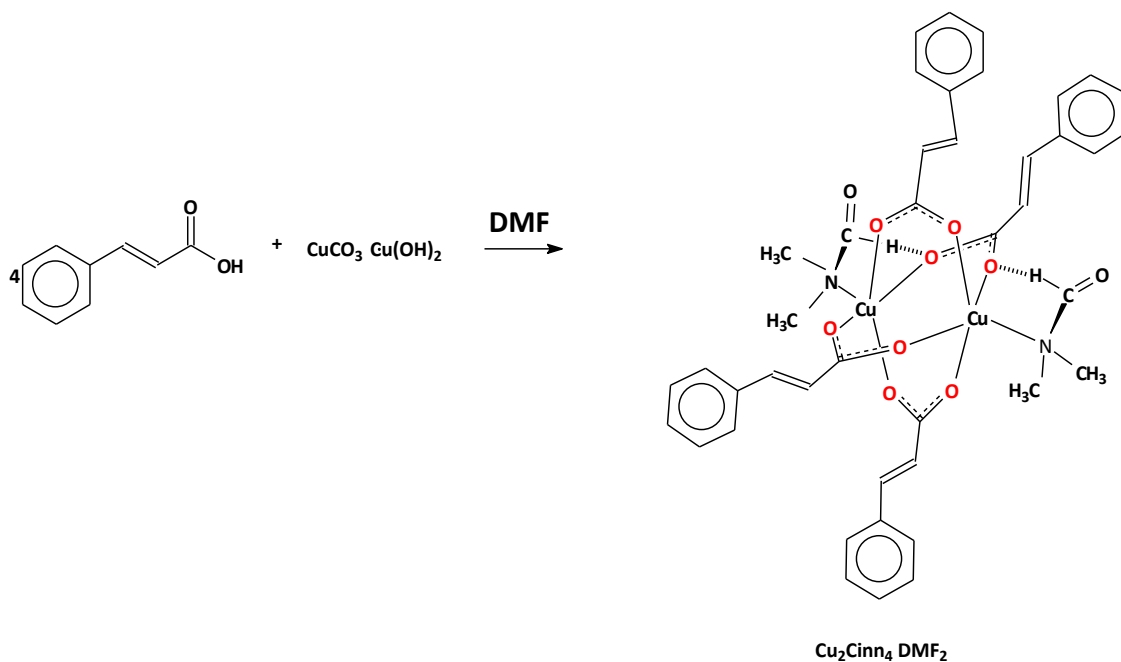


Figura 2. Reacción propuesta para la preparación de  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$  en DMF.

Se observa que los cristales de  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4 (\text{DMF})_2$  son de hábito trapezoidal aplanado (5 x 5 x 1mm) y color azul intenso, como lo muestra la fotografía. Estos cristales demoraron cerca de un mes en crecer de este tamaño a 40°C en la estufa de secado (Foto



Foto 1. Cristales de cinamato de cobre (II) en DMF de forma trapezoidal aplanada (5 x 5 x 1mm) y color azul intenso.

**4.1.3. Preparación de  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$  en THF.**- En un matraz Erlenmeyer de 100 mL se agregan 4.08 g (0.0275 moles) de  $\text{HOOC-HCCH-C}_6\text{H}_5$ -*trans* con 50 mL de Tetrahidrofurano (THF), destilado bajo  $\text{N}_2$  a 50°C para disolución total y completa. Una vez completa la disolución se agregan 6.08 g de  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  manteniendo la temperatura a 40°C y se mantiene bajo reacción por 1 día. Posteriormente se filtra la solución en caliente y se lava con porciones de THF de 10 mL. Luego de deja evaporar por el método de la difusión de vapor, en un vaso precipitado de 100 mL con tolueno (p.a) 1 mL.

Tres días después se obtienen cristales adecuados para XRD. El rendimiento es de un 60%. (Fig.15) (IR: 3081.69 3061.12, 3025.12  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-H})_{\text{aromático}}$ ; 2966.63  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-H})_{\text{alifático}}$ ; 1632.13  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C=O})_{\text{antisimétrico}}$ ; 1578.13, 1560.13  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-O})$ ; 1402.00  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C=O})_{\text{simétrico}}$  )

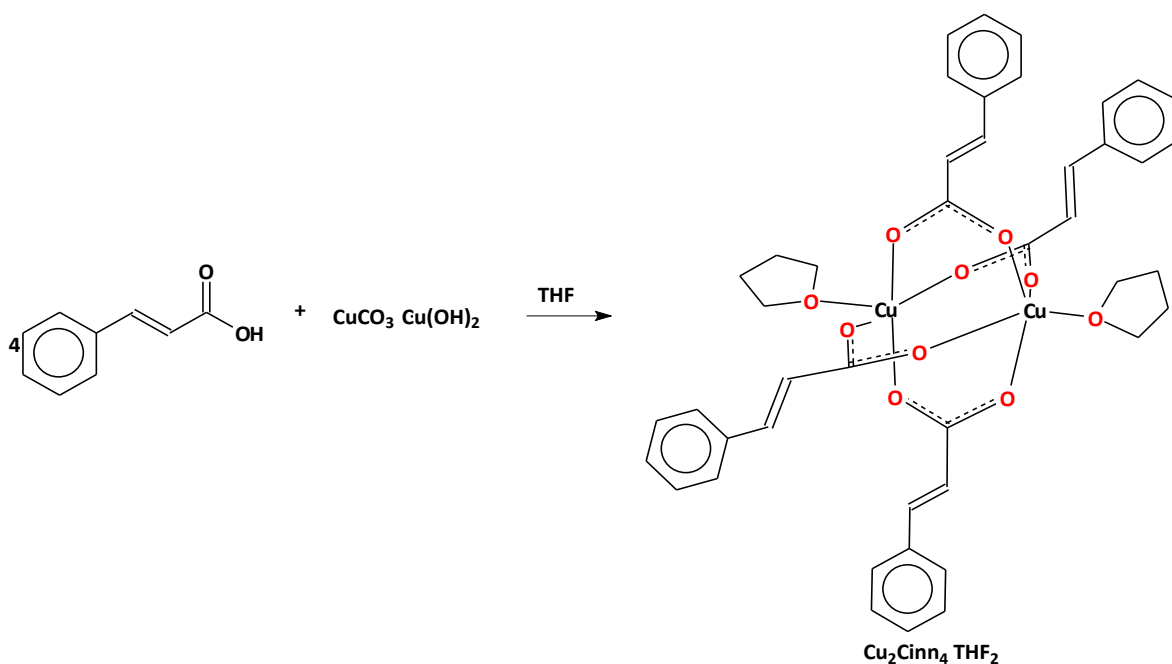


Figura 3. Reacción propuesta para la preparación de  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$  en THF.

**4.1.4. Preparación de  $\text{Cu}_2(\text{Adam})_4$  en DMSO ( $\text{C}_{48}\text{H}_{76}\text{Cu}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$ ).**- En un matraz Schlenk 250 mL se agregan 2 g de ácido Adamantóico (90% Aldrich) con 50 mL de Tetrahidrofurano (THF), destilado bajo  $\text{N}_2$  a  $50^\circ\text{C}$  para disolución total y completa. Una vez completa la disolución se agregan 6.08 gr de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{O})_2$  manteniendo la temperatura a  $40^\circ\text{C}$  y se mantiene bajo reacción por 3 días. Posteriormente se filtra la solución en caliente y se lava con porciones de THF de 10 mL. Luego de dejar evaporar por el método de la difusión de vapor, en un vaso precipitado de 100 mL con tolueno (p.a) 1 mL. Tres días después se obtuvieron cristales adecuados para XRD. El rendimiento es de un 40%. (Fig. 16) (IR:  $2902.34$ ,  $2848.34\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-H})_{\text{alifático}}$ ;  $1607.7\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C=O})_{\text{antisimétrico}}$ ;  $1451.49$ ,  $1414.5\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C=O})_{\text{simétrico}}$ ;  $1310.71\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{C-H})_{\text{alifático}}$ ).



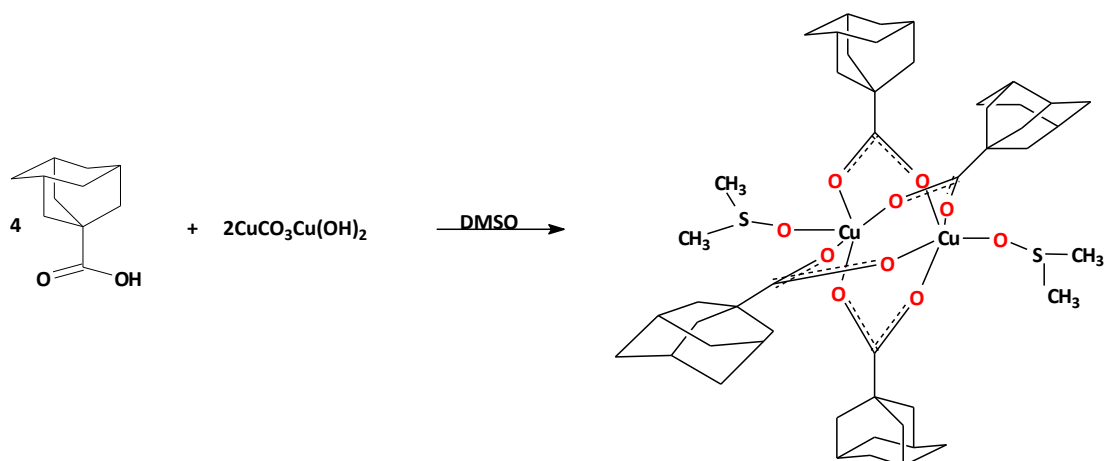


Figura 4. Reacción propuesta para la preparación de  $\text{Cu}_2(\text{Adam})_4$  en DMSO.

**4.1.5. Síntesis de  $\text{Cu}_2(\text{Adam})_4(\text{THF})_2$  ( $\text{C}_{52}\text{H}_{80}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ ).**- En un matraz 250 mL se agregan cantidades estequiométricas de hidroxicarbonato de Cobre (II) y Ácido Adamantoico disuelto en THF recién destilado bajo  $\text{N}_2$ . La mezcla se dejó a  $40^\circ\text{C}$  por una semana, al cabo del cual se observó la aparición de cristales pequeños (0.5 mm) de color azul oscuro. Los cristales se separaron del hidroxicarbonato mecánicamente para su caracterización mediante espectroscopía IR. La mezcla de reacción se mantuvo en reflujo a  $70^\circ\text{C}$  durante 3 días, al cabo del cual la solución se filtró a temperatura ambiente. El filtrado se colocó en un tubo recortado para difusión de vapor con 1 mL de tolueno. (IR:  $2902.98$ ,  $2849.63$   $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-H})_{\text{alifático}}$ ;  $1649.48$ ,  $1609.62$   $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C=O})_{\text{antisimétrico}}$ ;  $1535.06$ ,  $1509.4$   $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-O})$ ;  $1451.5$ ,  $1414.2$   $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C=O})_{\text{simétrico}}$ ;  $1310.7$   $\text{cm}^{-1}$   $\delta(\text{C-H})_{\text{alifático}}$ ).

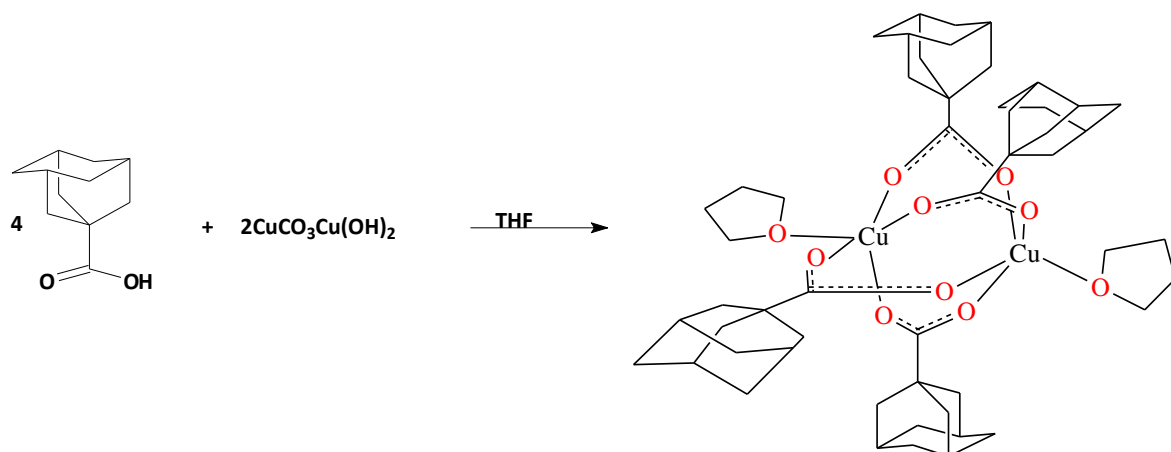


Figura 5. Reacción propuesta para la preparación de  $\text{Cu}_2(\text{Adam})_4$  en THF.

#### 4.2. Espectrofotometría Infrarrojo

Se dispersó 1 mg de muestra finamente pulverizada en KBr, a excepción del oleato de Cu, el cual se esparció como un frotis de la sal de cobre entre dos capas de KBr. Se formó una pastilla transparente, mediante la aplicación de 5 Tons por  $\text{cm}^2$  de presión con un gato hidráulico *sui-generis*.

El espectro vibracional se determinó en un espectrofotómetro infrarrojo Brucker® modelo IFS-28, resolución de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , dando 15 segundos de ventilación a la cámara para extraer el  $\text{CO}_2$ . El análisis de resultados se estudió con el programa ACD® SpecViewer 5, para asignar bandas de frecuencia.

### 4.3. Difracción de Rayos X

La muestra monocristal se eligió cuidadosamente para obtener la mejor resolución de los datos. Los datos de difracción monocristal se obtuvieron del Difractómetro Monocristal D8 Brucker® AXS con Detector de Área, usando una radiación monocromática de grafito MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) a temperatura ambiente. Los parámetros de celda unitaria final se basaron en el ajuste de las posiciones de todas las direcciones usando DIRAX9® [7]. La integración de datos y el escalado de reflexiones se realizó con la suite informática EVALCCD® [8]. Las correcciones de reflexiones equivalentes se hizo con el programa SADABS® [9]. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos usando el programa SHELL XS® [9], y la refinación, con SHELL XL® [10] basado en  $F^2$  y a través de una matriz de rutina de mínimos cuadrados.

### 4.4. Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica

Los resultados de resonancia paramagnética electrónica, se obtuvieron a partir de en un Espectrómetro EPR BRUCKER Modelo ECS080, ECS 040 XG Microwave Bridge X-Band, con una frecuencia de 9.79 GHz a temperatura ambiente. La muestra monocristal se preparó como un prisma rectangular de 2x2x0.05 mm, y se introdujo en un soporte de teflón. La muestra cristalina de polvo (20-50 mg), se introdujo dentro de un capilar de cuarzo de diámetro interno de 2mm.

En el caso de la muestra monocristal, se orientó el tubo de teflón, dejando un plano paralelo del monocristal a la dirección del campo magnético aplicado, y luego se rotó, dejando el eje de rotación del monocristal, perpendicular al campo magnético aplicado, para obtener información en cuanto a su estructura hiperfina.

La Figura 6 indica la orientación de los ejes coordenados del cristal con respecto al campo aplicado. La espectroscopia EPR de polvo de los compuestos a informar también se obtuvo en la banda-X, con una muestra pulverizada en el capilar de cuarzo de 2 mm de diámetro interno.

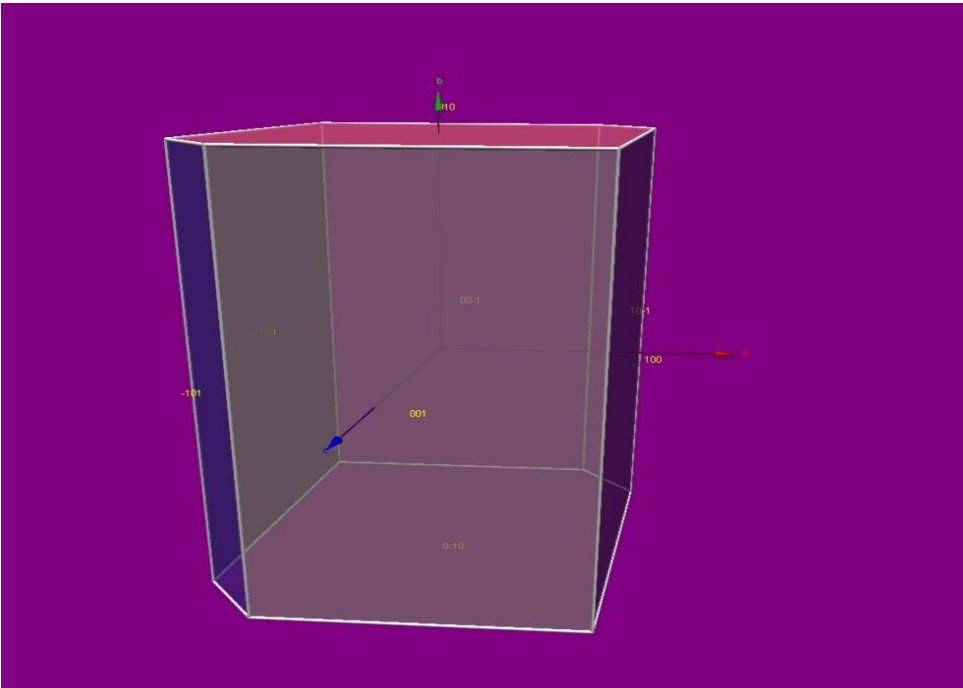


Figura 6 Orientación del monocristal en el portamuestra, utilizado para estimar efectos por rotación del monocristal.

#### 4.5. Susceptibilidad Magnética

Las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable, se llevaron a cabo en muestras cristalinas pulverizadas, en un magnetómetro SQUID Cryogenics SX600, en el rango de 1.8 hasta 298 K, y a campos de 50 y 1000 Oe. La curva de magnetización se registró a 4K dentro de un rango de campo magnético desde 0 a 60 kOe. Se introdujo la muestra policristalina pulverizada en una cápsula de gelatina, aunque también se hicieron intentos con una muestra monocristal.

Se tomaron en cuenta las correcciones diamagnéticas, estimadas a partir de las constantes de Pascal y las posibles contribuciones del contenedor de la muestra. La susceptibilidad-AC, a varias frecuencias, en función de la temperatura se obtuvo de un modelo PPMS Quantum Design.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Espectroscopía Vibracional FTIR

La asignación parcial de frecuencias de estiramiento y torsión se informa en los métodos de síntesis. Se calcula la diferencia de las bandas estiramiento antisimétrico-simétrico del carboxilato para evidenciar la influencia de los ligandos sobre la coordinación carboxilato. Un resumen de las bandas carboxilato se muestra en la Tabla 1.

<b>Cu<sub>2</sub>(RCOO)<sub>4</sub>(L)<sub>2</sub></b>	<b><math>\nu_{\text{antisimetrico}}/\text{cm}^{-1}</math></b>	<b><math>\nu_{\text{simetrico}}/\text{cm}^{-1}</math></b>	<b><math>\Delta\nu</math></b>
R: Cinamato (L: DMSO) cristales	1649.8	1401.4	248.4
R: Cinamato (L: DMF) cristales	1641.12	1398.8	242.3
R: Cinamato (L: THF) cristales	1639.2	1564.0	75.2
Acido Cinámico[11]	1680.0	1628.0	52.0
R: Adamantoato (L: THF) cristales	1609.6	1414.2	195.4
R: Adamantoato (L: DMSO) cristales	1607.7	1414.9	192.9
Acido Adamantoico	1697.0	1463.0	234.0
R: Acetato (H <sub>2</sub> O)	1758	1711	47
R: Acetato (DMSO)	1600	1425	175
Acido Benzoico	1616.1	1439.9	176.1
R: Benzoato (L:DMSO)[12]	1686	1618	68
R: Benzoato (L:DMSO) polimorfo	1633	1400	233

Tabla 1. Frecuencias de Estiramiento del enlace C=O, en  $\text{cm}^{-1}$ , para diferentes carboxilatos de Cu (II) en distintos solventes. Se muestra la diferencia  $\Delta\nu$ , del estiramiento simétrico del antisimétrico.

De la tabla 1 se desprende la comparación entre los valores de  $\Delta\nu$  entre los complejos puente R: cinamato y R: adamantoato en un mismo solvente. Se aprecia en el cinamato,  $\Delta\nu = 248.4$  y para el adamantoato,  $\Delta\nu = 192.9 \text{ cm}^{-1}$  lo cual puede estar relacionado con los pKa de cada ácido, que se presentan en la tabla 2.

Ácido	pKa
Acético	4,54
Benzoico	4,08
Cinámico	4,51
Adamantoico	4,62
Oleico	4,99

Tabla 2 Lista de pKa de ácidos orgánicos en disolución acuosa a 25°C.

De acuerdo a la tabla, el ácido cinámico es 0,1 unidades de pKa más ácido que el ácido adamantoico, por lo que su base conjugada (quelante) será 0,1 unidades más débil. Mientras mayor sea la diferencia de  $\Delta\nu$ , mayor tendencia a formar estructura de coordinación carboxilato iónica, por lo tanto menor es la covalencia entre el enlace Cu-O.

La capacidad electro-donante del grupo quelante adamantoato estabiliza (base conjugada “fuerte”) la carga parcial del Cu, por formación de un enlace covalente, favoreciendo un  $\Delta\nu$  menor que en el caso del cinámico. La diferencia de acidez entre los dos quelantes se puede entender por consideraciones estructurales.

Para el caso de un mismo quelante y diferentes solventes, se aprecia también un cambio en el  $\Delta\nu$  de las frecuencias de estiramiento. Examen detallado por XRD, muestra que el solvente DMF coordina por puente de hidrógeno a un O de la DMF, estabilizando más la carga parcial de los Cu en comparación al DMSO, sin embargo, el carácter nucleófilo del THF estabiliza aún más la carga electrónica que los casos anteriores, como se observa por los datos vibracionales. Este comportamiento no se presenta en el caso de un ácido alifático como el adamantoato, ya que no hay interacción por resonancia, en lo que ve en un aumento de la diferencia de las frecuencias de estiramiento entre los dos ácidos.

## 6.2. Difracción de Rayos-X

### 6.2.1. $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4(\text{DMSO})_2$

$\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4(\text{DMSO})_2$	
$\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Cu}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$	
Peso Fórmula	859.92
Sistema	Monoclínico
Celda	$\text{P2}_1/\text{n}$
$a / \text{Å}$	14.1580
$b / \text{Å}$	10.4770
$c / \text{Å}$	13.8660
$\alpha$	$90.00^\circ$
$\beta$	$99.756^\circ$
$\gamma$	$90.00^\circ$
$V / \text{Å}^3$	2027.0
$\rho / \text{g/mL}$	1.409
$\mu / \text{mm}^{-1}$	1.206
T / K	293(2)
R	0.056
wR	0.1563
GOF	1.045

Tabla 3. Datos para la celda cristalina para  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4(\text{DMSO})_2$ .

Los parámetros de celda para  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$  solvatado en DMSO, se resumen en la Tabla 3. El sistema cristalino indica un sistema monoclinico, celda con grupo espacial  $\text{P2}_1$ .

Los datos para el compuesto cristalino para  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$  en DMSO, indica la presencia de un dímero de Cu(II), coordinado vía puente syn-syn, a través de 4 grupos funcionales cinámicos y con coordinación axial a dos moléculas de DMSO. (Fig. 7). La distancia  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  es de 2.66 Å. (Tabla 5)

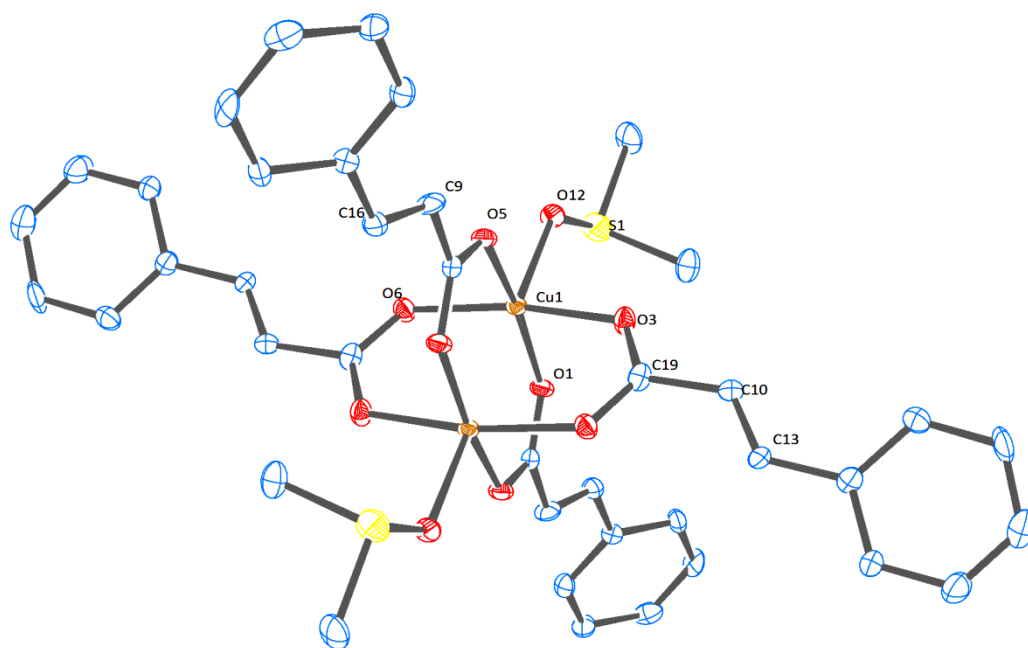


Figura 7 Diagrama Ortep para el compuesto  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$  en DMSO. Los hidrógenos fueron removidos para mayor claridad.

Un examen más cuidadoso del empaque del compuesto con cinamato, muestra una leve distorsión en el modo de coordinación tipo “linterna” de los carboxilatos de cobre (II). Se aprecia un eje O-Cu-O largo (1.940(6)- 1.944(6) Å) y un eje O-Cu-O corto, (Tabla 4) el cual no se encuentra en el dímero de benzoato de Cu (II) en DMSO, informado en la literatura [12].



Cu <sub>2</sub> (OOC-CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (DMSO) <sub>2</sub>	
Cu2··Cu1	2.6642(19) Å
Cu1-O3	1.940(6) Å
Cu1-O5	1.994(5) Å
Cu1-O6	1.944(6) Å
Cu1-O7	1.987(5) Å
C11-O21	1.286(10) Å
O3-C21	1.259(10) Å
C21-C12	1.469(12) Å
Cu1-O4	2.166(5) Å
S1-O4	1.483(11) Å
O3-Cu1-O4	96.2(2)°
O21-Cu1-O41	89.8(2)°
O11-Cu1-O41	98.0(2)°
O3-Cu1-O6	168.2(2)°
O41-Cu1··Cu1	176.73(16)°
S1-O4-Cu1	125.9(3)°
O42-Cu2··Cu1-O41	0.44(2)°

Tabla 4. Detalles Estructurales (Distancias y Ángulos) para Cu<sub>2</sub>(OOC-CH=CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (DMSO)<sub>2</sub> .

De acuerdo a la literatura, la estructura del benzoato de Cu(II) en DMSO[2] es una cadena de dímeros monodimensionales, donde la coordinación de los benzoatos está ligeramente distorsionado de la forma “linterna” a lo largo de una eje C<sub>3</sub>. La estructura de benzoato informada [12] muestra un ángulo de torsión de 5.5° (O-Cu··Cu-O) el cuál no presenta el compuesto de cinamato.

Cabe mencionar que el grupo sulfóxido de DMSO coordinado, se encuentra cercano a un fragmento fenil-etileno de cinamato de Cu(II) vecino (Fig.8). Los contactos cortos son de 3.333 Å y

3,432 Å entre O<sup>-</sup>CH<sub>3</sub> (línea magenta) y entre los átomos de azufre con un fragmento etileno (línea roja), respectivamente.

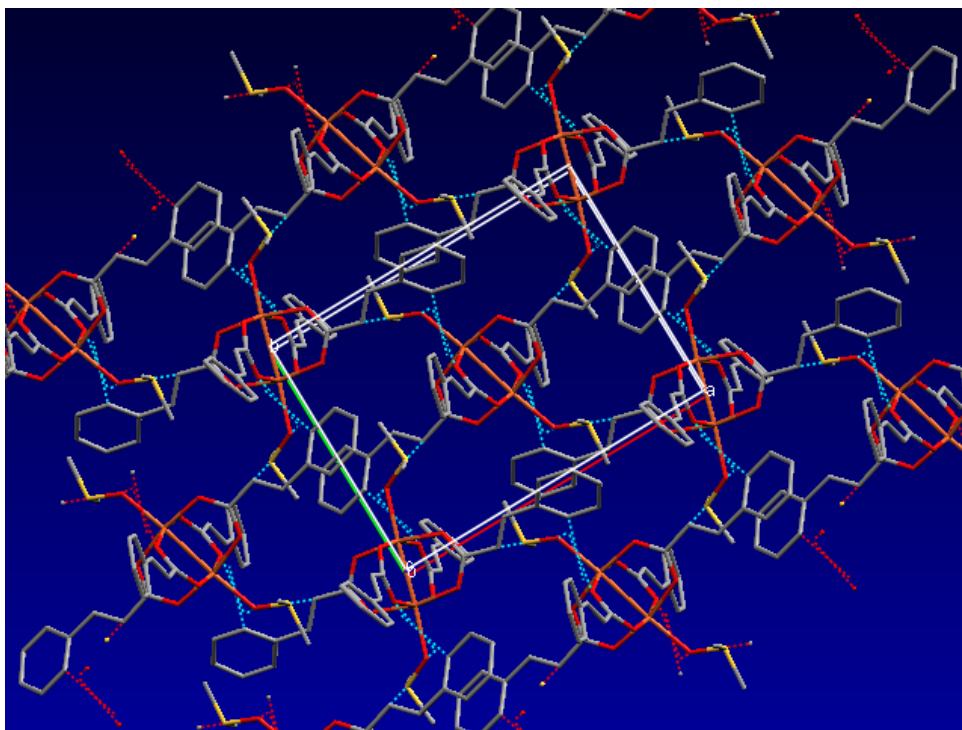


Figura 8. Contactos Cortos para el empacamiento de  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$  en DMSO vecinos.

Los átomos de azufre (como también los grupos metilos) del DMSO coordinado, se encontraron desordenados y se modelaron en dos posiciones (Fig.8). La distancia S<sup>...</sup>S más cercana se encontró a 5,513Å a diferencia de los 3,2Å informados para el benzoato de Cu(II) en DMSO[12].

La proximidad del azufre al fragmento de etileno introduce un arreglo 2D de las moléculas de  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4(\text{DMSO})_2$ , las cuales son únicas para los dímeros de cobre(II) con carboxilatos aromáticos en los cuales DMSO está coordinado axialmente.

6.2.2.  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4(\text{DMF})_2$ .

$\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4(\text{DMF})_2$	
$\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$	
Peso Fórmula	1008.07
Sistema	Triclínico
Celda	$P_{-1}$
$a / \text{Å}$	10.2471(10)
$b / \text{Å}$	10.9369(11)
$c / \text{Å}$	12.8777(12)
A	66.8040(10)°
B	66.5780(10)°
$\Gamma$	77.8980(10)°
$V / \text{Å}^3$	1214.8(2)
$\rho_{\text{calc}} / \text{g/mL}$	1.378
$\mu / \text{mm}^{-1}$	0.940
T / K	150(1)
R	0.0311
wR	0.0825
GOF	1.066

Tabla 5. Datos para la celda cristalina para  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4(\text{DMF})_2$ .

Los parámetros de celda para  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$  solvatados en DMF, se resumen en la Tabla 5.

El sistema cristalino indica un sistema Triclínico y celda de grupo puntual  $P_{-1}$ . (Fig. 9)

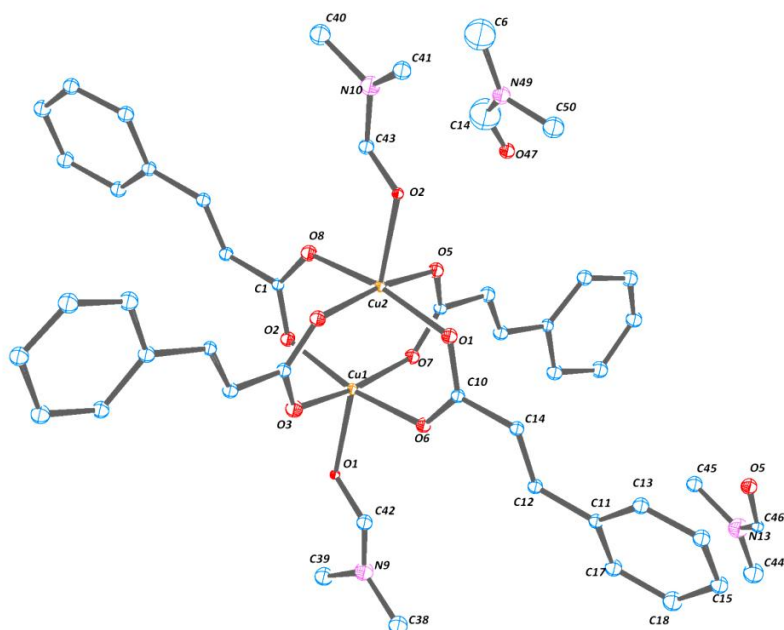


Figura 9. Diagrama Ortep para el compuesto  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4 \text{DMF}_2$ . Los hidrógenos fueron removidos para mayor claridad.

Como es esperado el compuesto  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4 \text{DMF}_2$  presenta una estructura de topología  $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}_2$ , típico en los carboxilatos presentados anteriormente. Para una mejor refinación se incluyen en el fragmento a crecer, dos moléculas de DMF vecinas al anillo del fragmento cinámico (4.420 Å) y la distancia  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  de 2.664 Å, mayor que la distancia Cu-Cu del  $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH=CHCH}_3)_4(\text{DMF})_2$  el cual es de 2,6126 Å en 0,494 Å y 0,0498 Å mayor que el complejo di-acuo. Mayor detalle de las distancias y ángulos de enlaces obtenidos por difracción, se muestran en la tabla 6.

Cu <sub>2</sub> (OOC-CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (DMF) <sub>2</sub>	
Cu1-Cu1	2.6441(4) Å
Cu1-O5	1.9619(12) Å
Cu1-O2	1.9652(12) Å
Cu1-O3	1.9740(12) Å
Cu1-O1	2.1892(12) Å
C5-C6	1.333(2) Å
C6-C7	1.470(2) Å
N1-C22	1.324(3) Å
N1-C24	1.443(3) Å
N1-C23	1.448(3) Å
O4-Cu1-Cu1	84.14(4)°
O4-Cu1-O5	168.49(5)°
O4-Cu1-O2	90.00(5)°
O5-Cu1-O2	89.45(6)°
O4-Cu1-O3	88.43(5)°
C4-O3-Cu1	125.23(11)°
C13-O4-Cu1	123.19(11)°

Tabla 6. Distancias y ángulos de enlace para el compuesto Cu<sub>2</sub>(OOC-CH=CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (DMF)<sub>2</sub>.

Se nota una distancia corta a un fragmento de DMF no coordinado, de 2.511 Å correspondiente a una interacción tipo puente de hidrógeno entre el O del fragmento de DMF (Fig. 9). También se aprecia una interacción a distancia de 3.337 Å como una distancia más corta a un fragmento vecino, el cual es 0.274 Å menor que la informada para el dímero de butenotato en DMSO (Fig. 10)

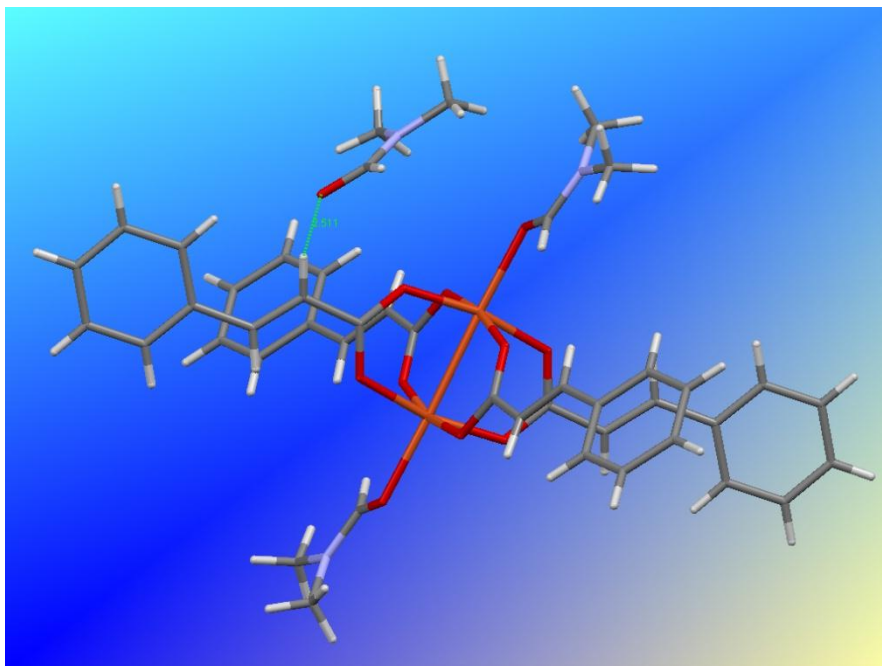


Figura 10. Proximidad de un fragmento de  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4 (\text{DMF})_2$  a una molécula de DMF libre. Distancias en Angstroms.

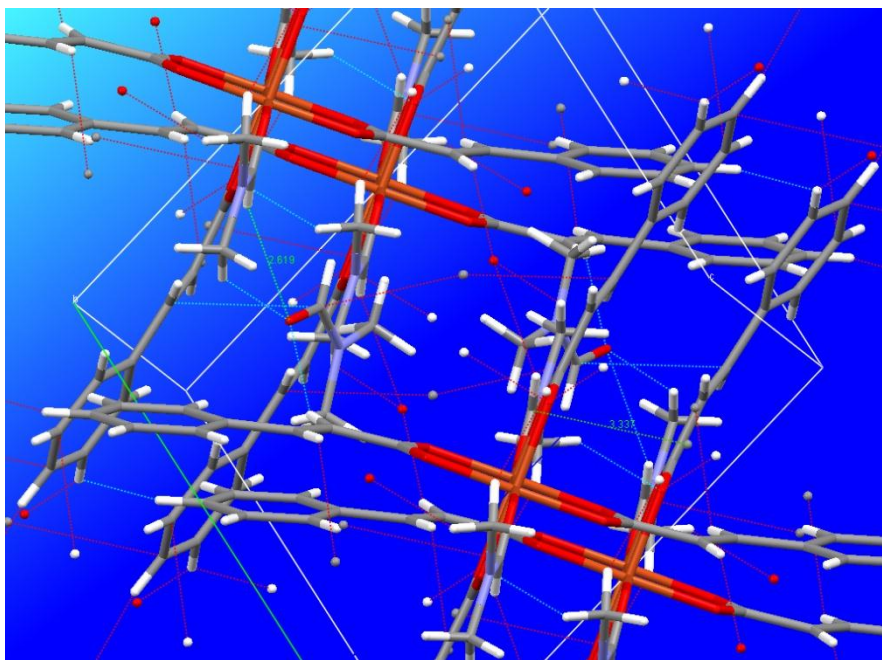


Figura 11 Contactos cortos (aproximadamente un medio del radio de Van der Waals) entre  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4 (\text{DMF})_2$  vecinos entre sí dentro de la celda cristalina. Los puntos indican fragmentos vecinos fuera de la celda cristalina. Distancias en Angstroms.

6.2.3.  $\text{Cu}_2(\text{Adam})_4(\text{DMSO})_2$ 

$\text{Cu}_2(\text{Adam})_4(\text{DMSO})_2$	
$\text{C}_{52}\text{H}_{78}\text{Cu}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$	
Peso Fórmula	1337.94
Sistema	Triclínico
Celda	$P_{-1}$
a / Å	10.7767(5)
b / Å	15.0859(7)
c / Å	18.4101(8)
A	90.2320(10)°
B	91.1550(10)°
Г	91.6630(10)°
V / Å <sup>3</sup>	2991.1(2)
$\rho$ / g/mL	1.486
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	1.191
T / K	150(2)
R	0.0504
wR	0.1159
GOF	1.019

Tabla 7. Datos para la celda cristalina para  $\text{Cu}_2(\text{Adam})_4(\text{DMSO})_2$ .

Los parámetros de celda se resumen en la tabla 7. Se presenta como un sistema Triclínico y grupo puntual  $P_{-1}$ , al igual que el  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4\text{DMF}_2$ . La topología estructural se aprecia en la Fig. 12.

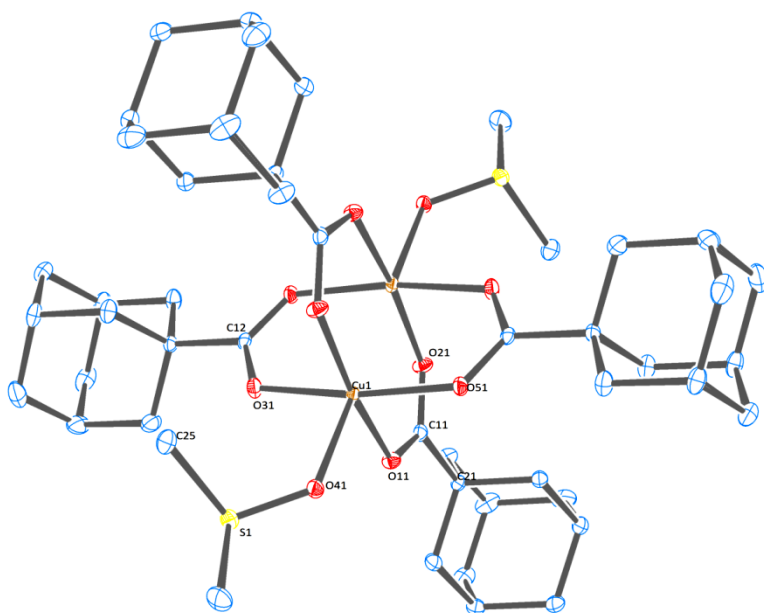


Figura 12. Diagrama Ortep para el compuesto  $\text{Cu}_2(\text{Adam})_4(\text{DMSO})_2$ . Los hidrógenos fueron removidos para mayor claridad.

La lista de distancias y ángulos de enlace se muestra en la tabla 8. La estructura de los dímeros difiere principalmente en la distancia  $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cu}$ , cual está relacionada con la constante de acoplamiento antiferromagnético a temperaturas por sobre 100K. La estructura cristalina del  $\text{Cu}_2(\text{Adam})_4(\text{DMSO})_2$  muestra que los átomos de azufre de los 2 DMSO's vecinos están a 3.641 Å los suficientemente lejos como para no permitir una interacción intermolecular. (Fig. 12)

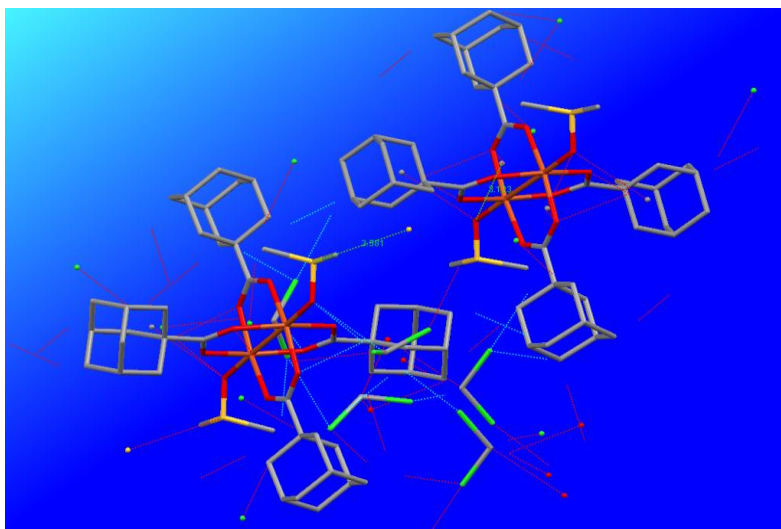


Figura 13. Contactos cortos entre dos  $\text{Cu}_2(\text{Adam})_4(\text{DMSO})_2$  vecinos entre sí dentro de la celda cristalina. Los puntos indican fragmentos vecinos fuera de la celda cristalina. Distancias en Angstroms.



Un examen más detallado muestra que en el empaque del compuesto con cinamato, hay una ligera distorsión en el modo regular de la coordinación de los carboxilatos de cobre (II), específicamente en el ángulo O-Cu-O ( $168.2(2)^\circ$ ) y de  $169.96(9)^\circ$  para el adamantoato con respecto al valor para el acetato de Cu(II) en DMSO( $125.46^\circ$ - $125.36^\circ$ ).

Cu <sub>2</sub> (Adam) <sub>4</sub> (DMSO) <sub>2</sub>	
Cu2 <sup>···</sup> Cu1	2.5838(7) Å
Cu1-O3	1.961(2) Å
Cu1-O5	1.965(2) Å
Cu1-O6	1.969(2) Å
Cu1-O7	1.967(2) Å
C11-O21	1.264(4) Å
O3-C21	1.265(4) Å
C21-C12	1.541(4) Å
Cu1-O4	2.173(2) Å
S1-O4	1.507(2) Å
O3-Cu1-O4	94.51(8)°
O21-Cu1-O41	92.05(9)°
O11-Cu1-O41	97.97(9)°
O3-Cu1-O6	169.96(9)°
O41-Cu1 <sup>···</sup> Cu1	176.13(6)°
S1-O4-Cu1	119.80(12)°
O42-Cu2 <sup>···</sup> Cu1-O41	0.67(2)°

Tabla 8. Distancias y ángulos para Cu<sub>2</sub>(Adam)<sub>4</sub>(DMSO)<sub>2</sub>, en Angstroms.

En el cinamato de cobre (II) hay un eje largo O-Cu-O y un eje corto, al igual que el adamantoato de cobre (II) (1.965-1.961 Å , corto y 1.967-1.969 Å, largo). También es de destacar el ángulo de torsión para el cinamato de cobre (II),  $0.44(2)^\circ$  y para el adamantoato ( $0.67^\circ$ ) lo cual refleja la planaridad del entorno Cu<sup>···</sup>Cu.

### 6.3. Espectroscopía de Resonancia Paramagnética

#### 6.3.1. $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4(\text{DMSO})_2$

El espectro EPR de polvo banda- X, Fig. 13, muestra 3 señales características. Las dos señales de los extremos, (1.44 y 26.04 g), corresponden a las transiciones de spin electrónico  $|-1\rangle \rightarrow |0\rangle$  y  $|0\rangle \rightarrow |+1\rangle$  del estado triplete de cobre(II). La señal más débil a 2.0586 corresponde a una fracción de cobre(II) monómero que siempre aparece después de moler los cristales. (Fig. 14)

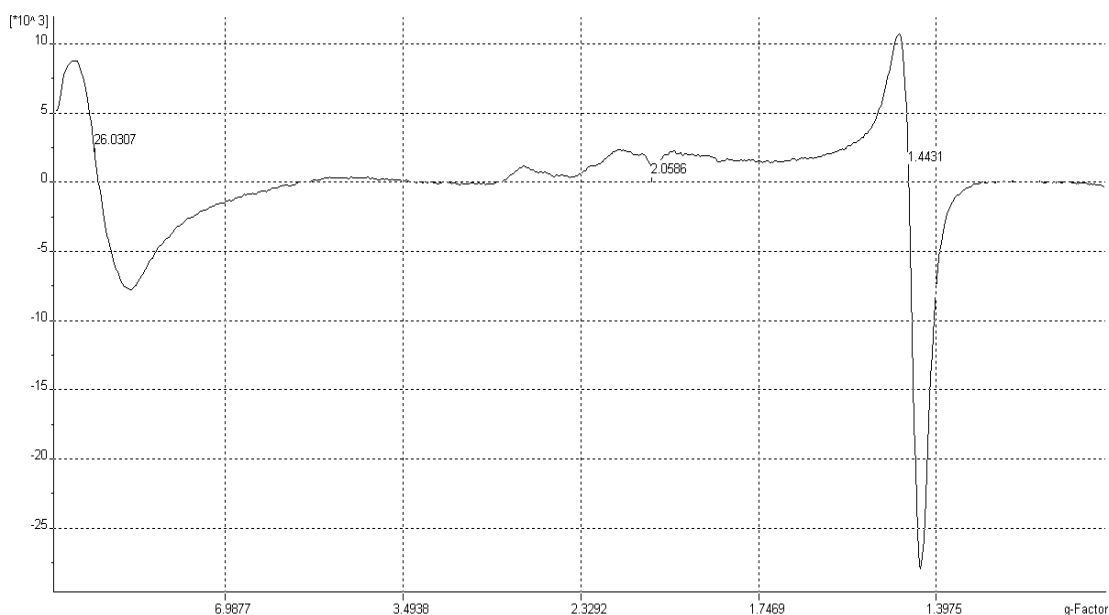


Figura 14 Espectro ESR para el  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4(\text{DMSO})_2$  en polvo; Ganancia de señal:  $1 \times 10^4$ , Modulación de Frecuencia: 50 kHz, Modulación de Amplitud: 2.067 G y resolución de 1024 puntos.

El espectro EPR monocristal en banda X indica la presencia de tres valores de  $g$ . Debido a la naturaleza monoclinica del cristal [14], monocristal se orientó con el eje  $z$  paralelo al campo externo y se rotó en  $90^\circ$  aproximadamente, con respecto al campo aplicado, (Fig. 6). Posteriormente el monocristal se orientó con el eje  $z$  perpendicular al campo aplicado. Ésto indica la presencia de dos valores de  $g$  distintos: un valor de  $g$  paralelo al plano y un valor de  $g$

perpendicular al plano. La presencia de un multiplete a campo bajo (7 señales) dos señales anchas cerca de  $g$ : 2,4 y una sola señal de alta intensidad a campo alto ( $g$ : 1,8) demuestran experimentalmente la presencia de estos tres valores de  $g$  debidos a la baja simetría local ( $D_3$ ) de los centros de cobre (II).

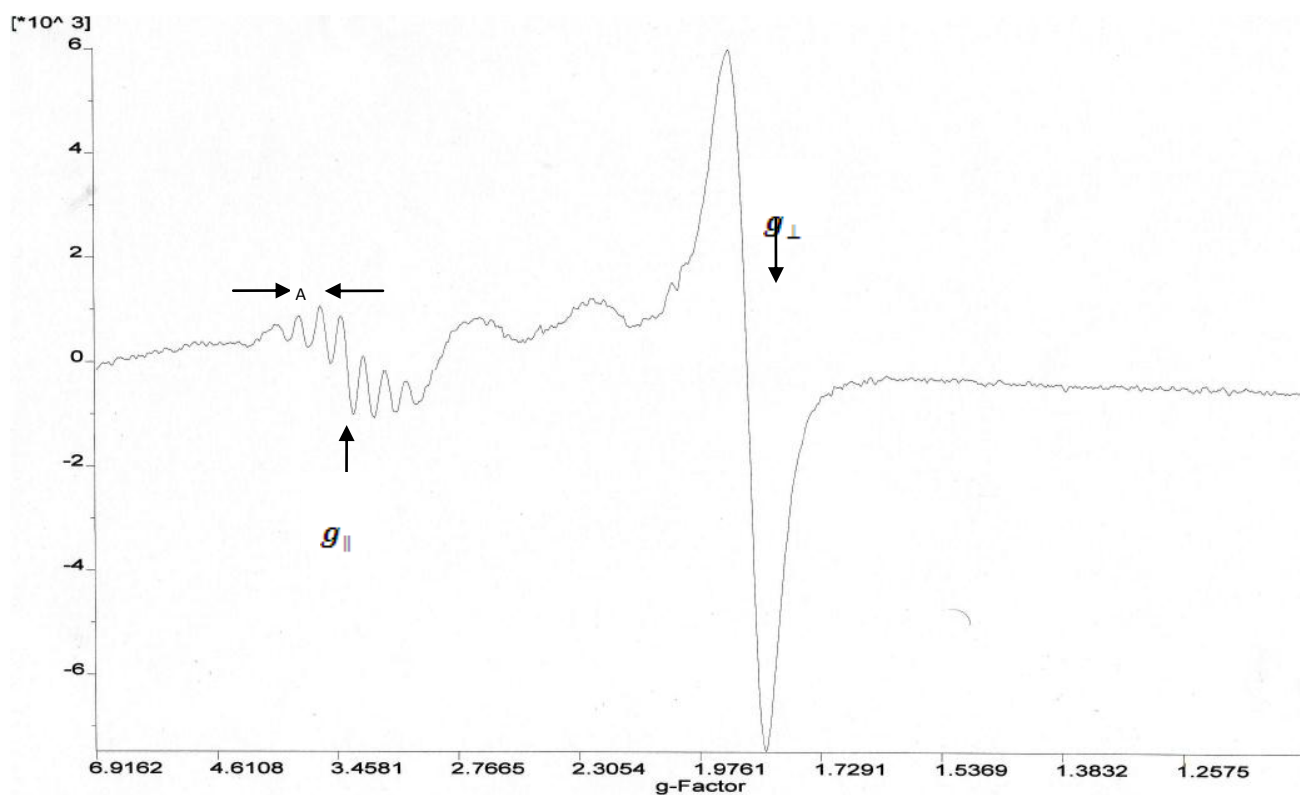


Figura 15 Espectro EPR para el  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4(\text{DMSO})_2$  monocristal, con las mismas condiciones instrumentales que las Fig. 13. El cristal se rotó en un ángulo aproximado de  $0^\circ$  con respecto al campo magnético aplicado. Eje X: valores de  $g$ .

El multiplete (7 hiperfinas) se debe al acoplamiento del espín electrónico con el espín nuclear de los dos centros paramagnéticos, lo cual indica la interacción del triplete de espín con los dos núcleos de Cu(II) en el dímero. En el caso del espectro monocristal a  $90^\circ$  (Fig. 15), se nota una tercera señal a campo intermedio la cual no se aprecia de manera precisa, por condiciones de

resolución experimental, pero ya ha sido observada por H. Singh en dimeros de cobre(II) orientados y corresponderían al desdoblamiento debido a la asimetría de campo o ZFS (D).

El espectro EPR del monocristal muestra, el espectro bien resuelto de un triplete con dos señales (a 2600 y 3000 Gauss). La estructura hiperfina mostrada para la señal a más bajo campo (2600 Gauss) muestra el acoplamiento del espín electrónico ( $S = \frac{1}{2}$ ) con el espín nuclear de cobre ( $I = \frac{3}{2}$ ):

$$\tilde{H} = \tilde{S} \cdot \tilde{A} \cdot \tilde{I}$$

Donde la separación de cada hiperfina es la constante de acoplamiento  $A$ .

En base a la observación hecha para el espectro EPR de monocristal, la hiperfina observada a  $g: 3.4$  corresponde a una señal del acoplamiento del espín electrónico con el espín nuclear del Cu(II) que es  $I$ , la cual según la ecuación debería proceder de dos centros  $N$ :

$$m = (2N \cdot I) + 1$$

Este desdoblamiento hiperfino también se observa a mayor campo pero para una orientación perpendicular del cristal respecto al campo magnético externo  $B$ . Se explica que la señal espectroscópica viene de dos centros de Cu(II) acoplados con un espín total triplete ( $S_T = 1$ ) a temperatura ambiente donde el estado basal es un singulete  $S_T = 0$ . [13]

El acoplamiento de espín es característico para los carboxilatos de Cu(II) con un centro de simetría

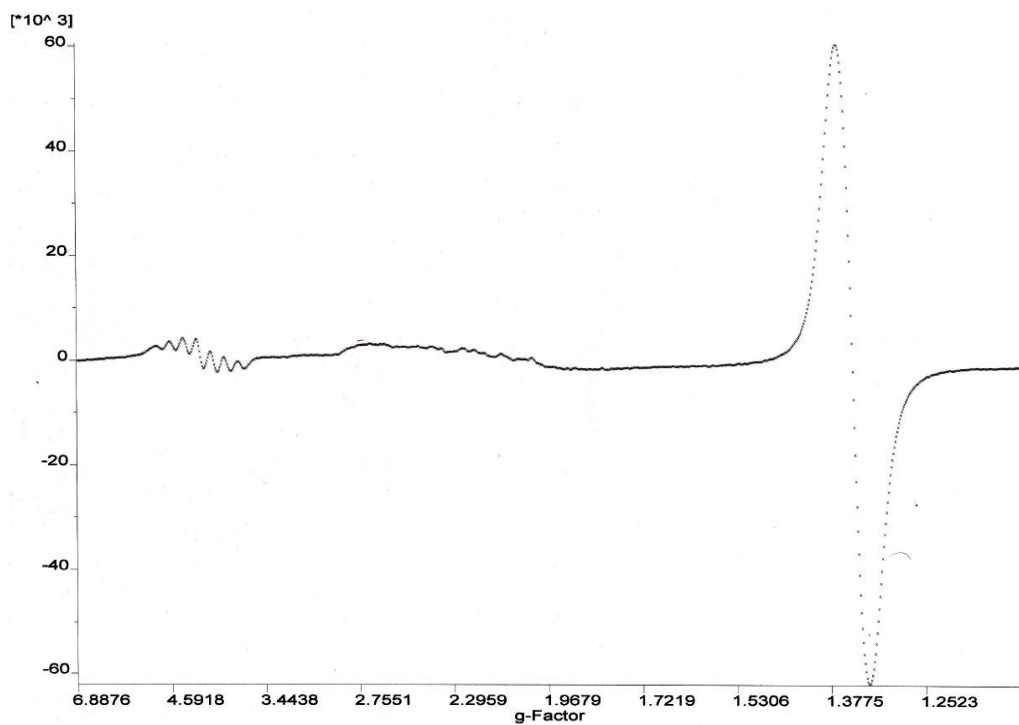


Figura 16 Espectro EPR de monocristal para el  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4(\text{DMSO})_2$ , con rotación de  $90^\circ$  aproximadamente con respecto al campo aplicado. Se aprecia la presencia de una señal a campo intermedio que correspondería al acoplamiento con el espín nuclear. Fíjese Fig. 15.

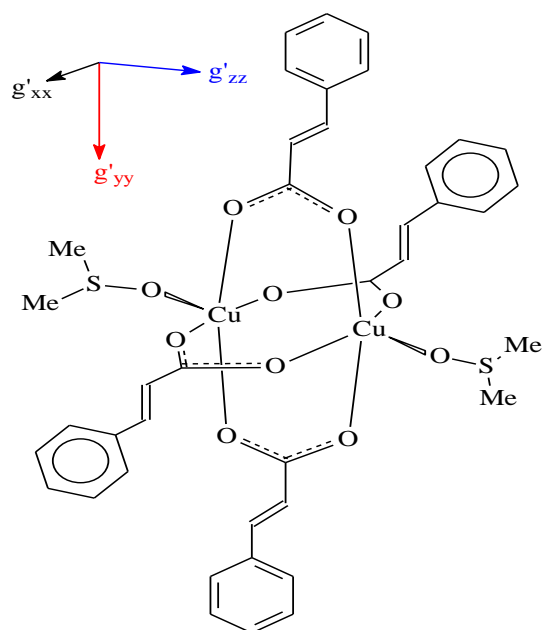


Figura 17 Esquema de la anisotropía en los ejes de magnetización para el compuesto  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$  en DMSO para una simetría local  $D_3$ .

Según el análisis XRD, en el compuesto de cinamato de cobre (II) existe un eje O-Cu-O largo y un eje O-Cu-O más corto como se aprecia en el esquema, (Fig.17), esto provoca una distorsión del valor de  $g$  isotrópico, dando cuenta de 3 valores de  $g$  teóricos, con respecto al campo aplicado.

Estructuralmente no se presenta una configuración típica como en los carboxilatos de cobre axiales, ya que existe una distorsión estructural, probablemente debida a fenómenos de conectividad de los ligandos axiales, lo que produce la diferencia en los valores de  $g$ .

### 6.3.2. $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4(\text{DMF})_2$

La Fig. 18 muestra el espectro EPR de polvo obtenido para una muestra de cinamato en DMF. Se muestran tres señales ( $S_T = 1$ ); 1,45, 1,78 y 2,04 valores de  $g$ , que corresponde al acoplamiento de espín de los dos centros de Cu(II), la diferencia entre cada señal, se debe al gran valor de  $J$  obtenido de datos de susceptibilidad.

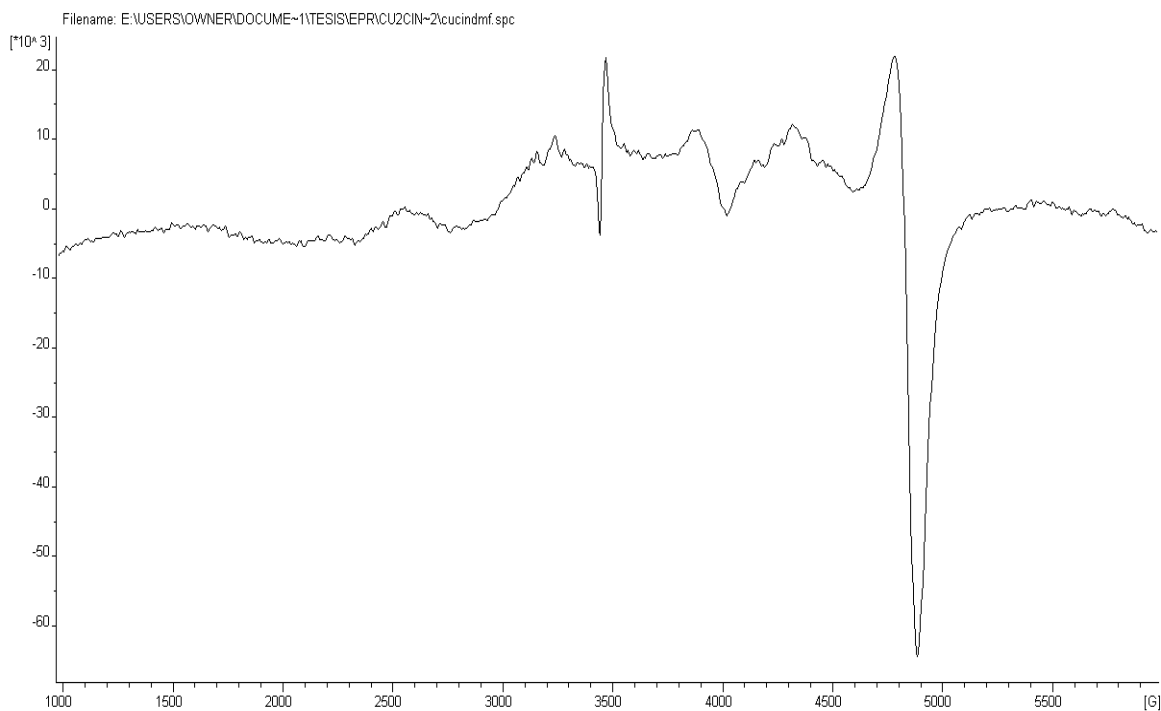


Figura 18 Espectro policristalino de  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4(\text{DMF})_2$ , Modulación de Frecuencia: 50 kHz, Centro del Campo 3480, Barrido: 5000 Gauss. Eje X: Valores de Campo Magnético en Gauss.

El espectro polvo revela una simetría axial con respecto al desdoblamiento a campo cero. La señal a campo bajo (3442 Gauss), corresponde a una fracción de monómero de Cu(II), lo que refleja la pureza del compuesto.

El espectro monocristal obtenido a un ángulo de rotación ( $90^\circ$ ), se muestra en un inset (Fig. 19). El Hamiltoniano de espín para el estado triplete ( $S_T = 1$ ), para un dímero homonuclear con un centro de simetría, es

$$\vec{H} = \mu_B \cdot \hat{g} \cdot B + S \cdot D \cdot S$$

Donde  $\hat{g}$ , es el tensor que evalúa la interacción de dos centros de Cu (II).

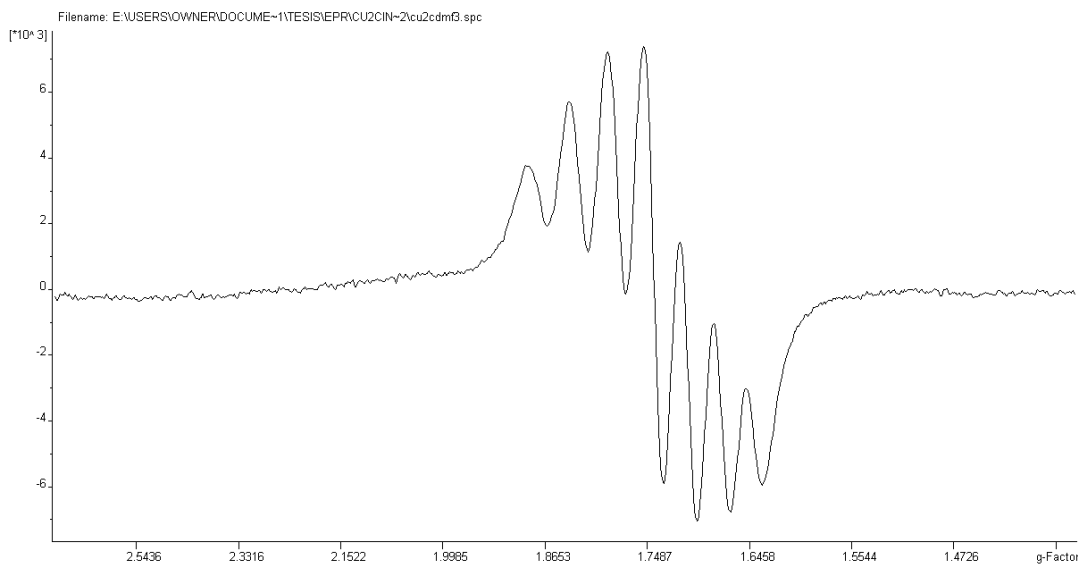


Figura 19. Detalle para la señal EPR a 1,77 valores de  $g$  de  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4(\text{DMF})_2$  rotado aproximadamente  $90^\circ$  con respecto al Campo magnético aplicado. El valor calculado de  $A_{\perp}$  es de 4,75 MHz (87 Gauss).

La constante de acoplamiento  $A_{\perp}$  observada (85 Gauss) para el  $\text{Cu}_2\text{Cinamato}_4\text{DMF}_2$  es cercana a la descrita por H. Singh, (25 Gauss) para un dímero de cobre(II) amido metil-urea DMF[14]. El desdoblamiento hiperfino observado en  $\text{Cu}_2(\text{Cinamato})_4(\text{DMF})_2$  también se observó en  $\text{Cu}_2(\text{Cinamato})_4(\text{DMSO})_2$  pero sobre la señal de campo alto, como se muestra a continuación en el espectro EPR de un cristal orientado. Fig.20.



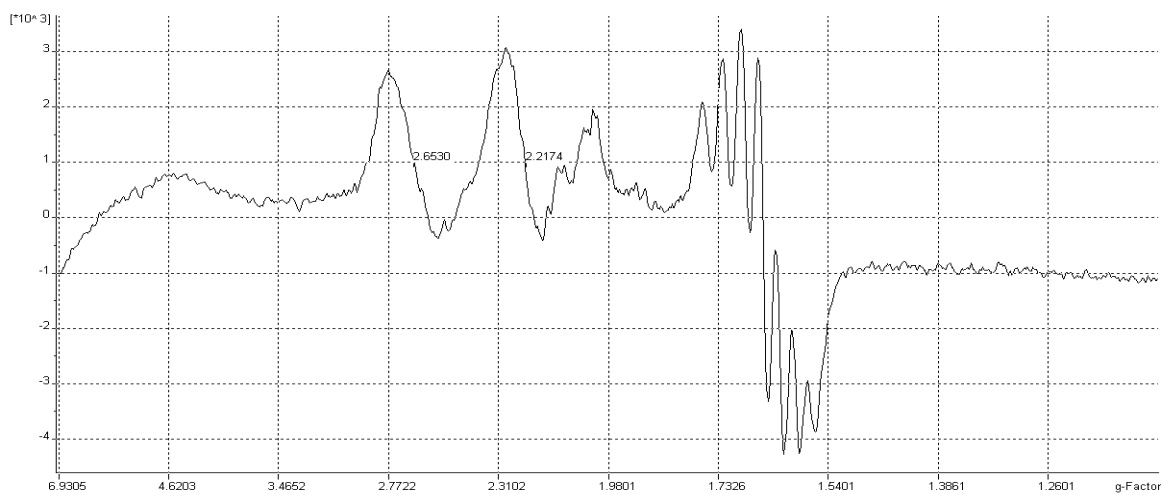


Figura 20. Espectro policristalino de  $\text{Cu}_2 (\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4 (\text{DMF})_2$ , rotado el policristal en aproximadamente  $90^\circ$ .

El desdoblamiento hiperfino observado en  $\text{Cu}_2 (\text{Cinamato})_4 (\text{DMSO})_2$  también se observó sobre la señal de campo alto (A||: 84 Gauss), como se muestra a continuación en el espectro EPR de un cristal orientado.

### 6.3.3. $\text{Cu}_2((\text{OOC-C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_6)_4(\text{DMSO})_2$

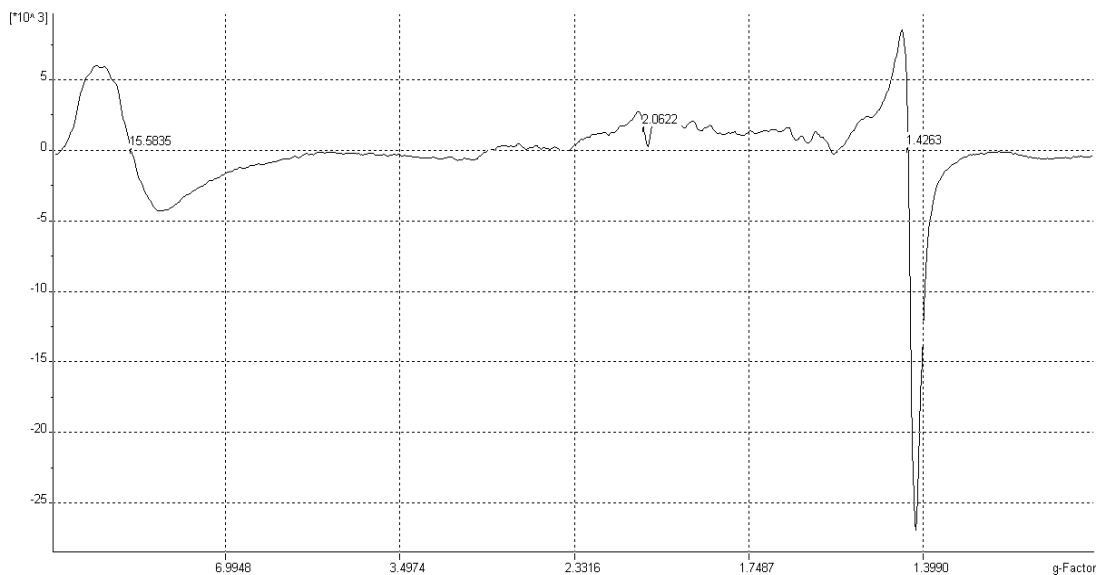


Figura 21. Espectro EPR de polvo de  $\text{Cu}_2(\text{Adam})_4(\text{DMSO})_2$ .

La Fig. 21 muestra el espectro ESR del  $\text{Cu}_2(\text{Adam})_4(\text{DMSO})_2$  recristalizado en  $\text{PPh}_3$  y medido en el polvo. Se muestran dos señales intensas y características, (15,58 y 1,46 g) del estado triplete de dos Cu(II). La señal más débil a campo  $g$  igual a 2,06 indica la presencia de un centro de Cu(II).

Resultados similares han sido reportados por R. Calvo y cols. [15], en dimeros de cobre(II)-butenoato con DMF como ligante axial.

## 6.4. Susceptibilidad Magnética

### 6.4.1. Susceptibilidad $\chi$ -DC

La susceptibilidad de  $\text{Cu}_2(\text{Cinn})_4(\text{DMSO})_2$  (Fig. 32), en función del campo magnético aplicado. Sobre 50 Gauss la susceptibilidad disminuye indicando la existencia de un fenómeno cooperativo intermolecular, que no está presente en el  $\text{Cu}_2(\text{Adam})_4(\text{DMSO})_2$  (Fig.22) con el mismo ligante axial.

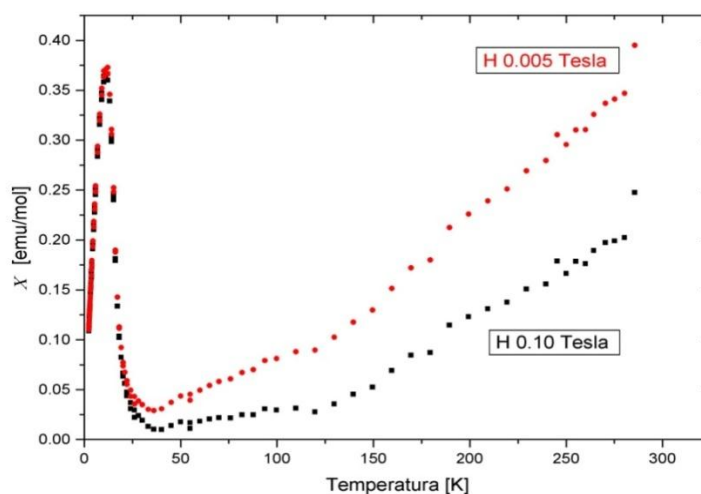


Figura 22. Susceptibilidad Magnética  $\chi$ -DC para el compuesto  $\text{Cu}_2(\text{OOC-CH=CHC}_6\text{H}_5)_4$  en DMSO, a distintos valores de campo magnético en función de la temperatura. Fenómenos de Zero Field Cooling-Field Cooling.

A temperaturas bajo 25 K se puede observar un fenómeno que comúnmente se achaca a la presencia de un monómero de cobre (II), pero este estudio demuestra que es tan intenso como la señal que proviene del dímero. Según connotados físicos de esta disciplina este pico de  $\chi_{\text{DC}}$  que aparece a 12 K podría corresponder a un fenómeno ferromagnético intermolecular.

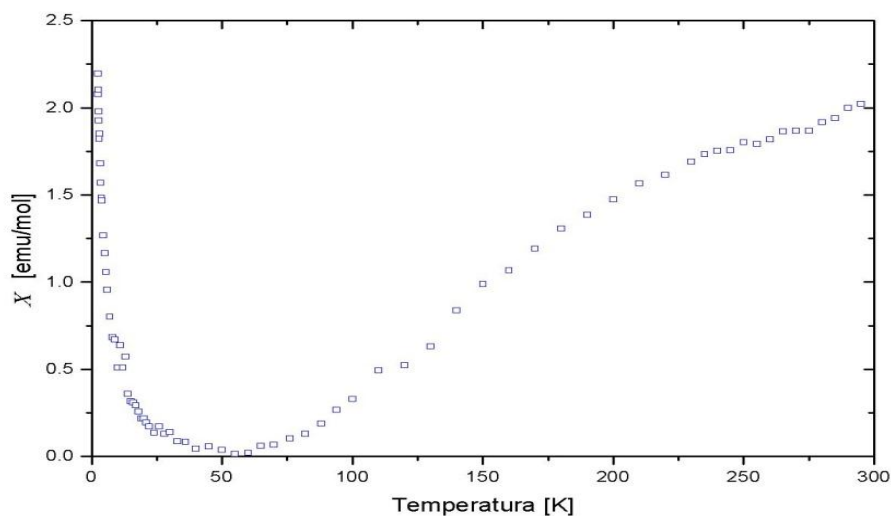


Figura 23. Susceptibilidad Magnética  $\chi$ -DC para el compuesto  $\text{Cu}_2(\text{Adam})_4$  en DMSO, a distintos valores de campo magnético en función de la temperatura.

En la figura superior se observa que no existe un máximo de  $\chi_{\text{DC}}$  en este compuesto  $\text{Cu}_2(\text{Adam})_4$   $(\text{DMSO})_2$  como ocurre en el cinamato de  $\text{Cu}(\text{II})\cdot\text{DMSO}$ .

Del análisis estructural se desprende que, la distancia  $\text{S}\cdots\text{C}$  *intermolecular*, más cercana ( $3.432 \text{ \AA}$ ) en el compuesto de cinamato es menor que en el adamantoato de cobre(II) ( $3.642 \text{ \AA}$ ), gracias a la existencia de dobles enlaces (etileno del cinamato), lo cual favorece una interacción de ordenamiento ferromagnética permanente entre moléculas de DMSO. La susceptibilidad  $\chi_{\text{DC}}$  no muestra que en el adamantoato ocurra algún acoplamiento (Fig. 23) ya que no hay un máximo bajo los 50 gauss. Esto se atribuye a una probabilidad menor de interacción por la estructura propia del grupo adamantoato.

## 7. CONCLUSIONES

- Los compuestos de Cu(II) carboxilatos presentados en esta tesis guardan ciertas similitudes desde el punto de vista estructural y magnético. Tales similitudes son perfectamente comparables a las propiedades magneto-estructurales mostradas por otros carboxilatos de Cu(II), como el benzoato de Cu(II). DMSO2 y el acetato de Cu(II) en DMSO.
- Del análisis de Espectroscopía IR se muestra cierta dependencia de la basicidad (pKa) del fragmento quelante con las distancias de enlace, sin embargo no se puede dar una explicación para explicar la dependencia del pKa con al covalencia, en estos compuestos, ya que es multifactorial y no tiene una solución en la literatura actual.
- Las diferencia de los valores de las bandas  $\nu_{\text{estiramiento asimétrico}}$  del C-O con respecto al valor del ácido libre se debe a una debilitación del enlace por el mecanismo de retrodonación de Dewar-Chat.
- Las diferencias de los ejes largos para el Acetato de Cu(II) y para el Cinamato de Cu(II) se reflejan en la diferencia de simetría puntual lo cual se evidencia en las propiedades espectroscópicas. ( $\nu_{\text{C-O}}$ ). Esto se debe a la asimetría del enlace del carboxilatos; la presencia de una molécula quelante como el Dimetilsulfóxido genera una diferencia en las distancias Cu-O dando un eje largo y uno corto con respecto al eje C-Cu-Cu-C, lo que rompe la linealidad, y por lo tanto disminuye la simetría puntual de la molécula.
- Algunos autores han propuesto un intercambio magnético (*superexchange*) a través de los azufres vecinos de dos moléculas adyacentes. Esto ocurriría a una distancia S...S de 3.975 Å en el caso del benzoato de Cu(II). Sin embargo en la presente situación no se observa este tipo de “contacto cercano” entre dos azufres. Si se observa un claro acoplamiento a temperatura bajo 20 K que puede deberse a la ordenación tridimensional del sólido. Este resultado podría explicarse como un alineamiento de los espines de moléculas vecinas de carboxilato de cobre(II). (*Spin-canting*)

- Las propiedades magnéticas singulares de los carboxilatos de Cu(II). DMSO<sub>2</sub>, provienen de la interacción entre el ligante axial y la molécula de carboxilato de Cu vecino.
- El  $\text{Cu}_2(\text{Adam})_4(\text{DMSO})_2$  no muestra el mismo comportamiento magnético observado a bajas temperaturas, a pesar que es isoestructural con el  $\text{Cu}_2(\text{Cinamato})_2(\text{DMSO})_2$ .
- Debido a que la técnica de EPR solo determina especies paramagnéticas, no se logró apreciar señales para los carboxilatos de Cu (II) inmersos en polímeros, ya que el polímero exhibe una fuerte contribución diamagnética que impide un estudio más acabado de tales compósitos. Esto presenta una diferencia de lo propuesto en el proyecto de tesis.

## 8. REFERENCIAS

1. B. Bennett, W.E. Antholine, V.M. D'Souza, G. Chen, L. Ustinyuk, Holz, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 13025.
2. Dender, D. C., D. Davidovic, D. H. Reich, C. Broholm, K. Lefmann, G. Aeppli. "Magnetic properties of a quasi-one-dimensional  $S=1/2$  antiferromagnet: Copper benzoate", *Phys. Rev. B* 53, (1996), 2583.
3. Cao, D. K., Y.-Z. Li, L.-M. Zheng. (2007). "Layered Cobalt(II) and Nickel(II) Diphosphonates Showing Canted Antiferromagnetism and Slow Relaxation Behavior." *Inorg. Chem.* 46(18), 7571-7578.
4. Sun, Z.-M., A. V. Prosvirin, H.-H. Zhao, J.G. Mao, K.R. Dunbar. (2005). "New type of single chain magnet based on spin canting in an antiferromagnetically coupled Co(II) chain." *J. Appl. Phys.* 97: 10B305.
5. Nakamoto Kazuo, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Parte B, 6<sup>o</sup> Edition, John Wiley and Sons, 2009, pág. 64-77.
6. Drozdowski, A. Brozyna, and M. Kubiak, "New binuclear copper (II) complex with 2-thiopheneacetic acid. Synthesis, X-Ray diffraction and vibrational studies of bis (N,N-dimethylformamide) tetra (2-thiopheneacetato) dicopper (II)" *J. Mol. Struct.* 707, 131-137 (2004)
7. A. J. M. Duisenberg, *J. Appl. Cryst.*, 25, 1992, 92-96.
8. A. J. M. Duisenberg, L. M. J. Kroon-Batenburg and A. M. M. Schreurs, *J. Appl. Cryst.*, 36, 2003, 220-229.
9. G. M. Sheldrick and T. R. Schneider, *Method Enzymol.*, 1997.
10. SADABS Bruker Analytical X-ray Systems, Madison WI, 1997.
11. Reyes-Ortega, Y., J. L. Alcántara-Flores, M.C. Hernández-Galindo, D. Ramírez-Rosales, S. Bernes, J.C., Ramírez-García, R. Zamorano-Ulloa, R. Escudero., *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2005, 16312 - 16317.
12. Nenad, J. (2005). "A new polymorph of tetra- $\mu$ -benzoato- $k_8O$ :O'-bis-[(dimethyl sulfoxide- $kO$ )copper(II)]." *Acta Crystallographica Section E.* 61(11), 2217-2219.
13. S. Pramodini Devi, S. Mimoda Devi, N. Shantibala Devi, R.K. H.

14. Singh, Manoj Mohapatra b, R.M. Kadam, *Inorg. Chem. Comm.* 11 (2008) 1441–1444M. Singh, S.N. Misra y R. dev Verma, Spectral and magnetic properties of lanthanon fluoroacetates, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **40**, 11, (1978), 1939..
15. Schlam, R.F., M. Perec, R. Calvo, L. Lezama; M. Insausti, T. Rojo and B.M. Foxman, "Structure and Magnetic Properties of Binuclear  $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_4\text{DMF}_2$ : a Carboxylate-bridged Cu(II) spin dimer." *Inorg. Chim. Acta*, 2000, 310, 81-88.



**9. LISTA DE ABREVIACIONES**

Å	Angstrom
AC	Corriente Alterna
Adam	Adamantoico
Cinn	Cinámico
cm	Centímetro
°C	Grados Celsius
DC	Corriente Directa
DMF	N,N-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
Fig.	Figura
g	Gramo
χ	Chi
K	Grados Kelvin
Ka	Constante de Acidez
Kg	Kilogramo
L	Litro
mg	miligramo
THF	Tetrahidrofurano





**UNIVERSIDAD DE CHILE**

**Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas**

**Departamento de Química Inorgánica y Analítica**

**Laboratorio de Fisicoquímica Inorgánica**

**“FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA MEMORIA TITULADA: “CARACTERIZACIÓN MAGNETO-  
ESTRUCTURAL DE COMPÓSITOS DE COBRE (II)-CARBOXILATOS”**

**APÉNDICE**

**EDUARDO FELIPE ARDILES LEE.**

**Profesor Patrocinante**

**Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Z.**

**Dr. Víctor Calvo Pérez.**

**Director de Memoria**

**Santiago, Chile**

**2010**

## Tabla de contenido

1.	ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA.....	1
	1.1.El origen del Espectro Infrarrojo .....	1
	1.2.Modos de coordinación de carboxilatos a metales .....	4
2.	RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA .....	7
	2.1.El origen del espectro EPR .....	9
	2.2.Cuantización del momento angular .....	12
	2.3.Energía de los estados de espín .....	15
	2.3.1.El factor g.....	17
	2.3.2.Interacción magnética entre partículas .....	18
	2.3.3.Operadores de energía y momento angular .....	19
	2.3.3.1.Operadores y Hamiltonianos de Espín .....	19
	2.3.3.2.Interacciones de Zeeman nuclear y electrónica.....	21
	2.3.3.3.Hamiltoniano de Espín incluyendo Interacción Hiperfina Isotrópica ....	22
	2.3.4.Simetría del centro paramagnético. El factor $\hat{g}$ .....	24
	2.4.Factores que afectan la forma de las líneas en EPR .....	27
	2.4.1.Ensanchamiento Inhomogéneo .....	28
	2.4.2.Patrones de Polvo .....	28
3.	Difracción de Rayos-X.....	30
	3.1.Dirección de la difracción de Rayos-X .....	32
4.	Magnetismo.....	37
	4.1.Magnetometría.....	39
	4.1.1.Corriente Directa.....	39
	4.1.2.Corriente Alterna .....	39
5.	REFERENCIAS .....	42
	TABLAS.....	43

## 1. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA

### 1.1. El origen del Espectro Infrarrojo

Como primera aproximación, la energía de una molécula puede ser separada en tres componentes asociados a: (1) el movimiento de los electrones en la molécula ( ), (2) las vibraciones de los átomos constituyentes ( ) y (3) la rotación de la molécula como un todo ( ), esto es:

$$E_{TOTAL} = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot}$$

La diferencia se entre cada una se basa en la escala de tiempo en que ocurre la transición de energía. La energía traslacional puede ignorarse en este tema ya que esencialmente no puede ser cuantizada.

Si una molécula se coloca bajo un campo electromagnético (por ej. la luz), se producirá una transferencia de energía del campo a la molécula, cuando se cumpla la condición de resonancia de Bohr.

$$\Delta E = h\nu$$

Donde es la diferencia de energía de dos estados cuantizados, la constante de Planck y la frecuencia de la luz, esto es, el número de ondas electromagnéticas en la distancia que la luz viaja en un segundo. Se define el número de onda,

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Donde es la longitud de onda, medida en Hertz. La unidad de es  $\text{cm}^{-1}$ .

La condición de resonancia de Bohr sería

$$\Delta E = hc\tilde{\nu}$$

Las transiciones vibracionales ocurren en el rango de  $10^2$ - $10^4 \text{ cm}^{-1}$  del espectro electromagnético, zona que se conoce como infrarrojo. Sin embargo tal división es algo arbitraria tomando en cuenta el espaciado de niveles de energía que cada sistema tiene en particular.

Todas las transiciones están sujetas a reglas de selección, una de la cual en espectroscopía infrarroja es  $\Delta v = \pm 1$ , suponiendo que el sistema se comporta como un oscilador armónico. En condiciones "ordinarias", solo las vibraciones *fundamentales* ( $\Delta v = \pm 1$ ) pueden ser observadas. Ya que en la distribución de Maxwell-Boltzmann, la razón de población, R, entre  $v=0$  y  $v=1$  es

$$R = e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

Donde  $\nu$ , es la frecuencia vibracional en  $\text{cm}^{-1}$ , k, la constante de Boltzmann y T, la temperatura en grados Kelvin.

Además de las reglas de selección, consideradas para un oscilador armónico, otras restricciones resultan de la simetría de la molécula; reduciendo el número de transiciones permitidas, en el caso de las moléculas poliatómicas. Este es el caso de las bandas prohibidas de *sobretonos o combinaciones de bandas*, las cuales se observan débilmente en el espectro, debido a la anarmonicidad de la vibración.

A través de consideraciones mecano-cuánticas la vibración de los dos núcleos de una molécula diatómica puede ser reducida a la vibración de 1 núcleo de masa reducida  $\mu$ :

$$\mu = \frac{1}{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}}$$

Donde  $m_1$  y  $m_2$  son las masas de los núcleos involucrados. La energía cinética del sistema es

$$T = \frac{1}{2} \mu \dot{q}^2 = \frac{1}{2} p^2$$

Donde p es el momento conjugado  $\mu \dot{q}$ . Si el potencial del sistema se ajusta a una función parabólica simple, éste representa a un oscilador armónico con su energía potencial

$$V = \frac{1}{2} K q^2$$

Donde K es la constante de fuerza de la vibración.

Ahora la ecuación de onda de Schrödinger es

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial q^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left( E - \frac{1}{2} K q^2 \right) \psi = 0$$

Si  $\psi$  es una función mono-evaluada, finita y continua; los valores propios son

$$E_n = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) = hc\tilde{\nu}\left(v + \frac{1}{2}\right)$$

Donde la frecuencia de vibración ,

o

Donde es el número cuántico vibracional y toma valores enteros 0,1,2,3,...

Las correspondientes funciones propias son

$$\psi_n = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{\alpha q}{2}} H_n(\sqrt{\alpha} q)$$

Donde y es un polinomio de Hermite v-ésimo grado. Así los valores propios y las correspondientes funciones propias son

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu, \quad \psi_0 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\alpha q}{2}}$$

$$E_1 = \frac{3}{2} h\nu, \quad \psi_1 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} 2^{\frac{1}{2}} q e^{-\frac{\alpha q}{2}}$$

⋮

Ahora la función de potencial puede aproximarse con mayor exactitud agregando un término cúbico

$$V = \frac{1}{2} K q^2 - G q^3$$

Donde  $K \gg G$ . Por lo tanto los valores propios serían

$$E_n = hc\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - hcx_e\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots$$

Donde es el número de onda corregido por *anarmonicidad* y la magnitud de la anarmonicidad. Esta anarmonicidad es la responsable de la aparición de bandas de sobretonos y vibraciones de combinación, las cuales están prohibidas en el oscilador armónico.

## 1.2. Modos de coordinación de carboxilatos a metales

Se han llevado a cabo extensos estudios en espectroscopía infrarroja en complejos de ácidos carboxílicos con metales alcalinos, alcalinotérreos, de transición y metaloides.

En ellos el ion carboxilato puede coordinarse al metal de varias formas. En la esquema 1 se muestran distintas formas de coordinación del grupo a metales

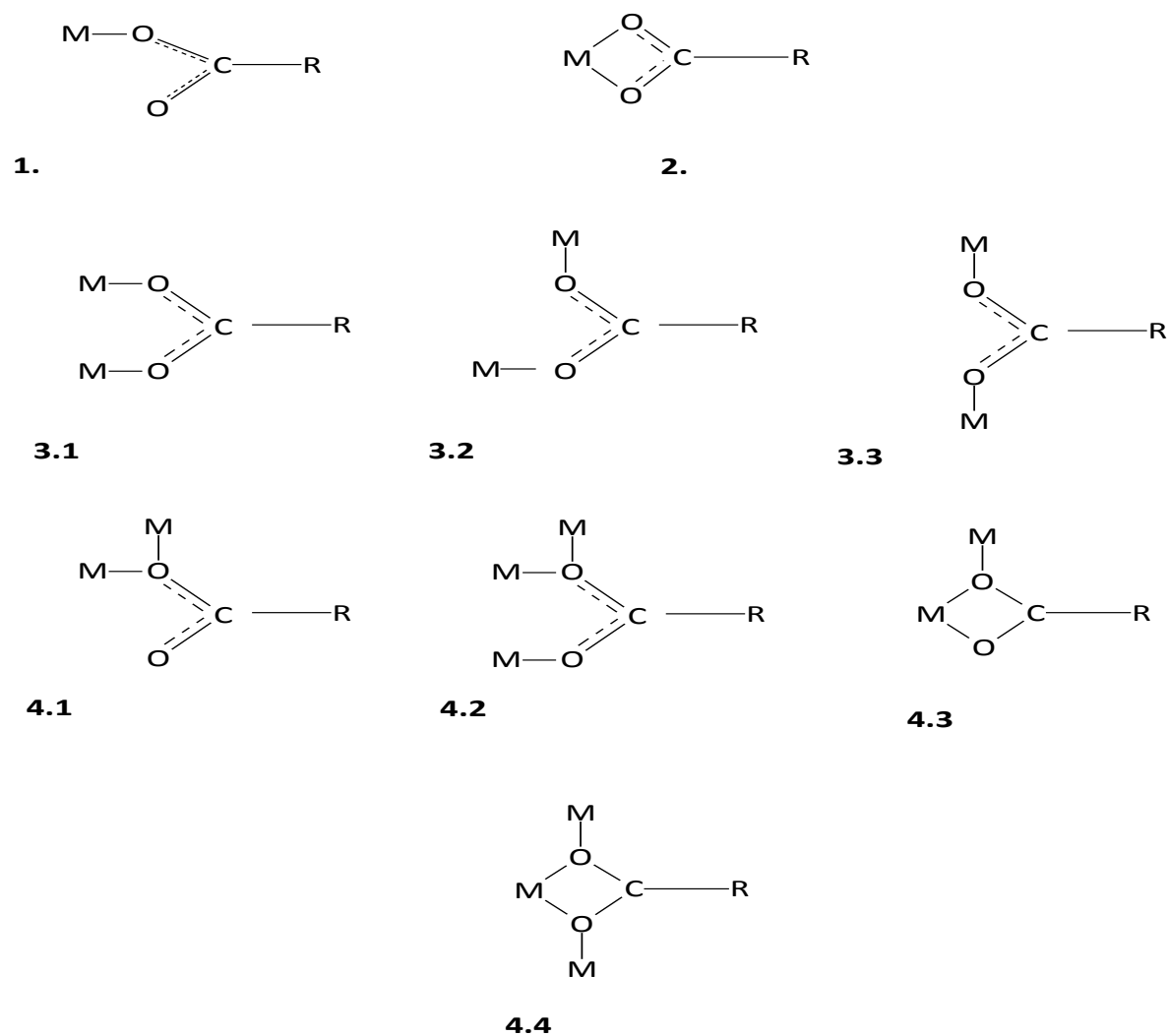


Figura 1. Topología de coordinación del metal M a una función carboxilato RCOO, donde M puede ser un metal de transición, alcalinotérreo o metaloide.



Estas topologías son características para un metal específico, pero según el tamaño y electronegatividad del grupo R- del carboxilato pueden ocurrir en metales que normalmente no los presentan. Los cambios de coordinación afectan las vibraciones del grupo carboxilato, por lo tanto la espectroscopía vibracional es una importante herramienta de diagnóstico por su rapidez y sencillez de implementación.

En espectroscopía IR es importante observar que la separación de las bandas de estiramiento antisimétrico y simétrico  $\Delta\nu$ , la cual depende del tipo de carboxilato y del solvente (L):

$$\Delta\nu = [\nu_a(\text{CO}_2^-) - \nu_s(\text{CO}_2^-)]$$

Deacon and Phillips [1] han estudiado el espectro infrarrojo de muchos acetatos y trifluoroacetatos, observando el modo de coordinación obtenido por difracción de rayos X se han propuesto las siguientes correlaciones:

- Para un ligando unidentado (Fig. 1.1) se muestran valores de  $\Delta\nu$  mayores a los de coordinación iónicos.
- Para un ligando quelante bidentado (Fig. 1.2), los valores de  $\Delta\nu$  son ligeramente menores a los de coordinación iónica.
- Para un ligando puente bidentado (Fig. 1.3.1).- Los valores de  $\Delta\nu$  son mayores a los de coordinación quelante bidentado y cercanos a los valores de coordinación iónica.

La coordinación unidentada (Fig. 1.1) elimina la equivalencia entre los dos oxígenos. Esto incrementaría el  $\nu_{\text{asimétrico}}(\text{CO}_2)$ , disminuiría el  $\nu_{\text{simétrico}}(\text{CO}_2)$ , incrementando la separación entre las frecuencias de estiramiento de  $\text{CO}_2$  en comparación con los valores para sales iónicas (sales sódicas o potásicas). La quelación o puente simétrico (Fig. 1.2 y 1.3.1) desplaza ambas frecuencias ( $\nu_{\text{asimétrico}}$ ,  $\nu_{\text{simétrico}}$ ) a valores muy cercanos; obteniéndose separaciones menores que los valores de coordinación iónica. Esto es distintivo del tipo de coordinación puente simétrico,  $M_2$  ( $\mu\text{-RCOO}$ ).

De estudios de halo-acetatos de metales, los autores [1] postulan que un incremento en el  $\nu_{\text{asimétrico}}(\text{CO}_2)$  con respecto a la sal es indicativo de coordinación tipo puente, así como un decremento en el  $\nu_{\text{asimétrico}}(\text{CO}_2)$  es indicativo de quelación [2-4]. Una propuesta más parecida sugiere que  $\Delta(\text{quelante}) < \Delta(\text{puente})$  para acetatos [2-4].

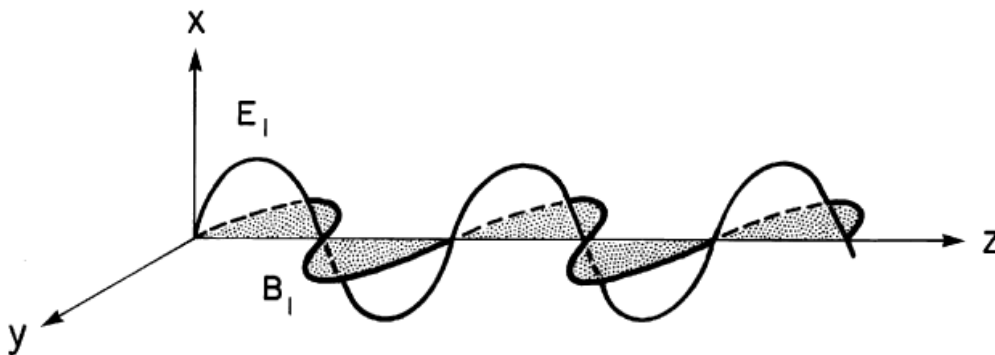
En general, la naturaleza de la coordinación carboxilato, es evidente a través de la difracción de Rayos X, pero la relación con el parámetro  $\Delta\nu$  no es puramente estructural sino que también depende de:

El grado de covalencia de la unión metal-carboxilato, lo cual se refleja en la distancia Cu-O.

La repulsión que existe entre los dos cationes metálicos, la cual se refleja en la distancia Cu $\cdots$ Cu. Esta repulsión hace que la distancia C-O carboxilato aumente y por lo tanto afecta las bandas de estiramiento tanto simétricas como antisimétricas.

## 2. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

El “arte-ciencia” de la resonancia paramagnética electrónica (EPR) es muy similar al concepto de la resonancia magnética nuclear (NMR). En ambos casos existe un instante en que la radiación electromagnética ( ) transfiere su energía a la partícula involucrada ( $e^-$ ) dentro de un campo magnético externo (B). En el caso de EPR, el momento magnético es del electrón y no del núcleo, como en NMR. La radiación electromagnética se considera como un campo eléctrico oscilante ( $E_1$ ) asociado a un campo magnético ( $B_1$ ) perpendicular, que se propagan en una dirección perpendicular (Z), como se muestra en la Fig. 2.



**Figura 2. Relación entre las amplitudes de las componentes de campo Eléctrico y campo magnético de un haz electromagnético monocromático y polarizado en el plano. El haz se propaga en la dirección del eje z.**

Ambos oscilan a una frecuencia  $\nu$ , dentro de un rango teórico de 0 (DC) al infinito (AC). En nuestro caso (EPR), el rango de frecuencia es entre  $10^9$ - $10^{12}$   $\text{seg}^{-1}$  (1-1000 GHz).

También se puede considerar la naturaleza corpuscular de la luz, introduciendo el término de *fotones*. Estas partículas que no tienen masa ni carga eléctrica, viajan en direcciones observables a la velocidad de la luz y tienen momento angular.

La energía de un fotón está dada por la relación de Planck,  $E = h\nu$ . Cuando un fotón es absorbido o emitido por un electrón, átomo o molécula la energía y el momento angular del sistema en conjunto debe conservarse. Por esto, es de crucial importancia, la dirección de viaje del fotón relativo al alineamiento del sistema químico foto-activo.

Como en espectroscopía, el componente del campo eléctrico de la radiación es el que interactúa con las moléculas, se deben satisfacer dos condiciones de resonancia:

1. La energía del cuanto de radiación debe corresponder a la separación entre dos niveles de energía en la molécula.
2. El componente del campo eléctrico oscilante  $E_1$  debe ser capaz de interactuar con un momento dipolar-eléctrico oscilante de la molécula. Así, la radiación infrarroja interactúa a nivel de los modos vibracionales, dependiendo del cambio en la magnitud del momento dipolar eléctrico con las fluctuaciones en la longitud de enlace y la microonda (EPR) interactúa con el estado de espín del electrón.

De la misma manera como existe en una molécula un dipolo magnético, éste puede interactuar con el componente magnético oscilante  $B_1$  de la radiación electromagnética.

Hasta ahora nos hemos referido a dipolos magnéticos permanentes (IR), esto es, aquellos que existen en ausencia de un campo magnético externo. Sin embargo, en la mayoría de los experimentos de resonancia magnética, se aplica un campo magnético externo  $B$  (además de  $B_1$ ) para separar los estados de espín (degenerados) y desplazar los niveles de energía hasta lograr los desdoblamientos que correspondan a la energía de la microonda aplicada externamente.

Cada electrón posee un momento magnético intrínseco debido a su espín. En todos los sistemas los electrones son indistinguibles por su espín, esto es su momento magnético está degenerado en ausencia de un campo externo. Sin embargo, las especies con electrones desapareados (ej.: metales de transición) poseen un momento de espín neto que está cuantizado dentro de un campo electromagnético externo  $B$  (experimento de Stern-Gerlag).

En la actualidad estas pequeñas diferencias de energía en presencia de un campo magnético estático externo  $B$ , se pueden detectar mediante la aplicación de un campo electromagnético oscilante ( $h\nu$ , ej.: microonda) aplicado perpendicular a la dirección del campo magnético  $B$ . El campo electromagnético oscilante ( $h\nu$ : microonda) se aplica de forma continua (CW-EPR), aunque también se ha desarrollado el método de pulso (FT-EPR) para distinguir entre especies paramagnéticas que tienen distintos tiempos de relajación.

### 2.1.El origen del espectro EPR

La primera interacción dipolar a considerar es la del dipolo magnético de espín del electrón con el núcleo y su vecindad. Se debe notar que el núcleo posee un momento angular de espín intrínseco. El número cuántico de espín  $I$  del núcleo puede tomar valores de  $\frac{1}{2}$ ,  $1$ ,  $\frac{3}{2}$ ,  $2$ ,..., etc., con una multiplicidad de estados dada por  $2I+1$ . En EPR se restringe a especies que contienen uno o más electrones desapareados. ( $S \geq \frac{1}{2}$ ).

El sistema más simple que exhibe interacción nuclear hiperfina es el del átomo de hidrógeno. Su diagrama de niveles de energía se ilustra, a modo de ejemplo, en la Fig. 3. Los niveles están etiquetados con los símbolos  $\alpha$  y  $\beta$  o con los números  $M=\pm\frac{1}{2}$  respectivamente. Variando el campo magnético estático  $B$ , se puede cambiar la separación de los niveles de energía. La absorción de resonancia si la frecuencia se ajusta a tal que  $\Delta U= h\nu$ , donde  $\nu$  es la frecuencia central de la fuente de energía radiante incidente. La magnitud de la transición es la energía que debe absorberse por el campo oscilante  $B_1$ , para moverse de un estado de inferior a uno de mayor energía. Para sistemas relativamente simples, la resonancia ocurre a un campo  $B = 0.1T$  si la frecuencia es aproximadamente 9 GHz

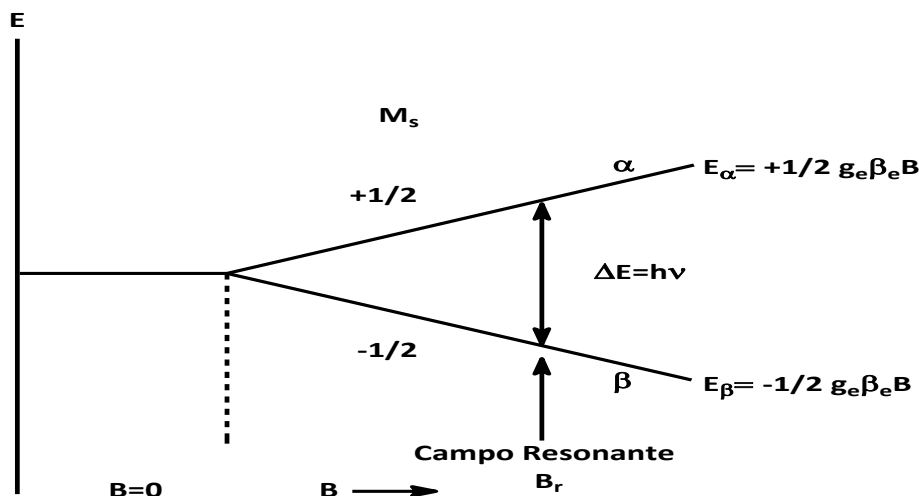


Figura 3. Esquema de niveles de energía para el sistema más simple (1 electrón), en función del campo magnético aplicado  $B$ , mostrando la absorción EPR.  $E_a$  y  $E_b$  representan las energías de los estados  $M=\pm\frac{1}{2}$ . Para el espín del electrón  $M$  se escribe como  $M_s$ . Se definen constantes  $g_e$  y  $\beta_e$ .

Los principales componentes de un espectrómetro EPR son:

**Fuente.-** La energía radiante ocupada en los espectrómetros EPR banda X es de una frecuencia de 9.5 GHz aproximadamente, tal es la región baja en microondas. La fuente de microondas es usualmente un klystron, el cual es un tubo bien evacuado al vacío de bajo ruido característico. El campo  $B_1$  es generado por oscilaciones dentro de la propia cavidad. En los instrumentos estándar, la fuerza microondas está continuamente incidiendo la muestra. En instrumentos más modernos, la microonda es aplicada en pulsos.

**Resonador.-** Es comúnmente una cavidad resonante, que recibe las microondas a través de un iris. La frecuencia de la fuente se ajusta a la frecuencia de resonancia de la cavidad, la cual está relacionada con las dimensiones de la cavidad. En la resonancia, la densidad de energía en el resonador puede ser mil veces más que lo que se programa; esto maximiza la oportunidad de detectar absorción resonante en la muestra. Para muestras que disipan la energía resonante, se ocupa un resonador con un gap como cavidad.

**Campo magnético.-** El campo magnético estático  $B$  debe ser bien controlado y estable. La magnitud de  $|B|$  puede ser medida y controlada por un detector de Efecto Hall. Ya que cada línea de absorción tiene un ancho medible, conviene ocupar una unidad de escaneo que atraviese la región del campo  $B$  trazando una línea. A menos que  $B$  sea muy uniforme en toda la muestra, la línea observada espectral se ensanchará.

**Detector.-** Varios tipos de diodos de estado sólido son sensibles en la región de microondas. La detección directa la señal de absorción es posible sólo para muestras con una alta concentración de electrones desapareados, ya que los componentes de ruido cubren un amplio rango de frecuencias produciendo una señal muy característica, que hace difícil la detección de la señal de absorción. En un espectrómetro de resonancia fija se “colima” el haz radiante a través de un modulador de campo, que proporciona un componente alternante, al campo magnético estático  $B$ . Esto resulta en una señal alternante que llega al detector de microondas. Esta señal puede ser amplificada y distinguida de la señal incidente con un amplificador de banda estrecha. Las variaciones de señal resultante típicamente se rectifican y se mide en función del campo estático  $B$ , lo cual origina un espectro de la primera derivada de la línea de absorción ( $Y'$ ). La forma de ésta se puede ajustar a una función matemática (intermedia entre gaussiana y lorentziana según el estado físico de la muestra).

En cualquier molécula o átomo, literalmente existe un conjunto finito pero muy grande de estados electrónicos que son de importancia en espectrofotometría. Sin embargo, en espectroscopía EPR, la energía de los fotones es muy baja; por lo tanto uno puede ignorar la multitud de estados electrónicos, excepto el estado basal (además de algunos otros estados cercanos). La característica particular de EPR es que es una técnica aplicable en sistemas en un estado paramagnético, esto es, un estado que tiene un momento angular electrónico neto permanente (comúnmente momento angular de espín). Este estado paramagnético puede ser “natural” o inducido por una fuente excitante.

## 2.2. Cuantización del momento angular

En mecánica cuántica, los valores permitidos de la magnitud para cualquier momento angular, que provienen de su operador  $\hat{J}$ , están dados por  $\sqrt{J(J+1)}\hbar$ , donde  $J$  es el número cuántico principal de momento angular ( $J=0, \frac{1}{2}, 1, \dots$ ). Asumiendo que todos los valores y componentes del momento angular están dados en unidades de  $\hbar$ , los valores permitidos del componente del vector  $\hat{J}$  a lo largo de cualquier dirección seleccionada, están restringidas a los números cuánticos  $M_J$ ; cuyo rango en unidad se incrementa desde  $-J$  hasta  $+J$ , resultando  $2J + 1$  componentes a lo largo de una dirección arbitraria.

Un ejemplo de las condiciones descritas anteriormente es el caso del operador momento angular de espín  $\hat{S}$  para un electrón que tiene un número cuántico  $S = \frac{1}{2}$ . Para un sistema con 2 o más electrones desapareados  $S$  puede ser 1,  $\frac{3}{2}$ , 2, ... Los vectores de momento angular de espín y sus especies proyectadas para  $S = \frac{1}{2}, 1$  y  $\frac{3}{2}$ , se representan en la Fig. 4. Estados con  $S = \frac{1}{2}$  se refieren como *estados dobles*, ya que su multiplicidad ( $2S+1$ ) es 2. Los sistemas con estados  $S=1$  son llamados *estados tripletes*, que es el caso de una molécula con dos cationes Cu (II) (Fig. 4b).

El operador del momento angular de espín total,  $\hat{I}$ , está cuantizado de la misma forma. Su número cuántico, el de espín nuclear se designa por  $I$ .



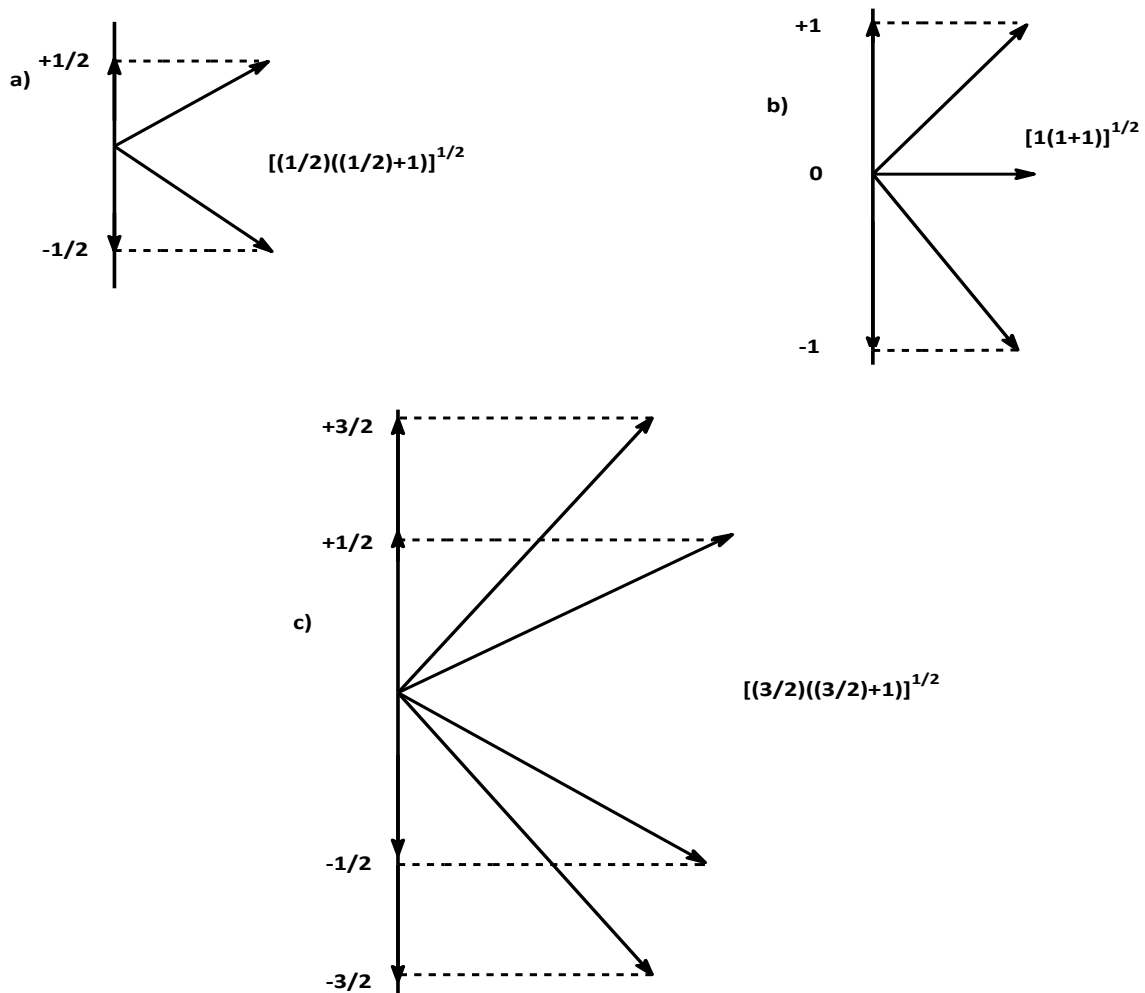


Figura 4. Valores permitidos (en unidades de  $\hbar$ ) de momento angular de espín total y de su componente  $M_s$  a lo largo de una dirección fija (línea vertical, por ejemplo B) para (a) , (b) y (c) .

Comúnmente se debe considerar, debido a la interacción del momento angular del electrón con el del núcleo, un set de parámetros que provienen de una perturbación del campo local del cual está rodeado el espín electrónico; tales efectos son el efecto Zeeman, el acoplamiento hiperfino con otros espines nucleares o factores cuadrupolares que determinan las posiciones de las líneas. Además, otros parámetros como los tiempos de relajación (vecindad de otros espines, concentración, etc.) definen la forma de las líneas e intensidades.

En ciertos cationes de metales de transición (ej.  $\text{Co}^{+2}$ ) es pertinente considerar la interacción espín-órbita, esto es, la contribución del momento angular orbital (L), el cual para iones livianos se asume como muy pequeño (ej.  $\text{Cu}^{+2}$ ) frente a la contribución de espín del electrón al momento angular.

Así considerando el momento angular total, J, su operador es

$$\hat{J} = \sum \hat{J}_i$$

Y para los componentes.

$$M_J = \sum M_{J_i}$$

El momento magnético y el momento angular son proporcionales entre sí, tanto en mecánica clásica como en mecánica cuántica. El momento magnético (clásico), en la dirección z, perpendicular al plano de la circulación de la corriente i, equivalente a un campo magnético producido por un dipolo magnético puntual, está dado por la siguiente expresión:

$$\mu_z = iA = \pm \frac{qv\pi r^2}{c} = \pm \frac{q}{c} mvr = \frac{q}{c} l_z$$

Donde A es el área de circulación de la corriente, r el radio, q la carga de la partícula del sistema y  $l_z$  el momento angular orbital de la partícula a lo largo del eje z. El signo depende la rotación de la partícula.

La constante de proporcionalidad que transforma el momento magnético a momento angular

$$\gamma = \frac{q}{c}$$

La cual se llama radio de magnetogiro o giromagnético. Su forma más general

$$\gamma = \frac{gq}{c}$$

Donde g es el factor de corrección de Zeeman.

Así mecano-cuánticamente cada múltiple entero  $\hbar$  del momento angular orbital tiene asociado una magnitud  $\beta$  de momento magnético

$$\beta = \frac{|q|\hbar}{2m} = \left| \frac{\gamma \hbar}{2m} \right|$$

En el caso de un electrón libre (por ejemplo, un electrón en el vacío) el valor de  $\beta$  se calcula

$$\beta_e = \frac{|e|\hbar}{2m_e} = \text{JT}^{-1}$$

Al cual se le llama *magnetón de Bohr*;  $e$  es la carga del electrón en Coulomb y  $m_e$  la masa del electrón. La constante de desdoblamiento de Zeeman para el factor de Zeeman en el electrón libre

$$g_e = 2.0023193043617(15)$$

En el caso que el electrón interactúe con otras partículas ( $I_{cu}$ ) se observa un desplazamiento del valor de  $g$

$$g_e \neq g$$

Para el electrón libre la componente en  $z$  del momento magnético de espín, a lo largo de la dirección de un campo  $B$  aplicado a lo largo de  $z$  es

$$\mu_z = \gamma_e \hbar M_s = -g_e \beta_e M_s$$

Donde  $g_e$  es el valor que toma  $g$  para el electrón libre. El signo negativo de  $\mu_z$  proviene de la carga del electrón que es negativa en tanto que  $\hbar$  y  $M_s$  son positivos.

### 2.3. Energía de los estados de espín

La energía magnética,  $E$  asociada a un electrón es proporcional al momento magnético ( $\mu_z$ ),  $E = -\mu_z B$ , asumiendo solo la contribución de espín en la dirección de  $z$ , dirección en la que se encuentra el campo magnético externo  $B$ , entonces la relación entre la Energía  $E$  y el momento  $\mu_z$  es:

$$E = g_e \beta_e B M_s$$

Para un solo electrón desapareado, los valores posibles de  $\mu_z$  van de  $+\frac{1}{2}$  a  $-\frac{1}{2}$ . Debido a esto, los posibles valores de  $\mu_z$  son  $\pm g_e \beta_e$  y los valores de  $E$ ,  $\pm \frac{1}{2} g_e \beta_e$ . Estos valores son las energías electrónicas de Zeeman.

Las transiciones entre dos niveles Zeeman energéticos puede inducirse a través de campos electromagnéticos externos, como  $B_1$ , a la frecuencia  $\nu$  apropiada. La energía necesaria para alcanzar una separación energética  $\Delta E$

$$\Delta E = h\nu = g_e \beta_e B$$

Donde  $B$  es el campo magnético estático externo, y  $\nu$  es la frecuencia de la microonda que satisface la condición de resonancia. Debido a que el fotón no tiene momento magnético, la absorción dependerá de la dirección de la radiación incidente en relación al espín del electrón ( $\mu_z$ ).

Las transiciones entre niveles Zeeman requieren un cambio en la orientación del momento magnético del electrón. Por esto, tales transiciones ocurren solo si la radiación electromagnética puede causar dicha reorientación. Para aquello, la radiación electromagnética se polariza con tal de que el campo magnético oscilante sea perpendicular al campo magnético estático; esto se encuentra en las frecuencias de microondas.

Para detectar la absorción (o emisión) de energía resonante en una muestra paramagnética, se amplía la separación de los niveles de Zeeman ( $+\frac{1}{2}$ ,  $-\frac{1}{2}$ ) mediante un campo magnético externo constante. Luego la frecuencia de microondas se hace variar hasta llegar a satisfacer la condición de resonancia (sintonización). Otra opción experimental es fijar la frecuencia de microondas (9.8 GHz) y hacer variar el campo magnético (ej.: entre 100 Gauss y 5000 Gauss). Esta última opción es más usada por la facilidad de poder variar el campo magnético (electromagneto de corriente variable, CW) en contra de la dificultad de obtener fuentes de radiación microondas de frecuencia variable. Con las fuentes de microondas de pulso se obtiene un espectro EPR en un rango amplio de frecuencias. Posterior a la aplicación de una Transformada de Fourier al decaimiento de la señal de magnetización en función del tiempo se obtiene la frecuencia de decaimiento de las especies radicales.

### 2.3.1. El factor g

Ya que el campo actual sobre las especies paramagnéticas no es sólo el campo externo, se debe considerar, mediante una suma vectorial, las contribuciones de campo magnético local, provenientes de la propia inducción, y de aquellos que son independientes de  $B_{\text{ext}}$ .

Debido a esto  $g_e$  debe ser reemplazado por un factor variable de  $g$  el cual se relaciona con el campo efectivo que siente el espín electrónico  $B_{\text{eff}}$

$$B_{\text{eff}} = \left( \frac{g}{g_e} \right) B$$

Donde B es el campo magnético externo  $B_{\text{externo}}$ . La incorporación de este valor de  $g$  generalizado, permite tomar en cuenta los campos magnéticos locales inducidos por el entorno, por ejemplo, los que provienen del movimiento orbital de un electrón desapareado.

En la mayor parte de los sistemas paramagnéticos, el término de “campo cero”, en energía de resonancia es:

$$h\nu = g\beta_e B + \dots$$

De aquí deducimos el término  $g_{\text{eff}}$ , definido como

$$g_{\text{eff}} = \frac{h\nu}{\beta_e B} = \frac{g + \text{terminos}}{\beta_e B}$$

Este  $g_{\text{eff}}$  depende del campo magnético usado. El valor de  $g_{\text{eff}}$  es suficiente para hacer una identificación razonable de especies paramagnéticas.

### 2.3.2. Interacción magnética entre partículas

La primera interacción dipolar a considerar es la del dipolo magnético de espín electrónico, en la vecindad de un núcleo con espín nuclear no nulo. El número cuántico de espín,  $I$  del núcleo puede tener valores de  $\frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$ , lo cual corresponde a cierta multiplicidad  $2I+1$  de estados de espín nucleares (para el  $\text{Cu}^{+2}$   $I = 3/2$ ). Al igual que en el caso del electrón, hay un momento magnético asociado al momento angular de espín del núcleo, afortunadamente para el  $\text{Cu}^{+2}$  ( $\lambda \approx 0$ ) no debemos considerar esta perturbación por ser muy pequeña.

Si los dipolos magnéticos nucleares se comportaran clásicamente, y el campo magnético estático permanece paralelo al eje  $\mathbf{z}$ , con tal de alinearlos; la energía de interacción dipolo-dipolo magnético entre ellos se aproximaría a la siguiente expresión:

$$U_{dipolar} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \mu_{nz}\mu_{ez} = -B_{local}\mu_{ez}$$

Donde los componentes de los momentos dipolares del núcleo y del electrón a lo largo del campo aplicado  $\mathbf{B}$  son  $\mu_{nz}$  y  $\mu_{ez}$  respectivamente.  $r$  es la distancia que separa a los dipolos y  $\theta$  el ángulo entre  $\mathbf{B}$  y la línea que une a los dos dipolos. Dependiendo de  $\theta$ , el campo  $B_{local}$  producido por el núcleo y el electrón, puede estar a favor o en contra del campo magnético externo. Ya que el electrón no está en una posición fija del espacio, la energía de interacción  $U_{dipolar}$  debe promediarse sobre la función de distribución de probabilidad electrónica. Para el átomo de hidrógeno, todos los valores de  $\theta$  son igualmente probables, por lo tanto para obtener el campo local para cada  $r$  se inserta el valor de  $\cos^2\theta$

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta \, d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta \, d\theta \, d\phi} = \frac{1}{3}$$

Éste es promediado sobre una esfera supuesta en la ecuación anterior. En coordenadas polares esféricas,  $\sin\theta \, d\theta \, d\phi$  es el elemento de superficie de una esfera. Ya que  $\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{1}{3}$ ,  $B_{local}$  se desprecia. En consecuencia, la interacción dipolar a distancia no puede originarse del

desdoblamiento hiperfino para el átomo de hidrógeno, ya que la distribución electrónica en un orbital 1s es de simetría esférica.

Examinando la dependencia radial del orbital 1s del hidrógeno, se nota que la densidad electrónica en el núcleo (considerado un punto matemático), no es cero; precisamente tal densidad origina la interacción hiperfina. En virtud de la simetría esférica de los orbitales s, esta es una interacción *isotrópica*.

### 2.3.3. Operadores de energía y momento angular

#### 2.3.3.1. Operadores y Hamiltonianos de Espín

Para un sistema de niveles de energía discreto bien definido por sus números cuánticos, es posible definir la ecuación de valor propio,

$$\hat{\Lambda}\psi_k = \lambda_k\psi_k$$

donde  $\lambda_k$  representa un valor propio de un estado k, para una función propia  $\psi_k$ .  $\hat{\Lambda}$  es un operador de la propiedad en cuestión.

En el caso de la cuantización del momento angular de espín, se busca un operador de espín que opere sobre una función propia que describa un estado de espín originando una constante característica para tal estado. Para un sistema con espín electrónico  $S = \frac{1}{2}$ , los estados ( $k=1,2$ ) se caracterizan por los números cuánticos  $M_S = \pm\frac{1}{2}$ . Estas medidas de los valores de los componentes de  $M_S$  del momento angular en la dirección  $z$  del campo magnético corresponden al operador  $\hat{S}_z$ , esto es

$$\hat{S}_z\phi_\epsilon = M_S\phi_\epsilon$$

El factor  $M_S$  es el valor propio de  $\hat{S}_z$ , y  $\phi_\epsilon$  es la función de espín propia. Como  $M_S$  toma valores de  $\pm\frac{1}{2}$ , por lo tanto

$$\hat{S}_z|\alpha(\epsilon)\rangle = +\frac{1}{2}|\alpha(\epsilon)\rangle$$

$$\hat{S}_z|\beta(\epsilon)\rangle = -\frac{1}{2}|\beta(\epsilon)\rangle$$

Donde  $\alpha(e) = \phi_e$  para  $M_S = +\frac{1}{2}$  y  $\beta(e) = \phi_e$  para  $M_S = -\frac{1}{2}$ . El mismo tratamiento se puede hacer para el operador de espín nuclear  $\hat{I}_z$ , para un núcleo con espín nuclear  $I = \pm\frac{1}{2}$  y componente en z de  $M_I$

$$\hat{I}_z |\alpha(n)\rangle = +\frac{1}{2} |\alpha(n)\rangle$$

$$\hat{I}_z |\beta(n)\rangle = -\frac{1}{2} |\beta(n)\rangle$$

Los valores de energías  $E_k$  de los sistemas, para los cuales  $M_S$  y  $M_I$  son valores precisos de los componentes del momento angular de espín nuclear y electrónico, se obtienen de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{\mathcal{H}} \phi_k = E_k \phi_k$$

Aquí el operador  $\hat{\mathcal{H}}$  (donde consideramos que conmuta con  $\hat{S}_z$  así como con  $\hat{I}_z$ ) es el operador total de energía. Por lo tanto, como la misma función propia  $\phi_k$  es para el componente en z del momento angular y para la energía, entonces

$$\overrightarrow{\mathcal{H}}_{\alpha(e,n)} |\alpha(e,n)\rangle = E_{\alpha(e,n)} |\alpha(e,n)\rangle$$

$$\overrightarrow{\mathcal{H}}_{\beta(e,n)} |\beta(e,n)\rangle = E_{\beta(e,n)} |\beta(e,n)\rangle$$

En general el operador hamiltoniano de un sistema está en función de las posiciones y los momentos de todas las partículas presentes (parte espacial) y de su momento angular intrínseco (parte de espín). En rigor, ya que el hamiltoniano contiene operadores de espín, es representado por una matriz (en el espacio del estado mecano-cuántico) que es generada por las matrices de momento angular.

Los valores propios de energía se obtienen de la integración sobre todas las variables espaciales para dar parámetros numéricos, dejando intacta la parte de espín del operador hamiltoniano. La entidad resultante que consiste en parámetros y operadores de espín se denomina **hamiltoniano de espín**.



### 2.3.3.2. Interacciones de Zeeman nuclear y electrónica

Re-planeando la ecuación de resonancia anterior\*, para un sistema con  $S=1/2$  e  $I=1/2$ ,

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} &= -\mathbf{B}^T \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}} \\ &= B\hat{\mu}_z\end{aligned}$$

Donde z está en la dirección de  $\mathbf{B}$ .

Como el momento magnético es proporcional al momento angular, sea de espín o nuclear,

$$\begin{aligned}\hat{\mu}_{ez} &= -g\beta_e\hat{S}_z \\ \hat{\mu}_{nz} &= +g\beta_n\hat{I}_z\end{aligned}$$

Esto lleva a la definición del *operador hamiltoniano de espín nuclear y electrónico*

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_{ez} &= +g\beta_e\mathbf{B}\hat{S}_z \\ \hat{\mathcal{H}}_{nz} &= -g\beta_n\mathbf{B}\hat{I}_z\end{aligned}$$

### 2.3.3.3. Hamiltoniano de Espín incluyendo la Interacción Hiperfina Isotrópica

El operador de espín hamiltoniano apropiado, se puede obtener a través del reemplazo de los momentos magnéticos clásicos, definidos al principio de la sección, por su respectivo operador.

$$\hat{\mathcal{H}}_{iso} = \frac{2\mu_0}{3} g\beta_e\beta_n |\psi_0|^2 \hat{S}_z \hat{I}_z$$

Donde  $|\psi_0|^2$  es la función de onda de densidad de distribución de probabilidad del átomo de hidrógeno. El factor que está multiplicando a  $\hat{S}_z \hat{I}_z$  se denomina “constante” de acoplamiento hiperfino isotrópico,  $A_0$ , donde

$$A_0 = \frac{2\mu_0}{3} g\beta_e\beta_n |\psi_0|^2$$

la cual da cuenta de la energía de interacción magnética (en Joules) entre el electrón y el núcleo. Por lo tanto la primera ecuación queda como:

$$\hat{\mathcal{H}}_{iso} = \hat{I}_z A_{iso} \hat{S}_z$$

Comúnmente la constante de acoplamiento hiperfino se da en unidades de  $A_0/\hbar$  de frecuencia (MHz). Cuando se expresa en unidades de campo magnético, se le llama constante de *desdoblamiento hiperfino*,

$$a_{iso} = \frac{A_{iso}}{g_e\beta_e}$$

El operador hamiltoniano de espín para sistemas isotrópicos con un electrón y un núcleo con  $I=1/2$ , se obtiene sumando los términos de los valores propios de las energías tanto para el electrón como para el núcleo.

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta_e \mathbf{B} \hat{S}_z + A_{iso} \hat{S}_z \hat{I}_z$$

Siendo válido sólo cuando  $\mathbf{B}$  lo es suficientemente grande. El término “hiperfino” destruye la independencia entre el electrón y el núcleo. Si “i” centros magnéticos interactúan con el electrón, los términos en  $\hat{I}_z$  son aditivos, por lo tanto

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta_e \mathbf{B} \hat{S}_z - \sum_i g_{ni} \beta_n \mathbf{B} \hat{I}_{iz} + \sum_i A_{iso i} \hat{S}_z \hat{I}_{iz}$$

El segundo término, la energía de Zeeman nuclear, tiene un pequeño efecto sobre las energías de transición, ya que las contribuciones de este término tienden a cancelarse cuando los términos hiperfinos (tercer término), son relativamente grandes (por ejemplo en el átomo de hidrógeno). Este no es el caso cuando el segundo y tercer términos son de similar contribución, como en sistemas anisotrópicos.

### 2.3.4. Simetría del centro paramagnético. El factor $\hat{g}$

El electrón desapareado en los compuestos de coordinación suele estar deslocalizado sobre los ligantes lo cual hace que el valor  $g$  se aleje del valor del electrón libre  $g = 2$ .

En los compuestos de cobre(II) que poseen un plano de simetría ( $C_2$ ; bisoxalato cuprato(II) de sodio) el campo eléctrico en la dirección del eje ( $C_4$ ) es diferente al plano donde se encuentran los ligantes. De hecho en estos complejos plano cuadrados de Cu(II) se observan experimentalmente dos valores de  $g$ . (Fig.5) Uno paralelo al plano y otro perpendicular al plano ( $g_{\parallel}$  y  $g_{\perp}$ ) lo cual deriva de un campo de ligantes tetragonal ( $D_{4h}$ ).

Las expresiones de  $g$  para esta distorsión tetragonal son:

$$g_{\parallel} \approx g_z$$

$$g_{\perp} \approx \frac{(g_x + g_y)}{2}$$

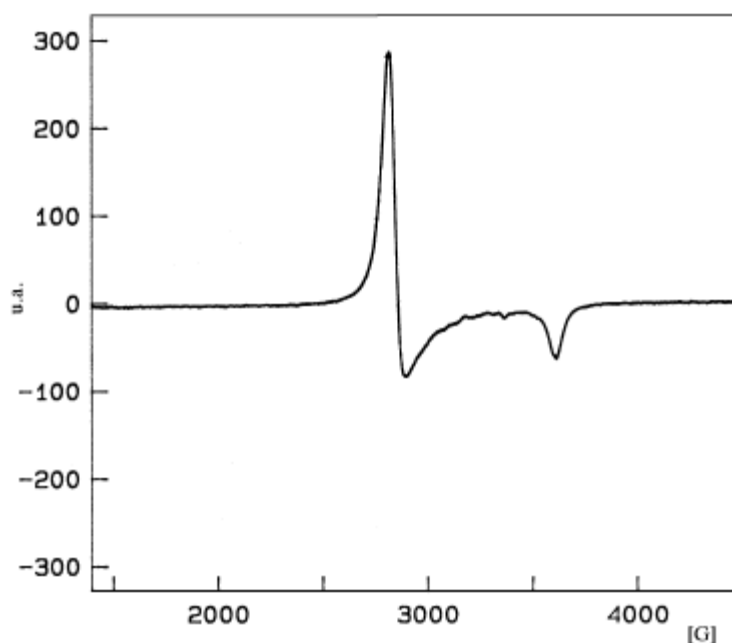


Figura 5. Espectro EPR en el estado sólido del  $[(\text{DMSO})_2\text{H}]trans\text{-}[\text{RuCl}_4(\text{DMSO})_2]$  a  $-161\text{ }^\circ\text{C}$ . [6]

En un sistema rómbico (menor simetría) el Hamiltoniano de espín corresponde a:

$$\hat{H} = \beta_e \cdot \hat{H} \cdot (g_{xx}\hat{S}_x + g_{yy}\hat{S}_y + g_{zz}\hat{S}_z)$$

En estos sistemas de menor simetría (rómbicos,  $D_3$ ) se observa que el electrón presenta tres valores de  $g_x$ ,  $g_y$  y  $g_z$ , que se originan por la distorsión impuesta por el campo o ZFS (Desdoblamiento a Campo Cero); el cual se caracteriza por los parámetros D y E,

$$D = \frac{h \cdot (g_z - \frac{1}{2}(g_x + g_y))}{2}$$

$$E = \frac{h \cdot (g_x - g_y)}{2}$$

Los valores observados de  $g_x$ ,  $g_y$  y  $g_z$ , provienen de la diagonal del tensor  $\hat{g}$ , el cual se obtiene experimentalmente rotando un cristal sobre sus tres ejes. (Fig.6)

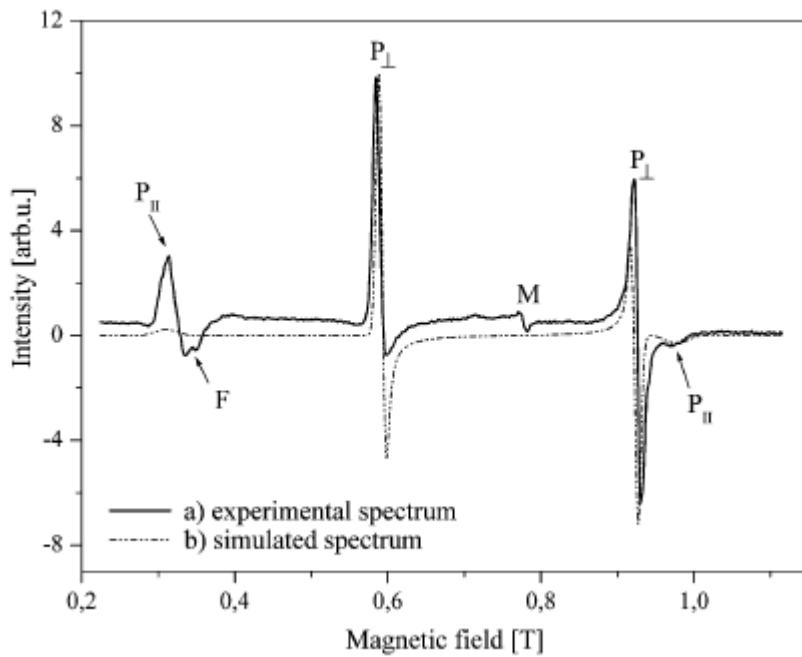


Figura 6. (a) Espectro EPR de banda-K, del  $[\text{Cu}(\text{tolf})_2(\text{H}_2\text{O})]_2$ , observado a temperatura ambiente. (b) Espectro simulado. [7]

Por otro lado en un sistema octaédrico (Oh) donde todas las posiciones de los ligantes son idénticas por simetría, solo se observa un valor de  $g$ .

La condición experimental para observar dicho efecto de la simetría local del Cu(II) sobre el valor de  $g$ , es que la moléculas deben estar completamente desordenadas, lo cual se logra en soluciones congeladas (vidrios) o en sólidos finamente divididos (EPR polvo).

#### 2.4. Factores que afectan la forma de las líneas en EPR

En la mayoría de los tratamientos en EPR se enfatizan en la posición y espaciado de la línea espectral y la interpretación de éstas en términos de los parámetros del Hamiltoniano de espín. Los estudios de EPR “dinámicos” se refieren a la medición de los tiempos de relajación y a la explicación de los tales a través de mecanismos microscópicos. En varios sistemas la forma y el ancho de las líneas espectrales son de gran valor para comprender los aspectos “dinámicos” y “estáticos” de los sistemas de espín.

El típico espectro de EPR consiste en multipletes que viene de la superposición de líneas individuales, las cuales puede tener forma gaussiana o lorenziana. Por ejemplo líquidos muy viscosos tienden a producir líneas lorenzianas, el ensanchamiento dipolar en sólidos es característico de una línea Gaussiana y el intercambio de líneas es una mezcla de las dos formas. Si las interacciones producidas por EPR son direccionalmente dependientes, la apariencia del espectro variara con la orientación del campo magnético en relación a los ejes cristalográficos. Si la muestra es un polvo o un vidrio, el espectro se originará de de la superposición de varias orientaciones del campo local produciendo un patrón de polvo independiente de la orientación. En fluidos poco viscosos, las anisotropías se promediarán para producir un espectro de las partes isotrópicas de las interacciones.

Se ha mostrado que el ancho de la línea de absorción en EPR depende de la orientación y que esta variación con la dirección, depende de la estructura cristalina. En varios casos, el ancho de la variación es mucho menor que la variación en sí misma, por esto, no es apreciable experimentalmente.

### 2.4.1. Ensanchamiento Inhomogéneo

El ensanchamiento inhomogéneo ocurre para una transición entre dos niveles de espín que están algo más ensanchados que lo definido para tal transición. Este tipo de ensanchamiento viene de la interacción dipolar entre sistemas de espín, relajación en la red de espín, estrechez de movimiento y otros efectos. Una línea ensanchada inhomogéneamente consiste en una distribución espectral de líneas resonantes individuales o paquetes de espín que vienen de una línea más general. El ensanchamiento inhomogéneo puede deberse a heterogeneidades en el campo magnético, casos de estructura hiperfina o fina no resuelta e interacciones dipolares entre espines distintos. El ensanchamiento inhomogéneo se puede analizar fácilmente a través de espectroscopía de doble resonancia electrón-electrón (ENDOR).

### 2.4.2. Patrones de Polvo

En el caso de los monocristales, la posición y el ancho de la línea resonancia depende del campo magnético aplicado en relación a la dirección de los ejes cristalográficos. Es mejor obtener datos de rotación angular en monocristal, ya que maximiza la información de los principales valores de los parámetros del hamiltoniano.

En el caso de muestras en polvo, los centros paramagnéticos están orientados al azar. En este caso, el espectro monocristal debe promediarse sobre todos los ángulos para generar un espectro de patrón de polvo con una forma que caracterice a los parámetros del hamiltoniano.

En el caso de muestras de polvo u orientadas al azar, la línea que se origina de un factor  $g$ , dependiente del ángulo,

$$E = h\nu = g(\theta, \phi)\mu_B B'$$



Donde  $\theta$  y  $\phi$  son los ángulos polares del campo magnético  $H'$  en el eje principal del sistema tensor-g. Ya que el experimento se lleva a cabo a frecuencia  $\nu$  constante,  $h\nu$  es equivalente al producto  $g_0 H_0$  de un factor  $g$  promedio o  $g_0$  y del campo magnético resonante  $H_0$

$$h\nu = g_0 \mu_B B_0$$

El campo magnético resonante  $B'(\theta, \phi)$  que corresponde a la dirección  $\theta, \phi$  se obtiene combinando las ecuaciones anteriores y reordenando:

$$H'(\theta, \phi) = \frac{H_0 g_0}{g(\theta, \phi)}$$

Este  $g(\theta, \phi)$  proviene del término anisotrópico de Zeeman o, en un caso más general, o de un factor  $g$ -efectivo que incluye las interacciones a campo cero. Si el espectro consiste en líneas ampliamente separadas, luego la ecuación anterior se aplica a con un  $g(\theta, \phi)$  diferente para cada línea.

En el caso del monocristal, la forma de la línea espectral dependiente del ángulo será

$$P(\theta, \phi) Y \left( \frac{B - B'(\theta, \phi)}{\Delta B(\theta, \phi)} \right)$$

La función  $Y \left( \frac{B - B'(\theta, \phi)}{\Delta B(\theta, \phi)} \right)$ , que describe la forma de la línea, puede indicar absorción tipo gaussiana, lorentzianas o una mezcla de ambas y la función  $P(\theta, \phi)$  da cuenta de la probabilidad de dependencia angular que el campo de microondas inducirá en una transición en EPR. En general, la probabilidad de transición  $P$ , el ancho de línea  $\Delta B$ , la función de la forma de la línea y la posición del campo resonante  $B$  dependen del ángulo del campo aplicado. En la mayoría de los casos, la forma y el ancho pueden ser tratados como constantes independientes de la orientación.

### 3. Difracción de Rayos-X

Mediante la cristalografía de rayos-X se puede, en forma general, determinar la disposición atómica y la composición precisa de una molécula. Condiciones *a priori* son que la molécula sea aislable en un sistema sólido cristalino, que no se descomponga fotoquímicamente durante un determinado período de tiempo a la exposición de rayos-X y que el sistema pueda presentarse como cristales bien definidos para tal medición, evitando frecuentes problemas como el *twinning* y el “*desorden*”.

Desde el punto de vista de la cristalografía de rayos-X, un monocristal está compuesto de repetidos patrones tridimensionales de densidad electrónica. Este arreglo interno de los átomos en la red cristalina determina las direcciones e intensidades de los rayos-X al ser difractados. Naturalmente la densidad electrónica se determina por la estructura de las entidades moleculares involucradas y el orden en la cual éstas se empaacan en el cristal. El empacamiento de las moléculas en el cristal define la simetría de la distribución de densidad electrónica y el tamaño de la unidad de la porción tridimensional del cristal más pequeña que se repite o sea la *celda unitaria*. Usando simples técnicas fotográficas uno puede determinar el tamaño y la simetría de la celda unitaria, y conociendo el número de moléculas dentro de una celda, se puede obtener información de los elementos de simetría que contienen las especies moleculares de interés.

Cada celda unitaria, que contiene la información estructural y la simetría del cristal, está definido por el tipo de ángulo y el grado de similitud de los vértice que la componen, dando origen a 7 sistemas cristalinos. Conocida la forma y el volumen de la celda, es posible calcular la densidad  $\rho$  de la celda como:

$$\rho = \frac{nM}{VA}$$

Donde  $M$  es el peso fórmula,  $A$  el número de Avogadro y  $n$  el número de pesos fórmula en la celda unitaria. Éste último parámetro nos indica información de la simetría molecular de consideración a las propiedades simétricas de la red.

Para definir un *grupo espacial*, se necesitan operadores de simetría que actúan sobre un determinado *elemento asimétrico* de una celda unitaria en particular. Estos operadores implican

un movimiento traslacional y rotacional del elemento asimétrico, en tres dimensiones. Se distinguen en especial, ejes, planos y centros de inversión, y se caracterizan por el orden o grado de movimiento dentro de la celda unitaria. Por ejemplo, los ejes “tornillo” de orden 2 rotan el contenido de la celda en  $180^\circ$  ( $2\pi/n$ ) y luego trasladan todo a la mitad de la celda, a lo largo del eje de rotación, éste se denomina  $2_1$ . Un plano de “desplazamiento” refleja la unidad asimétrica en el plano y luego la traslada a mitad de celda en alguna determinada dirección en el mismo plano, éstos se definen en función del plano perpendicular de la celda unitaria (a, b o c) sobre la cual realizan la operación de simetría. Por ejemplo, un plano de desplazamiento “a” refleja la unidad a lo largo del plano b y luego la desplaza media celda a lo largo de a.

La combinación de dos de estos operadores de simetría origina, ejes de rotación propia, planos de deslizamiento, planos espejos, etc. las celdas unitarias que no están centradas, esto es que no tienen una molécula o átomo en el centro de una cara o de la misma celda, se denominan *celdas primitivas*.

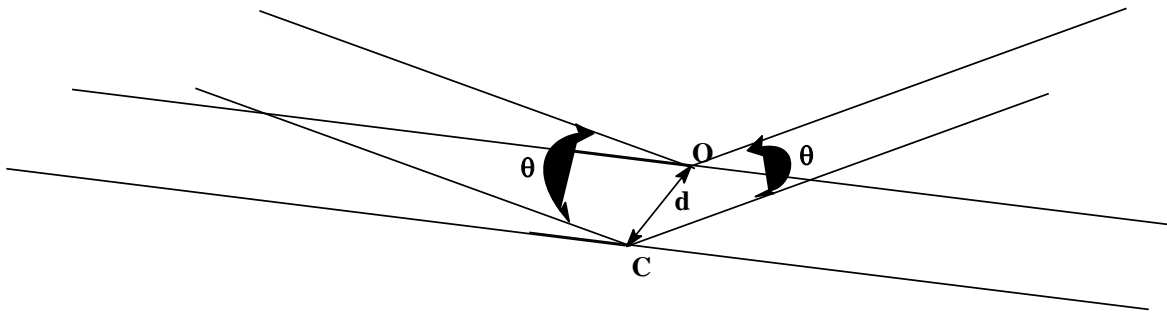
Existen 230 grupos espaciales cada uno definido por sus correspondientes elementos de simetría.

### 3.1. Dirección de la difracción de Rayos-X

Entendiéndose las propiedades de simetría de la estructura interna de un cristal, se necesita analizar la interacción de los rayos-x con el cristal. La **Ley de Bragg** es la ecuación común para la difracción:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Donde  $\theta$  es el ángulo entre dos planos paralelos por donde atraviesa la onda electromagnética.  $d$ , la distancia entre tales planos y  $\lambda$  la longitud de onda de tal radiación. En la Fig. 7 la interferencia constructiva de las ondas originadas en los puntos O y C solo ocurrirá cuando  $\theta$  se ajuste a la relación de Bragg (donde  $n$  es un número entero).



**Figura 7.** Planos reflectantes e incidentes mostrando las direcciones que ilustran la geometría de la ley de Bragg.

Esto se aplica a la difracción de cristales, ya que la red cristalina puede ser descrita como un set de planos paralelos con un espaciado entre ellos de  $d$ . Cuando un haz de rayos-X incide sobre un set de planos a un ángulo  $\theta$ , un haz secundario emergerá del cristal. Se ha encontrado que un monocristal al ser sometido a un haz intenso de rayos-X, genera varios miles de haces o reflexiones en varias direcciones desde el monocristal (Fig. 8), los cuales no necesariamente están en fase con el haz incidente.

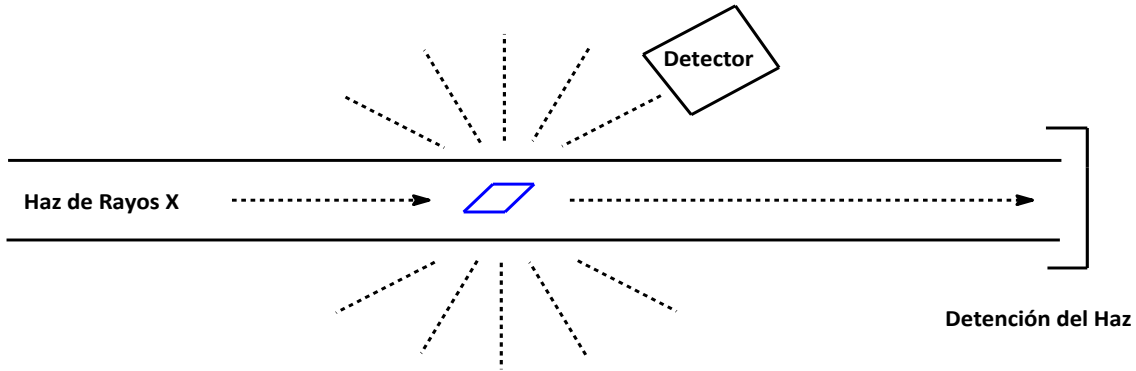


Figura 8. Ilustración general de la topología de dispersión de rayos-X de un monocristal.

El ángulo de cada haz reflejado está definido por el particular espaciado del grupo de planos difractados. Este grupo de planos está descrito en términos de la celda unitaria definiendo puntos de densidad electrónica equivalentes en la celda; tal red es determina, por simetría, la distribución de densidad electrónica, así los planos pueden definirse a través de la red de equivalente manera. El grupo posible de planos pueden ordenarse y caracterizarse a través de los *Índices de Miller*, los cuales están basados en el número de partes en los cuales los planos dividen las aristas de la celda unitaria. En la Fig. 9 se muestra una celda unitaria tridimensional y los segmentos de los primeros planos (denominados  $(h, k, l)$ ),  $(2, 1, 2)$  de un infinito grupo paralelo, donde  $h$ ,  $k$  y  $l$  corresponde a los ejes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . El grupo de planos difractará un haz cuando el haz directo esté en un ángulo  $\theta$  tal que  $\sin \theta = \frac{n\lambda}{2\left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)}$ .

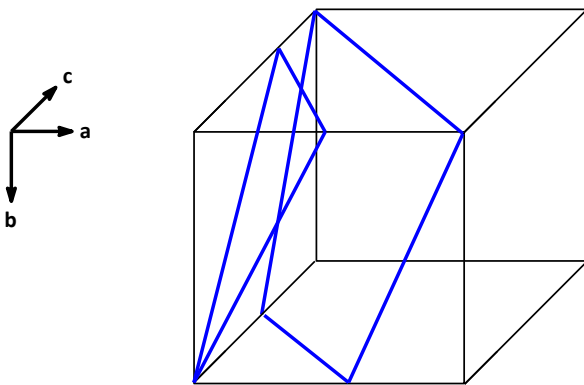


Figura 9. Secciones de los planos  $(2, 1, 2)$  dibujados en una celda unitaria arbitraria.

Se debe considerar que aunque los rayos-X difractados por los electrones, los cuales se distribuyen a través de la celda unitaria y no solamente en los planos definidos, la difracción de los elementos contenidos en la celda pueden expresarse en términos de la difracción a través del grupo de planos definidos por el *tamaño* de la celda. La distribución de los electrones en la celda determina solamente las *intensidades* relativas de los haces difractados.

El hecho que en difracción de rayos-X un solo haz representa una serie completa de planos paralelos, junto con la relación recíproca entre  $\theta$  y  $d_{h,k,l}$ , crea una descripción de la red cristalina, en la cual  $\theta$  está directamente relacionada a la distancia y cada grupo de planos en la red real es representado por un punto en una nueva *red recíproca*.

De la Ley de Bragg se encuentra una relación inversamente proporcional entre la desviación de la radiación incidente y reflejada, con la distancia interplanar en la red cristalina. La red recíproca permite obtener una relación directa entre la distancia interplanar y  $\sin \theta$ , simplificando la interpretación de los patrones de difracción.

Las aristas de la celda recíproca,  $a^*$ ,  $b^*$  y  $c^*$  y los ángulos involucrados están relacionados de forma características para cada geometría de la red cristalina. Por ejemplo, para una celda unitaria ortorrómbica,  $a$  y  $a^*$ ,  $b$  y  $b^*$ , y  $c$  con  $c^*$  son equivalentes en dirección pero no en longitud. Para una celda monoclinica, Fig. 10, las relaciones entre los ejes de la celda recíproca y la celda directa depende de  $\beta$ , excepto para  $b = \frac{1}{b^*}$ . Las relaciones matemáticas son:

$$a^* = \frac{1}{a \sin \beta}, b = \frac{1}{b^*}, c^* = \frac{1}{c \sin \beta}$$

$$\alpha = \gamma = \alpha^* = \gamma^* = 90^\circ, \beta^* = 180^\circ - \beta$$

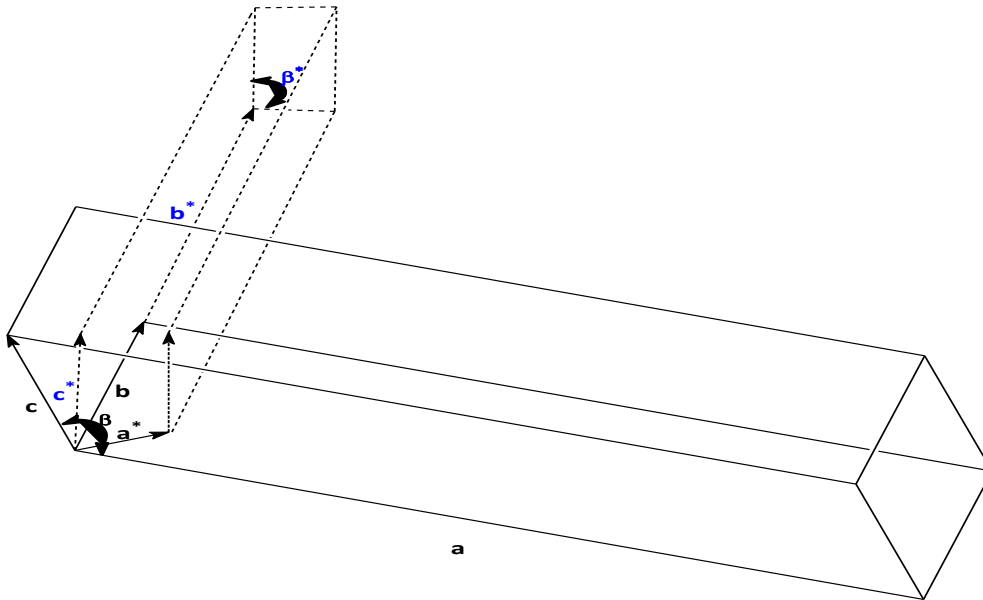


Figura 10. Relación entre los ejes de la celda recíproca y la celda directa para un ordenamiento monoclinico.

El volumen es:

$$V = \frac{1}{V^*} = abc \sin \beta$$

Donde  $V^*$  es el volumen de la celda recíproca. Se nota cada eje de la celda recíproca es perpendicular a la cara de la celda directa, por ejemplo  $a^*$  es perpendicular al plano  $bc$  y el plano  $b^*c^*$  es normal a la dirección  $a$ . Vectorialmente:

$$\vec{a}^* = (\vec{b} \times \vec{c})/V$$

La condición de difracción se puede describir en términos de la red recíproca. Cuando el cristal es rotado en torno a un centro geométrico  $O$ , se genera una un círculo de radio  $1/\lambda$  con tal que describa un punto difractado  $P$ . Se puede ver geoméricamente.

$$\sin \theta = \frac{OP}{2/\lambda}$$

Como se sabe que  $OP$  es  $1/d_{hkl}$  de la construcción de la red recíproca, por tanto

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad \text{o} \quad 2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

Lo que satisface la Ley de Bragg.



#### 4. Magnetismo

Los efectos magnéticos principalmente provienen de los electrones de una molécula ya que el momento magnético del electrón es aproximadamente 1000 veces más grande que el del núcleo. Cuando hay electrones desapareados el momento magnético se relaciona con el número y arreglo de los orbitales de los electrones desapareados. El comportamiento magnético se determina por la medida de la polarización magnética de una sustancia ante un campo magnético, esto se ve descrito en la siguiente ecuación.

$$\vec{B} = \vec{H}_0 + 4\pi\vec{M}$$

Donde  $\vec{B}$  es la inducción magnética,  $\vec{H}_0$  el campo aplicado y  $\vec{M}$  la magnetización o magnetización por unidad de volumen. Al considerar las intensidades y dividir por  $H_0$  se obtiene

$$\frac{B}{H_0} = 1 + 4\pi\chi_v$$

Donde  $\chi_v = \frac{M'}{H_0}$  es la susceptibilidad magnética por unidad de volumen (adimensional). Dividiendo por la densidad de la muestra y corrigiendo por peso molecular se obtiene  $\chi$ , susceptibilidad molar (en  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ), la cual caracteriza el comportamiento magnético de las sustancias.

Existen cuatro tipos de comportamiento magnético, lo que se aprecia en la tabla 1.

Tipo de Comportamiento	Signo	Magnitud	Dependencia de $\chi$ con el campo	Origen
Diamagnetismo	-	$10^{-6}$ emu	Independiente	Circulación de electrones apareados por inducción del campo
Paramagnetismo	+	0 a $10^{-4}$ emu	Independiente	Momento angular del electrón
Ferromagnetismo	+	$10^{-4}$ a $10^{-2}$ emu	Dependiente	Alineamiento de espines por interacción dipolo-dipolo magnético entre átomos adyacentes.
Antiferromagnetismo	+	0 a $10^{-4}$ emu	Dependiente	Apareamiento de espines de interacciones dipolo-dipolo

**Tabla 1. Tipos de Comportamiento Magnético.**

En los dos últimos tipos de comportamiento se estudia la dependencia de  $\chi$  con el campo magnético. La relación de la susceptibilidad magnética con la temperatura es también característica de diferentes sustancias.

El diamagnetismo proviene de las circulaciones de pares de electrones inducidas por el campo, cual genera un campo opuesto al campo aplicado, por lo tanto todas las moléculas tienen contribuciones diamagnéticas a la susceptibilidad. Éstas se evalúan a partir de las *constantes de Pascal*.

La contribución paramagnética a la susceptibilidad proviene del momento angular de espín y orbital de los electrones que interactúan con el campo magnético. El momento magnético asociado a un sistema esférico, con un solo electrón y sin contribución orbital es

$$\vec{\mu} = -g\beta\vec{S}$$

El Hamiltoniano que describe la interacción de este momento con el campo aplicado es

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = g\beta\vec{S} \cdot \vec{B}$$

#### 4.1. Magnetometría

##### 4.1.1. Corriente Directa

Las medidas magnéticas de corriente directa (DC) determinan el valor de equilibrio de la magnetización de una muestra [8]. La muestra se magnetiza bajo un campo magnético constante y se mide su momento magnético, produciéndose una curva de magnetización DC, donde M está en función de H. El momento se mide por técnicas de fuerza, torque o inducción, siendo el último el más común en instrumentos modernos. En esta técnica, la muestra se mueve en relación a un set de espiras por vibración. En los magnetómetros inductivos convencionales se mide el voltaje inducido por el momento magnético de la muestra en movimiento en relación a espiras de cobre. Técnicas más sensibles ocupan espiras superconductoras y detectores tipo SQUID (Superconducting quantum interference devices) para medir la corriente inducida en las espiras superconductoras, dando una alta sensibilidad independiente de la velocidad de la extracción de la muestra. También se pueden usar los métodos inductivos para medidas de corriente alterna (AC).

##### 4.1.2. Corriente Alterna

En las medidas magnéticas de corriente alterna (AC), un pequeño campo magnético manejado por corriente alterna se pone por sobre el campo magnético DC, causando un momento dependiente del tiempo en el muestra. El campo de este momento magnético dependiente del tiempo induce una corriente en las espiras, lo cual permite una medida sin que la muestra se mantenga en movimiento. El circuito de detección se configura para detectar solo en una banda estrecha de frecuencias, normalmente en la frecuencia fundamental. (La cuál le corresponde al campo AC)

A bajas frecuencias las medidas son similares a las obtenidas por magnetometría DC; el momento magnético de la muestra sigue el comportamiento de una curva M(H), como si fuese medido en

una experimento DC. Mientras el campo AC sea pequeño, el momento inducido AC se calcula por la siguiente ecuación:

$$M_{AC} = \left( \frac{dM}{dH} \right) \cdot H_{AC} \sin \omega t$$

$H_{AC}$  es la magnitud del campo aplicado,  $\omega$  la frecuencia de aplicación, y la pendiente  $\frac{dM}{dH}$  se calcula de la curva en  $M(H)$ , a la cual se le llama susceptibilidad  $\chi$ , donde

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

Esta susceptibilidad ( $\chi_{AC}$ ) es clave en magnetometría debido a que detecta interacciones entre dipolos magnéticos vecinos y que son dependientes del tiempo. En otras palabras un acoplamiento ferromagnético estático, donde el estado basal es un triplete no debería presentar dependencias de la frecuencia. Por otro lado, un dipolo magnético fluctuante (originado en una asimetría espacial) se caracterizará por una frecuencia de Larmor lo cual es detectable mediante  $\chi_{AC}$ .

Al cambiar el campo magnético aplicado DC, varios puntos de la curva  $M(H)$  son accesibles, dando diferentes susceptibilidades. Las mediciones AC son sensibles a pequeños cambios de  $M(H)$  y no son valores absolutos, lo cual permite detectar pequeños desplazamientos magnéticos aún cuando el momento absoluto es grande.

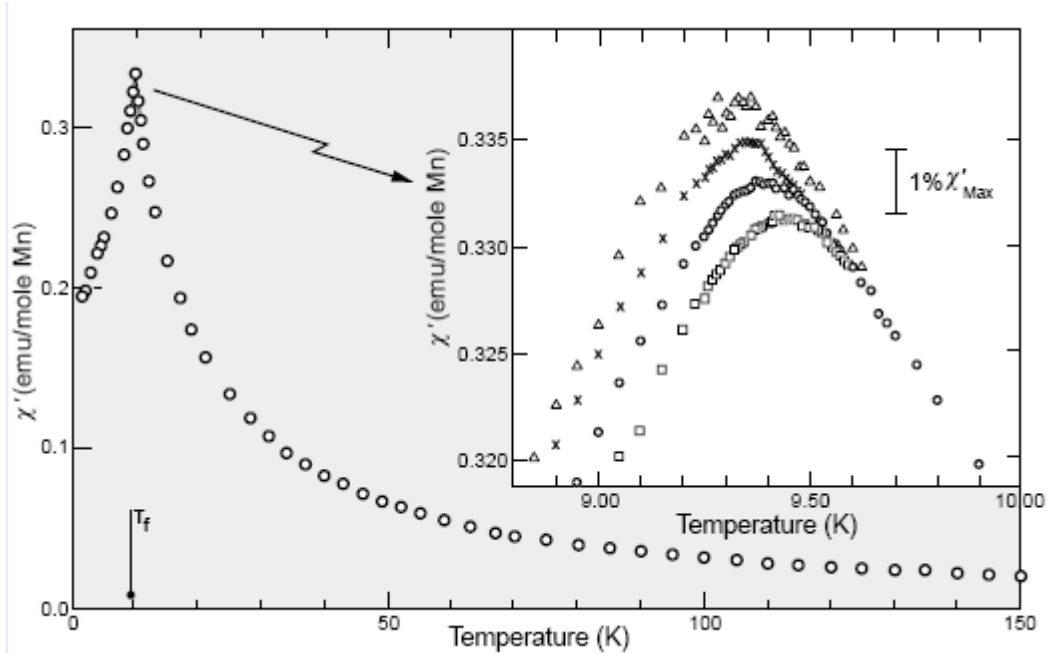


Figura 11. Susceptibilidad AC del CuMn (con 1% de Mn) que muestra la cúspide que se alcanza a temperaturas de enfriamiento. La ampliación muestra la dependencia de esta cúspide con la frecuencia que va de los 2.6 Hz (triángulos) a los 1.33 kHz (cuadrados).

A frecuencias más altas que las anteriormente consideradas, la curva de magnetización no sigue el comportamiento como si estuviese frente a un campo aplicado DC (Fig.11). Esto se debe a efectos dinámicos en la muestra. En el caso de alta frecuencia, la magnetización de la muestra queda atrás del campo magnético aplicado, efecto que se detecta por un magnetómetro de circuito.

## 5. REFERENCIAS

1. G. B. Deacon and R. J. Phillips, "Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination" *Coord. Chem. Rev.* 33, 3, (227), 227-250.
2. K.S. Panel, J.A. Faniran et al, Magnetic and IR studies of copper (II) chloroacetates , *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 38, (1976), 2, 352.
3. A.V.R. Warriar y R.S. Krishnan, Infrared spectra of trichloroacetates of copper, calcium, strontium and barium, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* , 27, 8, (1971), 1243.
4. M. Singh, S.N. Misra y R. dev Verma, Spectral and magnetic properties of lanthanun fluoroacetates, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 40, 11, (1978), 1939.
5. N.W. Alcock, V.M. Tracy y T.C. Waddington, Acetates and acetato-complexes. Part 2. Spectroscopic studies, *J. Chem. Soc., Dalton Transactions*, (1976), 2243-2246.
6. Quêite A. de Paulaa, Alzir A. Batistaa y Glaucius Olivab, EPR and Electrochemistry of  $[\text{NH}_4]\text{trans-}[\text{RuCl}_4(\text{DMSO})(\text{L})]$  complexes (L = DMSO, py ). X-Ray Molecular Structure of  $[\text{pyH}][\text{RuCl}_4(\text{DMSO})(\text{py})]$ , *J. Braz. Chem. Soc.*, 11, 5, (2000), 530-536.
7. D. Kovala-Demertzi, D. Skrzypek , B. Szyman'ska , A. Galani a y M.A. Demertzis, EPR spectroscopic study of a dinuclear copper(II) complex of tolfenamic acid, *Inorganica Chimica Acta*, 358, (2005), 186–190.
8. Drago R., *Physical Methods in Chemistry*, Saunders Edit., Febrero, 1992, pág 316-318.
9. Diniesh Martin, Introduction to AC Susceptibility, Quantum Design, San Diego, California, 2006.

**TABLAS.****Tabla 1 Tipos de Comportamiento Magnético. 38****Tabla 2 Frecuencias de Estiramiento del enlace C=O, en  $\text{cm}^{-1}$ , para diferentes carboxilatos de Cu (II) en distintos solventes. Se muestra la diferencia  $\Delta\nu$ , del estiramiento simétrico del antisimétrico. ¡Error! Marcador no definido.**