

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas



Tesis para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ciencias Biológicas

"Estudio de propiedades electrónicas e interacciones magnéticas en complejos metálicos paramagnéticos"

Lic. Ana Laura Pérez

Director de Tesis: Carlos Dante Brondino

Co-director de Tesis: Alberto Claudio Rizzi

Lugar de realización: Departamento de Física - FBCB - UNL

-2019-

Agradecimientos

Al Dr. Carlos Brondino, mi Director de la Tesis, por su dedicación, sabiduría y por conducir mi formación tanto profesional como docente.

Al Dr. Alberto Rizzi, mi Co-Director de la Tesis, por su confianza, predisposición y paciencia para explicar cada detalle necesario en el desarrollo de esta Tesis.

A mis compañeros, Marilin, Andrea, Cecilia y Julio, con quienes compartí muchos momentos y fueron de gran apoyo emocional a lo largo de estos años. A Gabi, Pablo y Félix, quienes con su experiencia ayudaron a mi formación.

A Nicolás, quién me ayudó en los comienzos de mi Tesis con su experiencia en la línea de investigación en la que se enmarca este trabajo.

A Axel quien colaboró con la síntesis de algunos compuestos de esta Tesis.

Al Dr. Carlos Ramos, por su colaboración realizando las mediciones magnéticas que aportaron resultados valiosos para el desarrollo de esta Tesis.

Al Dr. Sergio Dalosto, por su colaboración realizando los cálculos computacionales presentados en esta Tesis.

A todo el personal docente del Departamento de Física por su colaboración en mi formación como docente y calidez humana.

A la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional del Litoral por brindarme el lugar de trabajo, el equipamiento requerido y por dictar los cursos que he realizado en el Doctorado.

A CONICET por otorgarme la beca de posgrado que me permitió realizar mi Doctorado.

A la Universidad Nacional del Litoral, a CONICET y a la ANPCyT les agradezco por el financiamiento aportado en los proyectos que permitieron desarrollar mi Tesis.

A mi esposo Seba y a mi hijo Ale por el apoyo incondicional y por toda la paciencia que me tuvieron en estos años.

A mi familia, papá, mamá y hermana, que siempre me apoyaron y alentaron en mi formación profesional.

A mis amigos por su compañía a lo largo de estos años y de toda la vida.

Publicaciones

Los resultados obtenidos en esta Tesis generaron las siguientes publicaciones científicas:

AL Pérez, NI Neuman, SD Dalosto, CA Ramos, AC Rizzi, CD Brondino (2017) Exchange interaction between $S = 1/2$ centers bridged by multiple noncovalent interactions: Contribution of the individual chemical pathways to the magnetic coupling. *Polyhedron* (123): 404-410.

AL Pérez, A Kemmerer, MA Rey, SD Dalosto, CA Ramos, MCG Passeggi, AC Rizzi, CD Brondino (2018) Coupled High Spin Co(II) Ions Linked by Symmetrical Double Hydrogen Bonds: Role of a Slowly Relaxing Cu(II) Impurity in Interrupting the Co(II)–Co(II) Exchange Interaction. *European Journal of Inorganic Chemistry* 4604-4613.

Las publicaciones científicas no relacionadas directamente con este trabajo de Tesis, realizadas en colaboración dentro del marco de estudio de propiedades magnéticas y estructura electrónica de complejos de metales de transición son:

S Gomez, L Lerici, C Saux, AL Pérez, CD Brondino, L Pierella, L Pizzio (2017) Fe/ZSM-11 as a novel and efficient photocatalyst to degrade Dichlorvos on water solutions. *Applied Catalysis B: Environmental* (202): 580-586.

JJ Martínez Medina, LG Naso, AL Pérez, A Rizzi, EG Ferrer, PAM Williams (2017) Antioxidant and anticancer effects and bioavailability studies of the flavonoid baicalin and its oxidovanadium(IV) complex. *Journal of Inorganic Biochemistry* (166): 150-161.

JJ Martínez Medina, LG Naso, AL Pérez, A Rizzi, NB Okulik, EG Ferrer, PAM Williams (2017) Apigenin oxidovanadium(IV) cation interactions. Synthesis, spectral, bovine serum albumin binding, antioxidant and anticancer studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (344): 84-100.

JJ Martínez Medina, LG Naso, AL Pérez, A Rizzi, NB Okulik, M Valcarcel, C Salado, EG Ferrer, PAM Williams (2019) Synthesis, characterization, theoretical studies and biological (antioxidant, anticancer, toxicity and neuroprotective) determinations of a copper(II) complex with 5-hydroxytryptophan. *Biomedicine & Pharmacotherapy* (111): 414-426.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
1 Magnetismo Molecular.....	1
2 Algunos conceptos generales sobre el origen y la dimensionalidad de los materiales magnéticos.....	3
3 Técnicas experimentales usadas en Magnetismo Molecular.....	5
4 Magnetismo de los metales de transición.....	6
5 Importancia de los ligandos en el Magnetismo Molecular.....	7
6 Magnetismo Molecular y su relación con la Biología.....	8
7 Los sistemas modelo y su importancia en Biología y Magnetismo Molecular	12
8 Líneas generales de la problemática que se investiga y organización del manuscrito.....	14
OBJETIVOS DEL TRABAJO.....	16
MATERIALES Y MÉTODOS.....	18
9 Síntesis y cristalización.....	18
9.1 Compuesto de Cobre.....	18
9.2 Compuestos de Cobalto.....	18
10 Identificación de los compuestos.....	20
10.1 Difracción de rayos X de polvo.....	20
10.2 Cuantificación de metales.....	21
11 Determinación de la morfología de los cristales.....	22
12 Mediciones de magnetización M(H) y susceptibilidad magnética $\chi(T)$.....	23
13 Programas informáticos usados para estudiar las estructuras y las propiedades electrónicas de los iones paramagnéticos.....	24
14 Cálculos computacionales.....	25
15 Mediciones de Resonancia Paramagnética Electrónica.....	26
15.1 Descripción del espectrómetro de EPR.....	26
15.2 EPR en muestras policristalinas y líquidas.....	30

15.3	EPR en monocristales orientados	30
16	Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)	32
16.1	El fenómeno de resonancia.....	32
16.2	Forma y ancho de la línea de resonancia.....	34
16.2.1	<i>Ensanchamiento homogéneo</i>	35
16.2.2	<i>Ensanchamiento inhomogéneo</i>	36
17	Hamiltoniano de espín.....	37
17.1	Interacción Zeeman	38
17.1.1	<i>Origen de la anisotropía del factor g para el caso de un $S = \frac{1}{2}$ (Cu(II))..</i>	38
17.1.2	<i>Ion Co(II) en un campo de ligandos</i>	41
17.1.3	<i>La interacción Zeeman para un sistema extendido</i>	44
17.2	Interacción Hiperfina.....	45
17.3	Interacciones entre espines.....	47
17.3.1	<i>Interacción dipolar magnética</i>	47
17.3.1.1	<i>La interacción dipolar en un sistema extendido</i>	48
17.3.2	<i>Interacción de intercambio</i>	49
17.3.2.1	<i>La interacción de intercambio isotrópico en un sistema extendido con N espines</i>	50
17.3.2.2	<i>Modelo de Anderson del colapso por intercambio</i>	52
18	Magnetización y Susceptibilidad Magnética: cálculo de propiedades magnéticas	54
18.1	Propiedades Magnéticas de los metales de transición.....	56
RESULTADOS.....		58
	<i>SECCIÓN I: COMPUESTO DE COBRE.....</i>	58
19	Identificación del compuesto CuDipic	58
20	Estructura de CuDipic	59
20.1	Estructura cristalina y molecular	59
20.1.1	<i>Caminos químicos entre iones Cu(II): interacciones hidrofóbicas y puentes de hidrógeno</i>	60

20.2	Determinación de la morfología de los cristales	63
21	Resultados de espectroscopia de EPR.....	64
21.1	Mediciones de EPR en muestras policristalinas y en solución.....	64
21.2	Mediciones de EPR en monocristales orientados de CuDipic	66
21.2.1	<i>Determinación de la matriz g cristalina.....</i>	<i>66</i>
22	Interacciones magnéticas entre iones Cu(II). Condición de colapso por intercambio.....	70
22.1	Interacciones de intercambio entre iones Cu(II) evaluadas por EPR.....	70
22.2	Mediciones de susceptibilidad magnética	71
22.3	Cálculos computacionales	72
22.4	Contribución de los caminos químicos individuales a la interacción de intercambio en CuDipic.....	73
23	Conclusiones de la Sección I	77
	SECCIÓN II: COMPUESTOS DE COBALTO.....	79
24	Identificación de los compuestos: CoPic y sus dopados	79
25	Estructura de CoPic	80
25.1	Estructura cristalina y molecular.....	80
25.1.1	<i>Caminos químicos entre iones Co(II): puentes de hidrógeno</i>	<i>81</i>
25.2	Determinación de la morfología de los cristales	82
26	Mediciones de magnetización y susceptibilidad magnética de CoPic	83
27	Resultados de espectroscopia de EPR.....	85
27.1	Mediciones de EPR en muestras policristalinas.....	85
27.1.1	<i>CoPic</i>	<i>85</i>
27.1.2	<i>ZnCoPic.....</i>	<i>86</i>
27.1.3	<i>CuCoPic y CuZnPic.....</i>	<i>89</i>
27.2	Mediciones de EPR en monocristales orientados de CoPic	91
27.2.1	<i>Interacción dipolar magnética.....</i>	<i>91</i>
27.2.2	<i>Determinación de la matriz g' molecular de Co(II).....</i>	<i>93</i>
27.3	Mediciones de EPR en monocristales orientados de CuCoPic	97

27.3.1	<i>Determinación de la matriz g de CuCoPic</i>	99
27.4	Mediciones de EPR en monocristales orientados de CuZnPic.....	102
27.4.1	<i>Determinación de la matriz g de CuZnPic</i>	102
28	Cálculos computacionales	103
29	Interacciones magnéticas asociadas a los caminos químicos	106
29.1	Interacción de intercambio entre iones Co(II).....	106
29.2	Interacciones de intercambio Cu(II)–Co(II).....	107
30	Conclusiones de la Sección II	111
DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES		114
31	Compuesto de Cobre	114
31.1	Análisis de resultados reportados por otros autores	115
31.2	Aportes de nuestros resultados al conocimiento actual	117
32	Compuestos de Cobalto	119
32.1	Análisis de resultados obtenidos y comparación con otros compuestos de Co(II)	119
33	Conclusiones generales	123
34	Perspectivas futuras	124
BIBLIOGRAFÍA		125

Abreviaturas y Símbolos

μ	Momento Magnético
μ_B	Magnetón de Bohr
v	Velocidad de Relajación
χ	Susceptibilidad Magnética
AFC	Control Automático de Frecuencia
AFM	Antiferromagnético
B	Inducción Magnética *
H	Campo Magnético *
M	Magnetización
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Center
cif	Crystallographic Information File
CNEA	Comisión Nacional de Energía Atómica
Co	Cobalto
Cu	Cobre
EPR	Resonancia Paramagnética Electrónica (<i>Electron Paramagnetic Resonance</i>)
FM	Ferromagnético
g	Factor g
g	Matriz g
h	Constante de Planck
\mathcal{H}	Hamiltoniano
I	Espín nuclear
J	Constante de Interacción de Intercambio Isotrópico
L	Momento angular orbital
m_s	Proyección del Número Cuántico Magnético de Espín
S	Espín electrónico
SQUID	Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica (<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>)
T_1	Tiempo de Relajación espín–red
T_2	Tiempo de Relajación espín–espín
TE	Transferencia Electrónica
ZFS	Desdoblamiento a Campo Cero (<i>Zero Field Splitting</i>)
Zn	Zinc

* Algunos comentarios sobre **B** y **H**

Definiciones		Unidades	
		<i>SI</i>	<i>CGS</i>
B	Inducción Magnética	$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ [T= V s/m ²]	$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$ [G]
H	Campo Magnético	H [A/m]	H [Oe]

Cabe aclarar que el campo magnético aplicado en los experimentos de magnetización se define como **H** y en el sistema *CGS* la unidad es el Oersted (Oe); sin embargo, como muchos autores, nosotros utilizaremos en los experimentos de EPR **B** en lugar de **H**, donde **B** suele definirse como la “inducción magnética” creada en la muestra al aplicarle el campo magnético **H** ($\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$). En el vacío y en *CGS*, las unidades de **B** coinciden con las unidades de **H**, porque $\mathbf{M} = 0$ donde no hay materia y μ_0 es adimensional e igual a 1. Sumado a esto, dado que la susceptibilidad molar de las sustancias paramagnéticas es del orden de 10^{-4} , es una buena aproximación suponer $\chi_B \approx \chi_H$ y por lo tanto utilizar indistintamente **B** o **H**. Por lo general, en las técnicas magnéticas termodinámicas se utiliza el campo magnético **H**, mientras que en las técnicas espectroscópicas se utiliza habitualmente la inducción magnética **B**. No obstante, en EPR y en general en la bibliografía actual es muy común que se designe a **B** como campo magnético. En esta Tesis se utiliza el Sistema Internacional (*SI*) de unidades, donde el campo magnético **B** aplicado tiene como unidad el Tesla (T).

Resumen

El estudio de las propiedades magnéticas en complejos inorgánicos es un campo de investigación muy activo y de mucho desarrollo en las últimas décadas, ya que permite entender distintos tipos de problemáticas en disciplinas científicas tan disímiles como son el Magnetismo Molecular y la Fisicoquímica de metaloproteínas. El objetivo de este trabajo de Tesis es estudiar y caracterizar sistemas extendidos donde los iones metálicos están unidos por caminos químicos no covalentes (interacciones hidrofóbicas y puentes de hidrógeno), que pueden transmitir interacciones de intercambio. En particular se estudian las propiedades estructurales, espectroscópicas y magnéticas de compuestos de Cu(II) ($S= 1/2$) y Co(II) de alto espín ($S= 3/2$) utilizando difracción de rayos X, espectroscopia de EPR, mediciones magnéticas y cálculos computacionales. Los compuestos estudiados fueron Cu(II)-Ácido Dipicolínico [diaqua-(piridina-2,6-dicarboxilato) Cobre(II)] (CuDipic), Co(II)-Ácido Picolínico [trans-diaqua-bis(picolinato-N,O)-Cobalto(II) dihidratado] (CoPic) y CoPic dopado con Cu(II) [CuCoPic] y su análogo isoestructural Zn(II)-Ácido Picolínico (ZnPic) dopado con iones Cu(II) y Co(II) (CuZnPic y CoZnPic, respectivamente).

CuDipic presenta una red extendida de iones Cu(II) magnéticamente equivalentes en el que los centros metálicos están unidos por interacciones hidrofóbicas del tipo π - π , π -metal y CO... π , y puentes de hidrógeno que involucran las topologías $-\text{Cu}-\text{O}_{\text{ec}}\dots\text{O}_{\text{ec}}-\text{Cu}-$, $-\text{Cu}-\text{O}_{\text{ec}}\dots\text{O}_{\text{ap}}-\text{Cu}-$, $-\text{Cu}-\text{O}_{\text{ap}}\dots\text{O}=\text{C}-\text{O}_{\text{ec}}-\text{Cu}-$ y $-\text{Cu}-\text{O}_{\text{ec}}\dots\text{O}=\text{C}-\text{O}_{\text{ec}}-\text{Cu}-$ (donde $\text{ec}=\text{ecuatorial}$ y $\text{ap}=\text{apical}$). El espectro de EPR de polvo de CuDipic muestra simetría aproximadamente axial sin estructura hiperfina resuelta con el núcleo de cobre ($I= 3/2$), lo que sugiere la presencia de interacciones de intercambio isotrópico entre iones Cu(II). Los experimentos de EPR de monocristal muestran una sola línea de resonancia aproximadamente Lorentziana para todas las orientaciones de campo magnético, típico de un sistema extendido acoplado por interacciones de intercambio, en el que la estructura hiperfina está colapsada por dicha interacción. Mediciones de susceptibilidad magnética muestran un comportamiento Curie-Weiss en el rango 1,8-100 K. El análisis de éstos resultados permitió evaluar una constante de acoplamiento por intercambio entre iones Cu(II) $J= -0,79$ (4) cm^{-1} , lo que indica que los iones Cu(II) están débilmente acoplados antiferromagnéticamente. El experimento de EPR de monocristal analizado de acuerdo con el modelo de Anderson de colapso por intercambio, permitió evaluar $|J|= 0,6$ (1) cm^{-1} para la constante de intercambio isotrópico, en acuerdo con los resultados obtenidos de mediciones magnéticas. Ésta interacción de intercambio es transmitida por los caminos químicos que vinculan los iones Cu(II) en la red cristalina.

Cálculos computacionales permitieron concluir que los caminos químicos más relevantes para transmitir intercambio son las interacciones hidrofóbicas (π - π , π -metal y CO... π) y el camino químico mixto que involucra un puente de hidrógeno con un grupo carboxilato ($-\text{Cu}-\text{O}_{\text{ec}}\dots\text{O}=\text{C}-\text{O}_{\text{ec}}-\text{Cu}-$). La magnitud del intercambio transmitido por las interacciones hidrofóbicas en CuDipic es un orden de magnitud mayor que la obtenida para otros compuestos de cobre donde también existen caminos de intercambio del tipo π - π . Nuestro resultado es consistente con la distancia Cu-Cu más corta en CuDipic respecto de los compuestos con otros ligandos aromáticos. Los resultados también indican que los puentes de hidrógeno con distancias donador-aceptor mayores a 2,9 Å, en las que los átomos donador y aceptor son ligandos ecuatoriales para el cobre, no son capaces de transmitir interacciones significativas de intercambio, cumpliendo en este caso principalmente un papel estructural.

El otro compuesto estudiado en ésta Tesis, CoPic, cristaliza en el sistema cristalino monoclinico y consiste de cadenas de iones Co(II) magnéticamente inequivalentes que se extienden a lo largo del eje *b* del cristal, donde los iones Co(II) equivalentes dentro de cada cadena están unidos por un doble puente de hidrógeno simétrico. Mediciones de magnetización permitieron evaluar el parámetro axial *D* del ZFS ($D= 68,0 (1) \text{ cm}^{-1}$) lo que indica que el doblete fundamental del ion Co(II) de alto espín ($S= 3/2$) corresponde al doblete $\pm 1/2$. Los espectros de EPR obtenidos en CoPic en monocristales orientados y muestras policristalinas son típicos de iones Co(II) de alto espín ($S= 3/2$) en coordinación octaédrica con $ZFS > 0$, en la que la transición de EPR detectada ocurre solo dentro del doblete fundamental ($M_S = \pm 1/2$), en concordancia con los resultados de magnetización. La ausencia de interacción hiperfina con el núcleo de cobalto ($I= 7/2$), tanto en los espectros de EPR de polvo como de monocristal, es indicativa de la presencia de interacciones de intercambio isotrópico lo suficientemente fuertes como para colapsar dicha estructura. El experimento de EPR en monocristales orientados de CoPic muestra una o dos líneas de resonancia con forma aproximadamente Lorentziana dependiendo de la orientación del campo magnético, en concordancia con la naturaleza monoclinica del sistema. A partir de los resultados de EPR, el modelo de Anderson de colapso por intercambio permitió evaluar un límite superior para la interacción de intercambio isotrópico entre iones Co(II) magnéticamente inequivalentes, el cual predijo $|J_{1/2}| < \mu_B \cdot \Delta g \cdot \bar{B}/2 \sim 0,02 \text{ cm}^{-1}$, donde el subíndice 1/2 representa la constante de intercambio isotrópico entre espines efectivos $S'= 1/2$. El análisis de los resultados obtenidos por mediciones de susceptibilidad magnética a baja temperatura mostró una interacción antiferromagnética $J_{1/2} (\text{Co-Co}) = -1,07(1) \text{ cm}^{-1}$, que puede atribuirse principalmente a la interacción de intercambio entre iones Co(II) magnéticamente equivalentes, asociado con un doble puente de hidrógeno simétrico.

Con el objetivo de evaluar acoplamiento por intercambio en sistemas formados por dos iones metálicos paramagnéticos de distinta naturaleza química y con propiedades electrónicas diferentes, se sintetizó y cristalizó el compuesto CuCoPic. Además, también se sintetizó y cristalizó el compuesto CuZnPic (isoestructural e isomorfo a CoPic) para evaluar las propiedades electrónicas del ion Cu(II) aislado. Los espectros de CuZnPic en los experimentos de EPR en monocristal orientado y muestra policristalina son típicos de iones Cu(II) con estructura hiperfina resuelta con el núcleo de cobre ($I= 3/2$), sin observar variaciones en los espectros a diferentes temperaturas. Los espectros de EPR de Cu(II) en CuCoPic muestran el mismo comportamiento que CuZnPic, con anchos de línea ligeramente mayores a temperatura ambiente, pero al disminuir la temperatura, las líneas de resonancia de Cu(II) se ensanchan notoriamente sin cambio de posición. Este fenómeno se atribuye a las interacciones dipolares Cu(II)–Co(II) que se promedian a altas temperaturas, pero no a temperaturas menores a 260 K, debido a la menor velocidad de relajación del ion Co(II) a bajas temperaturas. Estos resultados indican el origen magnético del ensanchamiento en CuCoPic. La diferencia en ancho de línea a temperatura ambiente en CuCoPic se atribuye a la interacción de intercambio isotrópico Cu(II)–Co(II). Utilizando el modelo de Anderson de colapso por intercambio se pudo evaluar $|J|_{\text{Cu-Co}}= 0,0015(2) \text{ cm}^{-1}$ para ésta interacción. Los experimentos de EPR en monocristal orientado de CuCoPic y CuZnPic, en conjunto con los cálculos computacionales, permitieron comprobar que el ion Cu(II) puede sustituir a los iones Co(II) o Zn(II), respectivamente, sufriendo distorsión Jahn–Teller a lo largo de las moléculas de agua en posiciones apicales del ion Cu(II), independientemente de la matriz del huésped. Esto genera una pérdida de simetría del doble puente de hidrógeno entre los centros metálicos, lo que provoca una disminución en la densidad de espín sobre los ligandos apicales del cobre. Todos estos resultados determinan el menor valor hallado para la constante de acoplamiento por intercambio entre Cu(II) y Co(II), respecto a la Co(II)–Co(II) en CoPic.

Los resultados obtenidos de todos estos estudios no son solo relevantes desde el punto de vista del Magnetismo Molecular, sino que también son de utilidad en el estudio de metaloenzimas redox, donde los iones metálicos están conectados por caminos químicos similares a los estudiados en esta Tesis.

Abstract

The study of magnetic properties in inorganic complexes is a very active and highly developed research field in recent decades, since it allows one to understand different types of problems in scientific disciplines as diverse as Molecular Magnetism and Physicochemistry of metalloproteins. The objective of this Thesis work is to study and to characterize extended systems where metal ions are linked by non-covalent chemical pathways (hydrophobic interactions and hydrogen bonds) which can transmit exchange interactions. In particular, structural, spectroscopic and magnetic properties of Cu(II) ($S= 1/2$) and high spin Co(II) ($S= 3/2$) compounds are studied using X-ray diffraction, EPR spectroscopy, magnetic measurements and computational calculations. The studied compounds were Cu(II)-Dipicolinic Acid [diaqua-(pyridine-2,6-dicarboxylate) Copper(II)] (CuDipic), Co(II)-Picolinic Acid [trans-diaqua-bis (picolinate-N, O) Cobalt (II) dihydrate] (CoPic) and CoPic doped with Cu(II) [CuCoPic] and its isostructural analog Zn(II)-Picolinic Acid (ZnPic) doped with Cu(II) and Co(II) ions (CuZnPic and CoZnPic, respectively).

CuDipic presents an extended lattice of magnetically equivalent Cu(II) ions in which the metal centers are linked by hydrophobic interactions such as π - π , π -metal and C-O... π , and hydrogen bonds involving topologies -Cu-O_{eq}...O_{eq}-Cu-, -Cu-O_{eq}...O_{ap}-Cu-, -Cu-O_{ap}...O=C-O_{ec}-Cu- and -Cu-O_{eq}...O=C-O_{eq}-Cu- (eq= equatorial and ap= apical). The powder EPR spectrum of CuDipic shows approximately axial symmetry without hyperfine structure resolved with the copper nucleus ($I= 3/2$), suggesting the presence of isotropic exchange interactions between Cu(II) ions. Single crystal EPR experiments show a single resonance line approximately Lorentzian for all magnetic field orientations, typical of an extended system coupled by exchange interactions, in which the hyperfine structure is collapsed by such interaction. Magnetic susceptibility measurements show a Curie-Weiss behavior in the range 1.8-100 K. The analysis of these results allowed us to evaluate an exchange coupling constant between Cu(II) ions $J= -0.79(4) \text{ cm}^{-1}$, which indicates that Cu(II) ions are weakly antiferromagnetically coupled. The single crystal EPR experiment analyzed according to Anderson's model of exchange narrowing allowed us to evaluate $|J|= 0.6(1) \text{ cm}^{-1}$ for the isotropic exchange constant, in accordance with the results obtained from magnetic measurements. This exchange interaction is transmitted by the chemical pathways that link the Cu(II) ions in the crystalline lattice.

Computational calculations allowed us to conclude that the most relevant chemical pathways to transmit exchange are hydrophobic interactions (π - π , π -metal and C-O... π) and the mixed chemical path that involves a hydrogen bond with a carboxylate group ($-\text{Cu}-\text{O}_{\text{eq}}\dots\text{O}=\text{C}-\text{O}_{\text{eq}}-\text{Cu}-$). The exchange coupling transmitted by hydrophobic interactions in CuDipic is an order of magnitude greater than that obtained for other copper compounds with exchange paths involving π - π stacking. Our result is consistent with the shortest Cu-Cu distance in CuDipic compared to compounds with other aromatic ligands. These results also indicate that hydrogen bonds with donor-acceptor distances greater than 2.9 Å, in which donor and acceptor atoms are equatorial ligands for copper, are not able to transmit significant exchange interactions, complying in this case mainly a structural role.

The other compound studied in this Thesis, CoPic, crystallizes in the monoclinic crystalline system and consists of magnetically inequivalent Co(II) ion chains that extend along the *b*-axis of the crystal, where the equivalent Co(II) ions within each chain are linked by a symmetrical double hydrogen bond. Magnetization measurements allowed us to evaluate the axial parameter *D* of the ZFS ($D= 68.0(1) \text{ cm}^{-1}$), which indicates that the fundamental doublet of the high spin Co(II) ion ($S= 3/2$) corresponds to the doublet $\pm 1/2$. EPR spectra obtained in CoPic in oriented single crystals and polycrystalline samples are typical of high spin Co(II) ions ($S= 3/2$) in octahedral coordination with $ZFS > 0$, in which the EPR transition occurs only within the fundamental doublet ($M_S = \pm 1/2$), in accordance with the magnetization results. The absence of hyperfine interaction with the cobalt nucleus ($I= 7/2$) in both powder and single crystal EPR spectra is indicative of the presence of isotropic exchange interactions strong enough to collapse such structure. The single crystal EPR experiment in CoPic shows one or two resonance lines with approximately Lorentzian shape depending on the magnetic field orientation, in line with the monoclinic nature of the system. From the results of EPR, Anderson's model of exchange narrowing allowed the evaluation of an upper limit for the isotropic exchange interaction between magnetically inequivalent Co(II) ions, $|J_{1/2}| < \mu_B \cdot \Delta g \cdot \bar{B}/2 \sim 0.02 \text{ cm}^{-1}$, where the subscript 1/2 represents the isotropic exchange constant between effective spins $S' = 1/2$. The analysis of results obtained by magnetic susceptibility measurements at low temperature showed an antiferromagnetic interaction $J_{1/2(\text{Co-Co})} = -1.07(1) \text{ cm}^{-1}$, which can be attributed mainly to the exchange interaction between magnetically equivalent Co(II) ions, associated with a symmetrical double hydrogen bond.

With the objective of evaluating exchange coupling in systems formed by two paramagnetic metal ions of different chemical nature and with different electronic properties, the CuCoPic compound was synthesized and crystallized. In addition, the CuZnPic compound (isostructural and isomorphic to CoPic) was also synthesized and crystallized to evaluate the electronic properties of the isolated Cu(II) ions. CuZnPic spectra in powder and single crystal EPR experiments are typical of Cu(II) ions with hyperfine structure resolved with the copper nucleus ($I = 3/2$), without observing variations in the spectra at different temperatures. Cu(II) EPR spectra in CuCoPic show the same behavior as CuZnPic, with slightly wider linewidths at room temperature, but as the temperature decreases, the Cu(II) resonance lines broaden markedly without change of position. This phenomenon is attributed to the dipole interactions Cu(II)–Co(II) that are averaged out at high temperatures, but not at temperatures below 260 K, due to the lower relaxation rate of Co(II) ion at low temperature. These results indicate a magnetic origin of the broadening in CuCoPic. The linewidth difference at room temperature in CuCoPic is attributed to the isotropic exchange interaction Cu(II)–Co(II). Using Anderson's model of exchange narrowing, it was possible to evaluate $|J|_{\text{Cu-Co}} = 0.0015(2) \text{ cm}^{-1}$ for this interaction. Single crystal EPR experiments of CuCoPic and CuZnPic, together with the computational calculations, allowed us to confirm that the Cu(II) ion can replace Co(II) or Zn(II) ions, respectively, suffering Jahn–Teller distortion along the water molecules at apical positions of the Cu(II) ion, independently of the host matrix. This causes loss of symmetry of the double hydrogen bond between the metal centers, with the subsequent decrease in spin density on the apical ligands of copper. All these results determine the lowest value found for the exchange coupling constant between Cu(II) and Co(II), with respect to Co(II)–Co(II) in CoPic.

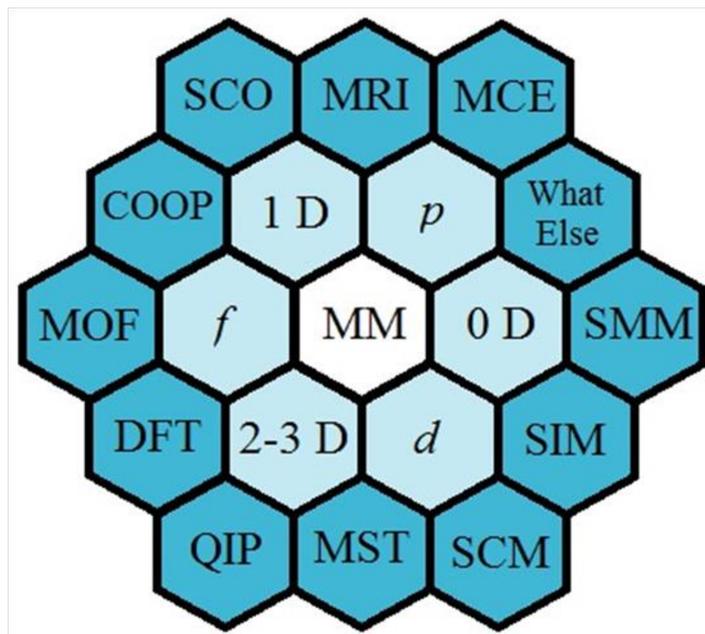
The results obtained from all these studies are not only relevant from the point of view of Molecular Magnetism, but they are also useful in the study of redox metalloenzymes, where metal ions are linked by similar chemical pathways to those studied in this Thesis.

INTRODUCCIÓN

1 Magnetismo Molecular

El Magnetismo Molecular es un campo de investigación multidisciplinario iniciado aproximadamente en la década de 1980 y que derivó de la magnetoquímica, área de la fisicoquímica que estudia las propiedades magnéticas de los compuestos químicos [1]. Esta disciplina, el Magnetismo Molecular, fue iniciada por un grupo de químicos que se propusieron como meta obtener compuestos químicos con propiedades magnéticas predeterminadas [2-4], para lo cual se requería profundizar/establecer correlaciones entre las propiedades magnéticas de un compuesto químico y su estructura. Establecer estas correlaciones implicó la unión de diferentes áreas como son la síntesis química, química estructural, química cuántica y magnetismo, que en general eran desarrolladas de manera independiente hasta esa fecha, y por ello el Magnetismo Molecular se desarrolló como un área de investigación multidisciplinaria. La amalgama de estas áreas en el Magnetismo Molecular resultó en distintos tipos de aplicaciones y nuevas áreas de trabajo, las cuales se resumen en la Figura 1.

El hexágono central de esta Figura 1 refiere al Magnetismo Molecular (MM) como disciplina central. El primer anillo que rodea al hexágono central tiene en cuenta la naturaleza de los orbitales atómicos (p , d , f) de los iones metálicos y/o moléculas orgánicas que originan el fenómeno magnético y la relevancia de la dimensionalidad (D) magnética de un compuesto. Finalmente, el segundo anillo más exterior refiere a los aspectos interesantes de las principales áreas de investigación y/o aplicaciones tecnológicas que se han derivado del Magnetismo Molecular. Como corolario de esta figura, se puede ver que el trabajo iniciado dentro del Magnetismo Molecular ha sido sumamente fructífero, ya que la misma no solo generó conocimiento original en la física y química de los compuestos magnéticos sino que también ha producido incontables aplicaciones tecnológicas.



- SCO*= *Spin crossover* – Entrecruzamiento de espines
MRI= *Magnetic Resonance Imaging* – Imágenes por Resonancia Magnética
MCE= *Magnetocaloric effect* – Efecto Magnetocalórico
SMM= *Single Molecular Magnet* – Imán Molecular Individual
SIM= *Single Ion Magnet* – Imán Iónico Individual
SCM= *Single Chain Magnet* – Imán de Cadena Individual
MST= *Molecular Spintronic* – Espintrónica Molecular
QIP= *Quantum Information* – Información Cuántica
DFT= *Density Funcional Theory* – Teoría del Funcional de la Densidad
MOF= *Metal-Organic Framework* – Marcos Organometálicos
COOP= *Cooperative Effects* – Efectos Cooperativos

Figura 1. Áreas vitales de investigación interdisciplinaria y aplicaciones que forman parte del Magnetismo Molecular (hexágono central). El primer anillo refiere a la naturaleza de los orbitales atómicos y la dimensionalidad magnética de los compuestos. El segundo anillo menciona las principales áreas de investigación y/o aplicaciones tecnológicas derivadas del Magnetismo Molecular (Figura modificada de Benelli y Gatteschi, 2015 [4]).

2 Algunos conceptos generales sobre el origen y la dimensionalidad de los materiales magnéticos

Los materiales magnéticos pueden ser de origen inorgánico, híbridos inorgánicos/orgánicos, así como también puramente orgánicos. Si bien el término material magnético es reservado generalmente para un sólido obtenido en un laboratorio de síntesis química o sólido presente en la naturaleza, es importante notar que esta definición es limitada, ya que el concepto debería ser extensivo a otros tipos de materiales. Ejemplo de ello son los sistemas biológicos, mas específicamente las metaloproteínas que presentan iones paramagnéticos en su estructura. Nosotros utilizaremos el término material magnético en el sentido mas amplio de la palabra sin importar su origen y estado físico.

Los materiales magnéticos se forman a partir de unidades moleculares discretas, como por ejemplo son los complejos de coordinación de iones paramagnéticos con moléculas orgánicas. Los iones magnéticos en estos complejos pueden formar centros mononucleares de un solo ion metálico, o centros polinucleares, estos últimos también denominados *clusters*. Desde el punto de vista magnético un *cluster* es un sistema finito de iones metálicos con espines desapareados que presentan un número finito de interacciones magnéticas que se denominan interacciones *intracluster*. En una situación ideal tanto los centros magnéticos mononucleares como los polinucleares no interaccionan entre sí, algo difícil de lograr en química, ya que la mayor o menor interacción entre centros magnéticos (interacciones intercentros) dependerá de las características propias del material en que estas moléculas estén insertas. La magnitud y tipo de las interacciones intercentros depende del tipo de unión química con las moléculas vecinas (covalente, puente de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, etc.), y de la distancia entre centros. Los sistemas que presentan características de centros magnéticamente aislados reciben también el nombre de sistemas diluidos, terminología que será utilizada en esta Tesis.

Cuando las interacciones intercentros son predominantes, las propiedades magnéticas del sistema cambian radicalmente respecto a las observadas en un sistema diluido. En este caso pasan a formar lo que se denomina un sistema extendido, mientras que en el caso que las interacciones entre centros sean despreciables, el sistema presenta características similares a las de un sistema diluido. En un sistema extendido las interacciones magnéticas intercentros son capaces de modular o alterar las propiedades magnéticas de los centros individuales.

Hasta este punto hemos intentado dar una clasificación de los materiales magnéticos sobre la base de las interacciones entre centros magnéticos, pero sin ahondar en detalle sobre qué son esas interacciones. Antes de introducirnos en el tema, solo un breve concepto. La energía de un sistema químico cuántico está determinada por el operador Hamiltoniano del sistema (\mathcal{H}). En este trabajo usaremos Hamiltonianos de espín del tipo HDVV (Heisenberg-

Dirac-Van Vleck) [5]. \mathcal{H} incluye además de los operadores de energía asociados con los centros individuales (\mathcal{H}_i) (por ejemplo: energía Zeeman, hiperfina y ZFS), los operadores asociados con las interacciones intercentro (\mathcal{H}_{ij}). Las interacciones magnéticas entre centros pueden ser transmitidas de dos maneras, a través de uniones químicas y a distancia. En las primeras la más importante es la interacción de intercambio isotrópico, la cual puede ser descrita a través del parámetro de intercambio (*exchange*) J ($\mathcal{H}_{ex(iso)} = J \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2$, donde \mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2 son dos espines interactuantes). La interacción de intercambio isotrópico se refiere a una interacción de origen electrostático que acopla dos espines entre ellos y que es mediada o transmitida por un camino químico que conecta ambos espines, también llamado camino de intercambio (*exchange pathway*). Si bien es una interacción de origen netamente electrostático, en general se denomina interacción de intercambio magnética (*magnetic exchange interaction*). Entre las segundas se puede mencionar la interacción dipolar, la cual representa la versión cuántica de la clásica interacción entre dos dipolos magnéticos. Estos conceptos necesarios para introducir el tema serán retomados y explicados con más detalle en Materiales y Métodos (Sección 17).

Con estos conceptos en mente, ahora es posible avanzar en el concepto de dimensionalidad magnética introducido en el primer anillo de la Figura 1. En primer lugar es importante aclarar que la dimensionalidad esta determinada por la magnitud de las interacciones intercentros, y si bien esa dimensionalidad se refiere a la magnética, también puede ser estructural. Ambos tipos de dimensionalidad suelen coincidir pero este hecho no es una regla. Un sistema con dimensionalidad 0 D se refiere a que la interacción entre centros es cero o despreciable. Este sistema corresponde a lo que se definió arriba como un sistema magnéticamente diluido. Una vez definido esto es trivial extender la definición a sistemas 3 D, la cual corresponde a un sistema donde todos los centros magnéticos interaccionan magnéticamente entre si de manera tridimensional. La extensión de este concepto a 2 D y 1 D es trivial también, y se refiere a sistemas formados por centros magnéticos donde las interacciones entre centros se transmiten a través del plano de una capa (*layer*) y de la línea de una cadena (*chain*), respectivamente. Dado que estas interacciones no están circunscriptas a un volumen definido del material magnético, sino que comprenden a todos los centros magnéticos del mismo, reciben el nombre de interacciones extendidas, y como consecuencia, estos materiales se denominan sistemas extendidos.

3 Técnicas experimentales usadas en Magnetismo Molecular

El estudio de las propiedades magnéticas de los sistemas paramagnéticos puede realizarse por técnicas termodinámicas, como mediciones de magnetización, susceptibilidad magnética o calor específico, o técnicas espectroscópicas como dicroísmo circular magnético y resonancia paramagnética electrónica (EPR), entre otras. En esta Tesis usaremos las técnicas de magnetización y susceptibilidad magnética en muestras policristalinas, y espectroscopia de EPR aplicada a muestras poli- y monocristalinas. Si bien las mediciones magnéticas y de EPR permiten en principio evaluar la dimensionalidad magnética y también, en forma independiente, todos los parámetros que caracterizan el Hamiltoniano del sistema bajo estudio, las dos técnicas presentan algunas limitaciones experimentales en los sistemas que estudiamos en este trabajo de Tesis.

Las mediciones magnéticas se aplican en general a muestras policristalinas desordenadas, material al cual se hace referencia como muestras de polvo en la jerga, por lo que lo que se mide en general son parámetros promedios del Hamiltoniano del sistema. La principal ventaja de esta técnica es que permite evaluar el signo de la constante J , por lo que permite evaluar completamente un parámetro que es relevante en todas las áreas disciplinarias del Magnetismo Molecular. La desventaja es que cuando los valores de J son del orden de 1 cm^{-1} o menores, los valores obtenidos tienen una alta incerteza en magnitud, aunque no en signo. La técnica tampoco es muy conveniente para estudiar muestras en solución. Por su parte, EPR es más versátil en este sentido ya que se puede trabajar con muestras en estado sólido y en solución, y si bien requiere de un mayor grado de especialización e infraestructura experimental, se puede obtener información muy valiosa cuando la técnica se aplica a muestras orientadas, ya que permite en principio evaluar todas las magnitudes tensoriales del Hamiltoniano del sistema. La ventaja de la espectroscopia de EPR es que es altamente apropiada para cuantificar valores de $J < 1 \text{ cm}^{-1}$, pero no permite evaluar su signo. Los sistemas que se estudiarán en esta Tesis corresponden a sistemas débilmente acoplados por intercambio, por lo que se requirió el uso combinado de las dos técnicas. Detalles de ambas técnicas se describirán en la Sección 12 y 15 de Materiales y Métodos.

4 Magnetismo de los metales de transición

Los metales de transición están involucrados en múltiples procesos biológicos, químicos y físicos, y poseen una amplia variedad de propiedades fisicoquímicas. La diversidad de sus usos, naturales y artificiales, se debe a que poseen estructuras electrónicas con capas total o parcialmente llenas, lo que les permite presentar distintos estados de oxidación estables y ser coordinados por átomos no metálicos ricos en electrones como O, N y S. El hecho de que muchos metales de transición son paramagnéticos en uno o más estados de oxidación se debe a que presentan electrones desapareados en su última capa, lo que les imparte determinadas propiedades magnéticas.

El Magnetismo Molecular nació con los metales de transición, en particular los que tienen electrones desapareados en la capa $3d$, (primer anillo de la Figura 1) y a lo largo de la historia de la química de coordinación, el magnetismo ha sido una poderosa herramienta para entender la estructura electrónica de una gran cantidad de sistemas sintetizados con características esenciales y diferentes como el número de coordinación, la naturaleza de los ligandos, la geometría, la simetría del entorno, entre otras. Los orbitales d juegan un rol fundamental en el campo del Magnetismo Molecular, ya que sus características intrínsecas combinadas con la versatilidad química de los metales de transición ofrecen la chance de sintetizar compuestos con un amplio rango de propiedades magnéticas. Los orbitales p (primer anillo de la Figura 1) son reactivos e inestables y sus propiedades magnéticas no son relevantes en sí mismas, pero proporcionan información estructural. Por ejemplo, una propiedad atractiva de los radicales orgánicos es que pueden unirse a los iones de metales de transición o tierras raras, mostrando acoplamientos fuertes [4, 6].

Si bien el Magnetismo Molecular, se inició principalmente con los iones $3d$, en los últimos años el campo se ha ampliado notablemente a partir del estudio de iones $4f$. Los orbitales f (primer anillo de la Figura 1) se descartaron originalmente dentro del Magnetismo Molecular, debido a que son orbitales muy poco reactivos. Los lantánidos o tierras raras son los elementos con electrones de valencia $4f$, lo que les da una química bastante pobre con el predominio del estado de oxidación +3. Con algo de retraso en comparación con los iones que contienen orbitales d , los lantánidos se convirtieron en uno de los puntos focales de la espintrónica molecular [4], disciplina que se describirá brevemente más adelante en la Sección 6. Los iones con orbitales p y f no se estudian en esta Tesis y por lo tanto no se analizarán en detalle.

Ejemplos representativos de iones metálicos magnéticos originados de orbitales $3d$ son los iones Cu(II) y Co(II) que se estudian en esta Tesis. El primero de ellos, el ion Cu(II), posee configuración electrónica $[Ar]3d^9$ con espín $S=1/2$. Presenta una química de coordinación amplia y relativamente simple, lo que permite obtener compuestos con propiedades estructurales que pueden ser variados en muchos casos de manera sistemática. Sus compuestos generalmente presentan señales de EPR en amplios rangos de temperatura, incluyendo la temperatura ambiente. Las interacciones magnéticas en compuestos diméricos de Cu(II) pueden llegar a tener magnitudes de cientos de números de onda [7], y pueden ser también muy pequeñas dependiendo de la distancia y los caminos químicos que conectan los iones Cu(II).

A diferencia del Cu(II) que solo puede estar en una única configuración de espín ($S=1/2$), el Co(II) es un ion de transición $[Ar]3d^7$ que puede presentarse bajo la forma de bajo ($S=1/2$) o alto espín ($S=3/2$) dependiendo de la relación entre la energía del campo cristalino y la energía de apareamiento de los electrones. Estas interacciones producen una amplia variedad de comportamientos magnéticos, que dependen fuertemente de los detalles de la estructura molecular y del resultante esquema de niveles [3, 8]. Si bien en los últimos treinta años se han obtenido resultados espectroscópicos y magnéticos en muchos compuestos de Co(II), la correlación entre magnetismo y estructura en sistemas de Co(II) de alto espín se puede considerar, comparada con el ion Cu(II), que está en sus inicios.

5 Importancia de los ligandos en el Magnetismo Molecular

Entender los niveles de energía de los iones aislados o libres es importante para entender las propiedades magnéticas, pero se debe tener en cuenta que esos niveles pueden cambiar cuando los iones están coordinados por ligandos. Se puede llamar ligando a todo átomo/molécula neutro o iónico que interactúa con el ion metálico a través de uno o varios átomos [4]. Existen múltiples ejemplos de ligandos, entre ellos, el ion óxido (O^{2-}), el ion hidróxido (OH^-), el agua (H_2O), carboxilatos ($RCOO^-$, donde $R = H, CH_3, C_2H_5$, etc.), aminas aromáticas, entre otros. Los ligandos se clasifican en monodentados, aquellos que coordinan el ion metálico a través de un solo átomo, o polidentados, aquellos que coordinan el metal a través de dos o más átomos (también llamados quelatos). Los carboxilatos son ejemplos representativos de los dos tipos, ya que pueden coordinar el ion metálico de manera mono- y polidentada. En esta Tesis serán utilizados los ligandos Ácido Picolínico y Dipicolínico que presentan uno o dos grupos carboxilatos, respectivamente, en posición orto de un anillo aromático formado por cinco átomos de carbono y un átomo de nitrógeno. Este último también coordina el ion metálico junto con los grupos carboxilatos.

Los ligandos cumplen dos roles en los compuestos de coordinación. Uno es obviamente el de coordinar el ion metálico pero un segundo rol también esencial es el de proveer los caminos químicos mediante los cuales se relacionan iones metálicos vecinos para formar la red cristalina en el caso de un sólido. Los ligandos con ácidos carboxílicos como el Ácido Picolínico y el Dipicolínico son ligandos muy versátiles en este sentido ya que además de coordinar el ion metálico a través de dos o tres posiciones, originan una gran variedad de uniones químicas intercentros por lo que son relevantes para efectuar correlaciones entre magnetismo y estructura. Además, la preparación de estos sistemas es relativamente simple, tratándose mayormente de la reacción directa entre el ácido seleccionado y el ion metálico apropiado. Estos ligandos son capaces de actuar como unidades de unión, generando sistemas de todas las dimensionalidades descritas antes pero que en su mayoría son sistemas extendidos. Los caminos de intercambio provistos por estos ligandos no se circunscriben solamente a los puentes carboxilatos, sino que también pueden interactuar con moléculas vecinas a través de una variedad de interacciones no covalentes como ser puentes de hidrógeno o interacciones hidrofóbicas a través del apilamiento de anillos aromáticos, del tipo π - π , π -metal, entre otras. La relevancia de estas uniones en el Magnetismo Molecular será descrita en la sección siguiente.

6 Magnetismo Molecular y su relación con la Biología

Como se muestra en la Figura 1, el Magnetismo Molecular impacta no solo en la comprensión a nivel básico de los fenómenos magnéticos en materiales (primer anillo de la Figura 1), sino también en potenciales aplicaciones tecnológicas (segundo anillo de la Figura 1). Las aplicaciones tecnológicas son varias entre las que se cuentan disciplinas como la espintrónica, orientada a regular no solo la carga sino el espín de los electrones, empleando materiales magnéticos y generando distintos dispositivos, y la informática cuántica, con la que se pretende aprovechar las propiedades cuánticas de la materia y usarlas para desarrollar una nueva forma de almacenar y emplear información que son imposibles con las herramientas clásicas. Dado que no es objeto de esta Tesis desarrollar trabajos tendientes a estudiar problemáticas en esta dirección no se desarrollarán estas aplicaciones, pero los lectores interesados en conocer más en profundidad sobre las mismas pueden consultar la referencia [4].

Un interés del Magnetismo Molecular, y que probablemente sea el menos visualizado como tal, es indudablemente en Biología. El cruce entre estas dos disciplinas consideradas, salvo raras excepciones, radicalmente diferentes por la comunidad científica, radica en que aproximadamente un tercio de las proteínas de los organismos vivos esenciales para la vida en el planeta contienen centros metálicos/orgánicos paramagnéticos en sus estructuras y que son esenciales para que la proteína desarrolle su función. Es por ello (“la falta de visualización”) que vamos a desarrollar esta aplicación con más profundidad.

Un hecho bien conocido hoy en día es que la química de los organismos vivos requiere de metaloproteínas que contienen metales de transición en sus sitios activos y/o centros de transferencia electrónica para llevar a cabo complejos procesos metabólicos [9]. Entre los procesos más paradigmáticos se encuentran sin duda la respiración celular para generar energía [10], y la química llevada a cabo por bacterias que participan en los ciclos biogeoquímicos del N, O, S, C, e H. Es interesante notar que solamente un pequeño número de metales de transición es utilizado por los sistemas biológicos [11], cuestión que parece estar relacionada con la abundancia relativa de esos metales y con la estabilidad termodinámica de esos centros activos en las metaloproteínas [9]. De hecho, hierro, cobre y zinc son metales de transición abundantes, y son a su vez de importancia en bioquímica. En la Tabla 1, se citan algunos ejemplos de sistemas biológicos en los que participan metales de transición.

Tabla 1. Algunos ejemplos de sistemas biológicos en donde participan metales de transición.

Sistema Biológico	Ion metálico	Referencia
Centro que cataliza la oxidación del H₂O a O₂ del fotosistema II (PsII) en plantas, algas verdes y cianobacterias	Complejo polinuclear de Mn, O y Ca	[12, 13]
Enzima NiFe hidrogenasa, esencial en el ciclo del H y cataliza reversiblemente la reducción de H⁺ a H₂ en muchas bacterias	Ni	[14]
Cadenas de transporte de electrones involucradas en la fotosíntesis y en la respiración	Fe(II/III) y Cu(I/II)	[10]
Centro catalítico que reduce N₂ a NH⁴⁺ en la enzima nitrogenasa, proteína esencial en el ciclo biogeoquímico del N	Cluster con varios átomos de Fe y un átomo de Mo	[15, 16]
Catálisis de reacciones de óxido reducción que involucran el intercambio de dos electrones y un átomo de O, actuando sobre diversos sustratos (xantina oxidasa, nitrato reductasa, aldehído oxidoreductasa).	Mo	[17, 18]
Enzima metionina sintetasa con su cofactor cobalamina, proteínas tales como prolidasa, glucosa isomerasa, nitrilo hidratasa, lisina-2,3-aminomutasa, metilmalonil-CoA-carboxitransferasa	Co	[19, 20]
Proteínas di- y trinucleares de Zn(II): fosfotriesterasa (PTE), agente degradante de los organofosforados (OpdA), fosfatasa alcalina, fosfolipasa C, nucleasa P1, Metalo-β-lactamasas (participan de la resistencia a antibióticos en bacterias)	Zn(II)	[21-24]

Como se observa en esta tabla muchos de estos metales de transición son paramagnéticos en uno o más estados de oxidación, como por ejemplo Cu(II), Fe(III, II), Mn(II, IV), Ni(II), Mo(V), donde el estudio de sus propiedades e interacciones magnéticas ha proporcionado información valiosa sobre la estructura y función de las metaloproteínas. Por el contrario, el ion Zn(II) cumple roles desde una simple función estructural, como por ejemplo en las proteínas de Zn(II) que regulan la expresión de genes [11], hasta más complejos como el de actuar como ácido de Lewis en el sitio activo de varias enzimas, como por ejemplo la superóxido dismutasa [25].

Si bien el Zn(II) es un ion diamagnético y por lo tanto no favorable para ser estudiado con la mayoría de las técnicas espectroscópicas, exhibe propiedades químicas muy parecidas a las del ion Co(II) en el sentido que el ion Zn(II) puede ser reemplazado por Co(II) sin provocar mayores cambios estructurales en el sistema huésped. De esta manera el sistema puede ser estudiado a través de las propiedades espectroscópicas del ion Co(II), las cuales, si bien son más complicadas y menos entendidas que las del Cu(II), permiten obtener información valiosa sobre sistemas que de otra manera no podrían ser estudiadas espectroscópicamente. Entre ellos, fue posible estudiar mecanismos catalíticos cuando se conserva la función de la enzima [21, 22, 26-28] u obtener información sobre cambios en los sitios metálicos durante la función de la proteína [29-34]. También se han caracterizado metaloproteínas que contienen naturalmente cobalto, donde el catión está unido a residuos de aminoácidos [35, 36], y en las que cumple un rol meramente estructural. El cobalto exhibe una marcada versatilidad química y bioquímica, manifestada en moléculas biológicas, además de las mencionadas en la Tabla 1, como la vitamina B₁₂ y la coenzima B₁₂, que es uno de los sistemas biológicos más conocidos de cobalto [37].

Uno de los aspectos más estudiado en metaloproteínas es la problemática de transferencia electrónica en enzimas redox y proteínas de transferencia electrónica. Los centros metálicos en estos sistemas están puenteados por caminos químicos que no solo cumplen un rol estructural sino que también pueden servir como caminos de transferencias electrónica. La asignación de un dado camino químico como camino de transferencia electrónica en proteínas es usualmente realizada indirectamente a partir de estudios de transferencia electrónica los cuales son contrastados con información estructural de la proteína bajo estudio. Esto se realiza sin mediar ningún estudio que permita avalar la capacidad de un dado camino químico como camino de transferencia electrónica. Como se discutirá luego, importante información sobre estos aspectos puede ser obtenida a partir del estudio sistemático de complejos bioinorgánicos de Cu(II), que presentan en su estructura iones metálicos acoplados por intercambio. Este es uno de los aspectos donde el Magnetismo Molecular y en particular la determinación de la constante J es relevante y muestra su aplicación en Biología, ya que se ha demostrado que la velocidad de

transferencia electrónica entre dos centros metálicos paramagnéticos unidos por un camino químico de un dado sistema biológico está asociada a la constante J cuando los caminos de intercambio y de transferencia electrónica coinciden [38]. Este hecho, el cual puede ser demostrado por cálculos cuánticos relativamente simples desarrollados a partir de estudiar el efecto túnel en un sistema mecánico cuántico, es de gran ayuda ya que la constante J mide en última instancia la mayor o menor capacidad de un enlace químico para deslocalizar densidad electrónica. En resumen, la información obtenida en complejos bioinorgánicos simples puede ser relevante para obtener información sobre un sistema biológico mucho más complejo.

Por otro lado, están comenzando a usarse cada vez más intensivamente en estudios de metaloproteínas, técnicas de biología molecular orientadas a realizar mutaciones sitio-dirigida de determinados residuos aminoácidos de la proteína [39-41] ya sea para determinar cuál es el rol de determinados residuos de aminoácidos en la función de las proteínas o para poder maximizar la función catalítica que desarrollan. El objetivo de estos estudios no es solo meramente académico, ya que lo que se persigue en última instancia es poder reproducir a nivel industrial los procesos catalíticos de estas enzimas para obtener productos con valor agregado que son generalmente obtenidos a través de procesos químicos tradicionales no amigables con el medioambiente.

7 Los sistemas modelo y su importancia en Biología y Magnetismo Molecular

Una de las cuestiones básicas de la investigación en metaloproteínas es identificar y caracterizar la estructura y función de los centros metálicos en los procesos en que ellas están implicadas. Debido al gran tamaño de estos biopolímeros, es difícil obtener información estructural de alta resolución sobre la esfera de coordinación del metal, y debido a la complejidad de la molécula, son difíciles de medir otras propiedades fisicoquímicas. Aquí es donde se vuelve relevante y/o necesario el uso de sistemas modelo biomiméticos. Un sistema modelo es un compuesto de estructura relativamente simple, comparado con una proteína, que posee alguna característica similar a ésta. Esa característica puede ser su función (modelo funcional), algún aspecto de su estructura (modelo estructural) o alguna característica espectral (modelo espectroscópico). Los sistemas modelo pueden ser utilizados para estudiar en forma sistemática problemas tales como efectos producidos por variaciones en las geometrías de coordinación, cambios de ligandos y reactividad química. Por otro lado y dado que la estructura de la primera esfera de coordinación es la que influye más intensamente sobre el comportamiento espectroscópico del centro metálico, los estudios espectroscópicos de sistemas modelo son aproximaciones valiosas para identificar y caracterizar centros similares presentes en sistemas naturales, todavía no bien definidos. El objetivo final no es necesariamente la

duplicación de propiedades naturales, sino aumentar el conocimiento en torno a cuestiones específicas vinculadas a aspectos y propiedades estructurales, electrónicas, espectroscópicas, magnéticas y mecánicas de los sistemas biológicos.

Si bien el término sistema modelo es usualmente poco usado en Magnetismo Molecular, esta disciplina utiliza extensivamente compuestos químicos que son sintetizados para evaluar una determinada propiedad fisicoquímica relacionada con la estructura (por ejemplo la constante J) y así poder efectuar correlaciones magneto-estructurales. Este trabajo ha permitido por ejemplo poder desarrollar teorías semiempíricas que son actualmente utilizadas para racionalizar resultados experimentales. Ejemplo de ello es la teoría del intercambio de Kahn en la que se estableció que la magnitud de la constante J depende de la deslocalización de la densidad de espín desapareado sobre el camino químico que puentea dos centros interactuantes [42]. En este punto es donde se puede ver la relación entre Magnetismo Molecular y Biología ya que el fenómeno de interacción entre dos centros metálicos es un punto de cruce entre la fisicoquímica de los materiales magnéticos y el rol de los sitios de reacción polinucleares en procesos biológicos. En última instancia los sistemas generados son producto de metodologías como química sintética y química estructural, que se estudian con técnicas del Magnetismo Molecular para resolver problemáticas que comparten muchísimos objetivos.

Ejemplo de ello es el estudio de los caminos químicos de intercambio en metaloproteínas discutido en la sección anterior, el cual puede ser resuelto o al menos racionalizado estudiando sistemas modelo, que es lo que investigamos en este trabajo de Tesis. De la misma manera, el estudio de caminos de transferencia electrónica en metaloproteínas, puede ser utilizado como base para sintetizar un dado complejo que permita reproducir en un ámbito no biológico una cierta función o propiedad diseñada por la naturaleza y así poder reproducirla en un laboratorio de síntesis. Resumiendo, y repitiendo conceptos ya enunciados anteriormente, dos disciplinas completamente diferentes comparten principios que les permiten enriquecerse mutuamente.

En este punto es necesario preguntarse por qué un sistema extendido acoplado débilmente por intercambio como los estudiados en esta Tesis mediante técnicas del Magnetismo Molecular es relevante para entender un problema biológico. La respuesta se basa precisamente en lo que discutimos en el párrafo anterior, a lo que hay que agregarle que las constantes de transferencia electrónica (k_{et}) en proteínas, las cuales son del orden de 1 ms o menores se corresponden con valores para la constante J menores a 1 cm^{-1} [43]. La determinación de $J < 1 \text{ cm}^{-1}$ es un campo de investigación poco abordado en el Magnetismo Molecular, siendo la razón de ello la dificultad para medir valores de ese orden mediante técnicas magnéticas termodinámicas. La otra razón es que valores de J de ese orden se dan generalmente cuando intervienen caminos químicos covalentes que involucran tres o más

átomos diamagnéticos, o caminos químicos en los que están involucradas interacciones no covalentes como las interacciones hidrofóbicas o los puentes de hidrógeno. Es aquí donde EPR se torna una técnica sumamente útil, ya que permite medir de manera selectiva constantes de acoplamiento muy chicos ($< 1 \text{ cm}^{-1}$).

8 Líneas generales de la problemática que se investiga y organización del manuscrito

En este trabajo mediremos constantes de acoplamientos J asociadas con caminos químicos no covalentes como puentes de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas y combinaciones entre ellos utilizando complejos de coordinación de iones Cu(II) y Co(II) con los ligandos Ácido Picolínico y Dipicolínico. El rol de los caminos químicos con puentes covalentes, como los puentes carboxilato, como único camino en Magnetismo Molecular está ampliamente documentado [5, 44, 45]. Este no es el caso de los puentes de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas, sobre los cuales los ejemplos son escasos.

El interés en los puentes de hidrogeno es variado e implica desde aplicaciones tecnológicas hasta generar conocimiento para ser utilizados en sistemas biológicos. El enlace puente de hidrógeno se puede considerar como una interacción donador-aceptor (D-A) que incluye un átomo de hidrógeno, y cuya energía de enlace puede ser muy diversa, generando distintos tipos de puentes de hidrógeno (fuertes, moderados y débiles) [46]. Los puentes de hidrógeno son una componente esencial en la estructura y función de las moléculas biológicas y están presentes en todos los procesos biológicos que requieren reconocimientos intermoleculares rápidos. Son esenciales para mantener las moléculas en estados activos, permitiendo que las reacciones biológicas se produzcan. La formación simultánea de varios puentes de hidrógeno entre donores y aceptores estéricamente complementarios determina la gran especificidad que requieren estos procesos. No solo desempeñan un papel clave en las interacciones de las estructuras biológicas, sino que además son de importancia en la química supramolecular y la ingeniería de cristales. Como tales, también son importantes para comprender las propiedades de los materiales magnéticos relevantes. En particular, para algunos compuestos de coordinación que contienen Cu(II), se ha demostrado que la variación de posibles interacciones supramoleculares puede influir sustancialmente en las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación relacionados [47].

Al igual que con el tema de los puentes de hidrógeno, se puede considerar que las interacciones hidrofóbicas fueron también de alguna manera subvaloradas dentro del Magnetismo Molecular. Existen distintos tipos de interacciones hidrofóbicas, siendo las más

comunes las interacciones π - π . Esta interacción fue en principio no considerada como camino de intercambio, dado que los valores de la constante J medidos con mediciones magnéticas dan valores no detectables por esa metodología. Los valores de J asociados con interacciones hidrofóbicas están ciertamente relacionados con las características estructurales del camino químico, se sabe que a mayor distancia entre los anillos π - π interactuantes, menor es el valor de la constante J ; por el contrario, a mayor superposición de los anillos, mayor es el valor de J . No obstante ello existen muchas variantes estructurales con estas interacciones. Además de la clásica interacción π - π , interacciones como π -metal, CO- π , o la presencia de caminos químicos donde coexisten interacciones de distinta naturaleza es un aspecto poco abordado dentro del Magnetismo Molecular.

Otro aspecto dentro del Magnetismo Molecular que ha sido menos tenido en cuenta es el caso de los complejos formados por heteroiones, lo cual se debe a la complejidad que implica sintetizar complejos con estas características. Una estrategia poco aprovechada para la obtención de este tipo de sistemas es la de dopar con impurezas de iones magnéticos, sistemas extendidos de otro ion magnético. Esta estrategia será utilizada en esta Tesis donde lo que se perseguirá es tratar de dar algún conocimiento sobre el mecanismo de acoplamiento por intercambio entre heteroiones, en particular, de un par Cu(II)-Co(II).

La presentación de esta Tesis está organizada de la manera que se describe a continuación. El manuscrito cuenta con cinco partes, en la primera parte se realiza una **Introducción** al tema y la importancia del Magnetismo Molecular.

En la segunda parte se detallan el **Objetivo** General y los Objetivos Específicos del presente trabajo.

En la tercera parte, **Materiales y Métodos**, se describe la síntesis y cristalización de los compuestos estudiados, su identificación y caracterización estructural, y la forma en que fueron realizadas las mediciones magnéticas y de EPR. Además, se describirán principios básicos de EPR y algunos conceptos teóricos necesarios para entender los resultados experimentales.

En la cuarta parte se presentan los **Resultados** obtenidos para el compuesto de Cobre (Sección I) y para los compuestos de Cobalto (Sección II) estudiados.

En la quinta parte, **Discusión de Resultados y Conclusiones**, se discutirán los resultados obtenidos para los compuestos estudiados y se compararán con los obtenidos por otros autores, a los fines de establecer conclusiones generales que puedan ser aplicadas al estudio de otros sistemas bioinorgánicos y biológicos. Se incluyen las perspectivas de trabajos futuros.

OBJETIVOS DEL TRABAJO

El objetivo general del presente trabajo de Tesis es estudiar y caracterizar sistemas extendidos donde los iones metálicos están unidos por caminos químicos no covalentes que pueden transmitir interacciones de intercambio y evaluar esas interacciones, de manera que esos resultados puedan ser utilizados en el estudio de sistemas biológicos, como ser metaloproteínas o proteínas de transferencia electrónica, o bien para el diseño de nuevos materiales magnéticos. En particular se estudian las propiedades estructurales, espectroscópicas y magnéticas de compuestos de Cu(II) ($S= 1/2$) y Co(II) de alto espín ($S= 3/2$) utilizando difracción de rayos X, espectroscopia de EPR, mediciones magnéticas y cálculos computacionales. La Tesis se basa en el estudio de los compuestos Cu(II)-Ácido Dipicolínico [diaqua-(piridina-2,6-dicarboxilato) Cobre(II)] (CuDipic), Co(II)-Ácido Picolínico [trans-diaqua-bis(picolinato-N,O)-Cobalto(II) dihidratado] (CoPic) y CoPic dopado con Cu(II) [CuCoPic] y su análogo isoestructural Zn(II)-Ácido Picolínico (ZnPic) dopado con iones Cu(II) y Co(II) (CuZnPic y CoZnPic, respectivamente).

Objetivos específicos:

Para el compuesto de Cu(II):

- ❖ Sintetizar y cristalizar el compuesto CuDipic, y caracterizarlo fisicoquímicamente mediante técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y espectroscópicas.
- ❖ Estudiar las propiedades electrónicas del ion Cu(II) mediante EPR en muestras policristalinas y monocristales orientados.
- ❖ Determinar las propiedades magnéticas mediante mediciones de susceptibilidad magnética para obtener información que complemente la obtenida por EPR.
- ❖ Determinar y caracterizar las interacciones magnéticas del compuesto y analizarlas en el contexto utilizando modelos físicos apropiados.
- ❖ Efectuar correlaciones entre magnetismo y estructura con especial énfasis de establecer la importancia relativa de los diferentes caminos químicos en transmitir el intercambio.
- ❖ Racionalizar los resultados experimentales obtenidos con cálculos computacionales.

Para los compuestos de Co(II):

- ❖ Sintetizar y cristalizar el compuesto magnéticamente concentrado CoPic, y los sistemas dopados CuCoPic, CuZnPic y CoZnPic, y caracterizarlos fisicoquímicamente mediante técnicas de DRX y espectroscópicas.
- ❖ Estudiar las propiedades electrónicas del ion Co(II) en muestras policristalinas y monocristales orientados de estos compuestos mediante espectroscopia de EPR y mediciones de susceptibilidad magnética y magnetización.
- ❖ Caracterizar por EPR el compuesto CuZnPic para obtener información sobre el sitio del ion Cu(II) aislado y usar esta información para evaluar interacción de intercambio Cu(II)–Co(II) en el compuesto CuCoPic.
- ❖ Evaluar cómo se produce la distorsión estructural producida por efecto Jahn–Teller del ion Cu(II) en los compuestos CuZnPic y CuCoPic utilizando EPR y cálculos computacionales.
- ❖ Evaluar los efectos sobre la interacción de intercambio entre iones cuando se introduce una impureza en la red cristalina que modifica el camino químico.

MATERIALES Y MÉTODOS

9 Síntesis y cristalización

9.1 Compuesto de Cobre

Se disolvieron 0,442 g (2 mmol) de Carbonato Básico de Cobre [$\text{CO}_3\text{Cu}\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$] (Fluka) en 100 mL de agua destilada a 65 °C para alcanzar una concentración final de 20 mM. Luego, se adicionaron 0,668 g (1 mmol) de Ácido Dipicolínico (Sigma), manteniendo en agitación y a 65°C durante 2 horas. En el momento en que se incorporó el Ácido Dipicolínico la solución pasó de color verde oscura a celeste y se terminó de disolver todo el carbonato. La solución se filtró utilizando una membrana de acetato de celulosa (*Maine Manufacturing, LLC*) de 0,22 μm de tamaño de poro.

Para la obtención de monocristales, la solución se repartió en vasos de precipitado de 100 mL y se colocaron en estufa a 65°C durante 2 horas. Pasado ese tiempo, se retiraron de la estufa y se dejaron cristalizar a temperatura ambiente. La síntesis de estos cristales se realizó siguiendo el método reportado con anterioridad [48].

Después de unos días, se obtuvieron monocristales prismáticos de color azul. Como se verá en la Sección 21.1, los monocristales son bastante inestables fuera de la solución madre en condiciones ambientales, por lo que todas las mediciones se debieron realizar con monocristales extraídos de la solución madre inmediatamente antes de realizados los experimentos.

9.2 Compuestos de Cobalto

Con el fin de obtener los cristales que se mencionan en la Tabla 2 se disolvieron las cantidades indicadas de las sales correspondientes para cada compuesto en agua destilada. Las soluciones de los compuestos dopados se mantuvieron en agitación a 80°C hasta total disolución de las sales correspondientes. Todas las soluciones preparadas, se filtraron utilizando el mismo tipo de membrana de acetato de celulosa que la utilizada para el compuesto de cobre.

Las soluciones resultantes se dejaron evaporar lentamente en vasos de precipitado tapados con papel a las temperaturas indicadas en la Tabla 3. Aquellos compuestos que contenían Zn(II) requerían una temperatura de cristalización superior a los 30°C debido a que a temperatura ambiente estas soluciones eran propensas al crecimiento de hongos.

Al cabo de pocos días aparecieron cristales de todos los compuestos detallados en la Tabla 2, éstos se filtraron, se lavaron con una pequeña cantidad de agua destilada, se dejaron secar al aire y se guardaron a temperatura ambiente. Todos los compuestos dopados resultaron ser morfológicamente idénticos a los compuestos puros de CoPic y ZnPic.

Tabla 2. Compuestos de cobalto sintetizados. Se indican las cantidades utilizadas de cada sal para generar los distintos compuestos y el volumen final de la solución.

Compuestos	Acetato de Cobalto·4H ₂ O (Avocado Research Chemicals)	Acetato de Zinc·2H ₂ O (Merck)	Acetato de Cobre·H ₂ O (Merck)	Ácido Picolínico (Sigma-Aldrich)	Volumen Final
CoPic	0,249 g (1 mmol)			0,246 g (2 mmol)	50 ml
ZnPic		0,219 g (1 mmol)		0,246 g (2 mmol)	50 ml
CuCoPic (1:10)	1,9987 g (8 mmol 40 mM)		0,0204 g (0,1 mmol 2 mM)	2,1680 g (17,6 mmol 88 mM)	200 ml
CuZnPic (1:10)		0,2221 g (1 mmol 20 mM)	0,0204 g (0,1 mmol 2 mM)	0,2720 g (2,2 mmol 44 mM)	50 ml
ZnCoPic (1:10)	1,9987 g (8 mmol 40 mM)	0,1765 g (0,8 mmol 4 mM)		2,1680 g (17,6 mmol 88 mM)	200 ml
ZnCoPic (1:3)	0,4982 g (2 mmol 40 mM)	0,1460 g (0,665 mmol 1,3 mM)		0,6562 g (5,3 mmol 106,6 mM)	50 ml
CoZnPic (1:5)	0,0996 g (0,4 mmol 8mM)	0,4390 g (2mmol 40 mM)		0,5909 g (4,8 mmol 96mM)	50 ml
CoZnPic (1:10)	0,1998 g (0,8 mmol 4 mM)	1,7580 g (8 mmol 40 mM)		2,1675 g (17,6 mmol 88 mM)	200 mL
CoZnPic (1:20)	0,0996 g (0,4 mmol 2mM)	1,7559 g (8 mmol 40 mM)		2,0682 g (16,8 mmol 84 mM)	200 ml
CoZnPic (1:30)	0,0648 g (0,26 mmol 1,3 mM)	1,7559 g (8 mmol 40 mM)		2,0338 g (16,52 mmol 82 mM)	200 ml

Tabla 3. Temperatura de cristalización y color de los cristales para cada uno de los compuestos de cobalto sintetizados.

Compuesto	Temperatura de cristalización	Color del cristal
CoPic	Temperatura ambiente (~25°C)	Naranja intenso
ZnPic	37,5°C	Transparentes
CuCoPic (1:10)	Temperatura ambiente (~25°C)	Naranja intenso
CuZnPic (1:10)	37,5°C	Celestes pálido
ZnCoPic (1:10)	37,5°C	Naranja intenso
ZnCoPic (1:3)	37,5°C	Naranja intenso
CoZnPic (1:5)	37,5°C	Naranja
CoZnPic (1:10)	37,5°C	Naranja pálido
CoZnPic (1:20)	37,5°C	Naranja pálido
CoZnPic (1:30)	37,5°C	Naranja pálido

10 Identificación de los compuestos

10.1 Difracción de rayos X de polvo

Todos los compuestos obtenidos en esta Tesis fueron identificados mediante experimentos de difracción de rayos X (DRX) de polvo en muestras finamente molidas, a los fines de comparar los difractogramas obtenidos con los reportados en la Base de Datos Cristalográfica de Cambridge, comparando la posición y la relación de intensidades de los máximos de difracción, con los simulados a partir del programa *Mercury*[®].

Se utilizó un difractómetro Shimadzu XD-D1 perteneciente al Centro Nacional de Catálisis (CENACA), ubicado en la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral. Las muestras se obtuvieron moliendo finamente monocristales en un mortero de ágata, y colocando este polvo dentro de una cavidad de 15 mm de diámetro por 1 mm de profundidad grabada en una placa rectangular de vidrio de 35 × 55 mm. Se compactó el polvo con una espátula para generar una superficie plana de muestra nivelada con la placa de vidrio. Como fuente de rayos X se utilizó un ánodo de Cu ($\lambda = 1,54$ nm), y se realizaron barridos en la configuración $\theta:2\theta$, es decir, la superficie de la muestra forma un ángulo θ con respecto al haz incidente, y el detector se coloca a un ángulo 2θ , de modo tal que mide la intensidad del haz

difractado, desde un ángulo inicial $2\theta = 5^\circ$ hasta un ángulo final $2\theta = 5^\circ$ a una velocidad de $2^\circ/\text{min}$.

Los programas provistos por CCDC (*Cambridge Crystallographic Data Center*) se utilizaron para la búsqueda en la base de datos cristalográficos y la visualización de las estructuras cristalinas. El Departamento de Física de la Facultad cuenta con una licencia de uso de la Base de Datos Cristalográfica de Cambridge. En la Tabla 4 se resumen los datos cristalográficos de los tres compuestos puros sintetizados y cristalizados. Posteriormente se analizan con más detalles la estructura molecular y cristalina de cada compuesto.

Tabla 4. Datos cristalográficos de los compuestos CuDipic, CoPic y ZnPic. Los números entre paréntesis indican el error de la magnitud.

	CuDipic	CoPic	ZnPic
Nombre del Compuesto en CCDC	ECAFIX05	APICCO05	ZNPICH07
Fórmula	$C_7H_7CuNO_6$	$C_{12}H_{12}CoN_2O_6 \cdot 2(H_2O)$	$C_{12}H_{12}N_2O_6Zn \cdot 2(H_2O)$
Peso Molecular (g/mol)	264,6796	375,1972	381,6440
Sistema cristalino / Grupo Espacial	Triclínico / $P\bar{1}$	Monoclínico / $P 2_1/n$	Monoclínico / $P 2_1/n$
a (Å)	4,7239(2)	9,790(2)	9,773(1)
b (Å)	8,9845(4)	5,130(1)	5,1640(7)
c (Å)	10,3454(4)	14,520(3)	14,534(0)
α (°)	81,132(4)	90	90
β (°)	85,697(4)	90,41(3)	90,198(3)
γ (°)	83,312(4)	90	90
Volumen de la celda (Å³)	430,148	729,215	733,524
Z	2	2	2

10.2 Cuantificación de metales

Para los compuestos CuCoPic (1:10) y CuZnPic (1:10) se realizó análisis de metales mediante espectrometría de absorción atómica en un espectrómetro Perkin Elmer PinAAcle 900T. Se encontraron 0,71 Cu/10 Co para el compuesto CuCoPic (1:10) y 0,89 Cu/10 Zn para CuZnPic (1:10).

11 Determinación de la morfología de los cristales

Para orientar adecuadamente los monocristales en los experimentos de EPR y poder relacionar los resultados de EPR con la estructura cristalina, es necesario conocer el hábito de crecimiento de los cristales mediante la determinación de la morfología de los mismos. La determinación de la morfología de un cristal implica encontrar a cuáles planos cristalinos corresponden sus caras macroscópicas, permitiendo conocer la orientación de los ejes de la celda unitaria respecto a la morfología del cristal. Esto último permite adquirir espectros de EPR en planos cristalinos y asignar a direcciones cristalinas y moleculares las magnitudes tensoriales cuya variación angular se determina a partir de los espectros de EPR. La determinación de la morfología se realiza midiendo ángulos entre caras adyacentes del cristal y comparándolos con ángulos entre planos de Miller. Esto se realizó utilizando un microscopio óptico Carl Zeiss Axiolab equipado con una platina goniométrica, que disponemos en nuestro laboratorio y que permite medir ángulos con una precisión de $0,1^\circ$ y un ocular con líneas guía. Alineando estas guías con las aristas de las distintas caras mediante rotación de la platina, se pudieron conocer los ángulos entre éstas.

Los índices de Miller de un plano cristalográfico se definen como los recíprocos de las intersecciones que el plano determina con los ejes a , b y c de la celda unitaria de un cristal. Para esto se definen tres índices denominados h , k y l , que son números enteros, negativos o positivos. Por ejemplo, el plano cristalino cb se escribe en notación de Miller como (100) , ya que interseca en el infinito a los ejes c y b , pero interseca en $x/a=1$ al eje a (también lo interseca en $x/a=0, 2, etc.$, pero todos los planos paralelos poseen los mismos índices de Miller). Como un segundo ejemplo, el plano (101) es paralelo al eje b y corta a los ejes a y c en $x/a=1$ y $z/c=1$, respectivamente.

El compuesto de cobre (CuDipic) estudiado en esta Tesis pertenece al sistema cristalino triclinico. Dicho sistema cristalino es el que menos simetría posee de los siete sistemas cristalinos existentes. Los tres ejes cristalográficos poseen longitudes desiguales entre si y los ángulos que forman esos ejes entre si son todos diferentes a 90° , por lo cual los cristales tienen ausencia de ángulos rectos entre caras y en sus esquinas ($a \neq b \neq c$ y $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$). Se pueden consultar los parámetros de celda del compuesto CuDipic en la Tabla 4.

Los compuestos de cobalto estudiados en esta Tesis, morfológicamente todos idénticos, pertenecen al sistema cristalino monoclinico, y por lo tanto poseen un eje de simetría (el eje b), alrededor del cual la celda unitaria posee simetría de rotación de 180° . Además, el ángulo formado por los ejes a y c es distinto de 90° , y resulta útil definir un nuevo eje a^* o c^* (donde $a^*=b \times c$ y $c^*=a \times b$), perpendicular a los otros ejes, generando un sistema ortogonal. Esto facilitará el análisis de los resultados obtenidos en las mediciones de EPR de monocristal.

12 Mediciones de magnetización $M(H)$ y susceptibilidad magnética $\chi(T)$

Las mediciones de magnetización $M(H)$ y susceptibilidad magnética $\chi(T)$ se realizaron en colaboración con el Dr. Carlos Ramos (Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Bariloche, Río Negro, Argentina), utilizando un magnetómetro *Quantum Design MPMS2 (Magnetic Property Measurement System – Sistema de Medición de Propiedades Magnéticas)* con una bobina superconductor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device – Dispositivo superconductor de interferencia cuántica*).

El magnetómetro mide el momento magnético de la muestra en *emu (electromagnetic units)*. Dicho momento magnético puede medirse por técnicas de fuerza, de torque o de inducción. Esta última es la más usada en los instrumentos modernos y es la que utiliza el magnetómetro *Quantum Design MPMS2*. La técnica por inducción en este magnetómetro se basa en el método de extracción, cuyo nombre se debe a que la medición se efectúa moviendo la muestra dentro de un conjunto de bobinas de detección usando un servo-motor. La variación de flujo magnético provocada por ese movimiento produce un voltaje inducido en las bobinas de detección, cuya amplitud es proporcional al momento magnético de la muestra y a la velocidad de la muestra durante la extracción. El rango de sensibilidad del equipo es de 10^{-6} a 1 emu en momento magnético, y el rango de medición es de hasta 5 T en campo magnético, y de 1,4 a 300 K en temperatura.

La muestra policristalina (monocristales finamente molidos) fue colocada en una cápsula de gelatina cuyo momento magnético fue medido previamente, y esta fue introducida en la sonda del equipo. Para los compuestos CuDipic y CoPic se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura ($\chi(T)$), a campo magnético constante $H=50$ mT y temperaturas entre 2 y 300 K. Para el análisis de estos datos se utilizó el modelo de Curie–Weiss cuyos fundamentos teóricos se definen en la Sección 18.1. Las mediciones de magnetización en función del campo magnético ($M(H)$) para el compuesto CoPic, se realizaron a varias temperaturas fijas (2, 3,6 y 10 K) y valores de campo magnético H de 0 a 5 T. Los datos experimentales obtenidos se analizaron utilizando el programa PHI[®] [49].

13 Programas informáticos usados para estudiar las estructuras y las propiedades electrónicas de los iones paramagnéticos

Los datos cristalográficos en formato cif (*crystallographic information file*), para la caracterización de los distintos compuestos de esta Tesis, se obtuvieron a partir de la búsqueda de complejos cristalinos en la Base de Datos Cristalográfica de Cambridge. Una vez obtenido el archivo cif del complejo se procedió a la visualización del mismo mediante el uso del programa *Mercury*[®], también de Cambridge. Con éste programa es posible obtener coordenadas de átomos, distancias, ángulos y generar planos para la obtención del hábito, todo ello necesario para el estudio relevante de las propiedades estructurales y electrónicas de los diferentes compuestos. Con este programa, además, se generaron las imágenes de las moléculas que se muestran en esta Tesis.

El ajuste de los espectros de EPR para la obtención de los parámetros de las líneas de resonancia (posición en campo y ancho de línea) se realizó con el programa *TableCurve*[®]. Los gráficos de los espectros y el ajuste de la variación angular de los parámetros obtenidos con *TableCurve*[®] se realizaron con el software *Origin*[®]. Además, se utilizó el programa *MATLAB*[®] con distintos fines, entre ellos, utilizando el paquete *EasySpin* [50], que posee una función denominada *pepper* capaz de simular espectros de muestras con espines en condiciones estáticas, como monocristales, polvos o soluciones congeladas.

14 Cálculos computacionales

En el desarrollo de esta Tesis también se realizaron en colaboración con el Dr. Sergio Dalosto (Instituto de Física del Litoral IFIS-CONICET, Santa Fe, Argentina) cálculos computacionales utilizando el método de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT – *Density Functional Theory*) para calcular algunas propiedades electrónicas y magnéticas de los diferentes sistemas desarrollados en ésta Tesis. Las propiedades computadas fueron la localización de la densidad de espín ($\rho_{\text{up}} - \rho_{\text{down}}$) y la energía total para estados antiferromagnético (AFM), ferrimagnético y ferromagnético (FM). Además, se evaluó el cambio en la interacción de intercambio J definida como la diferencia entre la energía del estado AFM y el FM asociada a los diferentes caminos químicos presentes en los compuestos estudiados. También se evaluó la dirección de la distorsión Jahn–Teller en el ion Cu(II) dopado en matrices de CoPic y ZnPic.

En todos los casos se utilizó el funcional para el intercambio y correlación híbrido apantallado de Heyd, Scuseria y Ernzerhof (HSE) junto con el conjunto de bases 6-311G (d,p), tal como está implementado en el paquete de programas GAUSSIAN [51-53] El funcional HSE describe eficientemente el apantallamiento del potencial de Coulomb para calcular la contribución a la energía total debida al intercambio y es por eso adecuado para estudiar las propiedades que interesan en esta Tesis [54, 55]. Para construir los estados AFM y FM se utilizó el procedimiento de fragmentos implementado en GAUSSIAN [53].

La convergencia SCF (*self-consistent field – método de campo autoconsistente*) se logró hasta 10^{-9} Hartree (2×10^{-4} cm⁻¹). Los cálculos se basaron en las estructuras cristalográficas de cada compuesto, que incluyen los átomos pesados y también los átomos de hidrógeno. En los cálculos no se permitió la relajación estructural, con excepción de los compuestos dopados con cobre (CuCoPic 1:10 y CuZnPic 1:10), en cuyos casos el objetivo fue determinar la estructura del sitio de Cu(II) en ambos compuestos. Para mayores detalles se pueden consultar nuestras publicaciones y el material suplementario de ellas [56, 57].

15 Mediciones de Resonancia Paramagnética Electrónica

15.1 Descripción del espectrómetro de EPR

La espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR) consiste en inducir y observar transiciones entre los subniveles de energía del espín electrónico de un sistema con espines desapareados. Esto se lleva a cabo aplicando un campo magnético estático de frecuencia conocida y una radiación electromagnética de frecuencia, polarización e intensidad adecuados [58]. En la Figura 2 se muestra un esquema simplificado de un espectrómetro de EPR de onda continua, como el que disponemos en nuestro laboratorio.

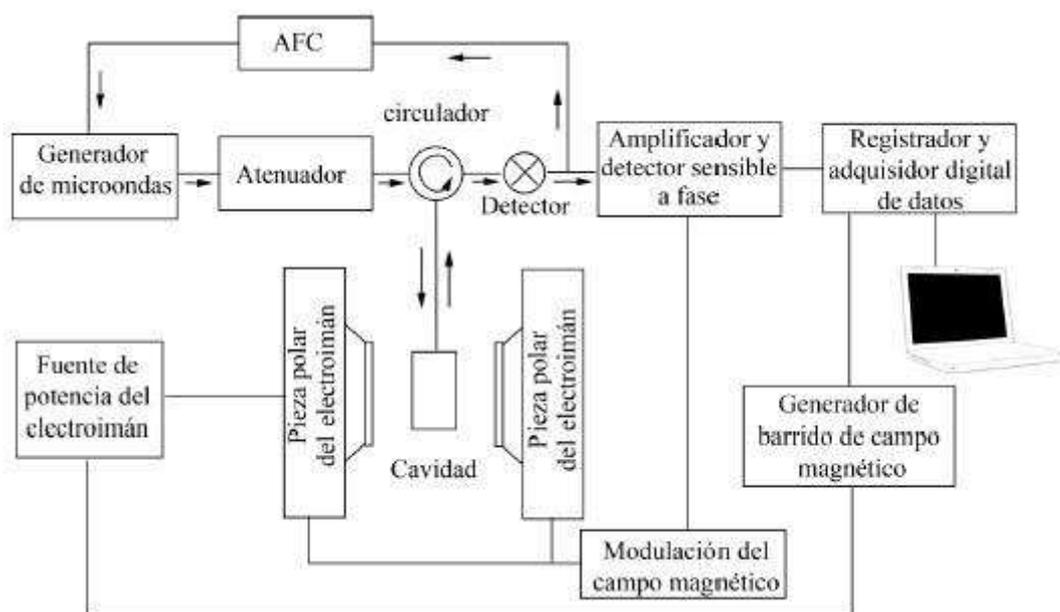


Figura 2. Diagrama de un espectrómetro de EPR de onda continua.

Un espectrómetro de EPR de banda continua (CW-EPR) está compuesto básicamente por los siguientes elementos:

- ❖ Electroimán que genera un campo magnético estático homogéneo sobre la muestra, y permite variar la intensidad de ese campo en un rango determinado (0 a 1,5 T en nuestro caso). Este electroimán consiste en dos bobinados de caño de cobre por el cual circula agua refrigerante, dispuestos alrededor de un núcleo de hierro con forma de doble C, con los dos extremos apuntando hacia el centro, de manera de generar entre las piezas polares un campo magnético lo más homogéneo posible.

❖ Cavidad resonante situada entre las piezas polares del electroimán, donde se ubica la muestra generalmente en el extremo de un tubo de cuarzo de 4 mm de diámetro externo. Esta cavidad se encuentra conectada con la fuente y el detector a través de una guía de ondas. Las dimensiones de la cavidad y la guía están optimizadas para transmitir y almacenar radiación de microondas de una longitud de onda (λ) y frecuencia (ν) características, que para Banda X ($\nu \sim 9,5$ GHz) es $\lambda \sim 3$ cm y para Banda Q ($\nu \sim 34$ GHz) es $\lambda \sim 1$ cm.

❖ Fuente de radiación electromagnética en el rango de las microondas. Actualmente se utiliza un dispositivo de estado sólido llamado diodo Gunn [58], que genera radiación de microondas de frecuencia fija ν que se transmite a través de una guía de ondas a la cavidad resonante.

❖ Detector de la absorción de radiación electromagnética, consistente en un diodo Schottky cristalino. Se utiliza un circulador para conducir la radiación incidente desde la fuente hasta la cavidad, y la reflejada desde la cavidad al detector para que no vuelva al generador.

❖ Iris, es un pequeño orificio en la cavidad que permite el acoplamiento entre la frecuencia de resonancia de la cavidad y la frecuencia de microondas. Su diámetro se puede regular con un tornillo de punta metálica que adapta las impedancias del sistema generador y de la cavidad, optimizando el acoplamiento entre ellos para lograr la máxima transferencia de energía. Cuando la frecuencia de resonancia de la cavidad coincide con la frecuencia de microondas incidente y las dimensiones del iris son tales que toda la potencia de microondas es absorbida por la cavidad, se dice que la cavidad está acoplada. El ajuste del tornillo del iris se determina empíricamente y depende del tamaño y la naturaleza de la muestra en la cavidad.

❖ Control automático de frecuencia (AFC), es un dispositivo electrónico que asegura que coincidan la frecuencia del generador con la frecuencia de resonancia de la cavidad, corrigiendo cualquier desviación de las mismas.

❖ Para mejorar la relación señal/ruido (máxima sensibilidad) de una resonancia y atenuar el ruido electrónico aleatorio, se modula la intensidad del campo magnético estático superponiéndole un campo magnético oscilante más débil a una frecuencia de 100 KHz, generado por bobinas adosadas a la cavidad. Para eliminar el ruido electrónico a otras frecuencias, el detector sensible a fase amplifica esa señal modulada que incide sobre el detector. La salida del detector sensible a fase es proporcional a la primera derivada de la energía absorbida por la muestra respecto del campo magnético estático. Esta señal es capturada por un conversor analógico digital y procesada digitalmente.

❖ Además se pueden incluir accesorios como goniómetros para rotar la muestra, criostatos de flujo continuo de He o N₂ líquido. En nuestro caso, el equipo del Departamento de Física posee un criostato de He líquido marca Oxford Instruments y uno de N₂ líquido marca Bruker, para realizar mediciones en función de la temperatura. Los sistemas criostáticos cuentan con un dewar (recipiente de cuarzo de doble pared), que se inserta dentro de la cavidad y dentro del cual se introduce el tubo de cuarzo de EPR con la muestra. Ambos criostatos poseen sistemas de medición y control de la temperatura, utilizando resistencias para evaporar He o N₂, respectivamente, y calentarlo a la temperatura deseada. Nosotros utilizamos el sistema de N₂ en el rango de temperaturas de 100 a 350 K, y el de He en el rango de 4 a 120 K.

En particular el espectrómetro del que disponemos en nuestro laboratorio (Figura 4) posee la fuente de microondas, el atenuador y el sistema de detección formando parte de un módulo conectado a la cavidad por una guía de ondas. Las bobinas de modulación se encuentran incorporadas a la cavidad de Banda X o se colocan externamente en la cavidad de Banda Q. La fuente de potencia constituye un módulo separado, y todo el sistema está controlado por una consola conectada a una computadora de escritorio y controlada por un programa de adquisición. En la primera foto (de izquierda a derecha) de la Figura 3 se observa el termo de 100 L de He líquido que se utiliza cuando se quiere medir a temperaturas por debajo de 100 K. En la foto central de la Figura 3 en el extremo inferior izquierdo se observan los termos que se utilizan para medir con N₂ líquido. Finalmente, en la foto que se encuentra a la derecha de la Figura 3 se observa un primer plano de la cavidad resonante, donde se coloca la muestra, entre las piezas polares del imán conectado al dewar de nitrógeno.



Figura 3. Fotos de los accesorios y de la cavidad del espectrómetro de EPR del Departamento de Física de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas (UNL).

En la Figura 4 se puede observar la fuente de microondas de Banda X (~9,5 GHz), la de Banda Q (~34 GHz) y un controlador de temperatura correspondiente al sistema de N₂ líquido del espectrómetro de EPR que disponemos en nuestro laboratorio.

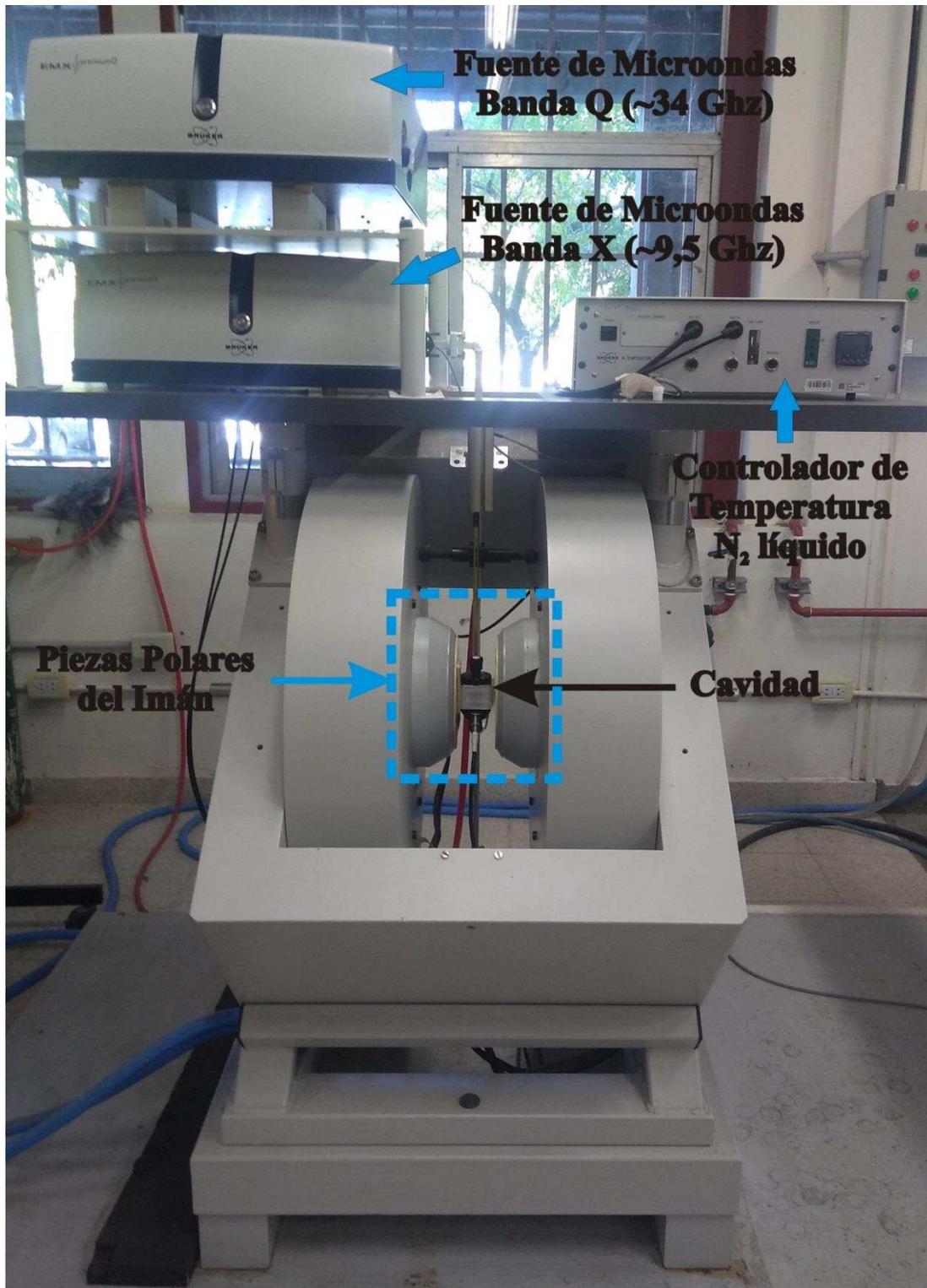


Figura 4. Foto del espectrómetro de EPR de onda continua del Departamento de Física de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas (UNL).

15.2 EPR en muestras policristalinas y líquidas

Para las mediciones de EPR en muestras policristalinas de todos los compuestos se seleccionaron aleatoriamente monocristales y se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo homogéneo. Las muestras fueron colocadas en tubos de EPR de cuarzo de 4 mm de diámetro externo dentro de la cavidad resonante del espectrómetro. Todas las mediciones fueron realizadas en el espectrómetro Bruker EMX-Plus del Departamento de Física, FBCB, UNL.

Para todos los compuestos de esta Tesis, las mediciones se realizaron a frecuencia de microondas de ~9,5 GHz (Banda X) y en los rangos de temperatura disponibles. Para el compuesto de cobre (CuDipic) se realizaron mediciones en muestras policristalinas a temperatura ambiente y 120 K, y para la muestra líquida se realizaron mediciones en solución congelada a 120 K. Para los diferentes compuestos de cobalto, se realizaron mediciones en muestras de polvo en todo el rango de temperaturas disponible de acuerdo a cada compuesto (4–350 K).

15.3 EPR en monocristales orientados

Todos los monocristales medidos [CuDipic, CoPic, CuCoPic (1:10), CuZnPic (1:10)] fueron adheridos con una fina capa de grasa de vacío siliconada a cubos de KCl de aproximadamente 1–1,5 mm de lado. Estos permiten definir un sistema ortogonal de referencia o sistema de laboratorio *xyz*, de manera que apoyando el cubo sobre tres caras ortogonales se hace posible adquirir espectros en tres planos experimentales *xy*, *zx* y *zy*. La orientación particular de cada monocristal será explicada en las Secciones 20.2 y 25.2 en las cuales se describen las determinaciones de las morfologías correspondientes a cada estructura cristalina, que permite asignar en cada caso alguna de las direcciones *x*, *y* o *z* con los ejes cristalinicos *a*, *b* o *c* o con direcciones conocidas respecto a esos ejes (ver Tabla 5 y Figura 5).

Tabla 5. Determinación de las orientaciones de los distintos monocristales utilizando el sistema de ejes ortogonales de laboratorio *xyz* y el sistema de ejes cristalinicos *abc*.

	Compuesto de Cobre	Compuestos de Cobalto
Cara cristalina apoyada sobre el cubo de KCl	(-110)	(001)
Ejes coincidentes	$y = c$	$y = b$ $x = a$ $z = c^*$
Ejes del sistema cristalino expresados en una terna ortogonal	a^*b^*c	abc^*

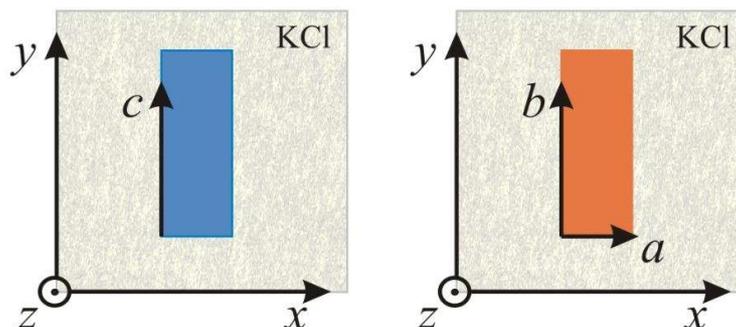


Figura 5. Esquema de los monocristales montados sobre el cubo de KCl visto desde arriba. Azul para el compuesto de cobre (CuDipic) y naranja para los distintos compuestos de cobalto. Las flechas indican el sistema de ejes ortogonales de laboratorio xyz y los ejes coincidentes con el sistema de ejes cristalinos abc .

Cada monocristal, montado en un cubo de KCl fue colocado sobre un pedestal cilíndrico de Rexolite, como se muestra esquemáticamente en la Figura 6a. El pedestal se introdujo a modo de pistón en un tubo de EPR de cuarzo de 3 mm de diámetro interno, y el tubo fue insertado solidario a un goniómetro dentro de la cavidad resonante del espectrómetro de EPR (Figura 6b). El pedestal fue orientado haciendo coincidir uno de los ejes del cristal con el cero del goniómetro. De esta manera, rotando el goniómetro se pueden medir espectros para diferentes orientaciones del campo magnético externo.

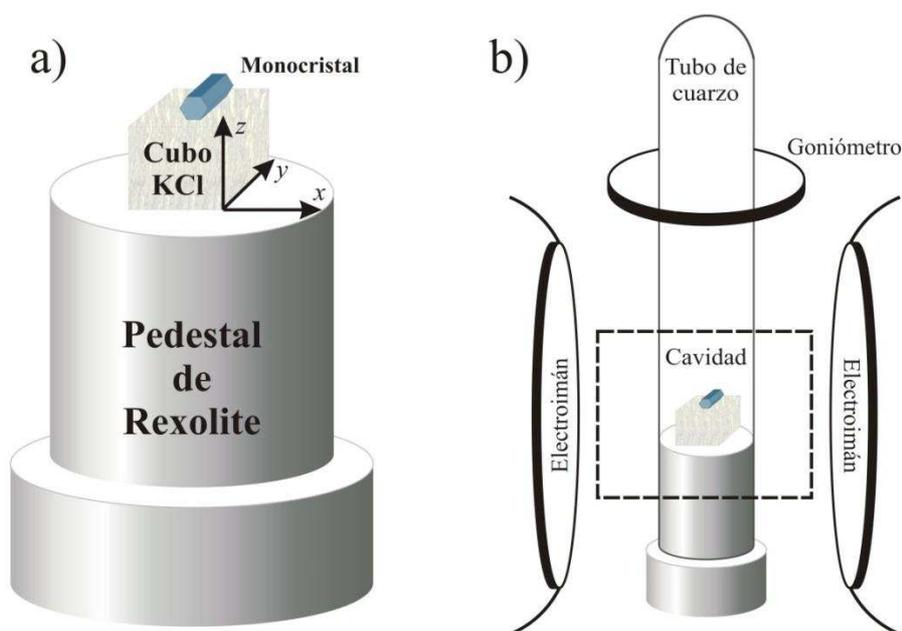


Figura 6. a) Esquema de un monocristal montado sobre un cubo de KCl, asociado al sistema de coordenadas xyz , y a su vez sobre un pedestal de Rexolite de aproximadamente 3 mm de diámetro en su sección angosta. b) Esquema de la ubicación de la muestra dentro de la cavidad del espectrómetro. El pedestal se introduce en el extremo de un tubo de EPR que se coloca solidario a un goniómetro en la cavidad resonante del EPR, entre las piezas polares del imán.

A continuación se presentan algunos conceptos teóricos y formalismos matemáticos que ayudarán a una mejor comprensión, interpretación y discusión de los resultados obtenidos.

16 Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)

La espectroscopia de EPR es una técnica fundamental para el estudio de sistemas paramagnéticos, es decir especies con electrones desapareados, que incluyen dos grandes grupos: metales de transición y radicales libres, ya sea orgánicos o inorgánicos. Fundamentalmente, como ya se mencionó en la Introducción, se utiliza como una técnica de caracterización en una diversidad de sistemas, donde las especies paramagnéticas pueden jugar un rol estructural y/o funcional como en los sistemas biológicos, o ser responsables de un dado comportamiento magnético en los magnetos moleculares, entre otros. Su aplicación permite no solo la caracterización de la estructura electrónica del metal en su entorno de coordinación y la influencia de los ligandos unidos alrededor del mismo, sino que también permite obtener información sobre los acoplamientos magnéticos entre centros paramagnéticos. Toda esta información analizada mediante modelos fisicoquímicos apropiados puede ser utilizada para entender propiedades estructurales (que no pueden ser resueltas mediante métodos estructurales convencionales), procesos de transferencia electrónica en metaloproteínas, propiedades magnéticas de sistemas utilizados como nanomagnetos moleculares, entre otras aplicaciones [59, 60].

16.1 El fenómeno de resonancia

La espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR) es una técnica que consiste en la aplicación de un campo magnético externo \mathbf{B} que desdobra los niveles de energía de espín y la inducción de transiciones entre esos niveles mediante la aplicación de un campo magnético oscilante débil $B_1 \cos \omega t$ perpendicular a \mathbf{B} ($B_1 \ll B$), con frecuencia en el rango de las microondas ($\nu \sim 0,3$ a 300 GHz).

Para un sistema con un único electrón desapareado, esos niveles pueden adoptar los estados de espín electrónico $m_s = -1/2$ y $m_s = +1/2$, donde m_s es el número cuántico magnético de espín electrónico. Como se puede observar en la Figura 7, en ausencia de campo magnético externo los dos estados presentan la misma energía. Al aplicar un campo magnético externo \mathbf{B} se produce la separación de estos dos estados de espín a través de un fenómeno conocido como interacción Zeeman [58], que describe la interacción entre el espín y el campo magnético. De esta manera el estado $m_s = -1/2$ disminuye su energía a medida que aumenta el campo magnético

externo aplicado, mientras que el estado $m_s = +1/2$ aumenta su energía (Figura 7). La separación en energía entre estos dos estados está dada por:

$$\Delta E = g \mu_B B \tag{1}$$

donde g es el factor g del electrón ($g_e = 2,0023$ para el electrón libre) y μ_B es el magnetón de Bohr. En un experimento típico de EPR, se irradia la muestra con una frecuencia fija ν de onda electromagnética, mientras se varía el campo magnético externo aplicado y se registra la derivada de la intensidad de la energía de microondas absorbida por la muestra en función de \mathbf{B} . Cuando el desdoblamiento energético entre los estados $m_s = -1/2$ y $m_s = +1/2$ es de la misma magnitud que la energía de la radiación utilizada (Figura 7) se satisface la condición de resonancia $\Delta E = g \mu_B B_0 = h \nu$, donde h es la constante de Planck, y B_0 es el campo en el cual ocurre la máxima absorción de energía.

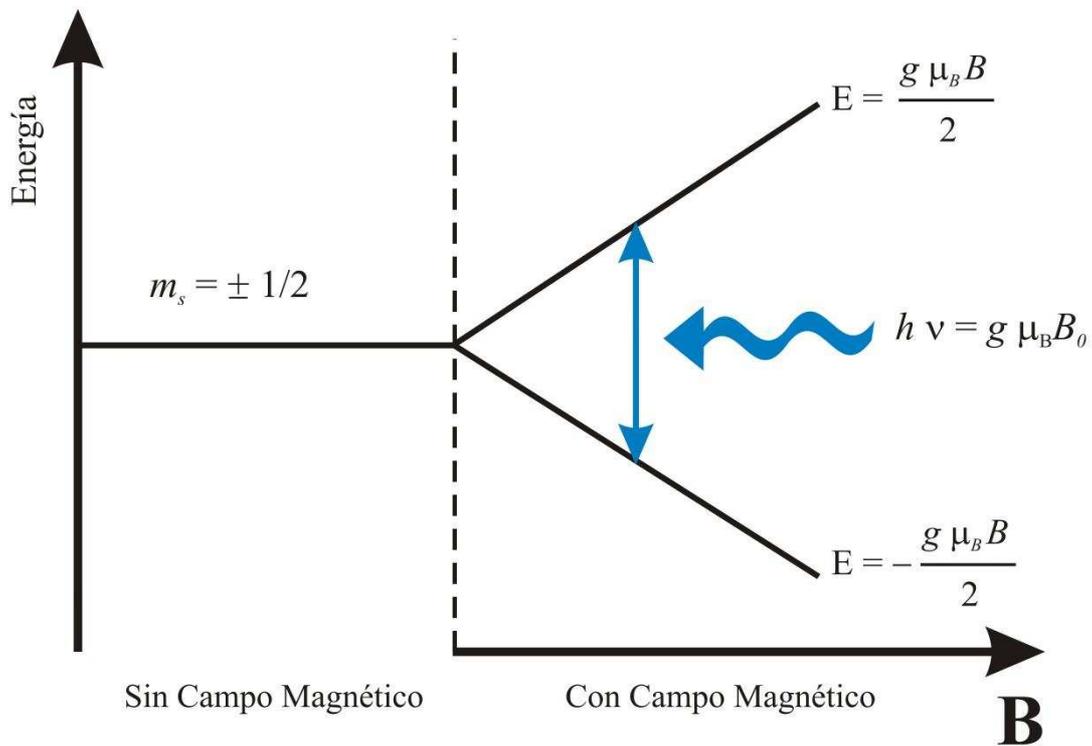


Figura 7. Separación de los niveles de energía para un electrón $S = 1/2$ en ausencia y presencia de un campo magnético externo \mathbf{B} .

Los parámetros que caracterizan una señal de EPR son (Figura 8):

- la posición de la resonancia B_0 , de donde puede calcularse el valor de g ($g = h\nu/\mu_B B_0$).
- forma, ancho de línea pico a pico (ΔB_{pp}) y área bajo la curva de la resonancia.

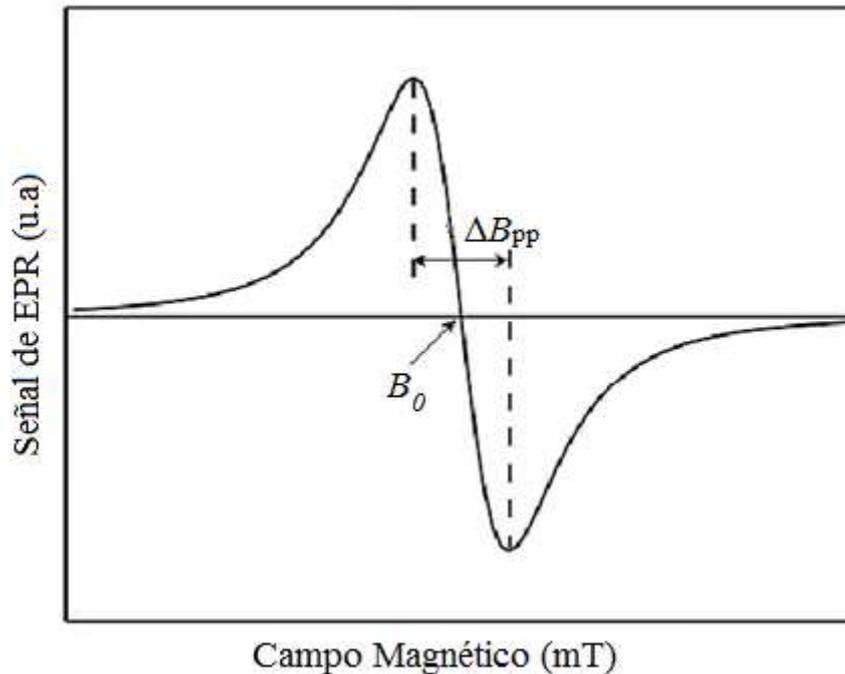


Figura 8. Espectro típico obtenido en los experimentos de EPR asociado con un espín $S = \frac{1}{2}$. Se indican los parámetros más importantes que se evalúan: posición en campo magnético de la línea de resonancia (B_0) y el ancho de línea pico a pico (ΔB_{pp}).

16.2 Forma y ancho de la línea de resonancia

Las líneas de resonancia, en general, pueden tener forma Lorentziana, Gaussiana, o ser una mezcla de ambas. Las líneas de EPR suelen tener formas de línea Lorentzianas en aquellos sistemas donde no existe ensanchamiento debido a la interacción hiperfina (interacción entre el momento magnético del electrón y el del núcleo), o si la concentración de centros paramagnéticos es baja, o en el caso de líneas angostadas por interacción de intercambio [56], o si hay promedios dinámicos, como por ejemplo en soluciones líquidas [58]. Por lo general, las líneas se aproximan a la forma Gaussiana cuando surgen de una superposición de muchos componentes, como es el caso de las estructuras hiperfinas no resueltas o el ensanchamiento dipolar que ocurre en un sólido.

La absorción continua de energía de microondas en un experimento de EPR llevaría a que después de un cierto tiempo todos los estados con niveles de energía superior ($m_s = +1/2$) estarían poblados siendo imposible la transición de EPR. Este estado, en el que no todas las transiciones son posibles es conocido como “estado saturado”, donde la energía suministrada no es absorbida de acuerdo con la Ecuación $I \propto \sqrt{P}$ (siendo I la intensidad de la señal y P la potencia de microondas en mW) [58]. Los procesos a nivel molecular que impiden el estado de saturación son englobados dentro del nombre genérico de “procesos de relajación”. En estos procesos un sistema de espines con determinada energía devuelve parte de esa energía al nivel fundamental, posibilitando que el proceso de absorción de energía continúe cuando el sistema es perturbado mediante radiación electromagnética. Esa energía devuelta tiene que ser necesariamente absorbida por el sistema, el cual es asignado a lo que se llama “red” (*lattice*), sin que ello implique necesariamente que la “red” sea la red cristalina del sistema. En general, existen dos procesos de relajación: el “espín–red” y el “espín–espín”. Cada uno de estos procesos está caracterizado con un tiempo de relajación característico: T_1 o tiempo de relajación longitudinal para el proceso espín–red y T_2 o tiempo de relajación transversal para el espín–espín [58, 61], cada uno de los cuales contribuye de manera diferente al ancho de línea de la resonancia. Los fenómenos que contribuyen al ancho de línea de EPR pueden clasificarse en ensanchamientos homogéneos e inhomogéneos [58], como se describe a continuación.

16.2.1 Ensamamiento homogéneo

El tiempo de relajación espín–red (T_1) es una medida de la velocidad de recuperación de las poblaciones de espines luego de aplicar una perturbación (por ej. el campo externo \mathbf{B} aplicado o la temperatura), es decir está asociado con el tiempo en que el sistema de espines alcanza el equilibrio térmico con la red. Este proceso de relajación, que contribuye al ensanchamiento de la línea de EPR, describe para un sólido la transferencia de energía entre el sistema de espines y las vibraciones de la red, en ausencia de cualquier campo de radiación externo (la palabra “red” en este caso se refiere a toda la muestra como un sistema, es decir ligandos y otros núcleos, y no implica referirse necesaria– y únicamente a la red cristalina).

Este intercambio de energía está acompañado por transiciones entre los niveles de espines, inducidas por la red. El hecho de que el cambio en la población de los niveles esté relacionado a un tiempo característico T_1 , introduce una incerteza en los niveles de energía del sistema de espines, como resulta del Principio de Incerteza de Heisenberg ($\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$). Debido a esa incerteza en la energía, la línea de resonancia pasa a tener un determinado ancho, en lugar de ser una función “tipo delta” de ancho cero. Cuanto más corto es T_1 , más ancha es la línea. En muchos casos T_1 es muy corto, de manera que el ancho de línea resultante es muy grande, lo que puede provocar que la señal de EPR no sea detectable. T_1 depende fuertemente de la

temperatura y, normalmente se alarga (a veces exponencialmente) al disminuir la temperatura, de manera que puede observarse señal de EPR enfriando convenientemente la muestra. Un ejemplo de este tipo de comportamiento se observa en los compuestos de Co(II) que requieren generalmente temperaturas de He líquido para poder ver la señal de EPR. Este no es el caso del ion Cu(II), cuyas resonancias pueden ser detectadas a temperatura ambiente.

T_1 es una medida del ancho de línea de un espín aislado, dando lugar a una forma de línea Lorentziana. Cuando además hay interacciones espín–espín se produce un ensanchamiento adicional que se cuantifica mediante T_2 . Este proceso de relajación espín–espín depende de la concentración y muy poco de la temperatura, contribuyendo de manera constante al ancho de la línea de resonancia, dando lugar a una forma de línea mayormente Gaussiana. De esta manera, el ancho de línea de EPR asociado con espines no aislados es determinado por T_1 y T_2 [61]:

$$\Delta B \propto \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \quad (2)$$

siendo solo dependiente de T_2 en aquellos casos en que $T_1 \gg T_2$. La Ecuación 2 presupone la convolución de dos formas de líneas Lorentzianas, lo que no es estrictamente cierto en este caso, ya que las formas de línea correspondientes a T_2 son mayormente Gaussianas y las correspondientes a T_1 son Lorentzianas. No obstante, esta aproximación es muy usada en EPR para entender cualitativamente los factores que influyen en el ensanchamiento de una línea de resonancia.

16.2.2 Ensanchamiento inhomogéneo

Este mecanismo de ensanchamiento de la línea es debido a que se distribuyen las frecuencias de resonancia en un espectro de absorción sin resolver, donde cada molécula puede experimentar campos magnéticos locales mínimamente diferentes. La línea de resonancia observada es una superposición de un gran número de componentes individuales, levemente desplazadas entre ellas. Esta diferencia resulta en una envolvente de forma Gaussiana. Dentro de las posibles causas de este tipo de ensanchamiento se pueden mencionar [58]:

- Inhomogeneidad del campo magnético externo en el volumen ocupado por la muestra.
- Estructura hiperfina no resuelta, debido a que el número de componentes hiperfinos de núcleos cercanos es tan grande que no se observa ninguna estructura.
- Las interacciones anisotrópicas en sistemas de estado sólido. Estas dan lugar a la falta de homogeneidad, por ejemplo g -strain y A -strain, ocasionando una forma de la línea que puede ser altamente asimétrica.
- Interacción dipolar con una cantidad finita de otros centros paramagnéticos fijos.

17 Hamiltoniano de espín

El análisis de todo espectro de EPR implica resolver el Hamiltoniano del sistema, de manera de poder conocer los estados de energía del sistema y poder así interpretar los resultados obtenidos. EPR permite evaluar parámetros característicos de este Hamiltoniano, lo que permite obtener información sobre las propiedades electrónica de los centros paramagnéticos y de las interacciones entre ellos. El Hamiltoniano de un sistema es una función de los momentos angulares de todas las partículas presentes (la parte espacial) y de sus momentos angulares intrínsecos (la parte de espín). El reemplazo del verdadero Hamiltoniano de un sistema por uno efectivo que opera solo en las variables de espín es común en todas las áreas de la espectroscopia de resonancia magnética [5]. La entidad resultante, compuesta por parámetros y operadores de espín se denomina Hamiltoniano de espín [58]. Este conjunto de parámetros puede pensarse como una forma de tabular las propiedades de átomos y moléculas. Cada término independiente del Hamiltoniano de espín está multiplicado por una constante que puede ser calculada teóricamente o medida experimentalmente.

Desde una perspectiva general, las propiedades magnéticas de un sistema extendido de N espines situado en un cierto entorno de coordinación y en presencia de un campo magnético externo \mathbf{B} están determinadas por distintos tipos de interacciones. La energía de ese sistema se puede expresar con un Hamiltoniano que incluye todos los operadores definidos para un centro magnético aislado (\mathcal{H}_i) y un Hamiltoniano que contiene a todos los términos que operan como interacciones entre centros magnéticos (\mathcal{H}_{ij})

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i + \sum_{j>i} \mathcal{H}_{ij} \quad (3)$$

donde la suma se realiza sobre los N espines del sistema. Por ejemplo, en el término \mathcal{H}_i se incluyen la interacción Zeeman, el desdoblamiento a campo cero (*zero field splitting – ZFS*), la interacción hiperfina, entre otros, mientras que en el Hamiltoniano \mathcal{H}_{ij} se encuentran todos los términos relacionados con interacciones a distancia o de contacto entre pares de espines.

El área que involucra los Hamiltonianos \mathcal{H}_i se encuentra bien definida y cubre la descripción de las propiedades magnéticas de los centros magnéticos aislados. Como se mencionó anteriormente, dependiendo de las propiedades en las que uno está interesado, se pueden definir distintos términos:

$$\mathcal{H}_i = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{zfs} + \mathcal{H}_{hip} + \mathcal{H}_{zn} \quad (4)$$

donde \mathcal{H}_z es la contribución Zeeman que resulta de la interacción entre espines electrónicos desapareados y el campo magnético \mathbf{B} aplicado, \mathcal{H}_{zfs} es el término de desdoblamiento a campo

cero (ZFS) que está presente cuando el espín S es mayor a $1/2$, \mathcal{H}_{hip} es la interacción hiperfina entre los espines electrónicos y nucleares y \mathcal{H}_{zn} es el término Zeeman nuclear. Este último término es muy pequeño y en general no se considera. Notar que el Hamiltoniano de la Ecuación 3 involucra espines electrónicos (S) y nucleares (I). En esta Tesis cuando hablemos de espín sin aclarar su naturaleza nos referiremos a espín electrónico, por el contrario se aclarará cuando hagamos referencia a un espín nuclear.

Por otro lado, en el campo de las interacciones se pueden mencionar dentro de los Hamiltonianos \mathcal{H}_{ij} los siguientes términos:

$$\mathcal{H}_{ij} = \mathcal{H}_{dip} + \mathcal{H}_{ex} \quad (5)$$

donde \mathcal{H}_{dip} refiere a la interacción dipolar que se verá en la Sección 17.3.1 y \mathcal{H}_{ex} es la interacción de intercambio entre centros paramagnéticos, que involucra no sólo a los términos que hacen referencia a la interacción de intercambio isotrópico ($\mathcal{H}_{ex(iso)}$) definida en la Introducción, sino además a los términos que involucran la interacción de intercambio anisotrópica y antisimétrica. Todos estos términos se explican más adelante en la Sección 17.3.2. A continuación se describen las interacciones más importantes y que fueron de relevancia para el desarrollo de esta Tesis.

17.1 Interacción Zeeman

17.1.1 *Origen de la anisotropía del factor g para el caso de un $S= 1/2$ (Cu(II))*

Un ion Cu(II) libre posee la estructura electrónica $[Ar]3d^9$, y posee un electrón desapareado. En el ion libre los orbitales $3d$ poseen la misma energía, es decir, son degenerados. Cuando el ion se encuentra coordinado a un conjunto de ligandos con simetría octaédrica (Figura 9), sus orbitales $3d$ se desdoblan en dos grupos: t_{2g} y e_g con diferente energía. Como los ligandos tienen densidad de carga negativa apuntando hacia el ion, el grupo e_g posee mayor energía ya que está integrado por los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_z^2 , que se dirigen hacia los ligandos; el grupo t_{2g} está integrado por los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} , que apuntan en direcciones entre los ligandos, y por lo tanto posee menor energía que el grupo e_g .

La diferencia de energía entre los orbitales e_g y t_{2g} en un campo octaédrico es el parámetro de desdoblamiento del campo cristalino, Δ_{Oct} , y depende de la identidad del ion metálico y de los ligandos. Los ligandos que producen un mayor desdoblamiento se llaman ligandos de campo fuerte, y los que producen un desdoblamiento menor, ligandos de campo débil. En particular, el ion Cu(II) experimenta el efecto Jahn–Teller [62], que consiste en un desdoblamiento de los grupos e_g y t_{2g} en grupos de menor simetría, minimizando la energía del sistema. Este fenómeno se manifiesta en general con el alejamiento de los ligandos apicales y el acercamiento de los ecuatoriales, donde el ion Cu(II) forma principalmente complejos con estructura octaédrica distorsionada o piramidales de base cuadrada. Un caso extremo es la pérdida de los ligandos apicales, adoptando el ion Cu(II) una estructura plano cuadrada.

En la Figura 9 se muestran las energías relativas de los orbitales $3d$ para un ion Cu(II) libre, en un campo de ligandos con simetría octaédrica, y con simetría octaédrica distorsionada (alargamiento de los enlaces con los ligandos apicales). En este caso el electrón desapareado del ion Cu(II) se encuentra en el orbital $d_{x^2-y^2}$, como se observa en la Figura 9.

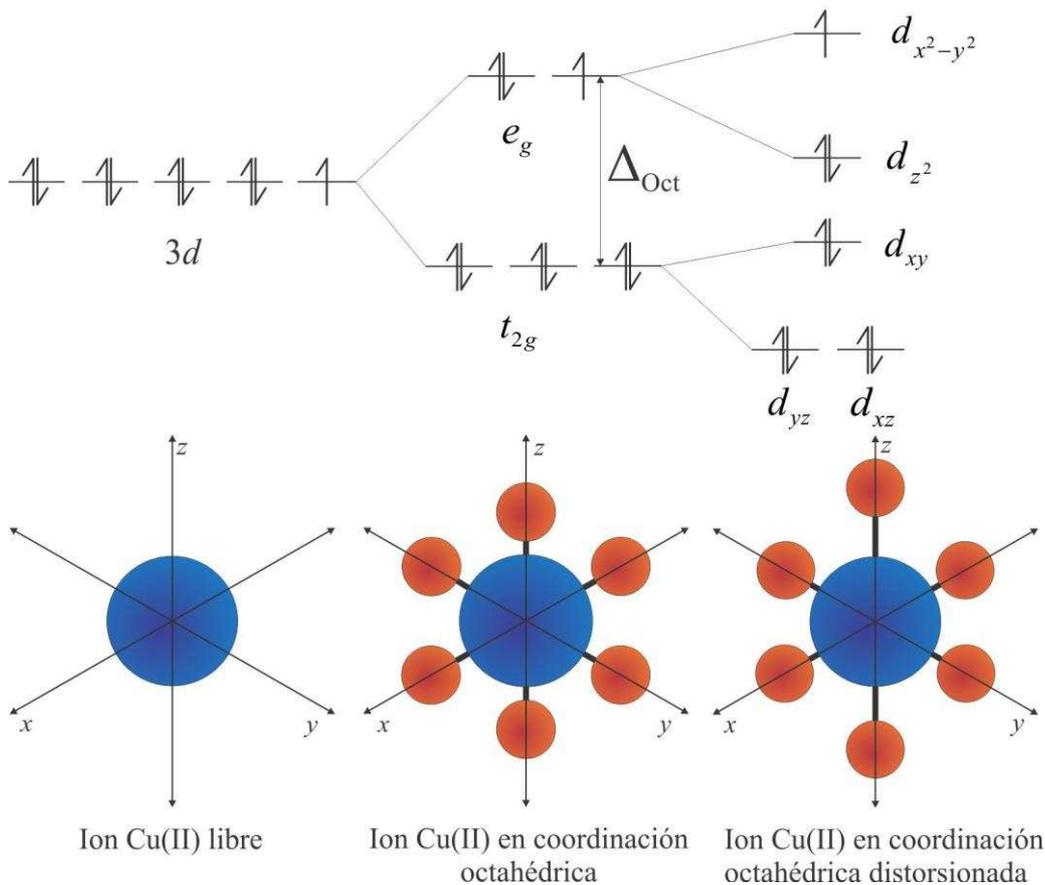


Figura 9. Esquema de los niveles energéticos de los orbitales $3d$ del ion Cu(II) libre (izquierda), en un entorno de simetría octahédrica (centro) y en un entorno octaédrico con distorsión tetragonal (derecha), utilizando la base de orbitales $3d$ reales en un esquema de campo fuerte de ligandos. (Figura modificada de Kahn, 1993 [3])

Las propiedades magnéticas de un ion Cu(II) en un campo cristalino octaédrico con distorsión tetragonal pueden determinarse a partir del siguiente Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + g\mathbf{S}) + \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (6)$$

donde \mathbf{L} es el momento angular orbital, $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ es la interacción espín-órbita y λ es la constante de acoplamiento espín-órbita. La Ecuación 6 implica resolver \mathcal{H} en términos de funciones de onda que utilizan variables orbitales y de espín. Como dijimos arriba, esta aproximación es poco usual y se prefiere usar únicamente un Hamiltoniano en términos de variables de espín. En este caso la Ecuación 6 es reemplazada por un Hamiltoniano del tipo

$$\mathcal{H} = \mu_B \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} \quad (7)$$

donde \mathbf{g} es una matriz que tiene en cuenta las contribuciones orbitales y la interacción espín-órbita además de la de espín.

Es simple de ver que en aquellos casos donde el estado fundamental tiene momento angular orbital $L=0$, el valor del factor g debería ser el de un electrón libre $g_e=2,0023$. Cuando esto no ocurre, o en aquellos casos donde si bien el estado fundamental tiene $L=0$ pero la interacción espín-órbita mezcla el estado orbital fundamental con estados excitados y una pequeña cantidad de momento orbital aparece en el estado fundamental, se produce la anisotropía de g [58]. La anisotropía de g puede ser calculada con la expresión [63-65]

$$g_i = g_e - 2\lambda k_i^2 \sum_n \left(\frac{\langle \phi_0 | L_i | \phi_n \rangle \langle \phi_n | L_i | \phi_0 \rangle}{E_n - E_0} \right) \quad (8)$$

donde $i=x, y$ o z , $|\phi_0\rangle$ es el estado fundamental y $|\phi_n\rangle$ un estado excitado, k_i^2 es el factor de reducción orbital de Stevens, E_0 y E_n son las energías del estado fundamental y de los estados excitados, respectivamente. La suma se realiza sobre todos los estados excitados.

La constante espín-órbita λ es mayor a cero para configuraciones electrónicas d^1-d^4 y menor a cero para las configuraciones d^6-d^9 . Por ejemplo, para el ion Cu(II) $\lambda_{3d} = -830 \text{ cm}^{-1}$. Por ello, en los complejos de Cu(II) (configuración electrónica $3d^9$) el factor g es siempre mayor a 2,0023 [58]. En complejos de cobre, cuando el orbital fundamental del ion es $d(x^2-y^2)$ o $d(z^2)$, la matriz \mathbf{g} molecular tiene simetría axial y $g_x=g_y=g_{\perp}$ y $g_z = g_{\parallel}$. Si el ion está en un entorno con simetría octaédrica elongada, cuadrado planar o cuadrado piramidal, el orbital fundamental del ion Cu(II) es $d(x^2-y^2)$ y $g_{\parallel} > g_{\perp}$. Cuando la geometría es octaédrica comprimida o trigonal bipiramidal, el orbital fundamental del ion metálico es $d(z^2)$, y en esa situación $g_{\parallel} < g_{\perp}$.

17.1.2 Ion Co(II) en un campo de ligandos

A diferencia del ion Cu(II), el ion Co(II) tiene propiedades electrónicas más complejas. El ion Co(II) tiene una configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^7$, es decir, le faltan 3 electrones para completar la capa d . Los complejos de Co(II) en configuración de alto espín ($S= 3/2$) poseen propiedades magnéticas altamente anisotrópicas y dependientes de la geometría y número de coordinación. El término espectroscópico fundamental del ion Co(II) en estos sistemas posee un momento angular orbital $L= 3$ y un momento angular de espín total $S= 3/2$, y se designa con la nomenclatura 4F (Figura 10) [3, 8, 66]. El término que sigue en energía es el 4P , con $L= 1$, y la diferencia de energía entre estos estados en el ion libre es del orden de 14000 cm^{-1} (715 nm).

En la Figura 10 se esquematizan los niveles de energía fundamentales del ion Co(II) libre, incluyendo sucesivamente el efecto de un campo cristalino octaédrico (O_h), luego de una distorsión tetragonal (D_{4h}), luego del acoplamiento espín-órbita ($\lambda\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$) y finalmente del campo magnético (\mathbf{B}) [3].

Cuando el ion Co(II) libre se encuentra en un campo cristalino octaédrico (O_h), se puede demostrar usando teoría de grupos de simetría puntual [66] que el estado 4F se desdobra en tres niveles: dos tripletes (T_{1g} y T_{2g}) y un singlete (A_{2g}), siendo el triplete T_{1g} el de menor energía, así como también puede ocurrir una mezcla del término 4F con el 4P (Figura 10). Cuando la simetría del entorno pasa de octaédrica pura a axial con distorsión tetragonal (D_{4h}), el triplete T_{1g} se desdobra en un singlete orbital fundamental ($^4A_{2g}$) y un doblete orbital excitado (4E_g) para el caso en que $\Delta > 0$. Si $\Delta < 0$, el estado fundamental será el doblete orbital 4E_g .

Cuando el estado fundamental de una molécula magnética tiene una multiplicidad de espín mayor que 2 (para Co(II) de alto espín el estado fundamental $^4A_{2g}$ tiene una multiplicidad de espín $2S+1= 4$), su acoplamiento con estados excitados a través del acoplamiento espín-órbita puede provocar un desdoblamiento de los niveles de energía en ausencia de campo magnético (desdoblamiento δ en la Figura 10). Este fenómeno llamado “desdoblamiento a campo cero” (*ZFS*) conduce a una anisotropía de las propiedades magnéticas. Cuando la multiplicidad es par (número impar de electrones), la degeneración de espín no puede ser removida totalmente por el campo cristalino, que es del tipo eléctrico. Si la simetría es suficientemente baja, todos los estados serán doblemente degenerados y son los llamados dobletes de Kramers.

Por ésta razón, la interacción espín-órbita y la distorsión de baja simetría del campo cristalino ocasionan que el singlete orbital fundamental ${}^4A_{2g}$ se desdoble en dos dobletes Kramers $M_S = \pm 1/2$ y $M_S = \pm 3/2$, correspondiendo el $\pm 1/2$ al de más baja energía, ya que el parámetro δ de acoplamiento espín-órbita es negativo para el Co(II), mientras que el doblete orbital 4E_g da origen a cuatro dobletes Kramers (Figura 10). Es importante notar que la degeneración de espín de los dobletes Kramers solo puede romperse con la aplicación de un campo magnético \mathbf{B} .

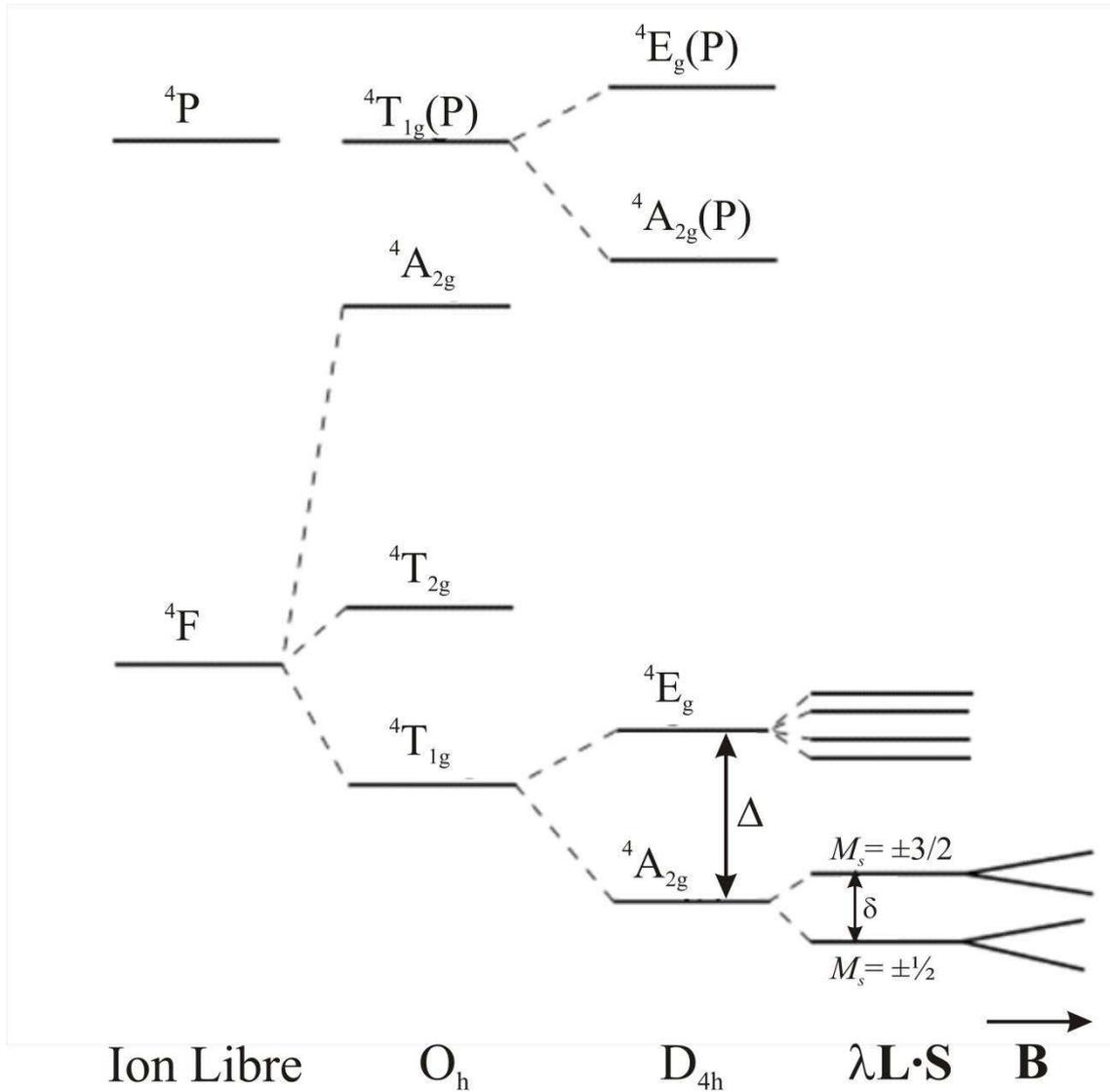


Figura 10. Esquema aproximado de los niveles de energía del ion Co(II) libre, en un entorno octaédrico (O_h), tetragonal (D_{4h}), con la inclusión del acoplamiento espín-órbita ($\lambda L \cdot S$) y del campo magnético (\mathbf{B}). Figura modificada de Kahn, 1993 [3] y Weil y Bolton, 2007 [58]

Plantear un Hamiltoniano con todas estas interacciones, si bien posible, no es una buena opción ya que conduce a una sobreparametrización del sistema. Por ello se adopta un Hamiltoniano de espín que se escribe de la forma

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (9)$$

donde \mathbf{D} , ZFS, es una matriz de traza nula, cuyas componentes tienen información sobre todas las interacciones descritas en la Sección 17. En este Hamiltoniano la parte orbital ha desaparecido y su influencia se incorpora a la matriz \mathbf{g} del multiplete 3/2. Dado que \mathbf{D} es una matriz de traza nula, con autovalores D_x , D_y y D_z , la misma puede ser reescrita como

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + D(S_z^2 - 5/4) + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (10)$$

para el cual se elige por conveniencia el sistema de coordenadas xyz coincidente con las direcciones de las componentes principales de la matriz \mathbf{D} . Los parámetros D y E , denominados parámetros de desdoblamiento a campo cero axial y rómbico, respectivamente, se definen como $D = \frac{3}{2}D_z$ y $E = (D_x - D_y)/2$. Los estados con $S = 3/2$ son separados por acción del ZFS en dos dobletes, siendo la separación $\delta = 2D(1+3(E/D)^2)^{1/2}$. En simetría tetragonal estricta la separación entre los dobletes $M_S = \pm 1/2$ y $M_S = \pm 3/2$ es $\delta = 2D$.

En un experimento de EPR en Banda X la energía de la radiación de microondas es generalmente mucho menor que la separación $\delta = 2D$ entre los dobletes de espín, por lo que solo se pueden observar transiciones dentro de cada doblete. De acuerdo a las reglas de selección, sólo las transiciones correspondientes al estado $M_S = \pm 1/2$ podrían ser posibles ($\Delta M_S = 1$), pero debido a la interacción espín-órbita, ninguno de los estados $M_S = \pm 1/2$ y $M_S = \pm 3/2$ son puros y la mezcla de éstos es responsable de la anisotropía de g . A su vez por efectos de la relajación, la señal de Co(II) de alto espín solo puede ser detectada a temperaturas de He líquido ($< 30-40$ K), cuyas energías térmicas asociadas suelen ser mucho menores que $2D$. Por lo tanto, sólo suelen detectarse transiciones en el doblete fundamental, cuyas posiciones están dadas por valores de g efectivos (g^{\prime}) los cuales suelen ser muy anisotrópicos y diferentes del valor g del electrón libre. El experimento de EPR puede analizarse entonces mediante un Hamiltoniano efectivo de espín en una base $S^{\prime} = 1/2$

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{S}^{\prime} \cdot \mathbf{g}^{\prime} \cdot \mathbf{B} \quad (11)$$

Existen ecuaciones desarrolladas por Pilbrow [67] que relacionan las componentes de la matriz \mathbf{g}^{\prime} efectiva de cada doblete con las componentes de la matriz \mathbf{g} real y con el cociente E/D correspondientes al Hamiltoniano de la Ecuación 10. En estas ecuaciones, los tres factores g^{\prime} efectivos son funciones de tres parámetros, g_{\perp} , g_{\parallel} y E/D , y determinando los primeros a partir de

los experimentos de EPR se pueden calcular los segundos. Con estas ecuaciones se pueden relacionar resultados de EPR, en los cuales se utiliza el Hamiltoniano efectivo de la Ecuación 11, con resultados de magnetización, susceptibilidad magnética y calor específico, que se analizan a partir del Hamiltoniano real de la Ecuación 10 que actúa sobre una base $S= 3/2$.

17.1.3 La interacción Zeeman para un sistema extendido

En sistemas magnéticos extendidos formados por un conjunto de iones como por ejemplo una red cristalina, el Hamiltoniano del sistema se plantea como

$$\mathcal{H}_z = \mu_B \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} \quad (12)$$

donde la suma se da sobre todos los centros paramagnéticos en la red, en una situación donde los espines están aislados entre sí. Dado que los espectros consisten en una única línea, por lo general en los resultados experimentales suele utilizarse por simplicidad el Hamiltoniano

$$\mathcal{H}_z = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} \quad (13)$$

donde el espín del sistema se considera como un espín efectivo $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i = 1/2$.

Las componentes de la matriz \mathbf{g} dependen de la estructura electrónica de cada ion y describen al momento magnético como una propiedad anisotrópica. En las estructuras cristalinas puede haber más de un ion paramagnético con diferentes orientaciones respecto de los ejes cristalinos, como sucede en particular en el sistema cristalino monoclinico. En estos casos, la matriz \mathbf{g} molecular correspondiente a cada sitio difieren en la orientación de sus ejes principales respecto del sistema ortogonal xyz y, en consecuencia, estos sitios son magnéticamente inequivalentes. En esta situación, las proyecciones de la matriz \mathbf{g} molecular de cada sitio pueden ser diferentes y se debería observar una resonancia por cada sitio no equivalente. Por ejemplo, para el caso de un sistema monoclinico con dos sitios inequivalentes A y B , el Hamiltoniano se puede reescribir como

$$\mathcal{H}_z = \mu_B \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{g}_A \cdot \mathbf{B} + \mu_B \mathbf{S}_B \cdot \mathbf{g}_B \cdot \mathbf{B} \quad (14)$$

donde los dos términos representan los Hamiltonianos Zeeman asociados con cada sitio inequivalente.

17.2 Interacción Hiperfina

La interacción hiperfina se origina de la interacción entre el momento magnético del electrón y el del núcleo, cuando este último posee un espín nuclear $I \neq 0$. Se conoce como interacción hiperfina o superhiperfina dependiendo si es generado por el núcleo propio del átomo que contiene el espín electrónico o si se debe a un núcleo vecino [58], y produce un desdoblamiento de las resonancias correspondientes a los estados de espín electrónico en $2I + 1$ líneas con la misma intensidad, de acuerdo con las reglas de selección $\Delta m_s = 1$, $\Delta m_I = 0$, donde m_I es el número cuántico de espín nuclear.

El cobre (dos isótopos estables, ^{63}Cu y ^{65}Cu , 69 y 31 % de abundancia natural, respectivamente) posee un espín nuclear $I = 3/2$, lo que desdobra la señal correspondiente a la transición Zeeman en 4 líneas de la misma intensidad separadas por una constante hiperfina \mathbf{a}_0 . El isótopo ^{59}Co (100% abundante) tiene un espín nuclear $^{59}I = 7/2$, de manera que son de esperar ocho líneas hiperfinas en un experimento de EPR.

La interacción hiperfina se representa mediante el Hamiltoniano

$$\mathcal{H}_{hip} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \quad (15)$$

donde \mathbf{I} es el espín nuclear, \mathbf{S} el espín electrónico, y \mathbf{A} es la matriz de acoplamiento hiperfino que se expresa en unidades de energía (cm^{-1}) o frecuencia (MHz).

La interacción hiperfina presenta dos contribuciones: isotrópica o de contacto, que se produce cuando el electrón tiene una densidad de espín finita sobre el núcleo, es decir, cuando tiene probabilidad no nula de encontrarse en el núcleo, y anisotrópica, que se debe a la interacción dipolar entre los momentos magnéticos asociados al espín electrónico \mathbf{S} y nuclear \mathbf{I} [58].

En la Figura 11 se muestra el desdoblamiento de niveles que se produce cuando se aplica un campo magnético externo \mathbf{B} en la dirección z a un ion Cu(II) ($S = 1/2$, $I = 3/2$), en presencia de la interacción hiperfina. En términos de energía, la interacción hiperfina es mucho menor que la contribución Zeeman.

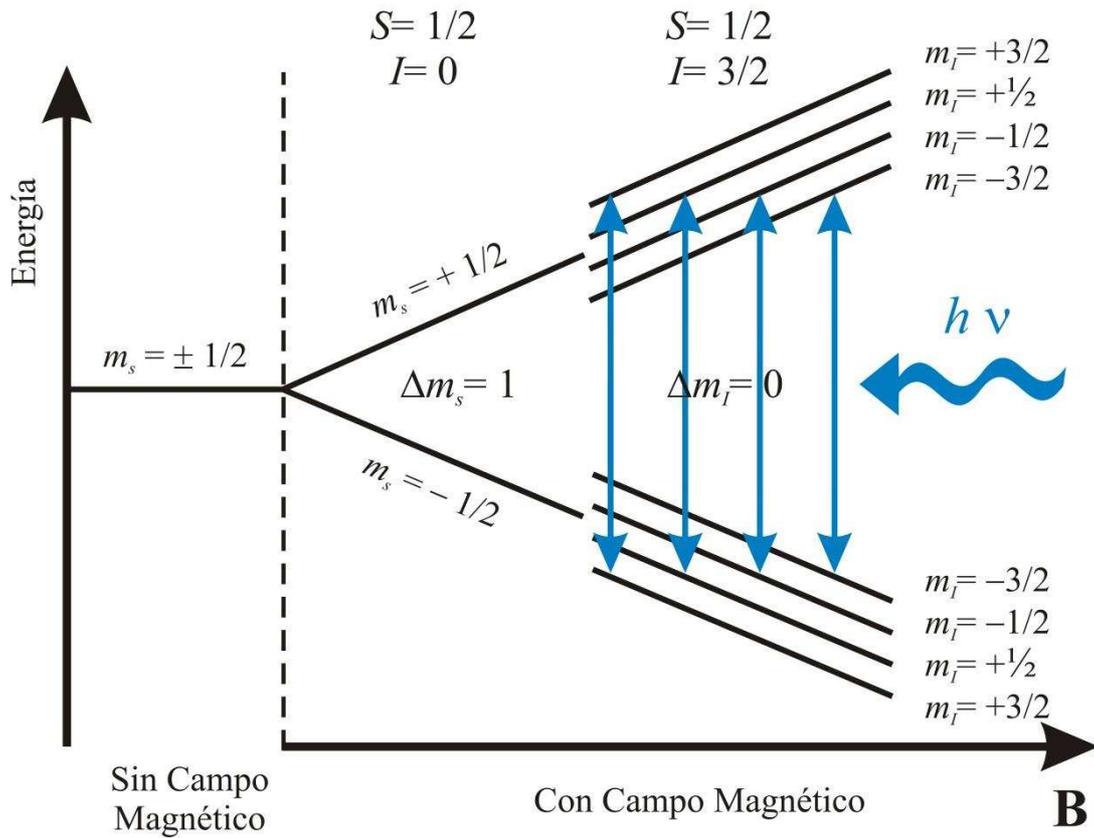


Figura 11. Esquema de niveles de energía de un espín $S = 1/2$ en ausencia y presencia de un campo magnético externo B y con interacción hiperfina con un espín nuclear $I = 3/2$.

Para el caso de un sistema extendido la interacción hiperfina debe incluir una suma sobre todos los espines electrónicos, como se hizo para el caso de la interacción Zeeman (Ecuación 12).

17.3 Interacciones entre espines

17.3.1 *Interacción dipolar magnética*

El momento dipolar magnético de un ion está dado por

$$\boldsymbol{\mu} = -\mu_B \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \quad (16)$$

La interacción dipolar magnética entre dos iones paramagnéticos separados una distancia r , es análoga a la interacción entre dos dipolos clásicos y se describe con el Hamiltoniano [58]

$$\mathcal{H}_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right) \quad (17)$$

donde μ_0 es la permeabilidad del vacío, $\boldsymbol{\mu}_i$ y $\boldsymbol{\mu}_j$ son los momentos dipolares magnéticos asociado a cada ion (Ecuación 16), r es la distancia electrón–electrón, y \mathbf{r} es el versor en la dirección electrón–electrón. Los demás parámetros tienen su significado habitual. Reemplazando las definiciones de los momentos magnéticos (Ecuación 16) en la Ecuación (17) obtenemos

$$\mathcal{H}_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} g_i g_j \mu_B^2 \left(\frac{\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j}{r^3} - \frac{3(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right) \quad (18)$$

donde g_i y g_j son los factores g de los iones i y j , respectivamente, los cuales se asumen isotrópicos. Como los dos espines (\mathbf{S}_i y \mathbf{S}_j) están acoplados es más conveniente expresar el Hamiltoniano dipolar en términos del operador de espín total ($\mathbf{S} = \mathbf{S}_i + \mathbf{S}_j$), y operando matemáticamente se puede reescribir la Ecuación 18 como

$$\mathcal{H}_{dip} = \frac{\mu_0}{8\pi} g^2 \mu_B^2 [S_x \ S_y \ S_z] \begin{bmatrix} \frac{r^2-3x^2}{r^5} & \frac{-3xy}{r^5} & \frac{-3xz}{r^5} \\ & \frac{r^2-3y^2}{r^5} & \frac{-3yz}{r^5} \\ & & \frac{r^2-3z^2}{r^5} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (19)$$

La Ecuación 19 se puede reescribir como

$$\mathcal{H}_{dip} = 2\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}_j \quad (20)$$

donde \mathbf{D} es una matriz simétrica y de traza nula. Las Ecuaciones 19 y 20 son válidas para dos espines interactuantes, que producen dos estados de energía, singlete y triplete, donde lo que se debería observar son dos señales correspondientes a las dos transiciones permitidas del estado triplete.

17.3.1.1 La interacción dipolar en un sistema extendido

Para el caso de un sistema extendido las Ecuaciones 19 y 20 deben ser sumadas sobre todos los pares de espines posibles presentes en la red y el espectro resultante es muy distinto al de dos simples dipolos interactuantes

$$\mathcal{H}_{dip} = \sum_{j>i} 2\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{D}_{ij} \cdot \mathbf{S}_j \quad (21)$$

Esto origina que en la interacción dipolar de un espín con sus vecinos en un sistema extendido se incrementa el número de transiciones, de las cuales sólo una parte se centra en la frecuencia de resonancia correspondiente y el resto se alejan a diferentes distancias de esa resonancia pero muy cercanas. Como resultado de estos pequeños desdoblamientos de las señales se produce un ensanchamiento inhomogéneo de la línea de resonancia experimental. La forma de línea, resultante de la suma de todas las líneas individuales, debería ser Gaussiana.

El ancho de línea de esta resonancia ensanchada inhomogéneamente corresponde a la raíz cuadrada del segundo momento de la interacción dipolar para un sistema extendido [68, 69]

$$M_2(d) = \frac{1}{4}S(S+1) \frac{g^4 \mu_B^4}{\hbar^2 N} \sum_{ij} \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)^2}{r_{ij}^6} \quad (22)$$

donde θ_{ij} es el ángulo entre el vector r_{ij} que forman los dos dipolos y el campo magnético aplicado \mathbf{B} .

La Ecuación 22 fue utilizada en los resultados obtenidos para los compuestos analizados en esta Tesis. Es importante notar que en un sistema extendido que presenta una única línea de resonancia todos los términos involucrados en el Hamiltoniano, como por ejemplo la interacción hiperfina, contribuyen al ensanchamiento. De manera análoga, el ancho de la línea de EPR se debe calcular a partir de evaluar el segundo momento de cada una de las interacciones presentes.

17.3.2 Interacción de intercambio

La interacción de intercambio entre dos iones que tienen electrones desapareados con espines S_i y S_j se produce cuando se establece entre ellos una unión química débil. El caso más simple se produce cuando interactúan dos electrones con espín $S=1/2$, originando un estado total $S=0$ (singlete) y uno $S=1$ (triplete) separados en energía por la interacción de intercambio, cuyo Hamiltoniano que lo representa se puede escribir como [5]

$$\mathcal{H}_{ex} = \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{J}_{ij} \cdot \mathbf{S}_j \quad (23)$$

donde \mathbf{J}_{ij} es una matriz de 3×3 que contiene los parámetros del intercambio y se puede escribir como la suma de una matriz simétrica $(\mathbf{J}_{ij} + \mathbf{J}_{ji})/2$ y otra antisimétrica $(\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{J}_{ji})/2$. La matriz simétrica puede descomponerse en dos términos: $J \mathbf{I} + \mathbf{J}_{ani}$, donde $J = \text{tr}(\mathbf{J}_{ij})/3$, \mathbf{I} es la matriz identidad y \mathbf{J}_{ani} es una matriz simétrica de traza nula del tipo de la que se vio para la matriz \mathbf{D} de la interacción dipolar. El Hamiltoniano de espín que representa la interacción entre espines puede reescribirse como

$$\mathcal{H}_{ex} = -J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{J}_{ani} \cdot \mathbf{S}_j + \mathbf{d}_{ij} \cdot \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j \quad (24)$$

donde \mathbf{d}_{ij} es un pseudovector cuya orientación está determinada por el par de espines ij . El primer término de la Ecuación 24 es el Hamiltoniano de intercambio isotrópico o de Heisenberg, el segundo refiere al intercambio anisotrópico y el tercero es el intercambio antisimétrico. El Hamiltoniano de intercambio isotrópico ($\mathcal{H}_{ex(iso)}$) describe la interacción más importante entre espines y la constante de intercambio isotrópico o de Heisenberg (J) se asocia al camino químico que une los dos iones, como se mencionó en la Introducción. Su magnitud es igual a la energía que separa los estados singlete y triplete en un sistema formado por dos espines interactuantes [5, 58].

Para un espín $S=1/2$, se pueden producir dos casos, si el acoplamiento por intercambio entre los dos iones genera un estado fundamental singlete, entonces el acoplamiento es antiferromagnético ($J < 0$). Si el estado triplete es el estado fundamental, entonces el acoplamiento es ferromagnético ($J > 0$). El valor de J depende del solapamiento de las funciones de onda moleculares y, como ya se mencionó en la Introducción, su magnitud depende de la deslocalización de la densidad de espín desapareado sobre el camino químico que conecta dos centros interactuantes [42].

17.3.2.1 La interacción de intercambio isotrópico en un sistema extendido con N espines

Las Ecuaciones 23 y 24 se pueden extender al caso de N espines idénticos interactuantes sumando todos los pares posibles. En nuestro caso solo tendremos en cuenta el Hamiltoniano de intercambio isotrópico

$$\mathcal{H}_{ex(iso)} = \sum_{j>i} J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (25)$$

Analizando el caso del ancho de línea para un sistema extendido que presenta una única línea de resonancia y en el que solo intervienen la interacción de intercambio isotrópico y la interacción dipolar, se puede plantear el siguiente Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{ex(iso)} + \mathcal{H}_{dip} \quad (26)$$

La interacción Zeeman \mathcal{H}_Z nos brinda información sobre la posición de la línea de resonancia, pero ahora bien, uno se podría preguntar de qué forma actúan $\mathcal{H}_{ex(iso)}$ y \mathcal{H}_{dip} en la forma de línea resultante. Por lo general, tanto la interacción de intercambio como las interacciones dipolares están presentes en un sistema extendido, por lo que se determinan dos comportamientos experimentales límites diferentes, los cuales corresponden al predominio de una u otra interacción. Si $\mathcal{H}_{dip} \gg \mathcal{H}_{ex(iso)}$, el efecto de ensanchamiento domina y la línea será Gaussiana. Si, por el contrario, $\mathcal{H}_{dip} \ll \mathcal{H}_{ex(iso)}$ se produce una situación completamente nueva, en la que los anchos de línea se reducen drásticamente y son comparables a los de los espines individuales embebidos en la red magnética, dando lugar a formas de línea Lorentzianas.

El mismo fenómeno se observa pero para un sistema extendido formado por dos subredes de espines con frecuencias de resonancia ω_1 y ω_2 ($\omega_i = g_i \mu_B B / \hbar$), donde los espines de cada subred, que corresponden a dos sitios con factores g diferentes, están acoplados por intercambio. Un ejemplo de ello ocurre en los sistemas cristalinos monoclinicos, que presentan dos sitios magnéticamente inequivalentes. También podría extenderse al caso de distintas resonancias debidas a la interacción hiperfina.

Experimentalmente en los espectros de EPR lo que se observa es que a medida que aumenta la interacción de intercambio las dos líneas de resonancia se ensanchan y comienzan a acercarse hasta colapsar en una única línea de resonancia en el centro de gravedad de los espectros (ω_0), como se observa en la Figura 12. Si la interacción de intercambio sigue aumentando, esa línea colapsada comienza a angostarse, como se observa en el espectro **d** de la Figura 12. Por el contrario, en ausencia de intercambio, el espectro de EPR consiste en dos

líneas separadas una distancia $\omega_1 - \omega_2$. En consecuencia, existen dos situaciones claramente identificadas:

❖ *Régimen de resonancias separadas* (espectro **a** de la Figura 12): ocurre cuando $\omega_{ex} \ll |\omega_1 - \omega_2|$, o equivalentemente $|J| < \Delta g \mu_B B$ (donde $\Delta g = g_1 - g_2$).

❖ *Régimen de resonancias colapsadas* (espectro **d** de la Figura 12): ocurre cuando $\omega_{ex} > |\omega_1 - \omega_2|$, o $|J| > \Delta g \mu_B B$.

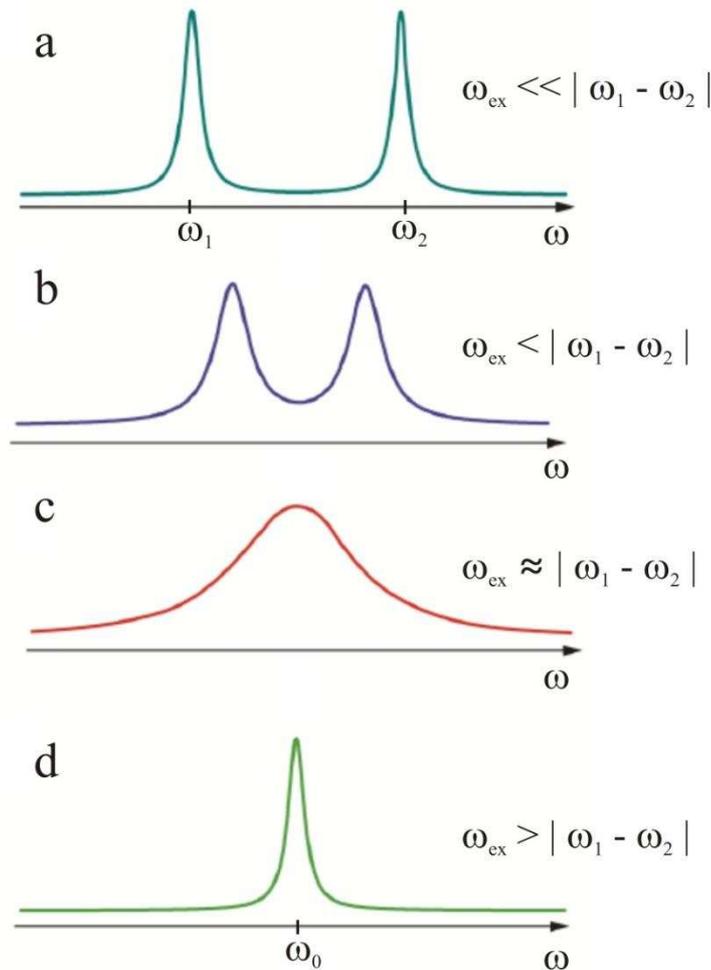


Figura 12. Esquema de las intensidades de las líneas de resonancia en función de la frecuencia de resonancia ω correspondientes a dos espines $S = \frac{1}{2}$ con factores g diferentes y en distintas condiciones de interacción de intercambio (el intercambio aumenta de arriba hacia abajo).

El efecto del intercambio en los espectros de EPR se puede entender con el modelo teórico de colapso por intercambio de Anderson [70](Anderson, 1954). La asunción básica del modelo es suponer que la interacción de intercambio produce un salto aleatorio entre ω_1 y ω_2 a una frecuencia definida como frecuencia de intercambio, $\omega_{ex} \approx J/\hbar$. Dicho modelo se explica en la sección siguiente.

17.3.2.2 Modelo de Anderson del colapso por intercambio

Como se vio anteriormente, en los espectros de EPR de un sistema extendido la interacción dipolar ensancha las líneas de resonancia produciendo una forma de línea Gaussiana, mientras que la interacción de intercambio isotrópico J puede producir un colapso de las resonancias correspondientes al sistema.

Como ya se mencionó (Ecuación 26), \mathcal{H}_Z determina la posición de la(s) línea(s) de resonancia; \mathcal{H}_{dip} , el cual no conmuta ni con \mathcal{H}_Z ni con $\mathcal{H}_{ex(iso)}$, produce ensanchamiento de las líneas básicamente; $\mathcal{H}_{ex(iso)}$, el cual conmuta con \mathcal{H}_Z pero no con \mathcal{H}_{dip} , no puede cambiar la posición de las líneas de resonancia determinadas por \mathcal{H}_Z , causa la dependencia del tiempo de \mathcal{H}_{dip} , y determina la forma de las líneas de resonancia de acuerdo con la Figura 12 [70, 71].

Anderson [70] describió un modelo matemático muy general para calcular la forma del espectro en situaciones de colapso parcial o total de las resonancias, llamado “modelo de modulación de frecuencia aleatoria” (*random frequency-modulation model*) que establece que la forma de la línea en una posición $\omega_i = g_i \mu_B B / \hbar$ está dado por

$$I(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(t) e^{-i\omega t} dt \quad (27)$$

donde $\varphi(t)$ es llamada función de autocorrelación definida por Anderson [70](Anderson 1954) y tiene la forma

$$\varphi(t) = \mathbf{W} \exp\{[i(\boldsymbol{\omega} + i\boldsymbol{\Gamma}) + \boldsymbol{\pi}]t\} \cdot \mathbf{1} \quad (28)$$

El espectro de absorción se determina como la parte real de la transformada de Fourier de la función de correlación

$$I(\omega) \propto 2Re\{\mathbf{W} [i(\boldsymbol{\omega} - \omega \mathbf{E} + i\boldsymbol{\Gamma}) + \boldsymbol{\pi}]^{-1} \cdot \mathbf{1}\} \quad (29)$$

donde \mathbf{W} es el vector de intensidades relativas de las N resonancias, $\boldsymbol{\omega}$ es la matriz diagonal de las N posiciones centrales de las resonancias (ω_i), $\boldsymbol{\Gamma}$ es la matriz diagonal que contiene los anchos de las resonancias, \mathbf{E} es la matriz identidad de dimensión N , $\mathbf{1}$ es un vector de dimensión N cuyas componentes son iguales a uno, y finalmente la matriz $\boldsymbol{\pi}$ contiene las frecuencias de intercambio (ω_{ex}) entre las resonancias i y j . En el artículo original de Anderson [70] se proponen dos posibilidades para esta matriz cuando existen más de dos resonancias. La posibilidad “ a ” implica que las transiciones entre cualquier par de resonancias son igualmente probables, mientras que la “ b ” implica que solo existen transiciones entre resonancias adyacentes. En el modelo “ a ” se requiere una constante de intercambio ω_{ex} que no varía en su

orden de magnitud de acuerdo al número de resonancias que se consideren en el problema de colapso y la matriz π_a , por ejemplo para dos resonancias pertenecientes a dos sitios magnéticamente inequivalentes como en un sistema cristalino monoclinico sin presencia de interacción hiperfina, tiene la forma

$$\pi_a = \begin{bmatrix} +\omega_{ex} & -\omega_{ex} \\ -\omega_{ex} & +\omega_{ex} \end{bmatrix} \quad (30)$$

La Ecuación 30 será utilizada en la Sección I de Resultados para el compuesto CuDipic. Por otro lado la matriz π_a también puede extenderse para su uso en el caso por ejemplo de cuatro líneas de resonancia correspondientes a la interacción hiperfina de un ion Cu(II) con su núcleo. La Ecuación 31 será utilizada en la Sección II de Resultados para el compuesto CuCoPic

$$\pi_a = \begin{bmatrix} +\omega_{ex} & -\frac{\omega_{ex}}{N-1} & -\frac{\omega_{ex}}{N-1} & -\frac{\omega_{ex}}{N-1} \\ -\frac{\omega_{ex}}{N-1} & +\omega_{ex} & -\frac{\omega_{ex}}{N-1} & -\frac{\omega_{ex}}{N-1} \\ -\frac{\omega_{ex}}{N-1} & -\frac{\omega_{ex}}{N-1} & +\omega_{ex} & -\frac{\omega_{ex}}{N-1} \\ -\frac{\omega_{ex}}{N-1} & -\frac{\omega_{ex}}{N-1} & -\frac{\omega_{ex}}{N-1} & +\omega_{ex} \end{bmatrix} \quad (31)$$

Mayor información sobre cómo calcular estas matrices puede encontrarse en la referencia [72], donde se realizó un análisis del efecto de ambos modelos (“a” y “b”) de colapso por intercambio en la estructura hiperfina de un compuesto de Cu(II).

Anderson en su trabajo diagonalizó la matriz y luego le aplicó la transformada de Fourier, enfoque que fue seguido por Farach [73] en un trabajo en el que se aplicó el modelo de Anderson al problema de la señal de un espín $S= 1/2$ con estructura hiperfina surgida de la interacción con un núcleo con $I > 1/2$. Anteriormente fue señalado por Sack [74] que la transformada de Fourier podía realizarse sin diagonalizar explícitamente la matriz \mathbf{A} , de manera que

$$I(\omega) \propto Re [\mathbf{W} \cdot \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{1}] \quad \text{donde} \quad \mathbf{A} = i\{\boldsymbol{\omega} - (\omega - i\Gamma)\mathbf{E}\} + \boldsymbol{\pi} \quad (32)$$

Estas ecuaciones pueden resolverse analíticamente para matrices pequeñas, de dos o tres resonancias (las expresiones para cuatro resonancias ya son considerablemente complicadas), pero deben resolverse numéricamente para un mayor número de resonancias. Como ya mencionamos, el modelo de colapso por intercambio utilizando el modelo “a” será utilizado para analizar los espectros de los compuestos estudiados en esta Tesis. De la misma forma se retomarán los fundamentos teóricos de éste modelo para explicar el comportamiento con temperatura del compuesto CuCoPic en la Sección 27.3 de Resultados.

18 Magnetización y Susceptibilidad Magnética: cálculo de propiedades magnéticas

El momento magnético total de un sistema magnético es la suma de los momentos magnéticos individuales (Ecuación 16):

$$\mathbf{M} = -\sum_i \mu_B \mathbf{g} \mathbf{S}_i \quad (33)$$

Las propiedades magnéticas de un sólido son determinadas por las propiedades magnéticas de los átomos que lo componen y por las interacciones que existen entre esos átomos. Cuando un material magnético es situado en un campo magnético \mathbf{H} , este desarrolla un momento magnético \mathbf{M} dado por

$$\mathbf{M} = \chi(T, \mathbf{H})\mathbf{H} \quad (34)$$

donde χ se denomina susceptibilidad magnética y es una función del campo magnético externo aplicado y de la temperatura, además de otras variables termodinámicas que no se explicitan. En general, para campos magnéticos pequeños, χ es constante respecto de \mathbf{H} .

La susceptibilidad magnética molar χ_m es la medida cuantitativa de la respuesta del material al campo magnético aplicado y se define como:

$$\chi_m = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{M}{H} \quad (35)$$

La magnetización molar M_M se obtiene multiplicando el valor del momento magnético μ medido por el magnetómetro por el peso molecular del compuesto dividido la masa utilizada. La Figura 13 muestra una curva típica de magnetización \mathbf{M} en función de \mathbf{H} . La curva presenta dos zonas bien definidas, de las que se puede extraer información rápida. Para campos muy intensos, la magnetización se aproxima a un valor constante, llamado valor de saturación (M_{sat}), donde todos los momentos magnéticos están orientados paralelos al campo magnético \mathbf{H} aplicado. Este valor se puede alcanzar a temperaturas muy bajas. Para campos magnéticos débiles, la magnetización es proporcional al campo magnético aplicado, lo que permite calcular la susceptibilidad χ_m como el cociente \mathbf{M}/\mathbf{H} en esta zona.

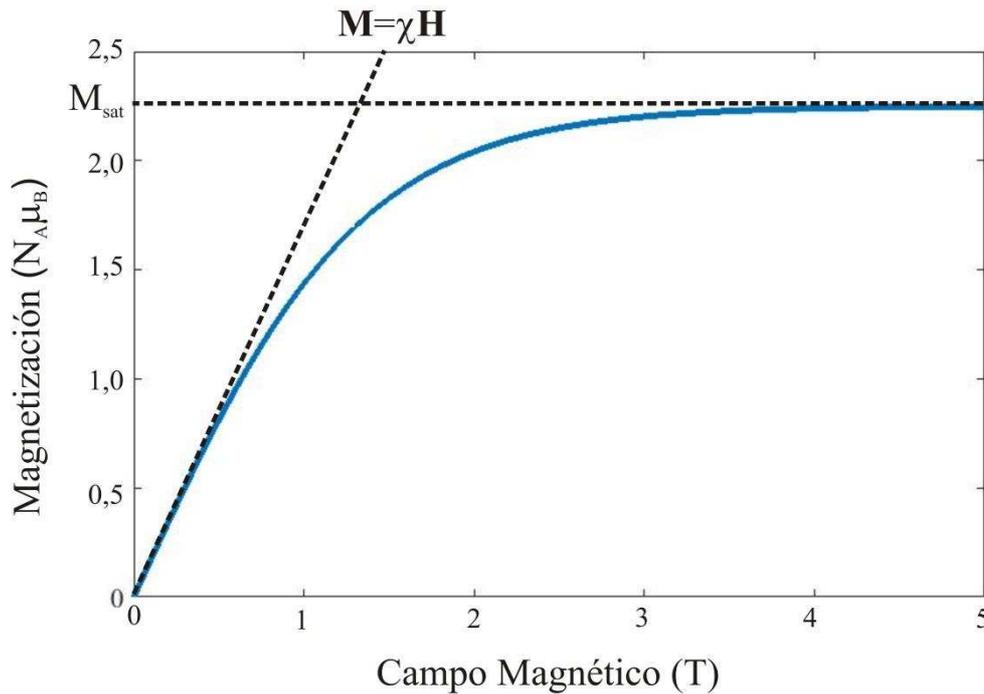


Figura 13. Curva típica de magnetización M en función del campo magnético B para una dada temperatura T .

Los materiales pueden ser clasificados en forma general respecto de sus propiedades magnéticas, o cómo responden a un campo aplicado en [1]:

- **Diamagnéticos:** No poseen electrones desapareados; al ser colocados en un campo magnético externo desarrollan un momento magnético M muy débil y opuesto a H . El diamagnetismo es una propiedad inherente de la materia que poseen todos los materiales y se debe a interacciones del campo magnético con el movimiento orbital de los electrones. Esta característica es independiente de la temperatura y de la intensidad del campo magnético aplicado.

- **Paramagnéticos:** Poseen electrones desapareados centrados en átomos o moléculas que presentan interacciones despreciables o muy pequeñas entre sí, como los metales de transición, las tierras raras y muchos radicales orgánicos. En ausencia de campo magnético externo, los dipolos no interactúan entre sí y están orientados al azar. Al ser colocados en un campo magnético desarrollan un momento magnético M pequeño pero medible en la misma dirección que el campo. La tendencia a alinear los dipolos es contrarrestada por la agitación térmica de los mismos, que tiende a orientarlos al azar. Cuando los dipolos se orientan todos en la misma dirección (o paralelos), se trata de materiales ferromagnéticos; por el contrario, cuando los

dipolos se orientan en forma antiparalela entre ellos, estamos hablando de materiales antiferromagnéticos. El paramagnetismo es un fenómeno dependiente de la temperatura y en general, del campo magnético aplicado. Para evaluar las propiedades paramagnéticas de estos materiales, se deben realizar mediciones de magnetización y/o susceptibilidad magnética en función de la temperatura y del campo magnético aplicado.

El modelado de las propiedades magnéticas de los compuestos estudiados en esta Tesis se realiza considerándolos paramagnéticos, y añadiendo un término de pequeña magnitud que describe las interacciones entre centros. Este término se denomina campo molecular o campo efectivo y se explica en la sección siguiente.

18.1 Propiedades Magnéticas de los metales de transición

En Magnetismo Molecular, la situación más simple es aquella en que los iones metálicos paramagnéticos no interactúan entre ellos, el estado fundamental no tiene momento angular y la separación de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado es grande, de manera de poder despreciar cualquier acoplamiento entre estados. En ese caso la susceptibilidad magnética molar χ_m cumple la Ley de Curie y se puede calcular utilizando la forma simplificada de la fórmula de Van Vleck [3]

$$\chi_m = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} S(S + 1) = \frac{C}{T} \quad (36)$$

donde C es conocida como la constante de Curie, T es la temperatura, N_A es el número de Avogadro y k es la constante de Boltzman. La constante de Curie se determina experimentalmente a partir de una gráfica de χ_m^{-1} en función de T . La Ley de Curie muestra la dependencia de la susceptibilidad con la temperatura y es válida solamente en la aproximación de alta temperatura, es decir, cuando $g\mu_B\mathbf{H} \ll kT$.

La mayoría de las mediciones magnéticas se llevan a cabo en estado sólido donde, si bien las moléculas están separadas unas de otras, no están aisladas desde el punto de vista magnético. En estas condiciones no se cumple estrictamente la Ley de Curie y el comportamiento del sistema se modifica, añadiendo una perturbación a la energía Zeeman en el contexto de la teoría de campo molecular o campo efectivo, dando lugar a la Ley de Curie–Weiss [1]

$$\chi_m = \frac{C}{T-\theta} \quad (37)$$

donde θ se denomina constante de Weiss y está definida por

$$\theta = \frac{zJS(S+1)}{3k} \quad (38)$$

donde z es la cantidad de vecinos acoplados magnéticamente y J es la constante de intercambio isotrópico.

El valor de θ se obtiene de la gráfica de χ_m^{-1} en función de T y corresponde al valor de la temperatura a la cual la recta intercepta al eje de las abscisas (Figura 14B). Si θ es negativo indica que la interacción entre las moléculas o iones es antiferromagnética, mientras que si θ es positivo la interacción es ferromagnética. A partir de θ obtenido de las mediciones de susceptibilidad se puede estimar el valor de J .

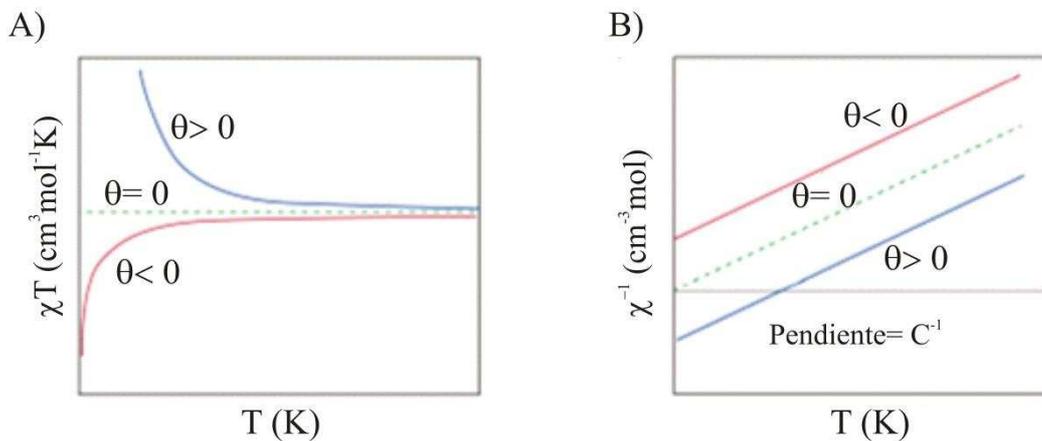


Figura 14. Ley de Curie y Curie–Weiss: gráfica A) $\chi_m T$ en función de T y B) χ_m^{-1} en función de T .

RESULTADOS

SECCIÓN I: COMPUESTO DE COBRE

19 Identificación del compuesto CuDipic

El compuesto CuDipic fue identificado por Difracción de Rayos X de polvo. En la Figura 15 se muestra el difractograma de polvo experimental del compuesto CuDipic, junto con algunas simulaciones de los difractogramas de polvo reportados en la base de datos de Cambridge (CCDC): ECAFIX01 [75] y ECAFIX05 [76] obtenidos con el programa *Mercury*[®]. El difractograma experimental fue comparado con todos aquellos compuestos reportados que poseían únicamente Cu(II), Ácido Dipicolínico y H₂O. Se puede observar que la estructura del compuesto cristalizado se corresponde con el ya reportado (ECAFIX01) por primera vez por Sileo y col. [75]. A partir de esta primera estructura, se reportaron posteriormente varios trabajos científicos sobre la misma estructura. En este trabajo de Tesis se utilizó la estructura ECAFIX 05, ya que es la última estructura reportada [76].

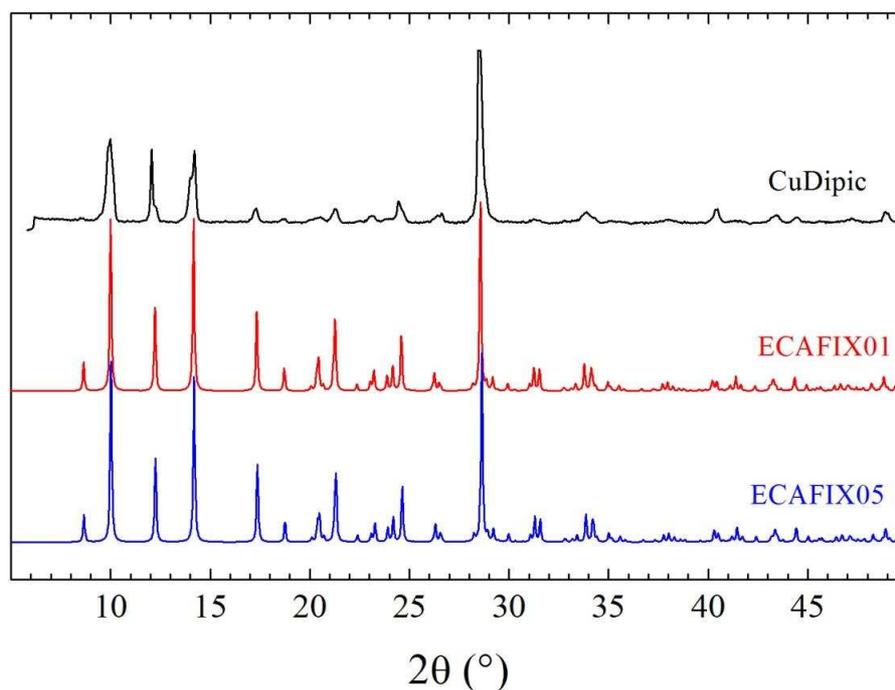


Figura 15. Difractogramas de rayos X de polvo experimental (negro) de CuDipic y simulados para las estructuras ECAFIX01 (rojo) y ECAFIX05 (azul).

20 Estructura de CuDipic

20.1 Estructura cristalina y molecular

Para facilitar la interpretación de los resultados de EPR y mediciones magnéticas obtenidos para el compuesto CuDipic, se hará una breve descripción de la estructura cristalina. Para mayores detalles se pueden consultar los trabajos científicos donde se reportan las estructuras originales [75, 76]. El compuesto cristaliza en el sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, $Z=2$. La Figura 16 muestra el entorno de coordinación del ion Cu(II) en CuDipic. Los iones Cu(II) están en un entorno piramidal cuadrado coordinado con dos átomos de oxígeno carboxílicos (O5 y O1), con un nitrógeno piridínico (N1) y con dos átomos de oxígeno (O4 y O6) pertenecientes a moléculas de agua. Los parámetros de celda, junto con el nombre y la fórmula química correspondientes al compuesto se mencionan en la Tabla 4 de la Sección Materiales y Métodos.

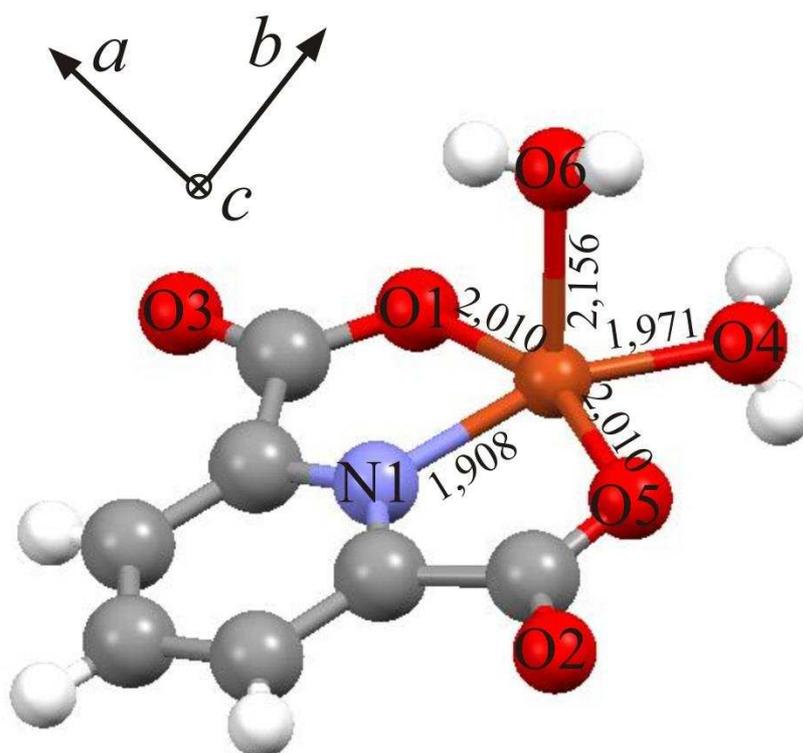


Figura 16. Coordinación alrededor del ion Cu(II) en CuDipic con las distancias Cu-ligando en Å. Los átomos de carbono están marcados en gris y los de hidrógeno sombreados en blanco.

20.1.1 Caminos químicos entre iones Cu(II): interacciones hidrofóbicas y puentes de hidrógeno

La red cristalina 3 D está compuesta de iones Cu(II) unidos por diferentes caminos químicos que involucran interacciones no covalentes. La Figura 17 muestra distintas vistas de la estructura molecular de CuDipic. La Tabla 6 y Tabla 7 presentan las interacciones hidrofílicas (puentes de hidrógeno) e hidrofóbicas (π - π , Cu- π y CO... π), respectivamente, junto con un esquema de códigos específicos para las diferentes interacciones entre átomos de Cu(II).

En la Figura 17a se observan los centros de cobre más cercanos ($d_{\text{Cu-Cu}} = 4,724 \text{ \AA}$) que están relacionados por una traslación [100] y se encuentran unidos por dos puentes de hidrógeno: #1 (que involucra los átomos del donador (D) y el aceptor (A) en posiciones ecuatoriales) y #2, con los átomos D y A en posiciones apicales y ecuatoriales, respectivamente. Entre las diferentes interacciones hidrofóbicas que relacionan estos sitios de cobre relacionados traslacionalmente, las más relevantes se citan en la Tabla 7, y se pueden describir como interacciones π - π (Códigos \$1, \$2), Cu- π (Código \$3) y CO... π (Códigos \$4 a \$7) (Figura 17b).

La estructura cristalina se estabiliza además con caminos químicos que involucran puentes de hidrógeno (#3 y #4) de diferentes topologías con grupos carboxilatos, $-\text{Cu}-\text{O6}_{\text{ap}}-\text{H}\dots\text{O2}=\text{C}-\text{O5}_{\text{ec}}-\text{Cu}-$ y $-\text{Cu}-\text{O4}_{\text{ec}}-\text{H}\dots\text{O3}=\text{C}-\text{O1}_{\text{ec}}-\text{Cu}-$, conectando centros de cobre relacionados mediante una inversión (Figura 17c). La red cristalina 3 D completa de CuDipic se muestra en la Figura 17d, en la cual los caminos químicos indicados anteriormente se identifican con las constantes de acoplamiento de intercambio asociadas (J_1 : #1 + #2 + \$1-7; J_2 : #4 + O=CO-Cu; J_3 : #3 + O=CO-Cu).

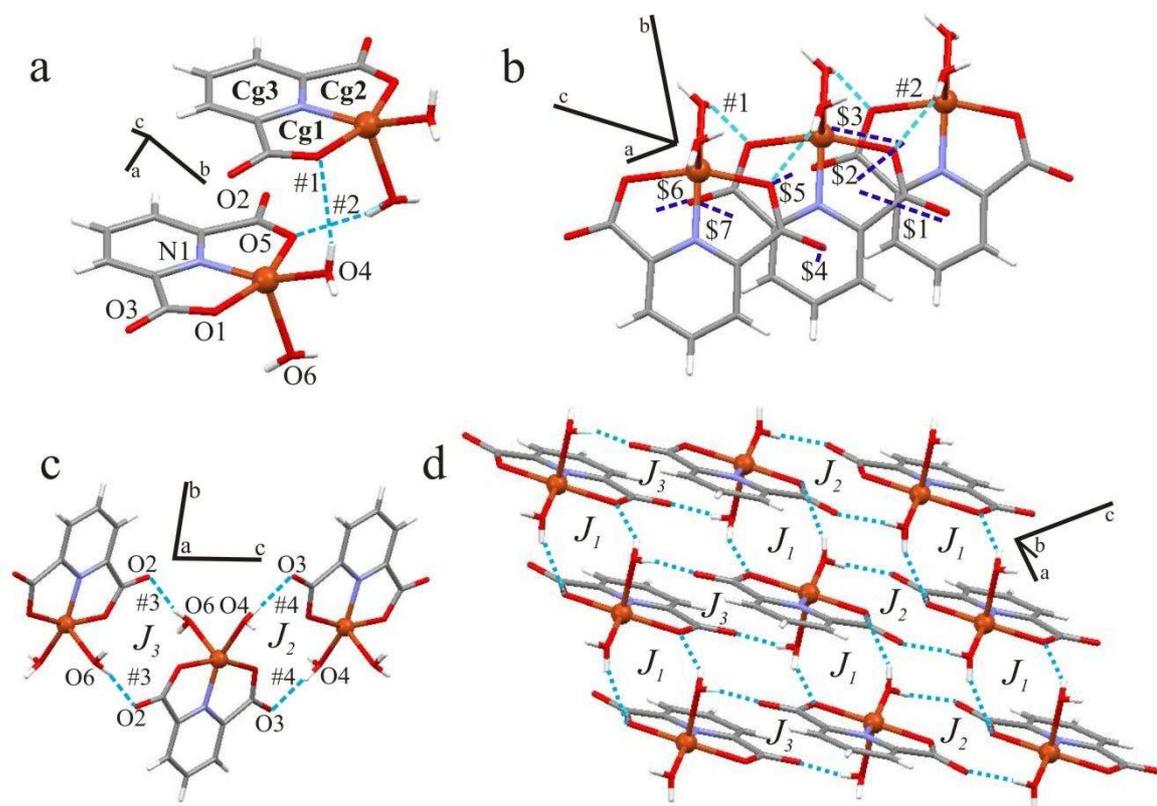


Figura 17. a) y b) Coordinación alrededor de los iones Cu(II) que muestran los caminos químicos que unen los centros metálicos más cercanos relacionados mediante traslación [100]. Se indican en a) los centroides de los anillos (Cg1, Cg2 y Cg3) c) Ídem a) y b) pero para los centros de cobre relacionados mediante una operación de inversión. d) Perspectiva de la celda unitaria del cristal que muestra la disposición 3 D de los centros de cobre. J_1 , J_2 y J_3 son las constantes de intercambio isotrópico asociadas con los caminos químicos mostrados en a, b y c e identificados en la Tabla 6 y Tabla 7. Los puentes de hidrógeno (codificados con #) están indicados en líneas celestes discontinuas, mientras que las interacciones hidrofóbicas (codificado con \$) en líneas azules discontinuas.

Tabla 6. Puentes de hidrógeno en CuDipic. Las distancias y los ángulos se dan en Å y grados, respectivamente. Códigos de simetría (i) $x-1,y,z$; (ii) $x+1,y,z$; (iii) $-x,-y+2,-z$; (iv) $-x+1,-y+2,-z+1$.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	\angle DHA	Tipo D-A	Código
O4-H1...O1 ⁱ	0,76	2,31	2,976	147,8	ec-ec	#1
O6-H6...O5 ⁱⁱ	0,81	2,04	2,770	150,5	ap-ec	#2
O6-H4...O2 ⁱⁱⁱ	0,73	2,02	2,731	166,2	ap-ec	#3
O4-H5...O3 ^{iv}	0,79	1,95	2,738	175,2	ec-ec	#4

Tabla 7. Interacciones hidrofóbicas en CuDipic. Las distancias y los ángulos se dan en Å y grados, respectivamente. - β = Ángulo entre el vector $Cg(m) \rightarrow Cg(n)$ o $Cg(m) \rightarrow Cu$ y el plano normal a m (°); - γ = Ángulo entre el vector $Cg(m) \rightarrow Cg(n)$ y el plano normal a n (°); - Cg-Cg= Distancia entre los centroides de los anillos (Å), m y n identifican los diferentes anillos aromáticos. Códigos de simetría (i) $x-1,y,z$; (ii) $x+1,y,z$.

Interacción	Cg-Cg / X-Cg	- β	- γ	Código	
$\pi-\pi$	Cg2...Cg3 ⁱ	3,9741(12)	37,4	37,0	\$1
	Cg1...Cg2 ⁱⁱ	3,5432(12)	26,7	28,4	\$2
π -metal	Cu...Cg1 ⁱ	3,878	34,24		\$3
YX... π	C1-O2...Cg3 ⁱ	3,231(2)		4,5	\$4
	C1-O5...Cg1 ⁱ	3,113(2)		5,0	\$5
	C4-O3...Cg1 ⁱⁱ	3,201(2)		18,24	\$6
	C4-O3...Cg2 ⁱⁱ	3,312(2)		23,54	\$7

20.2 Determinación de la morfología de los cristales

Los cristales de CuDipic son de color azul y poseen una forma prismática alargada con una sección transversal con forma de hexágono. Las mediciones de ángulos entre las caras cristalinas, y su comparación con ángulos entre planos de Miller, calculados a partir de la estructura cristalina ECAFIX05 de CuDipic, permitieron identificar que el eje alargado del cristal corresponde al eje cristalográfico c , y su sección transversal al plano a^*b^* (donde $a^*=b \times c$ y $b^*=a \times c$). En la Figura 18 se muestra un esquema del monocristal de CuDipic montado sobre el cubo de KCl y el pedestal de Rexolite, en el cual se puede observar que los ejes a^* y b^* se encuentran contenidos en el plano zx experimental y que el ángulo que forman el eje x y el eje b^* es de $32,6^\circ$.

Para la medición de EPR, el monocristal de CuDipic fue orientado pegando su cara (-110) a un cubo de KCl que se colocó en la parte superior de un cilindro de Rexolite ajustando éste último al extremo de un tubo de cuarzo de 4 mm de diámetro exterior. El tubo se colocó en el centro de la cavidad de microondas junto con un goniómetro que permitió rotar la muestra en intervalos de 10° respecto del campo magnético en los planos cristalinos xy , zx y zy del compuesto. Los espectros de EPR se analizaron con el paquete de herramientas de *EasySpin* y programas desarrollados en el laboratorio que utilizan MATLAB [50].

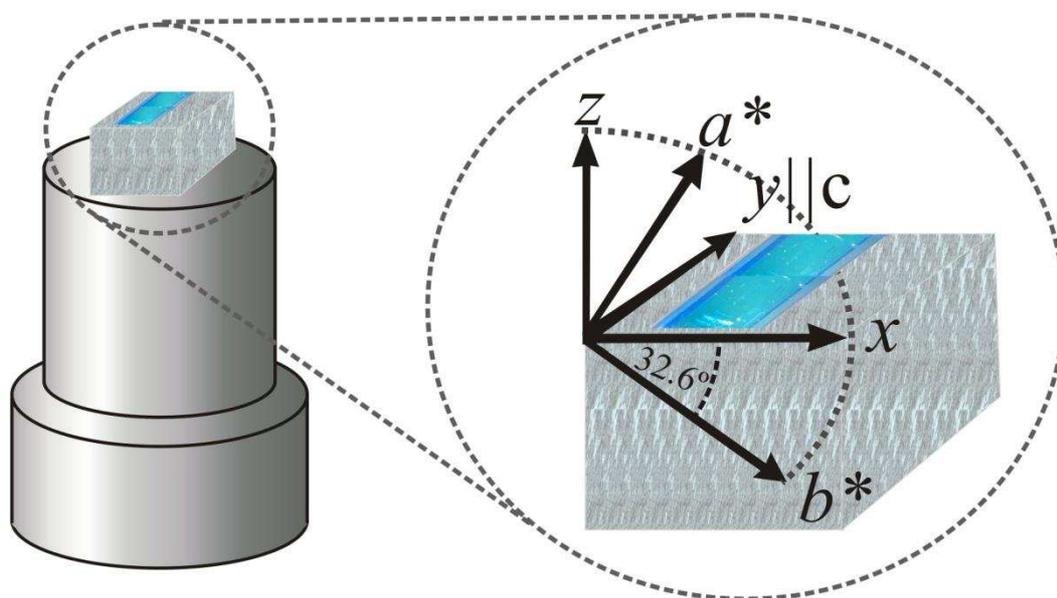


Figura 18. Esquema que muestra el montaje y la orientación de la muestra del monocristal CuDipic para el experimento de EPR.

21 Resultados de espectroscopia de EPR

21.1 Mediciones de EPR en muestras policristalinas y en solución

En la Figura 19, se presenta el espectro experimental (a, línea negra) de EPR de polvo de CuDipic tomado en Banda X a 120 K, junto con la simulación (a, línea roja) realizadas con *EasySpin* [50]. El espectro tomado a temperatura ambiente es similar al registrado a 120 K. El espectro muestra simetría rómbica ($g_{1,2,3} = 2,324, 2,102, 2,043$), en línea con un ion Cu(II) ($S=1/2$) en coordinación piramidal cuadrada, sin evidencias de estructura hiperfina resuelta con el núcleo de cobre ($I=3/2$). El espectro de EPR a 120 K de CuDipic disuelto en metanol (b, línea negra) muestra simetría aproximadamente axial con $g_{//,\perp} = 2,365, 2,082$ y $A_{//,\perp} = 124 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, no detectable. Los valores de $g_{//}$ y $A_{//}$ en la solución metanólica congelada son compatibles con un ion Cu(II) en coordinación NO_3 plana casi cuadrada [77, 78], de acuerdo con la correlación de Peisach Blumberg [61].

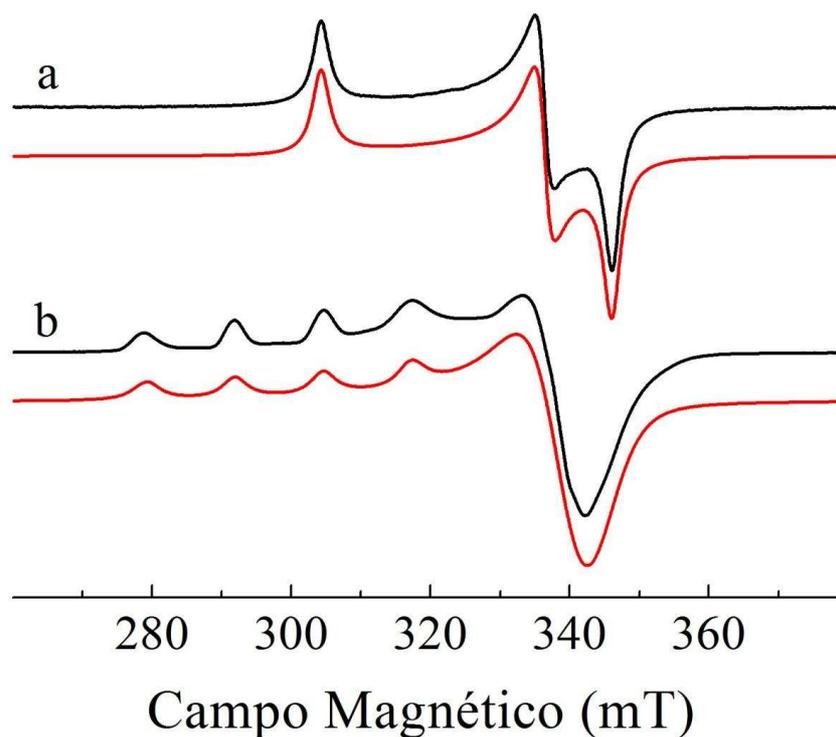


Figura 19. Espectros de EPR de polvo (a) y solución congelada de metanol (b) del compuesto CuDipic tomados en Banda X y a 120 K junto con las simulaciones (líneas rojas). Las simulaciones arrojaron los siguientes anchos de línea: HStrain= 10,9, 2,4, 14,4 MHz y un ancho de línea Lorentziano pico a pico LWpp= 1,69 mT para el espectro de EPR de polvo y HStrain= 239,9 MHz y un ancho de línea Lorentziano pico a pico LWpp= 2,50 mT para el espectro de EPR en solución congelada.

Los espectros experimentales fueron simulados a partir del Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \quad (39)$$

en la base $S= 1/2$, $I= 3/2$, asumiendo matrices \mathbf{g} y \mathbf{A} coaxiales. Para ambos espectros fue necesario considerar contribuciones Gaussianas y Lorentzianas en el ancho de línea [LWpp (mT)= ancho de línea pico a pico y HStrain (MHz)= LWpp (mT) • $g(\mu_B/h)$].

A partir de estos datos, se puede estimar que tanto la falta de estructura hiperfina en $g_{//}$ en el complejo en estado sólido (orientación molecular en la que los iones Cu(II) en coordinación piramidal cuadrada muestran la máxima división hiperfina en ausencia de interacción de intercambio), como el pequeño ancho de línea (2,8 mT en $g_{//}$) indican la presencia de interacciones de intercambio Cu(II)–Cu(II) que colapsan la interacción hiperfina en una sola línea [72, 79].

Es importante aclarar que los monocristales de este compuesto se degradan cuando son extraídos de la solución madre, por lo cual todas las mediciones se realizaron con monocristales extraídos de la solución madre inmediatamente antes de realizados los experimentos. En la Figura 20 se observan los espectros de EPR de polvo de una misma muestra medida durante 4 días posteriores a su extracción de la solución madre y molienda. Se puede observar claramente como el compuesto sufre cambios en su estructura, que se reflejan en el espectro de EPR, posiblemente debido a cambios en las moléculas de agua presentes en la red cristalina.

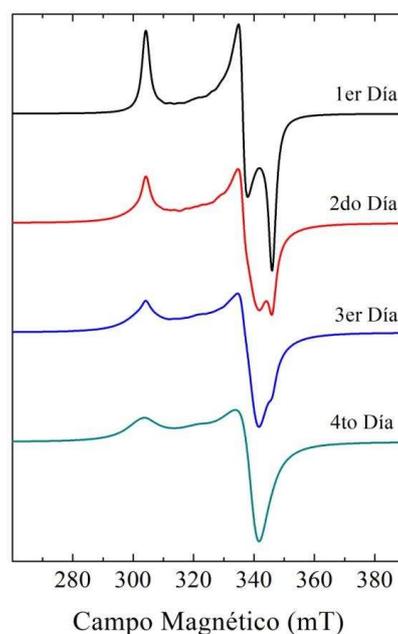


Figura 20. Espectros de EPR de polvo del compuesto CuDipic tomados en Banda X y a temperatura ambiente durante cuatro días consecutivos.

21.2 Mediciones de EPR en monocristales orientados de CuDipic

21.2.1 Determinación de la matriz g cristalina

El experimento de EPR en monocristal orientado de CuDipic se realizó a temperatura ambiente en Banda X, como se indica en la Sección 15.3 de Materiales y Métodos. Para un sistema triclinico que consiste en una red extendida de iones Cu(II) magnéticamente equivalentes no interactivos ($S= 1/2$, $I= 3/2$), uno esperaría espectros de EPR que muestren cuatro componentes hiperfinas para distintas orientaciones arbitrarias del campo magnético en relación con el marco molecular. En la Figura 21 se presenta la variación angular completa en los tres planos cristalinos de los espectros de EPR de monocristal obtenidos para CuDipic.

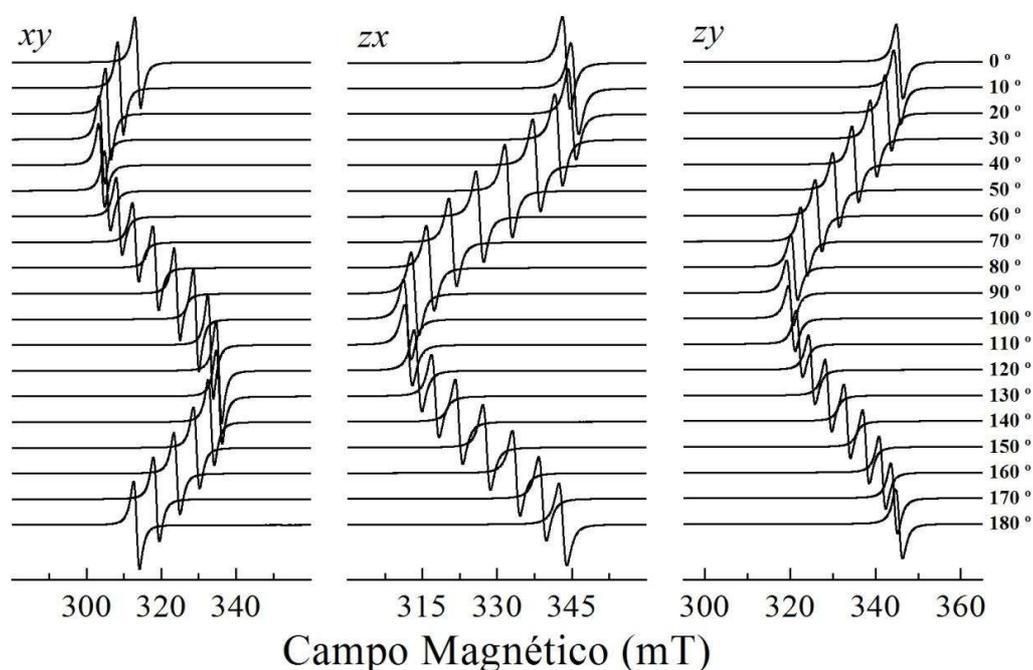


Figura 21. Espectros de EPR de monocristal obtenidos en tres planos cristalinos de CuDipic.

Los anchos de línea pico a pico son más angostos que los esperados para líneas de resonancia que únicamente se encuentren ensanchadas por interacciones magnéticas dipolo–dipolo, lo que confirma la presencia de interacciones de intercambio isotrópico entre iones Cu(II) que angosta la línea de resonancia. Como se puede observar en la Figura 22 los anchos de línea son aproximadamente constantes en el rango de 1,27–1,45 mT.

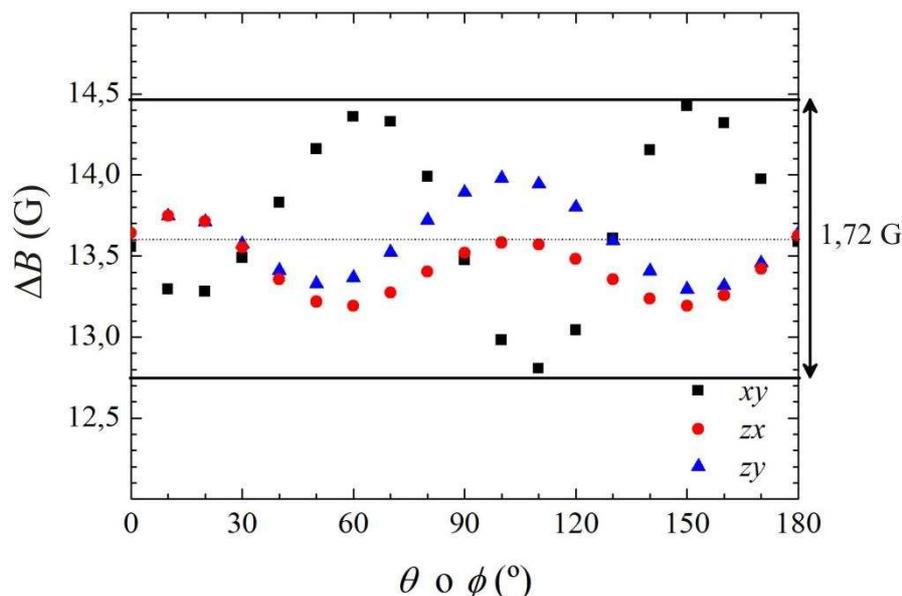


Figura 22. Variación angular del ancho de línea pico a pico en los tres planos cristalinicos medidos.

Para determinar experimentalmente el estado fundamental del ion Cu(II), evaluamos las componentes de la matriz g^2 asociada con los iones Cu(II) de CuDipic. La variación angular del factor g^2 medida en los tres planos cristalinicos se muestra en la Figura 23. Los símbolos representan los puntos experimentales correspondientes a la posición de las líneas de resonancia individuales observadas, que se evaluaron ajustando por cuadrados mínimos la derivada de una función Lorentziana a los espectros experimentales (Figura 21) [80].

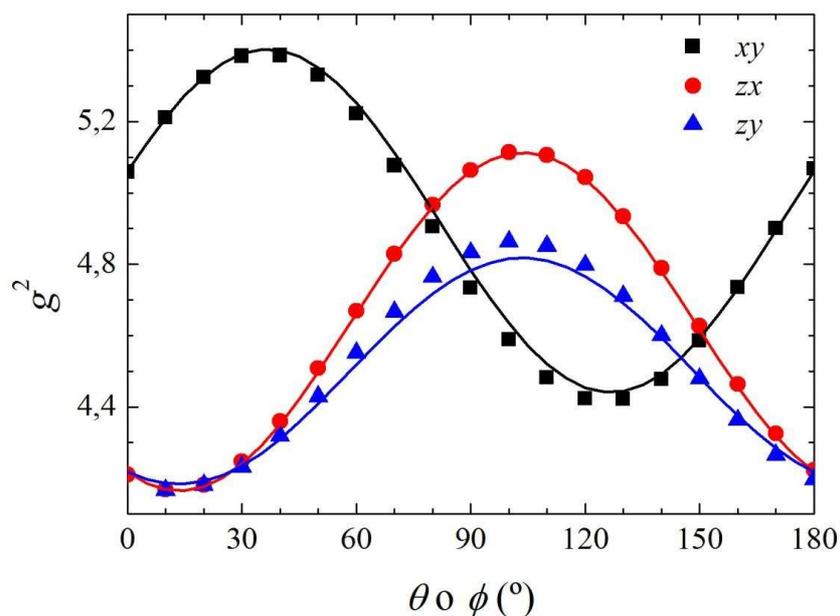


Figura 23. Variación angular de $g^2(\theta, \phi)$ en tres planos cristalinicos de CuDipic. θ y ϕ son los ángulos polar y azimutal, respectivamente, en el sistema xyz . La relación entre el sistema de ejes de laboratorio x, y, z y el sistema de ejes cristalográficos $a^*b^*c^*$ se muestra en la Figura 18.

Las componentes de la matriz \mathbf{g}^2 se dan en la Tabla 8 junto con sus autovalores y autovectores, obtenidas mediante el ajuste por cuadrados mínimos de la Ecuación 40 a los datos experimentales. Las líneas continuas en la Figura 23, obtenidas usando la matriz \mathbf{g}^2 , junto con la Ecuación 40, concuerdan con el experimento.

$$g^2(\theta, \varphi) = g_{xx}^2 \sin^2\theta \cos^2\varphi + g_{yy}^2 \sin^2\theta \sin^2\varphi + g_{zz}^2 \cos^2\theta + 2g_{xy}^2 \sin^2\theta \cos\varphi \sin\varphi + 2g_{zx}^2 \sin\theta \cos\varphi \cos\theta + 2g_{zy}^2 \sin\theta \sin\varphi \cos\theta \quad (40)$$

donde θ y φ son el ángulo polar y azimutal, respectivamente, en el sistema de coordenadas $a*b*c = xyz$.

Tabla 8. Componentes, autovalores y autovectores de la matriz \mathbf{g}^2 cristalina de CuDipic en el sistema de coordenadas experimental xyz . Los números entre paréntesis indican el error de la magnitud.

$g_{xx}^2 = 5,061$ (6)	$g_{xy}^2 = 0,461$ (7)
$g_{yy}^2 = 4,783$ (6)	$g_{zx}^2 = -0,218$ (7)
$g_{zz}^2 = 4,218$ (6)	$g_{zy}^2 = -0,143$ (7)
$g_1 = 2,336$ (9)	$\mathbf{a}_1 = [-0,787$ (3), $0,582$ (4), $0,205$ (5)]
$g_2 = 2,107$ (8)	$\mathbf{a}_2 = [0,585$ (7), $-0,810$ (4), $-0,05$ (3)]
$g_3 = 2,040$ (3)	$\mathbf{a}_3 = [0,20$ (2), $0,08$ (2), $0,977$ (2)]

El hecho de que los autovalores obtenidos de la espectroscopia de EPR de monocristal coincidan con los obtenidos a partir de la simulación de los espectros de EPR de polvo (Figura 19, espectro a) confirma que el espectro de EPR de polvo corresponde al de los iones Cu(II) individuales en los que el multiplete hiperfino es colapsado por interacciones de intercambio.

Como se puede observar en la Figura 24, la dirección de g_1 (\mathbf{a}_1) se encuentra aproximadamente a lo largo de la dirección normal (\mathbf{n}) al plano de ligandos ecuatoriales del átomo de Cu(II). El ángulo entre \mathbf{n} y \mathbf{a}_1 es $7,48^\circ$, mientras que el ángulo entre \mathbf{a}_1 y la dirección Cu–ligando apical (O6) es $8,74^\circ$. Las direcciones correspondientes a g_2 (\mathbf{a}_2) y g_3 (\mathbf{a}_3) se encuentran aproximadamente dentro del plano de ligandos ecuatoriales entre los enlaces CuN1–CuO1 y CuN1–CuO5, respectivamente, formando los ángulos presentados en la Tabla 9.

Tabla 9. Ángulos formados entre las direcciones de los autovectores de la matriz \mathbf{g} y los enlaces de los ligandos ecuatoriales.

CuO1 – \mathbf{a}_2	48,9°
CuN1 – \mathbf{a}_2	35,4°
CuN1 – \mathbf{a}_3	57,5°
CuO5 – \mathbf{a}_3	23,7°

Ambos, los autovalores (Tabla 8, $g_1 > g_2 \sim g_3$) y la orientación de los autovectores de la matriz \mathbf{g} en relación con el marco molecular (Figura 24) confirman un estado fundamental determinado principalmente por un orbital del tipo $d_{x^2-y^2}$, en línea con los cálculos computacionales que se presentan más adelante en la Sección 22.3.

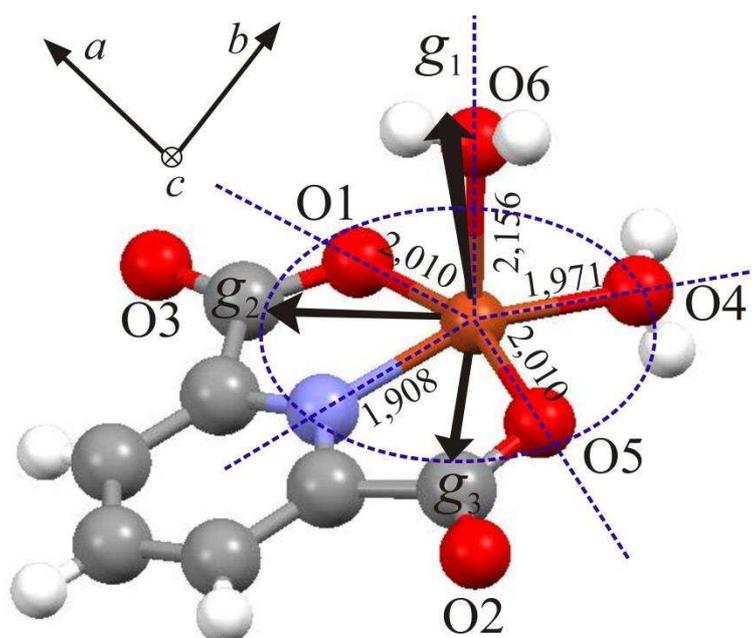


Figura 24. Orientación de la matriz \mathbf{g} para el ion Cu(II) de CuDipic en el marco molecular.

22 Interacciones magnéticas entre iones Cu(II). Condición de colapso por intercambio

22.1 Interacciones de intercambio entre iones Cu(II) evaluadas por EPR

El experimento de monocristal de CuDipic muestra una única línea de resonancia colapsada por intercambio con un ancho de línea casi constante (ver Figura 21 y Figura 22), lo que indica una situación de intercambio fuerte ($\omega_{\text{ex}} \gg A_{\text{iso}}/\hbar$). Como se explicó anteriormente en la Sección 17.3.2.1, la resolución de la ecuación para $I(\omega)$ (Ecuación 29 y 30) para CuDipic requiere la determinación de las posiciones ω_i ($\omega_i = g_{\parallel}\mu_B B_{\parallel}/\hbar + m_i A_{\parallel}/\hbar$, donde $m_i = +3/2, +1/2, -1/2, -3/2$) y del ancho de línea Γ_i [79, 81]. Se calcularon las posiciones ω_i en la región de g_{\parallel} utilizando el parámetro hiperfino A_{\parallel} obtenido del espectro en solución.

Una estimación experimental de los anchos de línea Γ_i es más difícil, ya que incluso en el caso de los espectros en solución, los acoplamientos hiperfinos no resueltos con los núcleos de los ligandos del cobre contribuyen al ancho de línea. Sin embargo, la solución de la ecuación $I(\omega)$ bajo las condiciones $\omega_{\text{ex}} \gg A_{\text{iso}}/\hbar$ produce una sola línea con posición en el centro de gravedad del multiplete hiperfino y el ancho de línea Γ_i para cualquier orientación de campo magnético, lo que significa que el ancho de línea intrínseco de las resonancias debidas al cobre se pueden obtener a partir del experimento de EPR de monocristal (Figura 25) en compuestos de cobre en condiciones de intercambio fuerte. Considerando un ancho de línea de ~ 8 G para el experimento de EPR de monocristal en compuestos de Cu(II) fuertemente acoplados por intercambio, la simulación con la ecuación $I(\omega)$ a los espectros experimentales (Figura 25) produjo $|J| = 0,6 (1) \text{ cm}^{-1}$. La incertidumbre relativamente grande de este resultado se debe a la falta de sensibilidad de la espectroscopia de EPR para evaluar valores de J del orden de 1 cm^{-1} o más, ya que no producen una disminución significativa del ancho de línea.

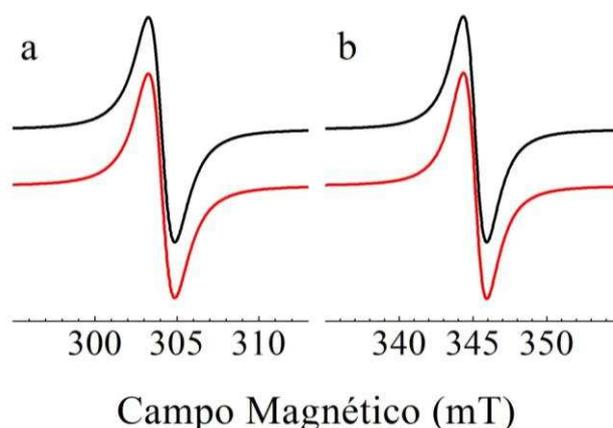


Figura 25. Espectros de EPR de monocristal para las orientaciones de campo magnético que se encuentran aproximadamente a lo largo de las direcciones g_1 (a) y g_3 (b), juntos con sus simulaciones (líneas rojas).

22.2 Mediciones de susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética molar $\chi(T)$ del compuesto CuDipic se midió entre 1,8 y 100 K aplicando un campo magnético de 50 mT usando una cápsula de gelatina calibrada como soporte de muestra con una pequeña contribución diamagnética (4×10^{-7} emu/mol), que se restó de los valores medidos. Los valores de la susceptibilidad se corrigieron por el diamagnetismo de los átomos constituyentes usando un valor de $-98,7 \times 10^{-6}$ cm³mol⁻¹ por unidad molecular, obtenidos usando las constantes de Pascal [3].

Las mediciones de susceptibilidad magnética mostraron un comportamiento de Curie–Weiss (ver Sección 18.1 de Materiales y Métodos) en el rango de temperatura 1,8–100 K. El ajuste por cuadrados mínimos de la inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura arrojó un valor para la constante de Curie $C = 0,391$ (1) emuK/mol, típico de iones Cu(II) mononucleares [3], y un valor para la constante de Weiss $\theta = -0,59$ (3) K (Figura 26). A bajas temperaturas, se observa una pronunciada disminución del producto χT en función de T (inserto en la Figura 26) típica de las interacciones antiferromagnéticas débiles entre los iones Cu(II). Teniendo en cuenta el valor de θ obtenido y considerando cuatro vecinos (z) para cada centro de cobre como se observa cristalográficamente, evaluaríamos un valor para la constante de intercambio $J = -0,59$ (4) cm⁻¹ utilizando la teoría de campo molecular (Ecuación 38 de la Sección 18.1) [3]. Sin embargo, como se analiza en la siguiente sección, cada centro de cobre está rodeado solo por tres vecinos acoplados magnéticamente, que producen entonces un valor para la constante de intercambio $J = -0,79$ (4) cm⁻¹.

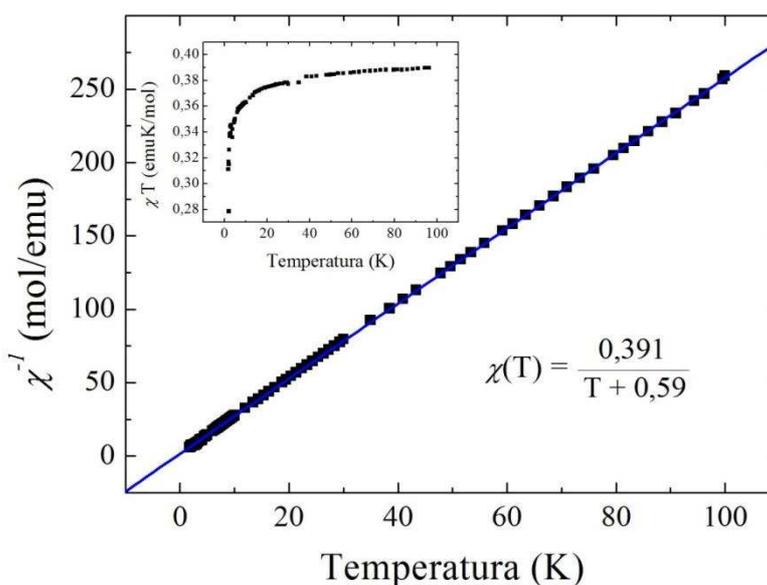


Figura 26. Diagrama de la inversa de la susceptibilidad magnética $\chi^{-1}(T)$ en función de T para CuDipic. El inserto muestra los valores de χT en función de T. También se indican los valores de las constantes obtenidas siguiendo un modelo de Curie–Weiss.

22.3 Cálculos computacionales

Los cálculos computacionales se realizaron para racionalizar la constante de intercambio isotrópico determinada experimentalmente suponiendo unidades diméricas de cobre aisladas acopladas por J_1 , J_2 y J_3 (Figura 17d). El sistema se modeló de la siguiente manera: dos monómeros consecutivos trasladados a lo largo del eje a , que están vinculados por las interacciones puentes de hidrógeno #1 y #2 y las interacciones hidrofóbicas S_1-7 , para calcular J_1 ; dos monómeros consecutivos relacionados por una inversión, que están conectados por el puente de hidrógeno #4, para calcular J_2 ; y dos monómeros adyacentes conectados por el puente de hidrógeno #3, para calcular J_3 .

Para todos estos modelos, los cálculos indicaron un estado fundamental correspondiente a espines $S = \frac{1}{2}$ acoplados antiferromagnéticamente con $J_1 = -0,12 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -0,11 \text{ cm}^{-1}$ y $J_3 \leq -0,01 \text{ cm}^{-1}$. El pequeño valor para J_3 (puente de hidrógeno #3 + grupo carboxilato) en relación con J_1 y J_2 está en línea con el hecho de que los puentes de hidrógeno que involucran ligandos apicales y ecuatoriales $-\text{Cu}-\text{O}_{6\text{ap}}-\text{H}\dots\text{O}_2=\text{C}-\text{O}_{5\text{ec}}-\text{Cu}-$ transmiten interacciones de intercambio más débiles que aquellos que implican solo ligandos ecuatoriales [47]. Dentro de este esquema de caminos de intercambio, proponemos que cada centro de cobre está acoplado principalmente por intercambio a tres vecinos, dos de ellos a $4,724 \text{ \AA}$ (iones Cu(II) acoplados por J_1 (Figura 17a y Figura 17b), mientras que el tercero a $5,802 \text{ \AA}$ (iones Cu(II) acoplados por J_2) (Figura 17d). Por lo tanto, la red 3 D estructural de CuDipic se comportaría como un sistema unidimensional de espines acoplados en una estructura similar a una escalera desde un punto de vista magnético, donde los laterales de la escalera están determinadas por J_1 y los peldaños por J_2 (Figura 27) [82].

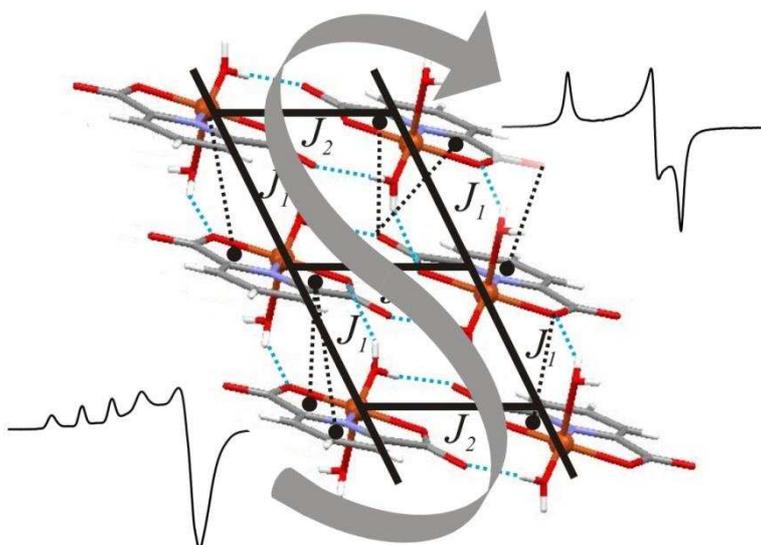


Figura 27. Estructura unidimensional de CuDipic similar a una escalera desde un punto de vista magnético donde J_1 establece las interacciones laterales y J_2 las interacciones correspondientes a los peldaños.

22.4 Contribución de los caminos químicos individuales a la interacción de intercambio en CuDipic

Además, se evaluó mediante métodos computacionales la contribución de los caminos químicos individuales a J_1 y J_2 utilizando el modelo dimérico descrito anteriormente en el que los caminos químicos se modificaron artificialmente (Figura 17a, b y c). Las interacciones de los puentes de hidrógeno se modificaron mediante la rotación de la molécula de H₂O manteniendo fija la posición del átomo de O y variando las posiciones de los átomos de hidrógeno, manteniendo sin cambios el resto de la molécula.

El efecto de las interacciones hidrofóbicas sobre J_1 se evaluó modificando la separación entre los anillos interactuantes, correspondientes a las moléculas de Ácido Dipicolínico, desplazándolos a lo largo del eje cristalino a sin producir distorsiones estructurales significativas en la red de puentes de hidrógeno. Los valores de J_1 obtenidos con este procedimiento se resumen en la Tabla 10. Como se muestra en esta tabla, al disminuir la separación interplanar entre los anillos de Ácido Dipicolínico con respecto a la posición determinada cristalográficamente, se obtuvieron valores de J_1 más altos, mientras que al aumentar la separación se obtuvieron valores de J insignificantes que se encontraban dentro del límite de error de la teoría utilizada en el método computacional. Por el contrario, las modificaciones de los puentes de hidrógeno no muestran cambios significativos en J ; esto produce un pequeño aumento de J cuando el puente de hidrógeno #1 se apaga, mientras que la extinción del puente de hidrógeno #2 produce aproximadamente el mismo valor de J .

Tabla 10. Constantes de acoplamiento de intercambio calculadas tras modificaciones estructurales selectivas de los caminos químicos asociados con el parámetro de intercambio J_1 (Figura 17a y Figura 17b). La constante de intercambio obtenida sin modificaciones estructurales también se proporciona para favorecer la comparación. Los caminos químicos se indican de acuerdo con los códigos dados en la Tabla 6 y Tabla 7. Las coordenadas atómicas de las estructuras modificadas artificialmente se pueden consultar en el material suplementario de nuestra publicación [56]. El código omitido indica el camino químico modificado artificialmente.

Caminos Químicos	Parámetros Estructurales Modificados		Valor de J_1 (cm^{-1})
	Coordenadas H	Separación Interplanar de Dipic	
#1: O4 _{ec} -H1...O1 _{ec}			
#2: O6 _{ap} -H6...O5 _{ec}			
\$1-7: π - π , Cu- π and CO... π			
#1+#2+\$1-7	Como en la estructura del cristal		-0,12
#2+\$1-7		Como en la estructura del cristal	-0,15
#1+\$1-7			-0,12
\$1-7	Ver Material Suplementario [56]		-0,16
		-0,02 Å	-0,29
#1+#2		-0,04 Å	-0,68
		+0,02 Å	-0,05

Estos resultados confirmaron en conjunto que la interacción de intercambio J_1 es gobernada principalmente por la interacción hidrofóbica con una pequeña contribución del puente de hidrógeno codificado #1. La magnitud del intercambio transmitido por las interacciones hidrofóbicas estudiadas para este compuesto es un orden de magnitud mayor que en los compuestos de cobre que contienen ligandos aromáticos diferentes (1,10-fenantrolina o 2,2'-bipiridina) como caminos de intercambio [72, 81, 83]. Nuestro resultado es consistente con la distancia Cu-Cu más corta en CuDipic, respecto de los otros compuestos como se puede observar en la Tabla 11.

Tabla 11. Valores de la constante de intercambio J transmitidas por interacciones hidrofóbicas para distintos compuestos de cobre.

$ J $ (cm^{-1})	$d_{\text{Cu-Cu}}$ (Å)	Referencia
0,12	4,724	[56]
0,0070	10,291/12,040	[83]
0,0025	6,6563/8,8225	[72]
0,010	9,932/10,200	[81]

Por otro lado, J_2 , que está determinado por un doble puente de hidrógeno simétrico codificado #4 más un grupo carboxilato, disminuyó a un valor dentro del límite de error de la teoría utilizada cuando solo se modificó un puente de hidrógeno del doble puente. Este resultado es consistente con un trabajo teórico publicado que indica que los dobles caminos químicos simétricos interfieren constructivamente con el valor de J [84].

Finalmente, se analizó la relación entre la densidad de espín desapareada sobre cada centro magnético y las constantes de acoplamiento de intercambio sobre la base del modelo cualitativo de Kahn para sistemas diméricos [42]. En este modelo, la constante de acoplamiento es proporcional a la densidad de superposición de dos espines desapareados en el camino de unión entre los dos centros metálicos, $\rho(i)=\phi_1(i)\phi_2(i)$, donde ϕ_1 y ϕ_2 son los orbitales magnéticos de los dos centros de cobre que interactúan e (i) identifica los electrones desapareados. Por lo tanto, cuanto mayor sea la deslocalización de espín desapareado hacia los ligandos de unión, mayor será la interacción de intercambio.

Los cálculos realizados sobre los centros de Cu(II) acoplados por J_1 o J_2 muestran que, en ambos casos, $\sim 63\%$ de la densidad de espín desapareado sobre cada monómero se localiza en el ion Cu(II) (Figura 28), en concordancia con los resultados de EPR. El 37% restante está deslocalizado asimétricamente hacia los ligandos del cobre (N, $\sim 14\%$; O1, $\sim 12\%$; O5, $\sim 7\%$; O_w4 2,2%; O_w6, insignificante). Se evaluaron densidades de espín desapareado similares para el monómero aislado, lo que indica que la deslocalización de los espines desapareados está determinada principalmente por los ligandos de la primera esfera de coordinación del ion metálico. Esto demuestra que, además de la topología de un dado camino químico, la anisotropía en la densidad de espín desapareado es esencial para determinar el camino de intercambio en compuestos paramagnéticos que presentan múltiples caminos químicos con capacidad potencial para transmitir intercambio.

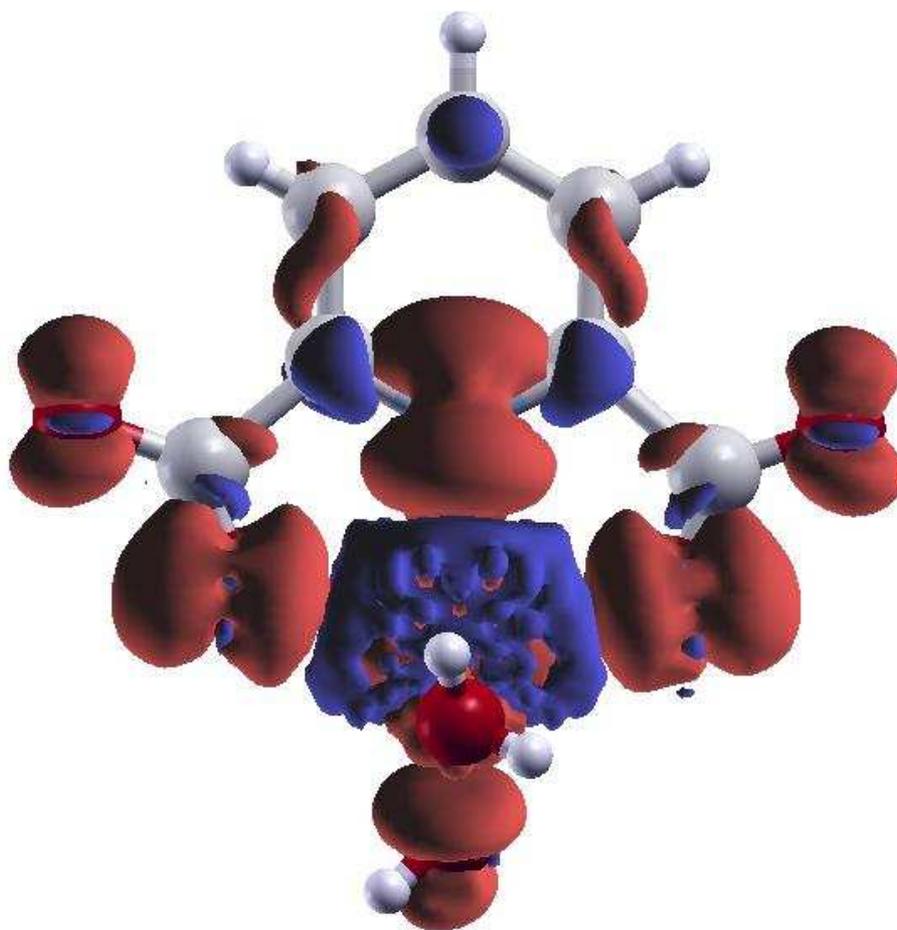


Figura 28. Densidades de espín evaluadas para el estado antiferromagnético en la estructura de CuDipic. Los colores azul y rojo identifican la diferencia de la densidad de espín $\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$ (rojo cuando ρ_{\uparrow} es mayor y azul cuando ρ_{\downarrow} es mayor). La molécula de agua apical muestra una densidad de espín despreciable en comparación con los otros ligandos de cobre.

23 Conclusiones de la Sección I

En esta Sección se realizó una caracterización estructural, espectroscópica y magnética de un compuesto de Cu(II) con Ácido Dipicolínico (CuDipic). Este compuesto consiste en una red extendida de iones Cu(II) magnéticamente equivalentes en la que los centros de cobre están conectados por múltiples interacciones no covalentes, entre ellas interacciones hidrofóbicas y puentes de hidrógeno que involucran diferentes topologías. Las conclusiones obtenidas de los resultados se resumen a continuación:

- ❖ El experimento de Difracción de Rayos X de polvo permitió comprobar que el compuesto cristalizado tiene la misma estructura cristalográfica que el compuesto ya reportado (ECAFIX05) [76].
- ❖ Se determinó la morfología de los monocristales mediante medición de los ángulos entre las caras del cristal comparando éstos con los ángulos entre los planos de Miller utilizando el programa *Mercury*[®].
- ❖ Los espectros de EPR de polvo y en solución metanólica congelada de CuDipic mostraron valores de $g_{//}$ compatibles con un ion Cu(II) en coordinación NO_3 plana casi cuadrada, que junto al valor de $A_{//}$ están de acuerdo con la correlación de Peisach Blumberg [61].
- ❖ Los espectros de EPR de monocristal de CuDipic mostraron una sola línea de resonancia aproximadamente Lorentziana para todas las orientaciones, con anchos de línea aproximadamente constantes en el rango de 1,27–1,45 mT. Los anchos de línea son más angostos que los esperados para líneas de resonancia que únicamente se encuentren ensanchadas por interacciones magnéticas dipolo–dipolo, lo que confirma la presencia de interacciones de intercambio isotrópico entre iones Cu(II).
- ❖ La variación angular del factor g^2 en el experimento de monocristal permitió obtener las componentes de la matriz \mathbf{g} cristalina de CuDipic, cuyos valores fueron $g_1= 2,336(9)$, $g_2= 2,107(8)$ y $g_3= 2,040(3)$. El hecho de que estos coincidan con los obtenidos a partir de la simulación de los espectros de EPR de polvo confirma que el espectro de EPR de polvo corresponde al de los iones Cu(II) individuales en los que el multiplete hiperfino es colapsado por interacciones de intercambio.
- ❖ Los autovalores y la orientación de los autovectores de la matriz \mathbf{g} en relación con el marco molecular confirman un estado fundamental determinado principalmente por un orbital del tipo $d_{x^2-y^2}$.
- ❖ Se utilizó el modelo de Anderson de colapso por intercambio para evaluar el colapso de la estructura hiperfina en el experimento de EPR de monocristal, el cual arrojó $|J|= 0,6 (1) \text{ cm}^{-1}$.

- ❖ El análisis de las interacciones magnéticas obtenidas a través de la aproximación de campo molecular en las mediciones de susceptibilidad magnética, mostraron iones Cu(II) débilmente acoplados antiferromagnéticamente ($J = -0,79$ (4) cm^{-1}), donde cada centro de cobre está rodeado por tres vecinos acoplados magnéticamente.
- ❖ Se realizaron cálculos computacionales para racionalizar la constante de intercambio isotrópico determinada experimentalmente suponiendo unidades dimericas de cobre aisladas acopladas por J_1 , J_2 y J_3 . Para todos los modelos estudiados, los cálculos indicaron un estado fundamental correspondiente a espines $S = \frac{1}{2}$ acoplados antiferromagnéticamente con $J_1 = -0,12$ cm^{-1} , $J_2 = -0,11$ cm^{-1} y $J_3 \leq -0,01$ cm^{-1} . Además, se evaluó la contribución de los caminos químicos individuales a J_1 y J_2 utilizando el modelo dimérico en el que los caminos químicos se modificaron artificialmente.
- ❖ Cálculos computacionales permitieron concluir que los caminos químicos más relevantes para transmitir intercambio en este compuesto son las interacciones hidrofóbicas ($\pi-\pi$, π -metal y $\text{CO}\dots\pi$) y el camino químico mixto que involucra un puente de hidrógeno (#4) con un grupo carboxilato ($-\text{Cu}-\text{O}_{\text{ec}}\dots\text{O}=\text{C}-\text{O}_{\text{ec}}-\text{Cu}-$).
- ❖ Los resultados sugieren que los puentes de hidrógeno con distancias D-A mayores a 2,9 Å (#1), en los cuales los átomos donador y aceptor son ligandos ecuatoriales del ion Cu(II), no son capaces de transmitir interacciones de intercambio significativas, cumpliendo mayormente un rol estructural.
- ❖ La magnitud del intercambio transmitido por las interacciones hidrofóbicas en CuDipic es un orden de magnitud mayor que la obtenida para otros compuestos de cobre donde también existen caminos de intercambio del tipo $\pi-\pi$. Nuestro resultado es consistente con la distancia Cu-Cu más corta en CuDipic respecto de los compuestos con otros ligandos aromáticos.
- ❖ Este trabajo demuestra que un dado camino químico múltiple (puentes de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas) puede proveer diferentes caminos de intercambio, dependiendo de la densidad de espín desapareado deslocalizada en los ligandos del metal. En CuDipic la distribución de la densidad de espín favorece la transmisión del intercambio a través de las interacciones hidrofóbicas que vinculan iones Cu(II) vecinos.
- ❖ Como los caminos químicos estudiados en este compuesto muestran similitud con aquellos presentes en metaloenzimas redox y proteínas de transferencia electrónica en las cuales la velocidad de transferencia electrónica está relacionada con la constante J , éstos resultados pueden ser útiles para comprender por qué la transferencia electrónica prefiere un camino sobre otros también posibles.

SECCIÓN II: COMPUESTOS DE COBALTO

24 Identificación de los compuestos: CoPic y sus dopados

Los compuestos sintetizados y cristalizados de la Tabla 2 (Sección 9.2 de Materiales y Métodos) fueron identificados por Difracción de Rayos X de polvo. En la Figura 29 se muestran los difractogramas de polvo experimentales de los compuestos CoPic, ZnCoPic (1:10), CuCoPic (1:10), CuZnPic (1:10), CoZnPic (1:10) y ZnPic. También se muestran las simulaciones de los difractogramas de polvo reportados en la base de datos de Cambridge (CCDC) obtenidos con el programa *Mercury*[®]: APICCO05 [85] y ZNPICH07 [86], correspondientes a los compuestos puros de CoPic y ZnPic, respectivamente. Los difractogramas experimentales de los compuestos puros fueron comparados con todas aquellas estructuras reportadas que poseían únicamente Co(II) o Zn(II), Ácido Picolínico y H₂O, respectivamente. Se puede observar que las estructuras de los compuestos cristalizados son todas isoestructurales y se corresponden con los ya reportados [85, 86].

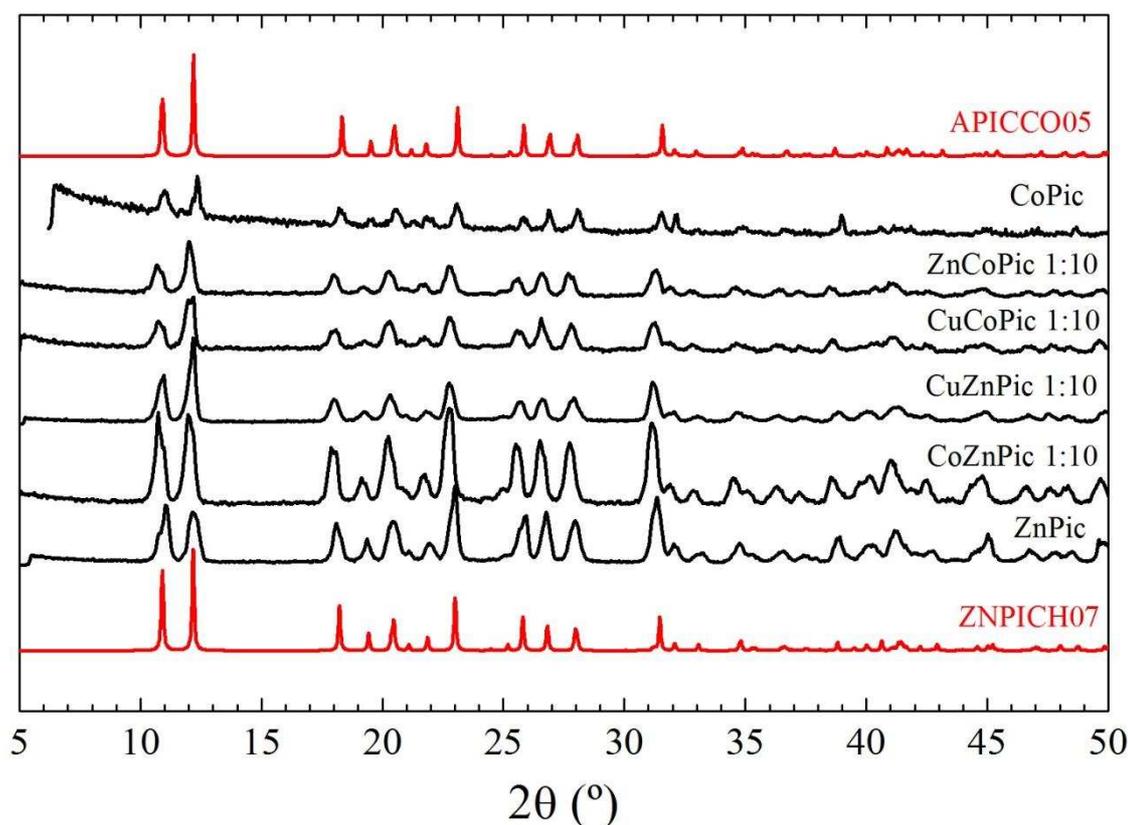


Figura 29. Difractogramas de rayos X de polvo experimentales (negros) para algunos de los compuestos sintetizados y cristalizados, junto a los difractogramas simulados (rojos) para las estructuras de los compuestos puros de CoPic (APICCO05) y ZnPic (ZNPICH07).

25 Estructura de CoPic

25.1 Estructura cristalina y molecular

Con el objetivo de poder interpretar los resultados obtenidos, se presenta una breve descripción de la estructura cristalina del compuesto puro CoPic. El compuesto CoPic cristaliza en el sistema monoclinico $P2_1/n$, $Z=2$. Los iones Co(II) se encuentran en un entorno octaédrico ligeramente distorsionado coordinado a dos átomos de oxígeno pertenecientes a moléculas de agua (O2 y O2B), dos átomos de oxígeno carboxílicos (O1 y O1B) y dos átomos de nitrógeno piridínicos (N1 y N1B) pertenecientes al Ácido Picolínico (Figura 30). Además se muestra en la Figura 31 la estructura del compuesto isoestructural ZnPic, juntos con las distancias a los ligandos en Å. Los dos sitios de iones Co(II) relacionados por simetría de la celda unitaria se designan como A (x, y, z) y B ($1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$) en la Figura 32. Los parámetros de celda, junto con el nombre y la fórmula química correspondientes a ambos compuestos se mencionan en la Tabla 4 de la Sección Materiales y Métodos.

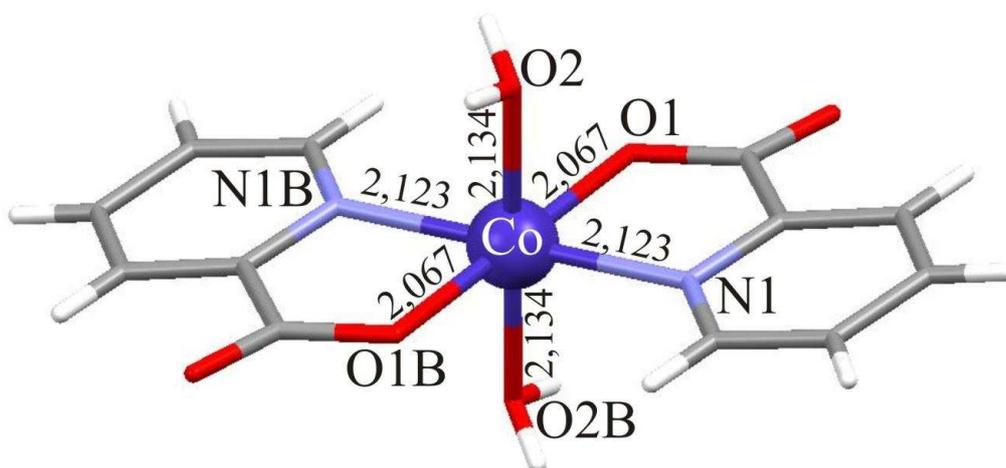


Figura 30. Coordinación alrededor de los iones Co(II) de CoPic con las distancias Co-ligando en Å.

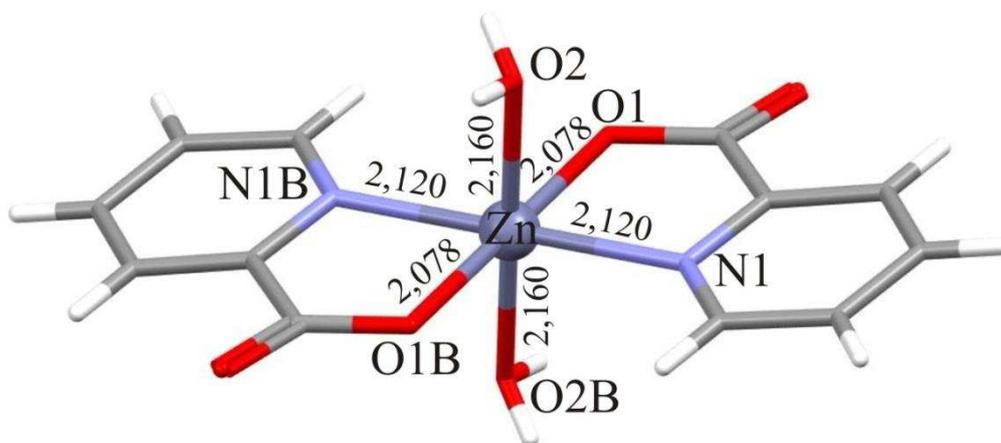


Figura 31. Coordinación alrededor de los iones Zn(II) de ZnPic con las distancias Zn-ligando en Å.

25.1.1 Caminos químicos entre iones Co(II): puentes de hidrógeno

Los sitios Co_A o Co_B están unidos por un doble puente de hidrógeno simétrico, cada uno de ellos con topología $-\text{Co}-\text{O}_2-\text{H}\dots\text{O}_1-\text{Co}-$ ($d_{\text{Co}-\text{Co}} = 5,130 \text{ \AA}$), que da lugar a cadenas de iones Co(II) que se extienden a lo largo del eje b del cristal (ver Figura 32). Estas dos cadenas de Co(II), que están relacionadas por simetría debido a la rotación C_2 monoclinica alrededor del eje b , se mantienen juntas mediante interacciones puentes de hidrógeno mediadas por moléculas de agua de hidratación presentes en la red cristalina. La distancia entre cadenas ($d_{\text{Co}_A-\text{Co}_B}$) es $9,096 \text{ \AA}$.

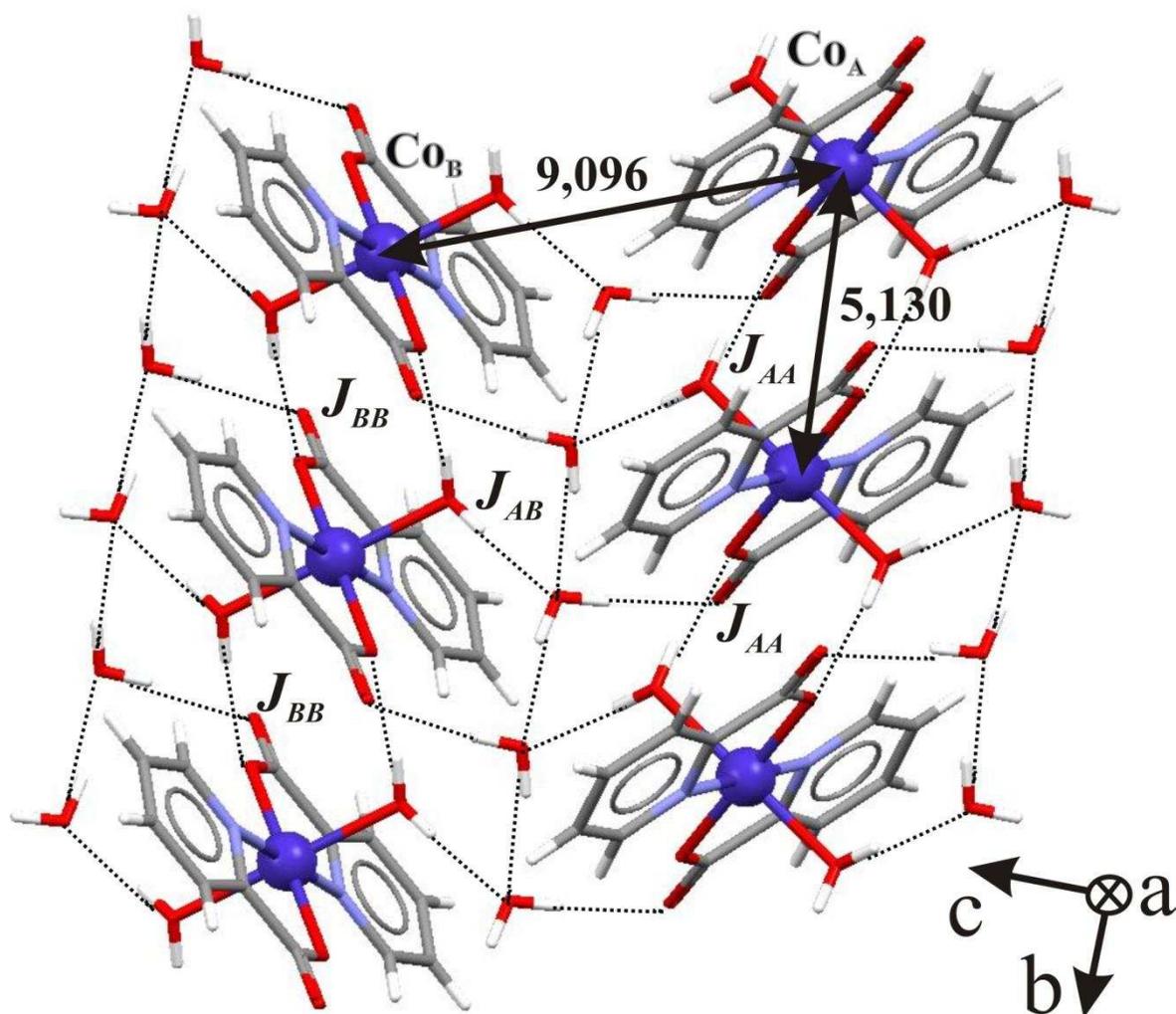


Figura 32. Perspectiva de la estructura cristalina que muestra la red de puentes de hidrógeno (líneas de puntos) que unen los iones Co(II). Co_A y Co_B se refieren a los iones Co(II) en posiciones (x, y, z) y $(1/2-x, 1/2+y, 1/2-z)$, respectivamente. Las distancias Co-Co en Å se indican como flechas dobles negras. Los caminos químicos que unen los iones de Co(II) se indican con las constantes de acoplamiento J asociadas.

25.2 Determinación de la morfología de los cristales

La morfología de todos los monocristales cristalizados se determinó midiendo los ángulos entre las caras de los mismos utilizando un microscopio goniométrico Carl Zeiss Axiolab. Todos los monocristales mostraron caras bien desarrolladas (001) y la medición de los ángulos reveló que la morfología de todos ellos es la misma.

Los monocristales correspondientes a los compuestos CoPic, CuCoPic y CuZnPic se orientaron pegando sus caras (001) a un soporte cúbico de KCl, estableciendo la dirección x e y coincidentes con los ejes a y b cristalográficos, respectivamente, como se muestra en la Figura 33. Al tratarse de un sistema monoclinico, esto se pudo confirmar por la simetría de la variación angular de las señales de EPR en los planos xy y zy . Como se explica en la Sección 15.3 de Materiales y Métodos, el cubo de KCl se colocó sobre un pedestal de Rexolite y todo esto dentro de un tubo de EPR en el centro de la cavidad resonante. La incorporación de un goniómetro (Figura 6) permitió rotar la muestra respecto al campo magnético en los planos xy , zx y zy ($y//b$ y $x//a$) (Figura 33).

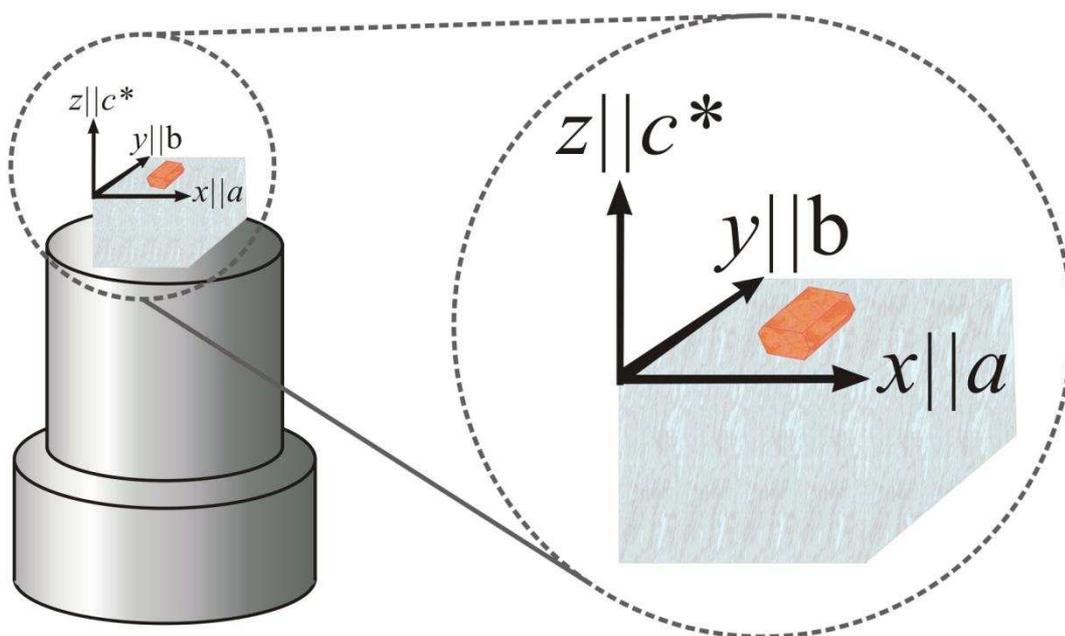


Figura 33. Esquema que muestra el montaje y la orientación de los monocristales CoPic, CuCoPic 1:10 y CuZnPic 1:10 medidos en el experimento de EPR.

26 Mediciones de magnetización y susceptibilidad magnética de CoPic

Los resultados de las mediciones de susceptibilidad magnética (χ) dependiente de la temperatura y de la magnetización (M) dependiente del campo magnético se muestran en la Figura 34. La susceptibilidad magnética molar $\chi(T)$ del compuesto CoPic se midió aplicando un campo magnético de 50 mT usando una cápsula de gelatina calibrada como soporte de muestra con una pequeña contribución diamagnética (3×10^{-7} emu/mol), que se restó de los valores medidos. Los valores de la susceptibilidad magnética se corrigieron por el diamagnetismo de los átomos constituyentes usando un valor de -143×10^{-6} cm³mol⁻¹ por unidad molecular, obtenidos usando las constantes de Pascal [3]. La magnetización del compuesto CoPic se midió a 2 K variando el campo magnético entre 0 y 5 T, usando el mismo soporte y las mismas correcciones nombradas anteriormente.

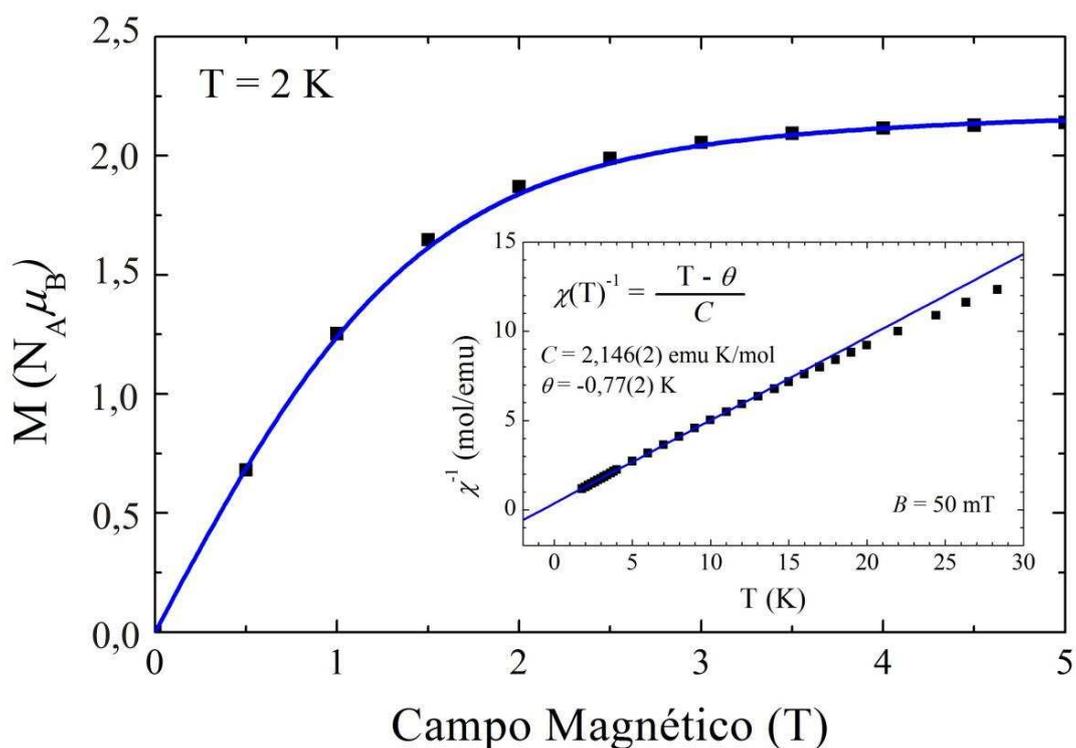


Figura 34. Magnetización molar (M) en unidades $N_A \mu_B$ en función del campo magnético a 2 K de una muestra de polvo de CoPic. La línea continua se obtuvo al ajustar los datos por cuadrados mínimos con la Ecuación 10. El inserto muestra la inversa de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura. La línea continua se obtuvo mediante el ajuste de los datos por cuadrados mínimos utilizando el modelo de Curie-Weiss en el rango de 2–12 K.

Los datos de magnetización se analizaron asumiendo iones Co(II) en una configuración de alto espín ($S= 3/2$) con un Hamiltoniano de espín que incluye la interacción Zeeman y los parámetros axial (D) y rómbico (E) de ZFS , utilizando la Ecuación 10 (Sección 17.1.2). El procedimiento de ajuste de los datos de magnetización utilizando el software PHI [49] produjo $g_{\text{iso}}= 2,419$ (4) y $D= 68,0$ (1) cm^{-1} , lo que indica que el estado fundamental del ion Co(II) corresponde a $M_S= \pm 1/2$, como se explicó en la Sección 17.1.2. La inclusión de la distorsión rómbica E y la interacción de intercambio isotrópico J dentro de la aproximación de campo molecular no mostró ninguna mejora en el ajuste. Los parámetros de ZFS y el g_{iso} para el multiplete $S= 3/2$ están en concordancia con iones Co(II) en coordinación pseudooctaédrica que muestra un estado fundamental singlete orbital ($^4A_{2g}$) proveniente del estado original 4F del ion Co(II) libre (Figura 10). La simetría axial encontrada para ZFS indica que los dobletes $\pm 1/2$ y $\pm 3/2$ pueden considerarse de carácter puro. Este compuesto también fue estudiado previamente por otros autores, quienes encontraron $D= 84,24$ cm^{-1} , $E= 2,34$ cm^{-1} y $zJ= -0,05$ cm^{-1} [87]. Es probable que las discrepancias se deban al hecho de que estos autores consideraron un factor g anisotrópico.

La separación entre los estados $M_S= \pm 1/2$ y $M_S= \pm 3/2$ ($2D= 136$ $\text{cm}^{-1} \sim 195,7$ K) revela que los datos de susceptibilidad no son lo suficientemente sensibles como para obtener parámetros de ZFS confiables en todo el rango de temperaturas. Por esa razón, analizamos los datos de susceptibilidad únicamente en la región de baja temperatura (2–12 K, ver inserto en la Figura 34), donde solo el doblete Kramers más bajo ($M_S= \pm 1/2$) está poblado térmicamente. Este análisis, que se realizó utilizando un modelo Curie–Weiss suponiendo un espín efectivo $S'= 1/2$, arrojó $C= 2,146$ (2) emuK/mol y $\theta= -0,77$ (2) K. A partir del valor de la constante de Curie, obtuvimos $g'_{\text{iso}}= 4,784$ (1), compatible con un ion Co(II) de alto espín en un entorno octaédrico [88, 89]. El valor de θ revela una interacción antiferromagnética muy débil entre los iones Co(II), que nos permitió estimar bajo la aproximación de campo molecular $zJ_{1/2}= -2,14$ (2) cm^{-1} , donde $J_{1/2}$ es la interacción de intercambio isotrópico entre espines efectivos $S'= 1/2$ y z es la cantidad de vecinos acoplados magnéticamente.

27 Resultados de espectroscopia de EPR

27.1 Mediciones de EPR en muestras policristalinas

27.1.1 CoPic

Los espectros de EPR de polvo del compuesto CoPic a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 35. CoPic presenta una resonancia ancha a ~ 150 mT sin estructura hiperfina resuelta y con un ancho de línea pico a pico de ~ 60 mT a 4 K. Esta señal puede detectarse sin cambios significativos al aumentar la temperatura hasta ~ 90 K, después de lo cual se ensancha hasta volverse indetectable debido a la mayor velocidad de relajación del ion Co(II) a altas temperaturas. Este espectro es típico de iones Co(II) de alto espín ($S= 3/2$) en coordinación octaédrica con $ZFS > 0$, en la que la transición de EPR detectada ocurre solo dentro del doblete fundamental ($M_S = \pm 1/2$) [88, 90, 91]. Los iones Co(II) en coordinación octaédrica presentan parámetros hiperfinos en el rango de $20\text{--}180 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ [89, 92, 93]. La falta de estructura hiperfina con el núcleo de cobalto ($I= 7/2$) sugiere que la interacción de intercambio débil detectada mediante datos magnéticos es lo suficientemente fuerte como para colapsar dicha estructura, lo que se analizará con más detalle a partir del experimento de EPR en monocristal orientado.

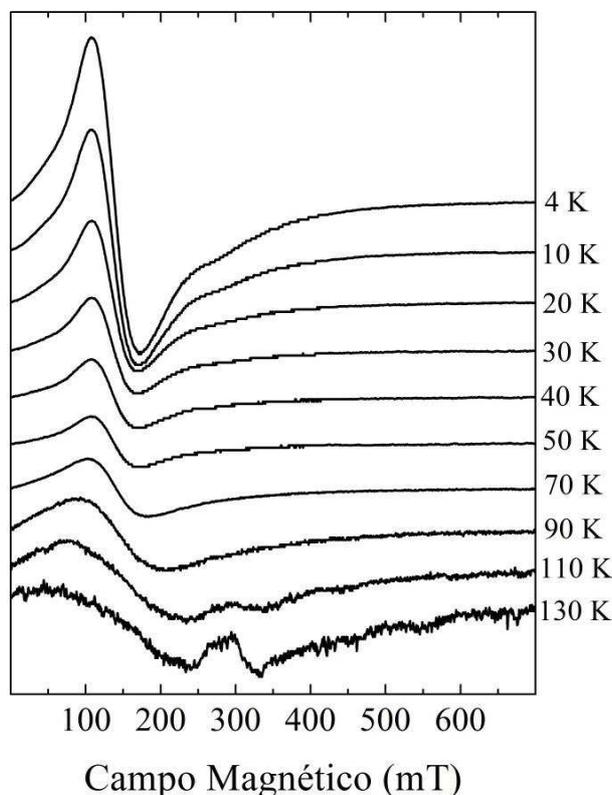


Figura 35. Espectros de EPR de polvo de CoPic tomados entre 4–130 K en Banda X en condiciones no saturantes. La pequeña señal a ~ 300 mT observada a 130 K es una señal correspondiente a la cavidad.

27.1.2 ZnCoPic

En la Figura 36 se muestran los espectros de EPR de polvo del compuesto CoPic puro (100%) y dopado en concentraciones crecientes con iones Zn(II) en relaciones Co:Zn 10:1 (90%), 3:1 (75%), 1:5 (20%), 1:10 (10%), 1:20 (5%) y 1:30 (3,3%), junto con las simulaciones (espectros rojos) realizadas con *EasySpin* [50] del compuesto puro (Sim de 100%) y del compuesto magnéticamente más diluido Co:Zn 1:30 (Sim de 3,3%). Los espectros fueron adquiridos en Banda X a ~ 12 K en condiciones no saturantes de la señal.

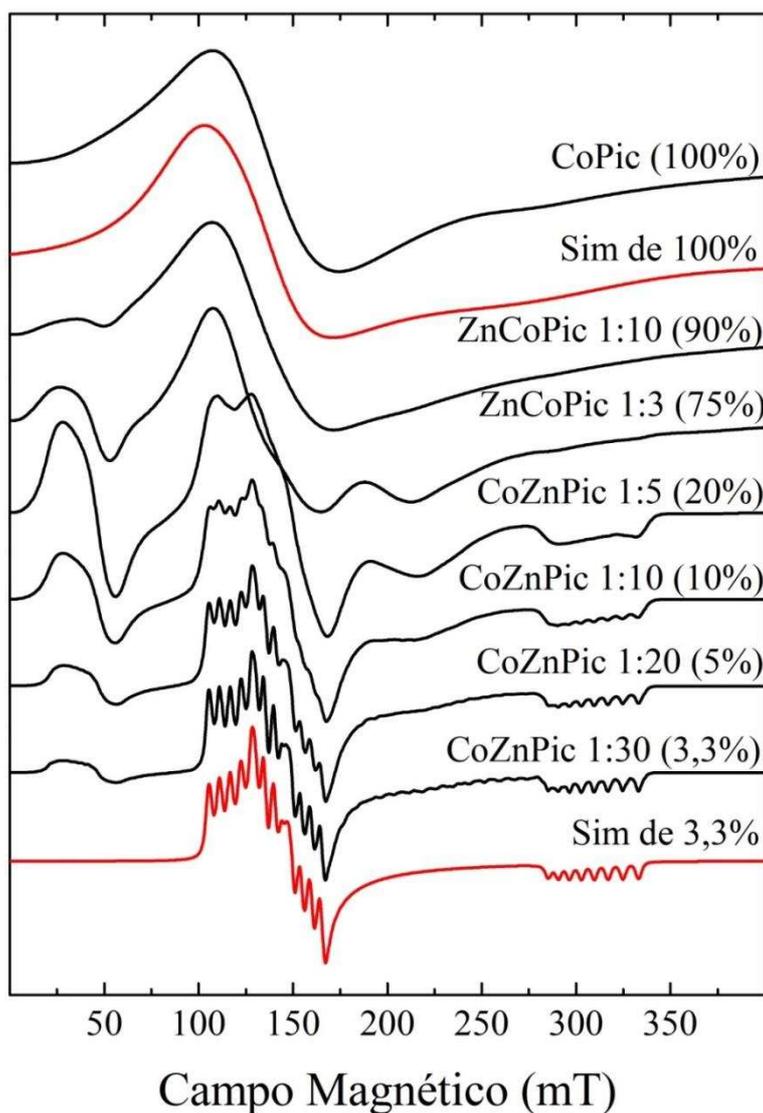


Figura 36. Espectros de EPR de polvo del compuesto CoPic puro y de los dopados con concentraciones crecientes de iones Zn(II) tomados en Banda X a ~ 12 K en condiciones no saturantes (potencia 0,2 mW). Se muestran las simulaciones de los espectros correspondientes al compuesto de CoPic puro (Sim de 100%) y del compuesto CoZnPic 1:30 (Sim de 3,3%). Los porcentajes indicados entre paréntesis corresponden a la concentración de Co(II) en los compuestos. Los parámetros de las simulaciones se describen en el texto.

Como se mencionó anteriormente, el espectro de EPR del compuesto puro CoPic (100%) presenta un elevado ancho de línea sin estructura hiperfina resuelta, lo que determina que puede ser ajustado con un rango relativamente amplio de valores de g' . Por esta razón fue simulado utilizando los valores de g' obtenidos a partir de la simulación del espectro del compuesto magnéticamente diluido CoZnPic 1:30. Los parámetros de las simulaciones obtenidas mediante el uso de las rutinas de ajuste de *EasySpin* [50] se presentan en la Tabla 12. Para ambos compuestos se consideraron contribuciones Gaussianas y Lorentzianas (LWpp (mT) y HStrain (MHz)) en el ancho de línea.

El espectro del compuesto diluido CoZnPic 1:30 (3,3% de iones Co(II)) muestra un gran número de resonancias correspondientes a la interacción hiperfina con el núcleo de cobalto ($I=7/2$) para los tres valores de g' . A medida que aumenta la concentración de iones Co(II) en los compuestos las resonancias tienden a ensancharse respecto a los más diluidos, esto puede deberse mayormente a la interacción dipolar, pero como se puede observar entre el espectro de CoPic (100%) y de ZnCoPic 1:3 (75%) se observa un angostamiento de la señal que podría deberse a la presencia de interacciones de intercambio.

Tabla 12. Parámetros de las simulaciones de los espectros de polvo del compuesto puro CoPic (100%) y diluido CoZnPic 1:30 (3,3%) tomados a ~ 12 K.

	CoPic (100%)	CoZnPic 1:30 (3,3%)
g_1	2,399	2,166
g_2	4,761	4,512
g_3	6,599	5,328
A_1 (G)		68,21
A_2 (G)		48,63
A_3 (G)		58,17
HStrain ₁ (MHz)	2991,6	
LWpp (Gaussiano) (mT)		2,03
LWpp (Lorentziano) (mT)	37,3	1,36

En la Figura 36, además de las señales típicas de Co(II) de alto espín, se observa la presencia de una resonancia a ~ 40 mT. De acuerdo con Bencini y Gatteschi [5], un rasgo característico de los materiales magnéticos unidimensionales es que se puede observar una resonancia a campo medio. El origen de esta transición proviene de la interacción dipolar que produce líneas satélite a diferentes frecuencias $\omega = 0, 2\omega_0, 3\omega_0$, más allá de la resonancia normal en ω_0 , como se explicó en la Sección 17.3.1.1. En el régimen de intercambio rápido, estas líneas adicionales se desplazan efectivamente debajo de la línea principal, pero esta condición no se aplica a los casos de compuestos de baja dimensión, donde la interacción de intercambio es mucho menos efectiva y el régimen de intercambio rápido en realidad nunca se alcanza. De acuerdo a esto, se podría estimar que la resonancia en ~ 40 mT (Figura 36) corresponde a una transición a campo medio que se observa aproximadamente en $B = 1/2B_0$ [5].

Otra característica importante de la transición a campo medio es que su intensidad puede mejorarse mucho en comparación con la intensidad de la línea principal de EPR si se realiza un experimento de campo longitudinal, es decir, si el campo de microondas oscilante es paralelo al campo magnético estático [5]. Si bien esto no se pudo realizar, si se puede observar en la Figura 36 que a medida que aumenta la concentración de iones Co(II), aumenta la intensidad de esa transición a campo medio (Figura 36 espectros 5% y 10%). Por otro lado, a medida que continúa aumentando la concentración de iones Co(II), la interacción de intercambio comienza a operar y esa transición se desplaza debajo de la resonancia principal (Figura 36 espectros 75%, 90% y 100%).

27.1.3 CuCoPic y CuZnPic

Los iones Cu(II) y Co(II) son dos iones Kramers con diferentes velocidades de relajación ($v_{\text{Co(II)}} \gg v_{\text{Cu(II)}}$), que pueden producir modificaciones del espectro de Cu(II) dependientes de la temperatura debido a la mayor velocidad de relajación del Co(II) respecto a la del Cu(II) cuando se acoplan [94-101]. Los espectros de EPR de polvo del compuesto CuCoPic 1:10 y CuZnPic 1:10 a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 37.

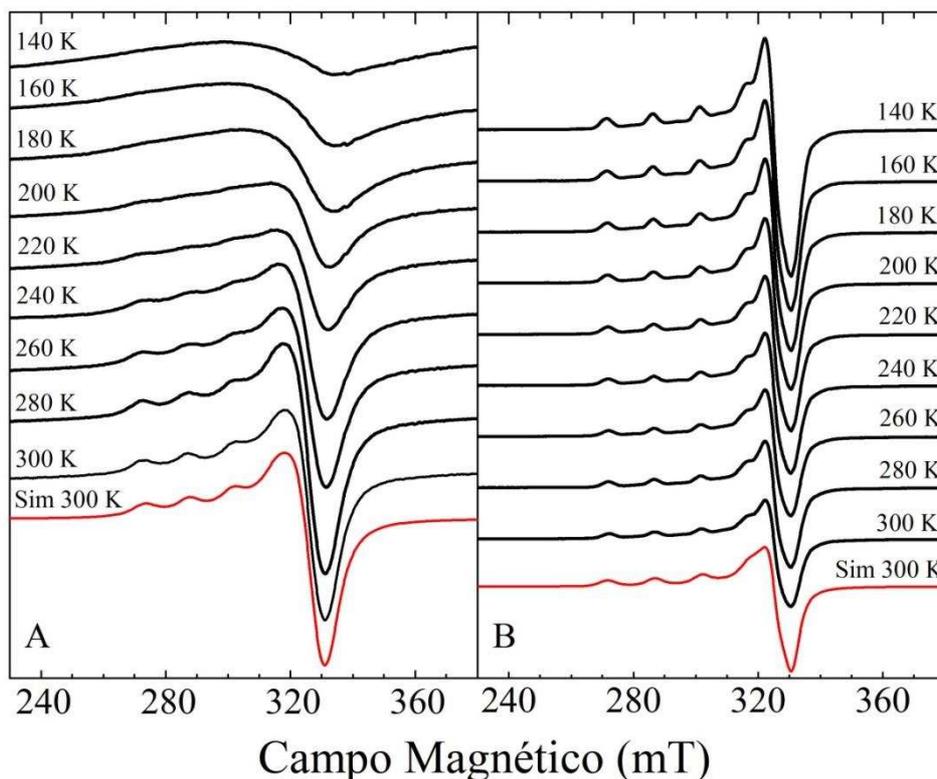


Figura 37. Espectros de EPR de polvo de CuCoPic (Panel A) y CuZnPic (Panel B) en función de la temperatura tomados en Banda X. Los espectros rojos corresponden a las simulaciones por cuadrados mínimos de los espectros experimentales tomados a 300 K.

Se puede observar que a alta temperatura ambos compuestos presentan un espectro de EPR de Cu(II) aproximadamente axial con estructura hiperfina resuelta con el núcleo de cobre ($I=3/2$) en g_{\parallel} (Figura 37 espectros 300 K). Los espectros rojos (Sim 300 K) corresponden a las simulaciones de los espectros experimentales de CuCoPic 1:10 (Panel A) y CuZnPic 1:10 (Panel B) tomados a 300 K. Para las simulaciones fue necesario considerar contribuciones Gaussianas y Lorentzianas (LWpp (mT) y HStrain (MHz)) en el ancho de línea. Los parámetros de las simulaciones, que se muestran en la Tabla 13, fueron obtenidos mediante el uso de las rutinas de ajuste de *EasySpin* [50] que convergieron adecuadamente.

Tabla 13. Parámetros de las simulaciones para los espectros de polvo de CuCoPic (Panel A) y CuZnPic (Panel B) tomados a 300 K.

	CuCoPic 1:10	CuZnPic 1:10
g_1	2,091	2,075
g_2	2,053	2,074
g_3	2,297	2,295
A_3 (G)	137,9	148,2
LWpp (Gaussiano) (mT)		2,54
LWpp (Lorentziano) (mT)	5,80	2,77

Para el compuesto CuCoPic no se observan líneas de resonancia distinguibles asociadas con los iones Co(II). Al disminuir la temperatura, las líneas de resonancia de Cu(II) se ensanchan, sin cambio de posición, en línea con la disminución de la velocidad de relajación de Co(II). Este comportamiento con temperatura de los espectros de EPR de Cu(II) indica que la principal interacción Cu(II)–Co(II) produce aumento en lugar de disminución del ancho de las resonancias de Cu(II). Este efecto no se observa en CuZnPic dada la naturaleza diamagnética de la matriz de Zn(II).

27.2 Mediciones de EPR en monocristales orientados de CoPic

27.2.1 Interacción dipolar magnética

La Figura 38 muestra dos espectros de EPR de monocristal representativos para dos orientaciones diferentes del campo magnético indicadas en el título de la figura. Se observan una o dos líneas de resonancia con forma aproximadamente Lorentziana dependiendo de la orientación del campo magnético, en concordancia con la naturaleza monoclinica del sistema.

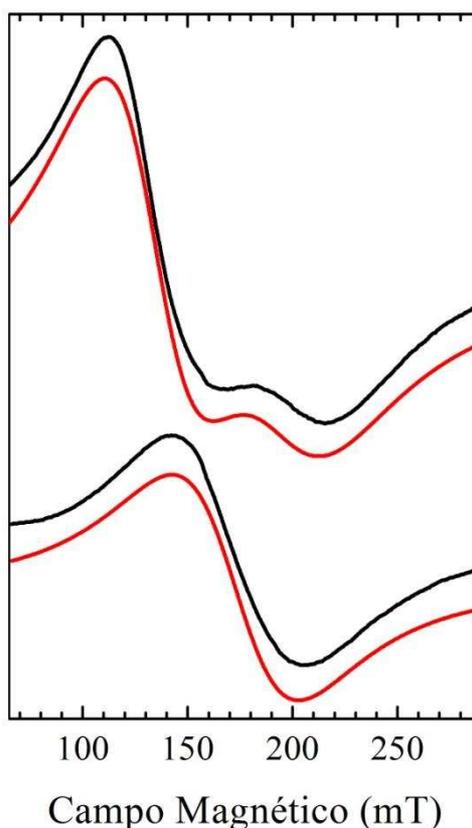


Figura 38. Espectros de EPR de monocristal representativos (líneas negras) obtenidos a 10 K en el plano cristalino ab con el campo magnético a 15 grados desde el eje cristalino a (superior) y en el plano cristalino c^*a a 165 grados desde el eje c^* (inferior). Las simulaciones (líneas rojas) por cuadrados mínimos de los espectros experimentales se hicieron suponiendo dos líneas de forma Lorentziana para el espectro superior y una para el espectro inferior.

Dado que una única línea de resonancia ensanchada en el experimento de EPR se puede producir por las interacciones anisotrópicas dipolo–dipolo (las interacciones de intercambio anisotrópico y antisimétrico generalmente se desprecian para los sistemas acoplados por intercambio muy débil) [102], evaluamos el ancho de línea predicho por tal interacción considerando que es únicamente determinada por la interacción dipolo–dipolo bajo la aproximación de dipolo puntual para un sistema 3 D (Figura 39). Este cálculo predijo anchos de línea en el rango de 230–250 mT en ausencia de interacciones de intercambio en el plano cristalino c^*a , es decir, ~ 5 veces más grande que el observado en el experimento de EPR (43–65 mT). Este hecho, junto con la forma aproximadamente Lorentziana de las líneas de resonancia de EPR, sugiere la presencia de interacciones de intercambio que producen una disminución del ancho de la línea de resonancia en lugar de un aumento del mismo [88, 89, 103].

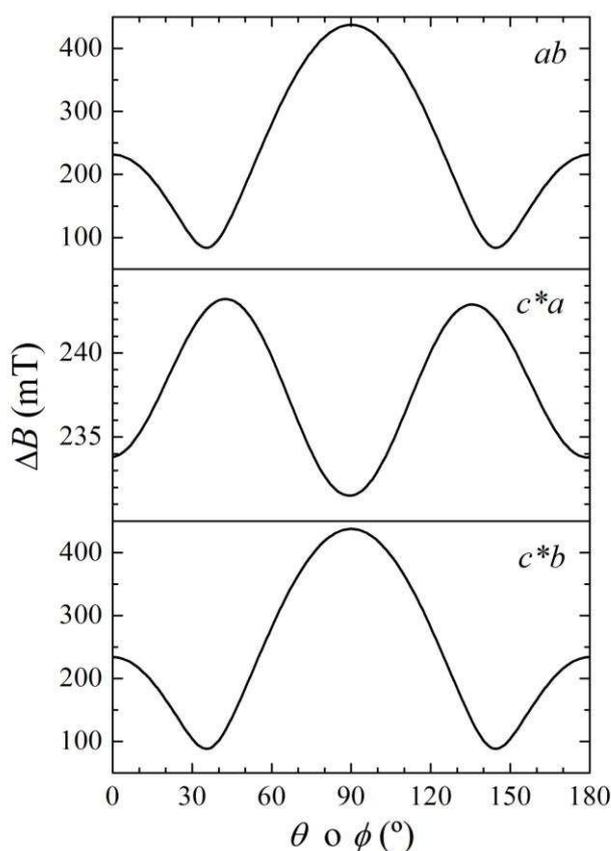


Figura 39. Variación angular teórica del ancho de línea predicho para CoPic bajo la aproximación de dipolo puntual para un sistema 3 D en los tres planos cristalinos.

27.2.2 Determinación de la matriz \mathbf{g}' molecular de Co(II)

Debido a que a baja temperatura solo está poblado térmicamente el doblete Kramers más bajo $M_S = \pm 1/2$, el sistema puede analizarse retomando la Ecuación 14 y asumiendo un espín efectivo $S' = 1/2$ con el siguiente Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{S}'_A \cdot \mathbf{g}'_A \cdot \mathbf{B} + \mu_B \mathbf{S}'_B \cdot \mathbf{g}'_B \cdot \mathbf{B} \quad (41)$$

donde \mathbf{g}' son las matrices \mathbf{g} asociadas con cada ion Co(II) magnéticamente inequivalente, que contienen información sobre el momento angular orbital y el *ZFS*, y la suma de todas las celdas unitarias de la red cristalina se omite por simplicidad. Como CoPic cristaliza en un grupo espacial monoclinico, se deberían observar espectros de EPR de monocristal que consisten en ocho componentes hiperfinos, debido a la interacción hiperfina con el núcleo de cobalto ($I = 7/2$) para cualquier orientación de campo magnético en el plano c^*a y a lo largo del eje b , donde los iones $\text{Co}_A(\text{II})$ y $\text{Co}_B(\text{II})$ son magnéticamente equivalentes, y dos paquetes de espectros con ocho componentes hiperfinos asociados cada uno a los dos iones Co(II) no equivalentes para cualquier otra dirección del campo magnético.

Esta situación no se observó en la variación angular de los espectros de CoPic, que mostró únicamente dos líneas de resonancia parcialmente superpuestas en los planos cristalinos ab y c^*b para la mayoría de las orientaciones del campo magnético, y una única línea en el plano c^*a (Figura 40). Tanto la variación angular como el número de líneas de resonancia son compatibles con la naturaleza monoclinica del compuesto, pero la falta de un patrón hiperfino resuelto, como también se observa en los espectros de EPR de polvo, sugiere la presencia de interacciones de intercambio isotrópico entre los iones Co(II), lo suficientemente fuertes como para colapsar tal estructura. Por lo tanto, los espectros de EPR de monocristal de CoPic se analizaron asumiendo que las dos líneas de resonancia parcialmente superpuestas corresponden a los dos iones $\text{Co}_A(\text{II})$ y $\text{Co}_B(\text{II})$ magnéticamente inequivalentes presentes en la celda unitaria (ver Figura 32).

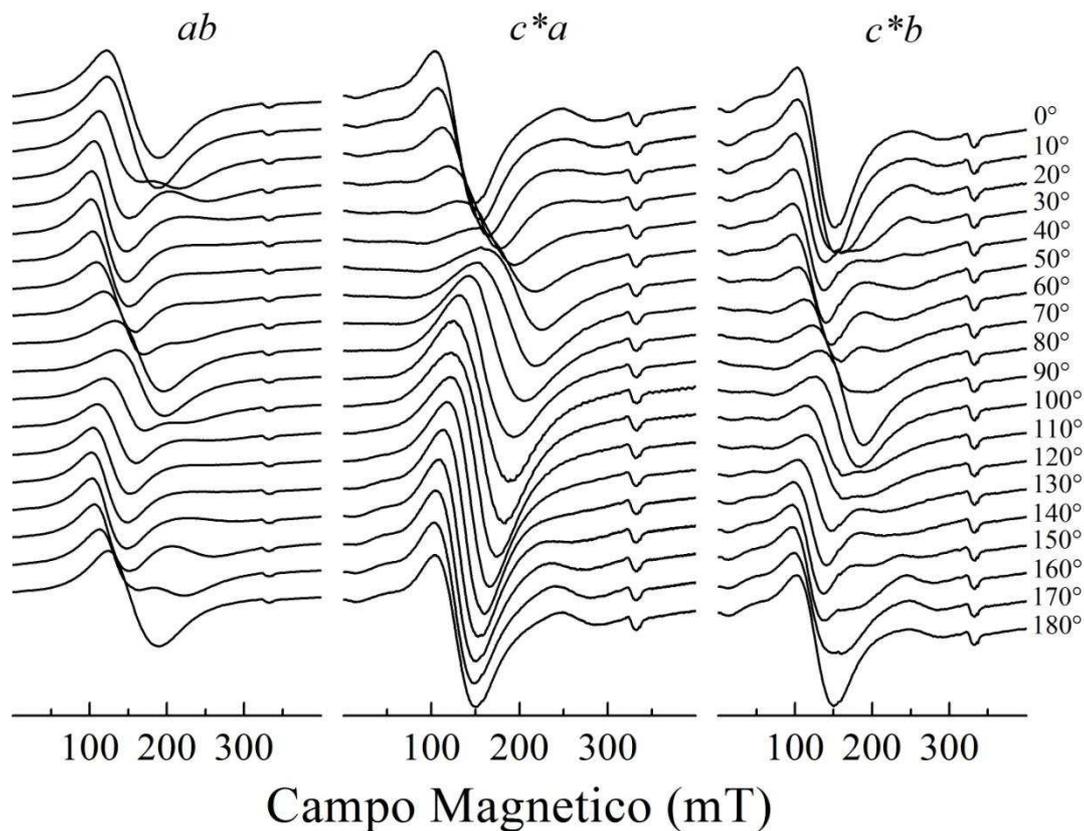


Figura 40. Espectros de EPR de monocristal en los tres planos cristalinos ab , c^*a y c^*b de CoPic. La señal a ~ 330 mT corresponde a una señal de la cavidad.

Para analizar los datos, los espectros de EPR de monocristal pertenecientes a CoPic fueron ajustados por cuadrados mínimos utilizando la suma de dos funciones derivadas de Lorentzianas con la misma intensidad para los planos ab y c^*b , y una función derivada de Lorentziana para el plano c^*a . Las posiciones de cada línea de resonancia se utilizaron para obtener la variación angular de los factores g^2 (Figura 41).

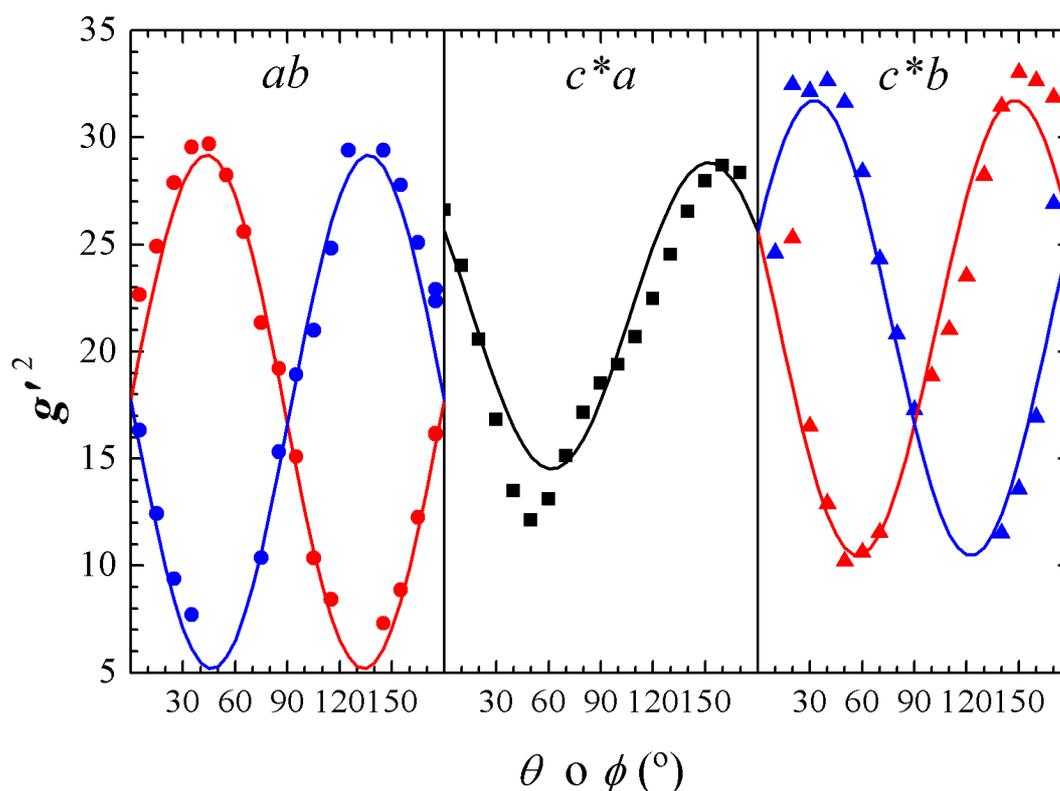


Figura 41. Variación angular de g^2 para los dos sitios de Co(II) no equivalentes en los tres planos cristalinos de CoPic. Los símbolos rojo y azul identifican los dos sitios de Co(II) magnéticamente inequivalentes en la celda unitaria. En el plano c^*a , ambos sitios de iones Co(II) no equivalentes son indistinguibles por EPR (símbolos negros). La ausencia de algunos puntos experimentales para espectros de dos líneas se debe al hecho de que las líneas de resonancia presentan un gran ancho, lo que impide la determinación precisa de su posición.

El análisis por cuadrados mínimos de la variación angular de g^2 utilizando la Ecuación 40 (Sección 21.2.1) arrojó los parámetros dados en la Tabla 14, que se utilizaron para obtener las líneas continuas en la Figura 41. Como se muestra en esta figura, existe una buena concordancia entre nuestro modelo y los datos experimentales. Las diferencias observadas para algunas orientaciones se atribuyen a las incertidumbres en el ajuste de las posiciones de las resonancias que surgen del gran ancho de las líneas de resonancia de EPR.

Tabla 14. Componentes, autovalores y autovectores de la matriz \mathbf{g}^2 de los dos iones Co(II) relacionados por simetría de CoPic en el sistema de coordenadas experimental $xyz = abc^*$. Los signos superior e inferior corresponden a las dos orientaciones posibles debido a la naturaleza monoclinica de CoPic. Los números entre paréntesis indican el error de la magnitud.

$g_{xx}^2 = 17,7 (4)$	$g_{xy}^2 = \pm 12,0 (6)$
$g_{yy}^2 = 16,6 (5)$	$g_{zx}^2 = -6,0 (5)$
$g_{zz}^2 = 25,6 (4)$	$g_{zy}^2 = \mp 9,6 (5)$
$g_1 = 2,20 (1)$	$\mathbf{a}_1 = [0,62 (2), \mp 0,76 (1), -0,17 (3)]$
$g_2 = 4,08 (7)$	$\mathbf{a}_2 = [0,60 (3), \pm 0,32 (3), 0,74 (1)]$
$g_3 = 6,22 (5)$	$\mathbf{a}_3 = [0,51 (1), \pm 0,56 (1), -0,65 (1)]$

Debido a la simetría monoclinica de la red cristalina de CoPic, hay dos asignaciones posibles para la orientación de la matriz \mathbf{g}' en el marco molecular, como se observan en la Figura 42 y Tabla 14. De acuerdo a lo que se conoce hasta la actualidad, para los iones Co(II) de baja simetría en la configuración de alto espín ($S= 3/2$), las dos posibles orientaciones de la matriz \mathbf{g}' no muestran ninguna dirección particular en relación con el marco molecular [88, 89], a diferencia de iones más simples como el Cu(II), donde sí se han establecido correlaciones entre los autovalores y autovectores de la matriz \mathbf{g} y el marco molecular [104].

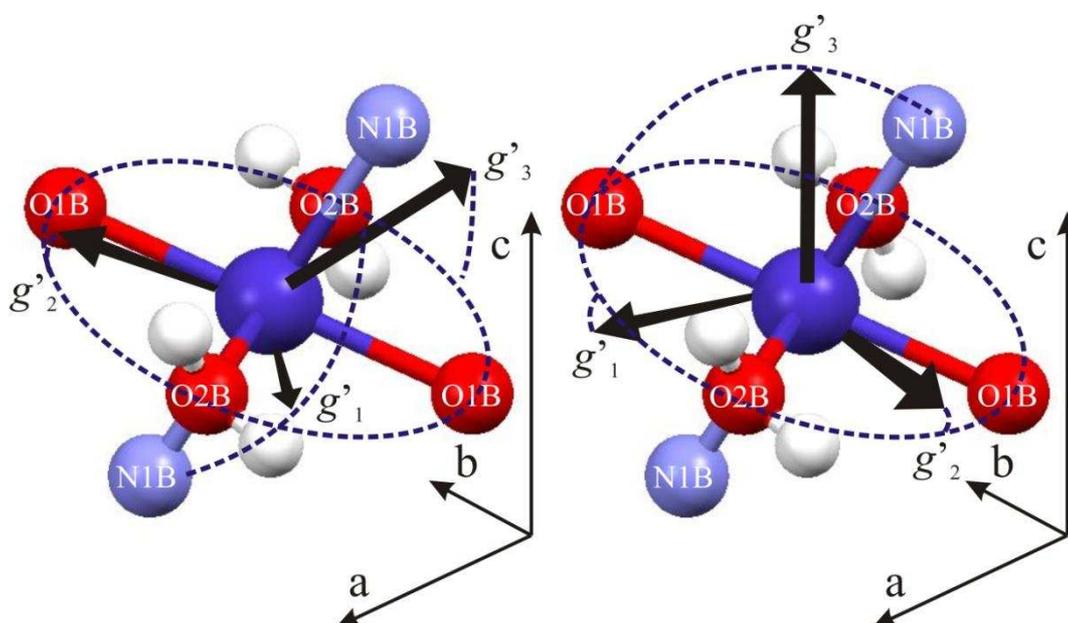


Figura 42. Las dos posibles orientaciones de la matriz \mathbf{g}' en relación con el marco molecular en CoPic.

27.3 Mediciones de EPR en monocristales orientados de CuCoPic

Como se observó en la Sección 27.1.3, el comportamiento con temperatura de los espectros de EPR de Cu(II) indica que las principales interacciones Cu(II)–Co(II) producen ensanchamiento en lugar de angostamiento de las resonancias de Cu(II). En la Figura 43 se muestran espectros de EPR representativos obtenidos en monocristal orientado de CuCoPic 1:10 para dos orientaciones de campo magnético en el plano c^*a en función de la temperatura. Como se puede observar en la Figura 43, se puede obtener una conclusión similar de los estudios de EPR realizados en monocristales, ya que mostraron líneas de resonancia de EPR de Cu(II) muy anchas a bajas temperaturas y el patrón típico de cuatro hiperfinas a altas temperaturas. Por lo tanto, como se indicó anteriormente, el ensanchamiento de las líneas de resonancia de los iones Cu(II) cuando disminuye la temperatura se debe a las interacciones dipolares Cu(II)–Co(II) que se promedian a alta temperatura, pero no a baja temperatura, donde disminuye la velocidad de relajación del ion Co(II).

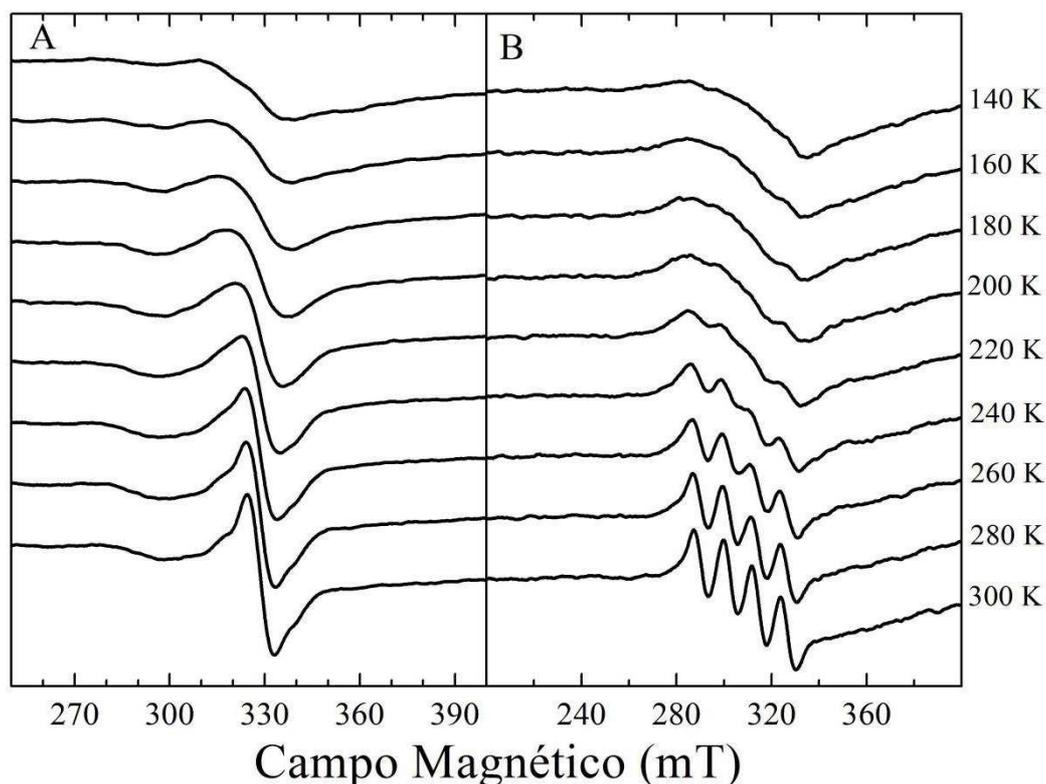


Figura 43. Espectros de EPR de monocristal en Banda X de CuCoPic 1:10 en función de la temperatura. Los espectros corresponden al plano cristalino c^*a para dos orientaciones del campo magnético (panel A y panel B, 100 grados y 170 grados desde el eje cristalino c^* , respectivamente). Los espectros se tomaron bajo las mismas condiciones experimentales y en condiciones no saturantes. No se observan cambios significativos en la forma de línea por encima de 300 K.

El comportamiento con temperatura de los espectros de EPR de Cu(II) de CuCoPic 1:10 se puede interpretar, como se mencionó en la Sección 17.3.2.2, con el modelo de modulación de frecuencia aleatoria propuesto por Anderson [71]. Este modelo asume que el Hamiltoniano que describe el sistema puede dividirse en tres partes

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}_p + \mathcal{H}_m \quad (42)$$

donde \mathcal{H}_o , el Hamiltoniano no perturbado (términos Zeeman + hiperfinos), determina la posición de la(s) línea(s) de resonancia; \mathcal{H}_p , el Hamiltoniano perturbado, que no conmuta ni con \mathcal{H}_o ni con \mathcal{H}_m , está determinado por la interacción dipolar y, eventualmente, por las interacciones de intercambio anisotrópico; \mathcal{H}_m , el Hamiltoniano de movimiento, que conmuta con \mathcal{H}_o pero no con \mathcal{H}_p , no puede cambiar la posición de las líneas de resonancia determinadas por \mathcal{H}_o , pero puede causar la dependencia del tiempo de \mathcal{H}_p , que determina la forma de las líneas de resonancia [70, 71].

En el caso de angostamiento por intercambio, \mathcal{H}_m viene dado por la interacción de intercambio isotrópico independiente de la temperatura ($\mathcal{H}_{mex} = \omega_{ex} \cdot \mathbf{S}_{Cu} \cdot \mathbf{S}_{Co}$, donde $\omega_{ex} \approx J/\hbar$), mientras que en el caso del angostamiento por relajación espín-red del huésped (\mathcal{H}_{msl} , donde $sl = spin\ lattice$ – espín-red), \mathcal{H}_m está determinada por el parámetro de relajación espín-red T_1 (dependiente de la temperatura) del ion Co(II) huésped [105]. Para el caso que analizamos aquí, es evidente que la principal contribución a \mathcal{H}_m está determinada por la velocidad de relajación espín-red del huésped (CoPic) porque los cambios en el ancho de línea de las resonancias de Cu(II) son altamente dependientes con la temperatura. De todos modos, y como veremos más adelante (Sección 29.2), la interacción de intercambio isotrópico muestra contribuciones aunque pequeñas, pero no insignificantes al Hamiltoniano total \mathcal{H} , que también se refleja en los espectros de EPR.

El hecho de que \mathcal{H}_m esté determinado por dos contribuciones distintas sugiere que su discriminación, particularmente cuando $\mathcal{H}_{msl} \gg \mathcal{H}_{mex}$, podría ser difícil, ya que ambas determinan simultáneamente la dependencia del tiempo de \mathcal{H}_p y, por lo tanto, la forma de líneas del espectro de EPR. Sin embargo, esta aparente desventaja de la interacción menos intensa (\mathcal{H}_{mex}) se puede usar para evaluar el efecto de ambos Hamiltonianos mediante el análisis del efecto de \mathcal{H}_{mex} en la posición y en el ancho de la línea de resonancia de EPR a altas temperaturas, ya que el efecto de ensanchamiento de \mathcal{H}_p es promediado por \mathcal{H}_{msl} . En otras palabras, el análisis de los espectros de EPR de Cu(II) en monocristal orientado a alta temperatura se puede utilizar para evaluar la constante de intercambio J entre los espines Co(II) y Cu(II), como se verá en la Sección 29.2.

27.3.1 Determinación de la matriz g de CuCoPic

Para evaluar la matriz g de los iones Cu(II) de CuCoPic 1:10, realizamos mediciones de EPR en monocristales orientados a temperatura ambiente para diferentes orientaciones del campo magnético. La variación angular de la impureza de Cu(II) en los espectros de EPR corresponde al esperado para un sistema monoclinico, es decir, dos grupos de cuatro líneas de resonancia, cada una asociada con iones Cu(II) magnéticamente inequivalentes en los planos ab y c^*b , y solo un grupo de cuatro líneas de resonancia en el plano c^*a , en concordancia con la variación angular observada para los iones Co(II) de CoPic. Este hecho indica que algunos iones Co(II) están sustituidos con impurezas de Cu(II) en la red cristalina de CoPic para dar el compuesto CuCoPic. La variación angular completa de los espectros en los tres planos cristalinos se muestra en la Figura 44.

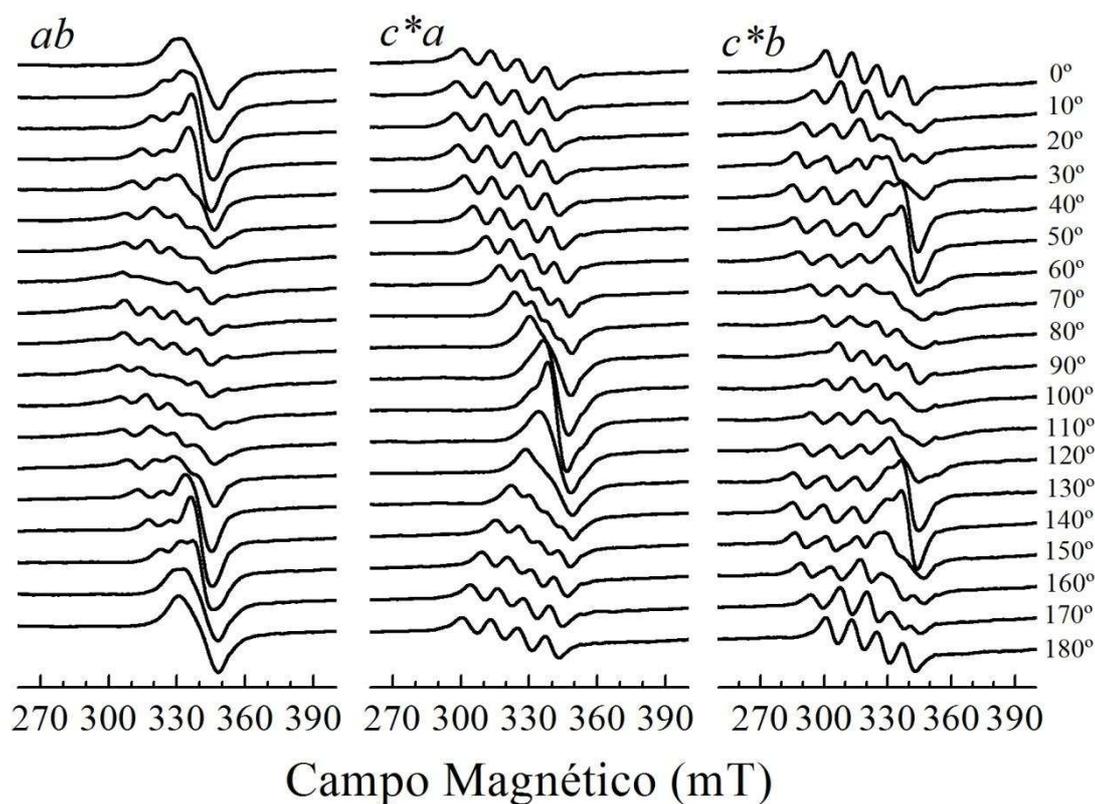


Figura 44. Espectros de EPR en los tres planos cristalinos ab , c^*a y c^*b de CuCoPic 1:10.

Para algunas orientaciones del campo magnético en el plano c^*a , los espectros de EPR se simularon asumiendo cuatro líneas de resonancia de forma Gaussiana, como se espera para un sistema magnético dopado con Cu(II) (ver Figura 43, panel B, espectro 300 K). Las simulaciones de los espectros en los planos c^*b y ab se obtuvieron asumiendo dos grupos de cuatro líneas de resonancia cuando la resolución era lo suficientemente grande como para detectar una interacción hiperfina resuelta, o un grupo de cuatro líneas de resonancia más una sola resonancia para otras orientaciones (Figura 44). Los centros de gravedad de los espectros así determinados se utilizaron para obtener la variación angular de los factores g^2 de la impureza de Cu(II) de CuCoPic (Figura 45).

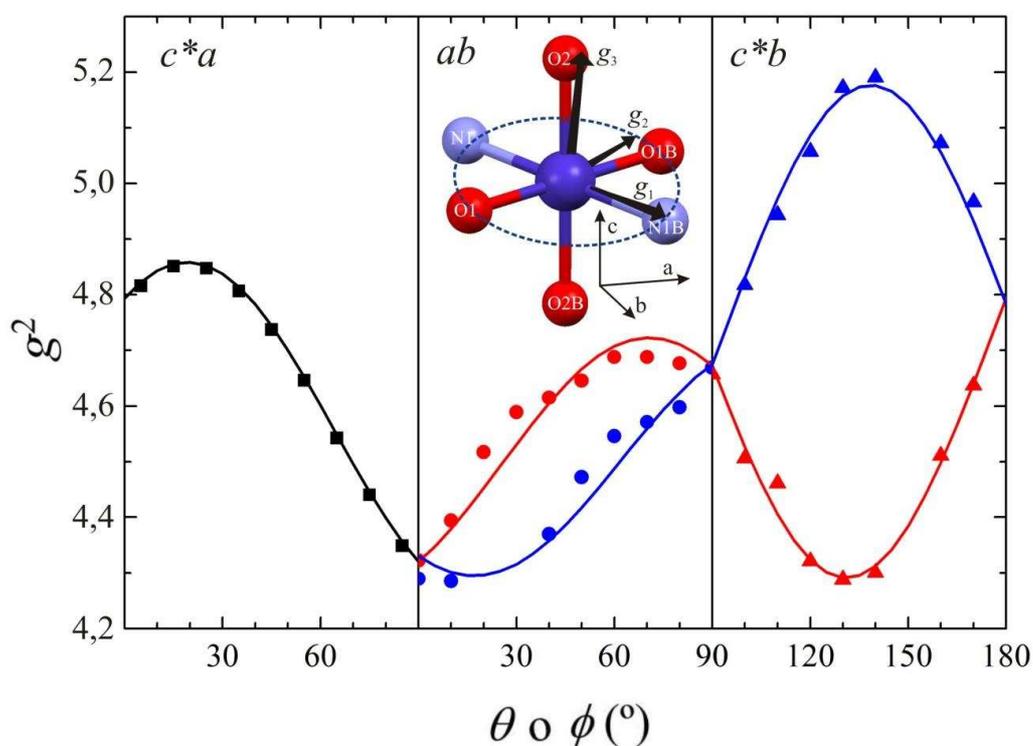


Figura 45. Variación angular de $g^2(\theta, \phi)$ para los dos sitios de Cu(II) magnéticamente no equivalentes en los tres planos cristalinos de CuCoPic 1:10. Los colores rojo y azul identifican cada sitio de Cu(II) magnéticamente inequivalente en los planos cristalinos ab y c^*b . Solo se observa un grupo de cuatro líneas de resonancia (negro) en el plano c^*a , lo que indica que las impurezas de Cu(II) siguen la simetría del sitio de Co(II) en el compuesto puro CoPic. Algunos puntos experimentales no aparecen debido a las incertidumbres en la determinación del centro de gravedad de los espectros asociados con el sitio de Cu(II) inequivalente. La molécula inserta en la figura muestra la orientación asignada para la matriz \mathbf{g} del ion Cu(II) en el marco molecular del sitio de Co(II).

La matriz \mathbf{g}^2 asociada con la impureza de Cu(II) del compuesto (Tabla 15) se obtuvo como se explica para CoPic. El inserto en la Figura 45 muestra la orientación de la matriz \mathbf{g} de Cu(II) asignada en relación con el marco molecular del sitio de Co(II) en CoPic, que se basa en las correlaciones magneto-estructurales bien conocidas y establecidas para los compuestos de Cu(II) [104], donde el valor de g más grande (g_3) se encuentra a lo largo de la dirección axial, perpendicular al plano de ligandos ecuatoriales. El hecho de que el valor de g más alto se encuentra casi a lo largo del enlace Co–O2 confirma que la distorsión Jahn–Teller sufrida por el sitio de Cu(II) está en esa dirección. En la Tabla 15 se muestran los autovalores y autovectores de la matriz \mathbf{g} del ion Cu(II) en CuCoPic 1:10.

Tabla 15. Componentes de la matriz \mathbf{g}^2 del ion Cu(II) para CuCoPic 1:10 junto con los autovalores y autovectores en el sistema de coordenadas $xyz = abc^*$. Los números entre paréntesis indican el error de la magnitud.

CuCoPic 1:10	
$g_{xx}^2 = 4,320$ (6)	$g_{xy}^2 = \pm 0,142$ (8)
$g_{yy}^2 = 4,673$ (6)	$g_{zx}^2 = 0,187$ (8)
$g_{zz}^2 = 4,794$ (6)	$g_{zy}^2 = \pm 0,438$ (7)
$g_1 = 2,062$ (2)	$\mathbf{a}_1 = [0,89$ (6), $\pm 0,1$ (1), $-0,43$ (9)]
$g_2 = 2,073$ (2)	$\mathbf{a}_2 = [0,4$ (2), $\mp 0,76$ (2), $0,53$ (7)]
$g_3 = 2,288$ (2)	$\mathbf{a}_3 = [0,248$ (7), $\pm 0,633$ (4), $0,733$ (3)]

27.4 Mediciones de EPR en monocristales orientados de CuZnPic

27.4.1 Determinación de la matriz g de CuZnPic

Con el fin de determinar la matriz g^2 del ion Cu(II) aislado y, además, determinar el ancho intrínseco de las líneas de resonancia de Cu(II) aislado que se usarán oportunamente para simular espectros de Cu(II) diluidos en matriz de Co(II) (Sección 29.2), se realizó un experimento de EPR sobre monocristales orientado de CuZnPic 1:10, en el que las impurezas de Cu(II) se alojan en una matriz diamagnética de Zn(II) isomorfa a CoPic. La variación angular en los tres planos cristalinos se observan en la Figura 46.

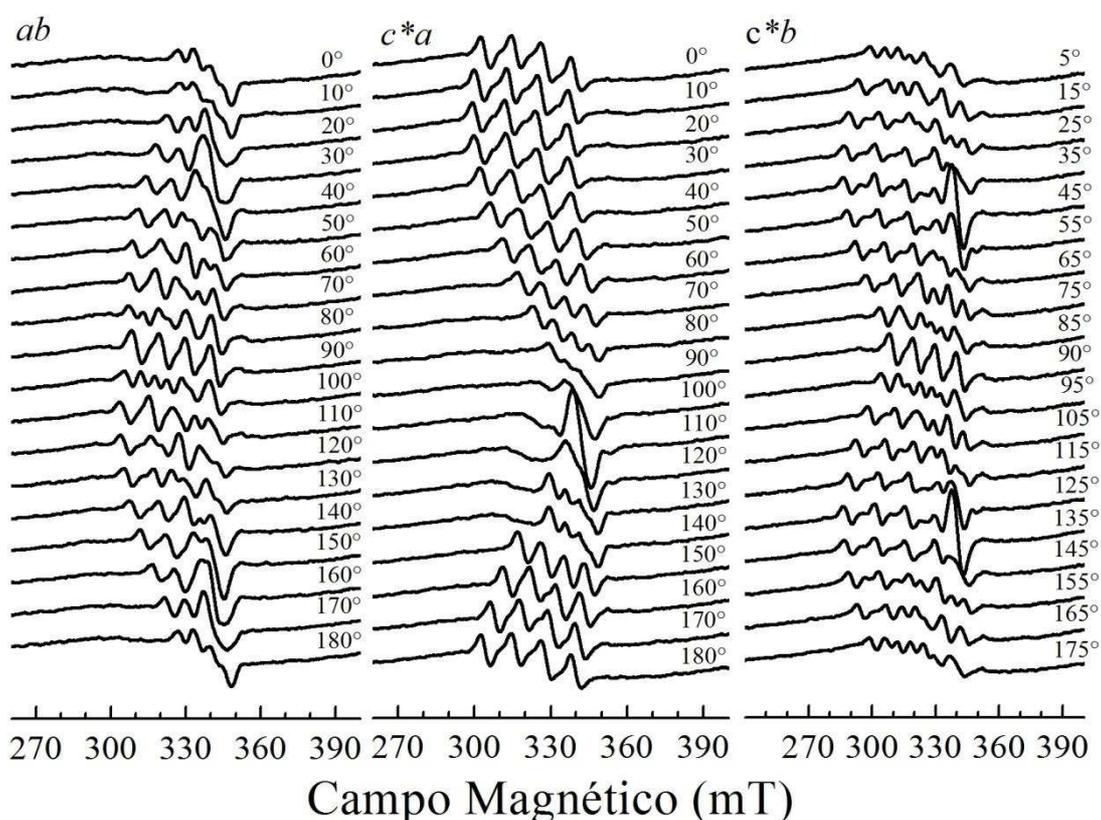


Figura 46. Espectros de EPR en los tres planos cristalinos ab , c^*a y c^*b de CuZnPic 1:10.

Los autovalores y autovectores de la matriz g^2 del ion Cu(II) en CuZnPic 1:10 (Tabla 16) son muy similares a los obtenidos en CuCoPic 1:10 (Tabla 15), lo que indica que las impurezas de Cu(II) pueden sustituir a los iones Co(II) o Zn(II) sufriendo la misma distorsión Jahn–Teller, independientemente de la matriz del huésped (Figura 47). La única diferencia observada reside en el mayor ancho de línea de las resonancias individuales de Cu(II) en CuCoPic, lo que confirma que estos cambios se deben a la naturaleza magnética de la matriz del huésped.

Tabla 16. Componentes de la matriz \mathbf{g}^2 del ion Cu(II) para CuZnPic 1:10 junto con los autovalores y autovectores en el sistema de coordenadas $xyz = abc^*$. Los números entre paréntesis indican el error de la magnitud.

CuZnPic 1:10	
$g_{xx}^2 = 4,319$ (5)	$g_{xy}^2 = \pm 0,107$ (6)
$g_{yy}^2 = 4,676$ (5)	$g_{zx}^2 = 0,156$ (6)
$g_{zz}^2 = 4,779$ (5)	$g_{zy}^2 = \pm 0,437$ (6)
$g_1 = 2,064$ (2)	$\mathbf{a}_1 = [0,75$ (7), $0,38$ (7), $\mp 0,54$ (4)]
$g_2 = 2,075$ (2)	$\mathbf{a}_2 = [0,63$ (8), $-0,66$ (4), $\pm 0,41$ (6)]
$g_3 = 2,282$ (2)	$\mathbf{a}_3 = [0,207$ (6), $\pm 0,646$ (3), $0,735$ (3)]

28 Cálculos computacionales

Para confirmar la conclusión de EPR con respecto a que la distorsión Jahn–Teller del sitio de Cu(II) se encuentra a lo largo del ligando Cu–O₂, evaluamos la estructura de la impureza de Cu(II) en CuCoPic 1:10 y CuZnPic 1:10 mediante cálculos computacionales (Figura 47, panel C). Después de la relajación del monómero de cobre manteniendo fija la estructura cristalina de CoPic o ZnPic, respectivamente, se observaron algunos pequeños, pero relevantes cambios en el sitio de Cu(II) en relación con la geometría del sitio de Co(II). Las coordenadas atómicas de las estructuras calculadas se encuentran a disposición de quién las solicite (también se pueden consultar en el material suplementario de nuestra publicación [57]).

En la Figura 47, panel A y B, se pueden observar las dos posibles orientaciones de la matriz \mathbf{g} de Cu(II) obtenidas por EPR para los compuestos CuCoPic 1:10 y CuZnPic 1:10, cada uno en su marco molecular respectivo. En el panel C se presenta la matriz \mathbf{g} asignada para la impureza de Cu(II) en la estructura del sitio de Cu(II) obtenida mediante cálculos computacionales, para los compuestos CuCoPic 1:10 (izquierda) y CuZnPic 1:10 (derecha).

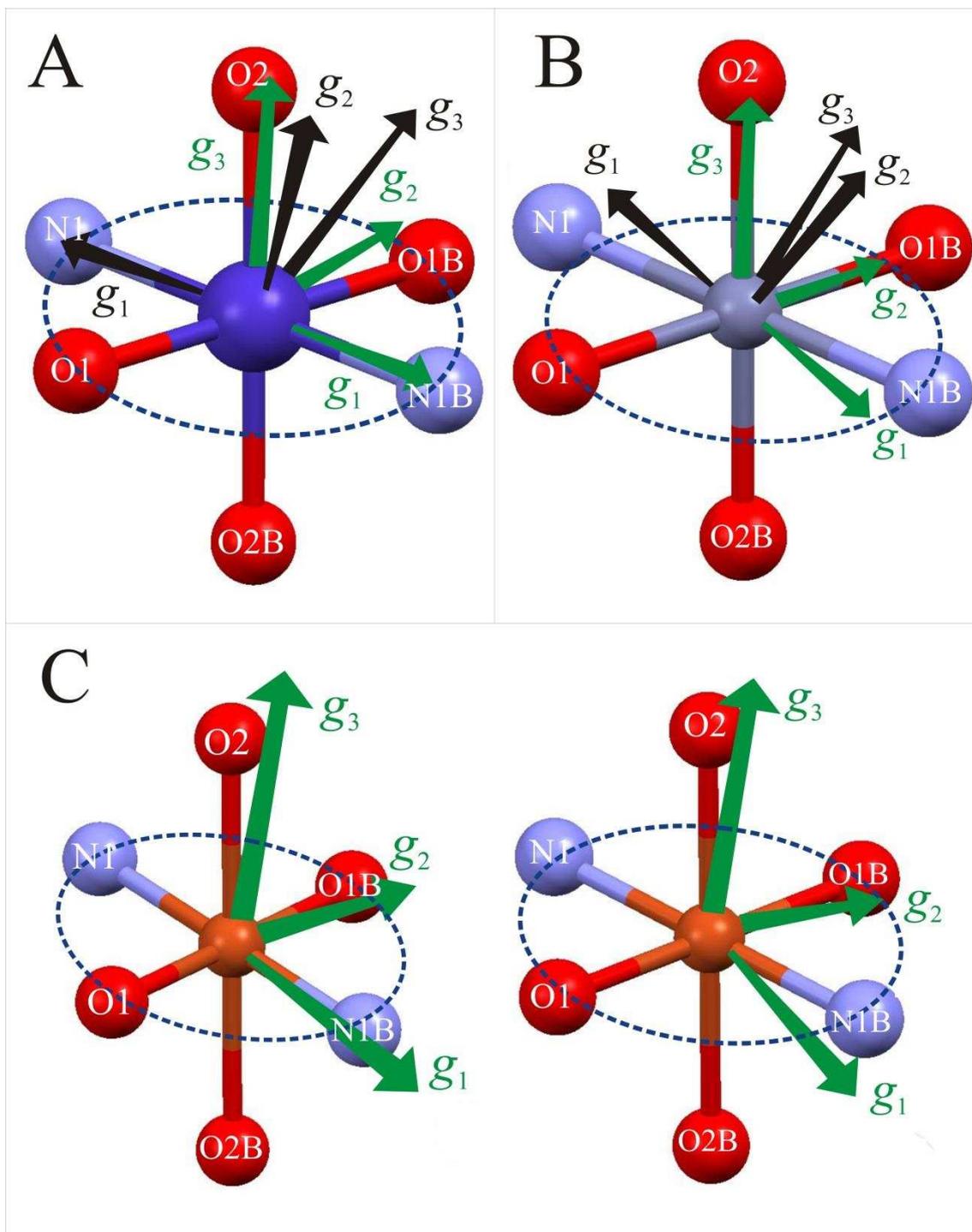


Figura 47. Panel A: Las dos posibles orientaciones para las matrices g de Cu(II) de CuCoPic en relación al sitio molecular de Co(II) en CoPic. Panel B: ídem A pero para la impureza de Cu(II) de CuZnPic en relación al sitio molecular de Zn(II) en ZnPic. Panel C: estructura del sitio de Cu(II) en CuCoPic (izquierda) y CuZnPic (derecha) obtenido mediante cálculos computacionales junto con la matriz g asignada para la impureza de Cu(II) para CuCoPic y CuZnPic.

La diferencia principal es que tanto la distancia Cu–N1 ($d_{\text{Cu-N1}} = 1,999 \text{ \AA}$) como la distancia Cu–O1 ($d_{\text{Cu-O1}} = 1,965 \text{ \AA}$) disminuyeron en comparación con las de los compuestos CoPic y ZnPic (ver Figura 30 y Figura 31). Las distancias Cu–O2 ($d_{\text{Cu-O2}} = 2,341/2,292 \text{ \AA}$ para CuCoPic/CuZnPic, respectivamente) aumentaron para formar un octaedro elongado axialmente, en línea con los resultados de EPR (Figura 47). A pesar del alargamiento de la distancia Cu–O2, las interacciones del puente de hidrógeno con las moléculas de agua circundantes se conservan (Figura 48). Los resultados obtenidos tanto por EPR como por cálculos computacionales, son lógicos considerando el menor costo energético que implica el desplazamiento de las moléculas de agua con respecto a las moléculas de Ácido Picolínico (ver Figura 30 y Figura 32).

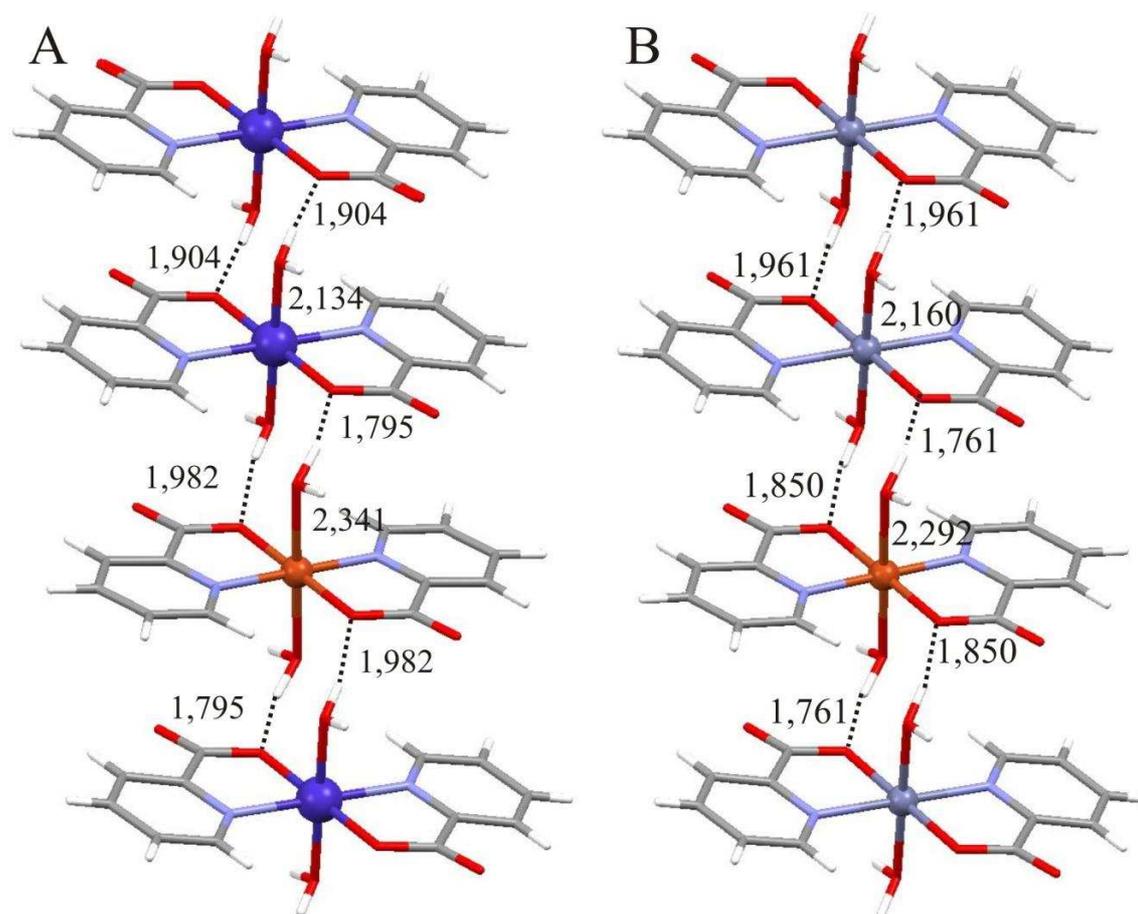


Figura 48. Los paneles A y B muestran una cadena de iones Co(II) y una cadena de iones Zn(II), respectivamente, interrumpida por una impureza de iones Cu(II). Los puentes de hidrógeno que unen los centros metálicos se indican con líneas de puntos. Las distancias de enlace relevantes en \AA se dan en ambos paneles.

29 Interacciones magnéticas asociadas a los caminos químicos

29.1 Interacción de intercambio entre iones Co(II)

Como se muestra en la Figura 41, para campos magnéticos cercanos a aquellas direcciones donde los dos iones Co(II) relacionados por simetría son magnéticamente equivalentes, es decir, cerca de los ejes cristalinos b , a y c^* , se observa que no se detecta una fusión de las líneas de resonancia correspondientes a iones Co(II) inequivalentes. El ajuste por cuadrados mínimos de los espectros tomados cerca de esas direcciones de campo magnético, nos permitió evaluar $\Delta B \sim 20$ mT como el límite de resolución mínimo. Este valor se usó para evaluar un límite superior para la interacción de intercambio isotrópico entre Co_A y Co_B utilizando el modelo de Anderson de colapso por intercambio, que predijo $|J_{1/2}| < \mu_B \cdot \Delta g \cdot \bar{B}/2 \sim 0,02 \text{ cm}^{-1}$, donde el subíndice 1/2 representa la constante de intercambio isotrópico entre espines efectivos $S'= 1/2$.

Este valor de J confirma que la interacción de intercambio, si está presente, no es lo suficientemente significativo como para colapsar las líneas de resonancia correspondientes a los iones Co(II) inequivalentes. Por lo tanto, el valor $zJ_{1/2} = -2,14 (2) \text{ cm}^{-1}$ determinado por mediciones de susceptibilidad magnética a baja temperatura (Sección 26) puede atribuirse principalmente a la interacción de intercambio isotrópico entre iones Co(II) magnéticamente equivalentes. Considerando $z= 2$, esta interacción de intercambio isotrópico se evaluó como $J_{1/2} = -1,07 (1) \text{ cm}^{-1} \equiv J_{3/2} = -0,36 \text{ cm}^{-1}$, según la relación $J_{1/2} = 3 \times J_{3/2}$ demostrada anteriormente [89], donde el subíndice $1/2$ corresponde al espín efectivo $S'= 1/2$ y el subíndice $3/2$ corresponde al espín real de Co(II) de alto espín ($S= 3/2$). Esta interacción de intercambio débil (J_{AA} o J_{BB}) está mediada por un doble puente de hidrógeno simétrico entre las moléculas de agua coordinadas y los átomos de oxígeno de los carboxilatos pertenecientes a las moléculas de Ácido Picolínico coordinados a los iones Co(II) magnéticamente equivalentes más cercanos (Figura 32) y es responsable de colapsar la estructura hiperfina del Co(II), no detectable en el experimento de EPR.

En concordancia con el experimento, los cálculos computacionales determinaron un estado fundamental de alto espín $S= 3/2$ separado con el estado de bajo espín $S= 1/2$ por más de $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ para los iones Co(II) de CoPic. Así, en todos los modelos, los átomos de Co(II) se calcularon con un estado de espín $S= 3/2$. Para racionalizar los valores de J determinados experimentalmente en CoPic con los obtenidos mediante cálculos computacionales, se construyeron diferentes modelos basados en la estructura cristalográfica [85].

Para $J_{3/2}^{AA}$, se construyeron tres modelos con dos, tres y cinco monómeros de Co(II) consecutivos, mientras que para $J_{3/2}^{AB}$ se usó un único modelo que contiene dos monómeros adyacentes de una cadena y dos de la cadena vecina más cercana. Los cálculos con los diferentes modelos arrojaron diferencias de energía entre los estados antiferromagnético y ferromagnéticos (Sección 14) muy similares $E_{AF}-E_F \propto J_{3/2}^{AA} = J_{3/2}^{BB} \sim -0,24 \text{ cm}^{-1}$. Este resultado indica que los iones Co(II) magnéticamente equivalentes que pertenecen a una cadena están acoplados antiferromagnéticamente, en línea con los resultados obtenidos por EPR y mediciones magnéticas. No se detectó $J_{3/2}^{AB}$ significativo, es decir, cayó dentro del límite de error de la teoría utilizada con este método computacional (ver Sección 14).

29.2 Interacciones de intercambio Cu(II)-Co(II)

Los resultados obtenidos en las mediciones de EPR de muestras policristalinas y monocristales orientados de CuCoPic 1:10 (Figura 37 y Figura 43) indican que el ensanchamiento del espectro de EPR observado en CuCoPic 1:10 a baja temperatura se promedia a altas temperaturas debido a la mayor velocidad de relajación de los iones Co(II) a altas temperaturas. Estos cambios dependientes de la temperatura en el ancho de línea no se observaron en CuZnPic 1:10, lo que indica el origen magnético del ensanchamiento en CuCoPic. No se detecta un angostamiento significativo por encima de 300 K en CuCoPic, lo que indica que la interacción dipolar se promedia totalmente a cero a alta temperatura. La reducción del ancho de línea hiperfino con el aumento de la temperatura observada en CuCoPic ocurre cuando las interacciones de ensanchamiento pueden describirse a través de matrices con traza cero, como es el caso de la interacción dipolar, pero no en el caso del intercambio isotrópico.

El hecho de que los espectros de EPR de monocristal de CuCoPic 1:10 muestren estructura hiperfina resuelta para la mayoría de las orientaciones de campo magnético, indica que la magnitud del intercambio isotrópico Cu(II)-Co(II) es muy débil para colapsar la estructura hiperfina y mucho más bajo que las interacciones dipolares Cu(II)-Co(II). Una comparación entre los espectros de EPR de CuCoPic y CuZnPic para aquellas orientaciones de campo magnético que muestran cuatro componentes hiperfinos bien resueltas revela que los espectros tienen aproximadamente la misma posición y separación hiperfina pero que los anchos de línea hiperfinos para CuCoPic son mayores que para CuZnPic. Esta diferencia se atribuye sin duda a la interacción de intercambio isotrópico J_{Cu-Co} que es operativa en CuCoPic (iones Cu(II) diluidos en una matriz paramagnética) pero no en CuZnPic (iones Cu(II) diluidos en una matriz diamagnética).

Con esto en mente, se simuló un espectro de EPR experimental de CuCoPic utilizando el modelo de Anderson para un régimen de intercambio débil ($\hbar\omega_{\text{ex}} \ll A$, donde A es la división hiperfina). Los anchos de línea utilizados en la simulación se obtuvieron de un espectro de CuZnPic (Panel A, espectro negro inferior) tomado bajo las mismas condiciones experimentales y en la misma dirección de campo magnético que para CuCoPic. El procedimiento empleado está descrito en un trabajo publicado por nuestro grupo de investigación [72]. La Figura 49, panel A muestra un espectro de EPR representativo de CuCoPic (Panel A, espectro negro superior) para una orientación de campo magnético dada donde la división hiperfina es máxima, junto con simulaciones (espectros rojos) que utilizan el modelo de Anderson con valores de frecuencia de intercambio crecientes. Este procedimiento nos permitió determinar $\omega_{\text{ex}(\text{Co}-\text{Cu})} = 90 \text{ MHz} = 0,003 \text{ cm}^{-1}$. Teniendo en cuenta el modelo de Anderson, donde $\omega_{\text{ex}} \approx J/\hbar$ y considerando $z = 2$, éste resultado arrojó $|J| = 0,0015 \text{ cm}^{-1}$ para la interacción de intercambio isotrópico Cu(II)–Co(II). El panel B de la Figura 49 muestra la variación angular de los espectros de EPR de CuCoPic en el plano cristalino c^*a junto con sus respectivas simulaciones utilizando el valor de frecuencia de intercambio determinado anteriormente. Como se revela en la Figura 49, panel B, las simulaciones están muy de acuerdo con los espectros experimentales, lo que evidencia la robustez del método.

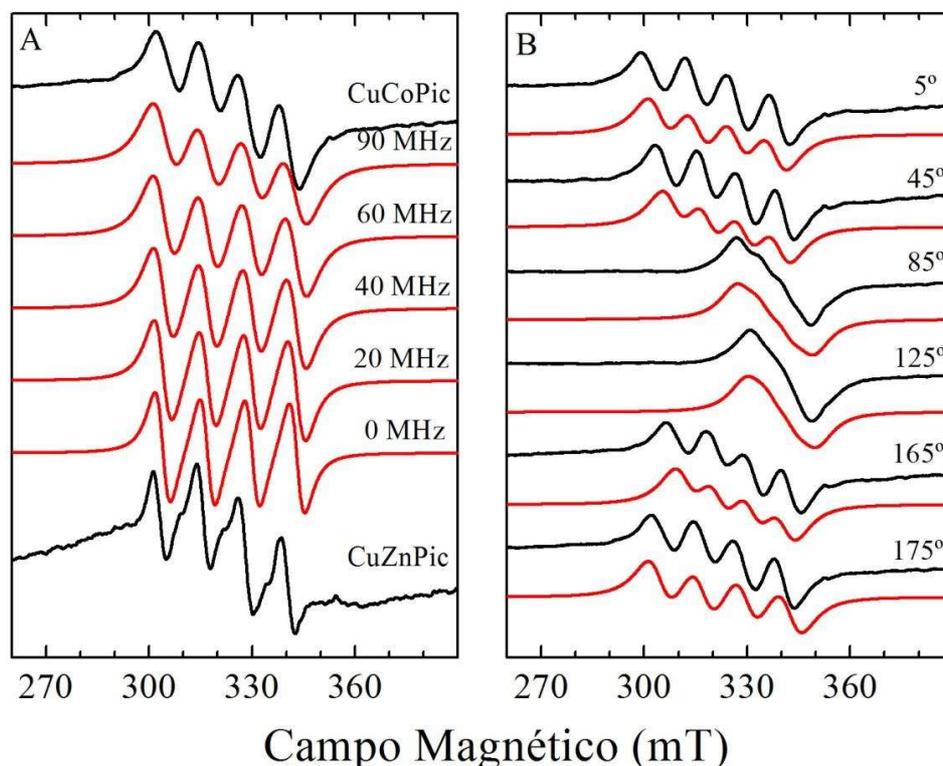


Figura 49. El panel A muestra las simulaciones del espectro de EPR experimental de CuCoPic tomado a 175 grados desde el eje c^* (espectro negra superior) en función del aumento de las frecuencias de intercambio utilizando el modelo de Anderson para un régimen de intercambio débil. El panel B muestra la variación angular de algunos espectros de EPR de CuCoPic (línea negra) en el plano cristalino c^*a junto con sus respectivas simulaciones (espectros rojos) usando $\omega_{\text{ex}} = 90 \text{ MHz}$.

La interacción de intercambio Cu(II)–Co(II) también se evaluó mediante cálculos computacionales utilizando dos, tres y cinco modelos de monómeros consecutivos que contienen un átomo de cobre en secuencias como Cu–Co, Co–Cu–Co, y Co–Co–Cu–Co–Co. Los cálculos arrojaron un estado fundamental antiferromagnético con $J_{\text{Cu-Co}} \approx -0,02 \text{ cm}^{-1}$, un orden de magnitud menor que para Co(II)–Co(II) ($J_{3/2}^{\text{AA}} = J_{3/2}^{\text{BB}} = -0,24 \text{ cm}^{-1}$), compatible con el valor determinado experimentalmente por EPR ($|J| = 0,0015 \text{ cm}^{-1}$).

Utilizando los mismos modelos, se calculó la deslocalización de la densidad de espín desapareado para el ion Co(II) y para el ion Cu(II) en CuCoPic 1:10. A partir de los cálculos se determinó que la densidad de espín desapareado se localiza principalmente sobre el ion Co(II) [2,83], mientras que [0,17] se deslocaliza sobre los ligandos de la primera esfera de coordinación de CoPic. Para el ion Cu(II) como impureza incorporado en la matriz de CoPic se determinó que la mayor deslocalización de la densidad de espín desapareado se encuentra sobre el ion Cu(II) [0,82], mientras que [0,18] restante se localiza sobre los ligandos ecuatoriales del Cu(II) de la primera esfera de coordinación, siendo despreciable la deslocalización de la densidad de espín sobre los ligandos apicales del Cu(II) [0,00]. En la Figura 50 se muestran las densidades de espín calculadas para el ion Co(II) y para el ion Cu(II), junto a sus ligandos. Tanto los experimentos de EPR como los cálculos computacionales indican que las cadenas infinitas de iones Co(II) acoplados se convierten en fragmentos independientes de iones Co(II) acoplados cuando son dopados con iones Cu(II).

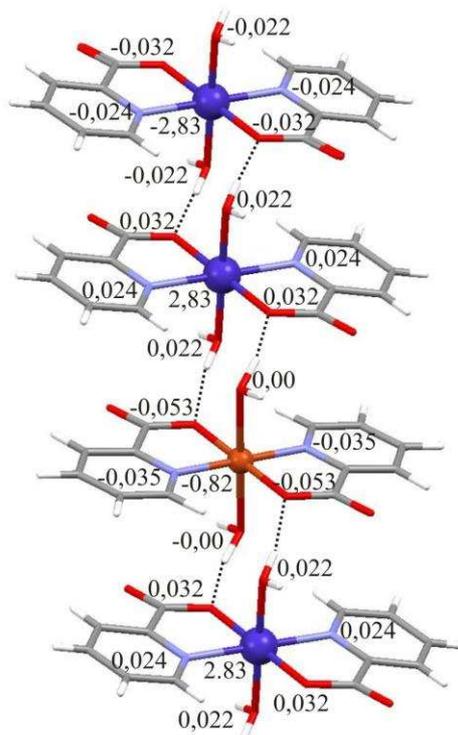


Figura 50. Densidades de espín en la cadena de iones Co(II) interrumpida por una impureza de iones Cu(II). Los puentes de hidrógeno que unen los centros metálicos se indican con líneas de puntos.

Los resultados anteriores sugieren que la incorporación de un ion magnético como Cu(II) en una cadena infinita de iones Co(II) interrumpe la interacción de intercambio transmitida por los dobles puentes de hidrógeno que unen los iones Co(II) presentes en CoPic. Uno puede preguntarse qué causa la disminución de la interacción de intercambio $J_{\text{Cu-Co}}$ en CuCoPic en relación con el $J_{\text{Co-Co}}$ si la topología del camino químico es relativamente similar. Este hecho puede atribuirse a dos factores. Uno de ellos está determinado por la distorsión Jahn–Teller sufrida por los iones Cu(II) incorporados en la matriz de CoPic, lo que condujo a una densidad de espín decreciente en los ligandos apicales del cobre (Figura 50). El segundo se relaciona con la ausencia de simetría en el doble puente de hidrógeno que une los iones Cu(II) y Co(II) (Figura 48, panel A). Se ha analizado teóricamente que la condición para el máximo acoplamiento de intercambio isotrópico está relacionada con un camino que presenta una simetría de inversión-reflexión generalizada, como en el caso de CoPic (Figura 32, ver J_{AA} o J_{BB}) [56, 106]. Esta simetría se pierde en CuCoPic, lo que implica que los dos puentes de hidrógeno que unen los iones Cu(II) y Co(II) son diferentes e interfieren destructivamente.

30 Conclusiones de la Sección II

En esta Sección se estudiaron las propiedades magnéticas y se realizó una caracterización estructural y espectroscópica de varios compuestos:

- Un compuesto puro de Co(II) con el ligando Ácido Picolínico (CoPic).
- Varios compuestos magnéticamente diluidos de Co(II) en un huésped isoestructural de Zn(II)-Ácido Picolínico (ZnPic) (ZnCoPic 1:10, ZnCoPic 1:3, CoZnPic 1:5, CoZnPic 1:10, CoZnPic 1:20, CoZnPic 1:30).
- Dos compuestos magnéticamente diluidos de Cu(II), uno en una matriz isoestructural paramagnética de CoPic (CuCoPic 1:10) y otro en una matriz diamagnética de ZnPic (CuZnPic 1:10).

Las conclusiones que pudimos obtener a partir de los resultados son las siguientes:

❖ El experimento de Difracción de Rayos X de polvo permitió determinar que ambos compuestos puros sintetizados y cristalizados (CoPic y ZnPic) son isoestructurales. Se comprobó que ambos compuestos tienen la misma estructura cristalográfica que los compuestos ya reportados (APICCO05 [85] y ZNPICH07 [86], respectivamente). Este experimento nos permitió determinar que los diferentes compuestos dopados también son isoestructurales a ambos compuestos puros.

❖ Los experimentos de EPR en monocristales orientados y muestras policristalinas, junto con los datos de magnetización y susceptibilidad magnética de CoPic, indican claramente que el ion Co(II) se encuentra en una configuración de alto espín, y que el *ZFS* de sus estados de espín $S=3/2$ es positivo, produciendo un doblete fundamental $M_S=\pm 1/2$.

❖ La magnitud del parámetro axial *D* del *ZFS* fue determinada por ajuste de la curva de magnetización de CoPic utilizando el programa *PHI*. El mejor ajuste de los datos produjo $D=68,0(1) \text{ cm}^{-1}$ y $g_{\text{iso}}=2,419(4)$. La inclusión de la distorsión rómbica (*E*) y la interacción de intercambio isotrópico *J* dentro de la aproximación de campo molecular no mostró ninguna mejora en el ajuste.

❖ Se analizaron los datos de susceptibilidad magnética únicamente en la región de baja temperatura (2–12 K) utilizando un modelo Curie–Weiss y suponiendo un espín efectivo $S'=1/2$, el cual arrojó $C=2,146(2) \text{ emuK/mol}$ y $\theta=-0,77(2) \text{ K}$. A partir del valor de la constante de Curie, obtuvimos $g'_{\text{iso}}=4,784(1)$, compatible con un ion Co(II) de alto espín ($S=3/2$) en un entorno de coordinación octaédrico. El valor de θ revela una interacción antiferromagnética muy débil entre los iones Co(II), que nos permitió estimar bajo la aproximación de campo

molecular $zJ_{1/2} = -2,14 (2) \text{ cm}^{-1}$, donde $J_{1/2}$ es la interacción de intercambio isotrópico entre espines efectivos $S' = 1/2$ y z es la cantidad de vecinos acoplados magnéticamente.

❖ Los espectros de monocristal de CoPic presentaron únicamente dos líneas de resonancia parcialmente superpuestas en los planos cristalinos ab y c^*b para la mayoría de las orientaciones del campo magnético, y una única línea de resonancia en el plano c^*a , en línea con la naturaleza monoclinica del compuesto. La ausencia de interacción hiperfina tanto en los espectros de EPR de polvo como de monocristal es indicativo de la presencia de interacciones de intercambio isotrópico entre los iones Co(II), lo suficientemente fuertes como para colapsar dicha estructura.

❖ La variación angular del factor g^2 en el experimento de monocristal de CoPic permitió obtener las componentes de la matriz \mathbf{g}' molecular del ion Co(II), cuyos valores fueron $g'_1 = 2,20 (1)$, $g'_2 = 4,08 (7)$ y $g'_3 = 6,22 (5)$.

❖ Utilizando el modelo de Anderson de colapso por intercambio se determinó un límite superior para la interacción de intercambio isotrópico $|J_{1/2}| < \mu_B \cdot \Delta g \cdot \bar{B}/2 \sim 0,02 \text{ cm}^{-1}$ entre los iones Co(II) inequivalentes (Co_A y Co_B). El hecho de no observar intercambio entre iones no equivalentes, implica que si bien el sistema es tridimensional, se comporta como un sistema 1 D desde el punto de vista magnético. Por mediciones de susceptibilidad magnética a baja temperatura y teniendo en cuenta que sólo hay dos vecinos acoplados magnéticamente, se determinó $J_{1/2} = -1,07 (1) \text{ cm}^{-1} \equiv J_{3/2} = -0,36 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la interacción de intercambio entre iones Co(II) magnéticamente equivalentes. Esta interacción de intercambio débil está mediada por un doble puente de hidrógeno simétrico entre los iones Co(II) equivalentes y es responsable de colapsar la estructura hiperfina del ion Co(II).

❖ Los cálculos computacionales arrojaron $E_{AF} - E_F \propto J_{3/2}^{AA} = J_{3/2}^{BB} \sim -0,24 \text{ cm}^{-1}$, lo que indica que los iones Co(II) magnéticamente equivalentes que pertenecen a una cadena están acoplados antiferromagnéticamente, de acuerdo con los experimentos. Por otro lado, no se detectó $J_{3/2}^{AB}$ significativo.

❖ En los espectros de EPR de polvo del compuesto CoPic dopado con cantidades crecientes de iones Zn(II), se pudo observar además de las señales típicas de Co(II) de alto espín, la presencia de una resonancia a campo medio ($\sim 40 \text{ mT}$), ya observada en compuestos magnéticos unidimensionales [5]. Este resultado es compatible con los datos de EPR de monocristal, que sugieren que el sistema 3 D se comporta como un sistema 1 D desde el punto de vista magnético.

❖ La variación angular de la impureza de Cu(II) en los espectros de EPR para los compuestos CuCoPic 1:10 y CuZnPic 1:10 corresponde al esperado para un sistema monoclinico, es decir, dos grupos de cuatro líneas de resonancia, cada una asociada con iones Cu(II) magnéticamente inequivalentes en los planos ab y c^*b , y solo un grupo en el plano c^*a , en línea con la variación angular observada para los iones Co(II) de CoPic.

❖ La variación angular del factor g^2 en los experimentos de monocristal de CuCoPic 1:10 y CuZnPic 1:10 permitieron obtener las componentes de la matriz \mathbf{g} molecular del ion Cu(II), cuyos autovalores fueron $g_1=2,064$ (2), $g_2= 2,075$ (2) y $g_3= 2,282$ (2).

❖ Los autovalores y autovectores para el ion Cu(II) en los compuestos CuCoPic 1:10 y CuZnPic 1:10 son muy similares, lo que indica que las impurezas de Cu(II) pueden sustituir a los iones Co(II) o Zn(II) sufriendo la misma distorsión Jahn–Teller, independientemente de la matriz del huésped.

❖ El ensanchamiento de las líneas de resonancia de los iones Cu(II) en CuCoPic 1:10 cuando disminuye la temperatura se debe a las interacciones dipolares Cu(II)–Co(II) que se promedian a alta temperatura, pero no a baja temperatura, donde disminuye la velocidad de relajación del ion Co(II). Estos resultados, sumado a que estos cambios dependientes de la temperatura en el ancho de línea no se observaron en CuZnPic, indican el origen magnético del ensanchamiento en CuCoPic. Por otro lado, no se detecta un angostamiento significativo por encima de 300 K en CuCoPic, lo que indica que la interacción dipolar se promedia totalmente a cero a alta temperatura.

❖ La diferencia en los anchos de línea hiperfinos entre CuCoPic y CuZnPic se atribuyó a la interacción de intercambio isotrópico entre los iones Cu(II) y Co(II). Utilizando el modelo de Anderson para una situación de régimen de intercambio débil determinamos $|J| = 0,0015 \text{ cm}^{-1}$ para la interacción de intercambio Cu(II)–Co(II), lo suficientemente débil para no colapsar la estructura hiperfina con el núcleo de Cu(II). Dicha interacción también se evaluó mediante cálculos computacionales arrojando un estado fundamental antiferromagnético con $J_{\text{Cu-Co}} \approx -0,02 \text{ cm}^{-1}$.

❖ El menor valor de la constante $J_{\text{Cu-Co}}$ respecto de la constante $J_{\text{Co-Co}}$ puede atribuirse a dos factores, uno es la pérdida de simetría en el doble puente de hidrógeno que comunica ambos iones y el otro es la disminución de la densidad de espín en los ligandos apicales del Cu(II) ocasionado por la distorsión Jahn–Teller sufrida por los iones Cu(II) incorporados en la matriz de CoPic y que forman parte de ese camino químico de intercambio.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

31 Compuesto de Cobre

Nuestros resultados para CuDipic indican una interacción antiferromagnética entre iones Cu(II), $J = -0,79 (4) \text{ cm}^{-1}$, transmitida a través de múltiples caminos químicos que involucran interacciones hidrofóbicas (π - π , π -metal y CO... π) y puentes de hidrógeno con diferentes topologías ($-\text{Cu}-\text{O}_{\text{ec}}\dots\text{O}_{\text{ec}}-\text{Cu}-$, $-\text{Cu}-\text{O}_{\text{ec}}\dots\text{O}_{\text{ap}}-\text{Cu}-$, $-\text{Cu}-\text{O}_{\text{ap}}\dots\text{O}=\text{C}-\text{O}_{\text{ec}}-\text{Cu}-$ y $-\text{Cu}-\text{O}_{\text{ec}}\dots\text{O}=\text{C}-\text{O}_{\text{ec}}-\text{Cu}-$).

El papel de las interacciones hidrofóbicas del tipo π - π (apilamiento de anillos aromáticos) en la transmisión del intercambio, si bien no exenta de controversias, ha sido probado experimentalmente [83, 107-110]. Las interacciones hidrofóbicas mediadas por anillos aromáticos casi paralelos transmiten interacciones de intercambio muy débiles ($< 1 \text{ cm}^{-1}$), y se ha probado que pueden transmitir intercambio aún en el caso de centros paramagnéticos separados por distancias de hasta 10 \AA [83]. Por otro lado no existe información en la literatura sobre el rol de las interacciones hidrofóbicas del tipo π -metal y CO... π en la transmisión del intercambio en compuestos de cobre.

En contraste a las interacciones hidrofóbicas donde valores de $J < 1 \text{ cm}^{-1}$ representan los máximos valores encontrado experimentalmente, los puentes de hidrógeno pueden transmitir intercambio con intensidad mayor dependiendo de la topología del puente [47, 111-113]. La interacción de intercambio asociada con puentes de hidrógeno se ha estudiado tanto desde el punto de vista experimental [47, 111, 114-121], como desde el punto de vista teórico a través de cálculos computacionales [112, 113, 122-124]. La interacción de intercambio entre iones Cu(II) es relativamente fuerte ($J = -21 \text{ cm}^{-1}$) para puentes de hidrógeno que vinculan dos ligandos ecuatoriales de los sitios de cobre, pero disminuye considerablemente cuando uno de los ligandos es apical ($J = -7 \text{ cm}^{-1}$) [47]. En la mayoría de los casos estudiados en la literatura, la interacción de intercambio asociada tanto con puentes de hidrógeno como con interacciones hidrofóbicas es generalmente antiferromagnética.

A continuación, realizaremos una breve descripción de los resultados reportados por otros autores sobre el papel de los puentes de hidrógeno en la transmisión del intercambio en compuestos de Cu(II) y los compararemos con los resultados obtenidos en este trabajo para CuDipic.

31.1 Análisis de resultados reportados por otros autores

Plass y col. [47] estudiaron compuestos de cobre donde los sitios metálicos están puenteados por puentes de hidrógeno que involucran ligandos ecuatoriales y apicales. Estos autores observaron interacciones de intercambio del tipo antiferromagnética en ambos casos, pero las interacciones eran más débiles cuando uno de los ligandos era apical. Sobre la base de estos resultados concluyeron que además de la naturaleza del puente es importante tener en cuenta la orientación relativa de los orbitales magnéticos (orbitales que contienen los electrones desapareados) correspondientes a cada centro de cobre, es decir si son coplanares la interacción de intercambio es máxima mientras que se hace mínima cuando son ortogonales [47], lo que implica que una simple correlación magneto-estructural basada en un criterio de longitud del puente de hidrógeno no es suficiente.

Desplanches y col [112], seleccionaron varios compuestos de Cu(II) donde los caminos químicos por los que se transmite el intercambio es un doble puente de hidrógeno (ec–ec o ec–ap). Los autores realizaron cálculos computacionales utilizando la teoría de densidad funcional (*DFT*) y evaluaron el efecto de tres factores estructurales sobre la interacción de intercambio en el compuesto [N,N'-bis(2-Hydroxyethyl)-2,4-pentane di-iminato-Cu(II)] reportado por Bertrand y col. [125] (Figura 51).

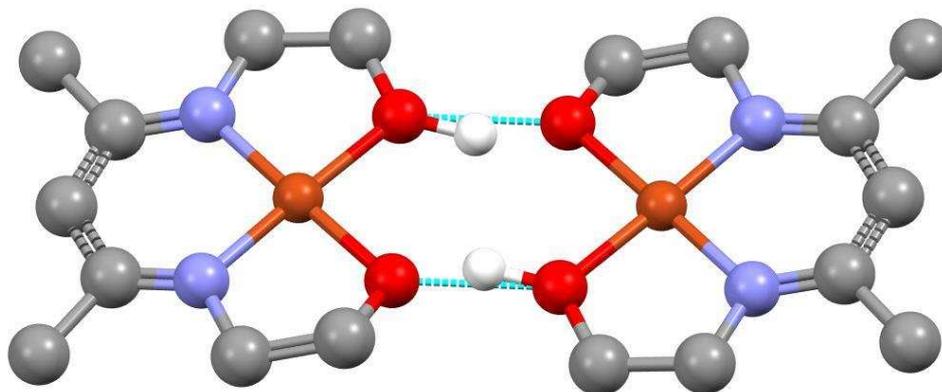


Figura 51. Compuesto de Cu(II) estudiado por Bertrand y col. [125] reportado en la Base de Datos CCDC con el nombre HEAICU10.

➤ En el primer factor evaluado (distancia D–A), estudiaron el efecto sobre la interacción de intercambio para diferentes distancias D–A del puente de hidrógeno. Los resultados mostraron que la constante J disminuye con el aumento de la distancia D–A, como era de esperar. Un trabajo similar realizado previamente por Nepveu y col. [113] pero utilizando cálculos *ab initio*, arrojaron resultados similares pero con valores de la constante J más grandes. Si bien los valores teóricos de J hallados por Desplanches y col. [112] son relativamente diferentes a los encontrados experimentalmente, su modelo teórico reproduce bien la tendencia

observada entre J y distancia D–A. Desplanches y col. [112] atribuye la discrepancia observada al hecho de que no en todos los casos los monómeros son coplanares como se supone en el modelo de cálculos teóricos.

➤ El segundo factor evaluado fue la posición del hidrógeno (Figura 52) entre los dos átomos de oxígeno D–A. Esto es de gran interés ya que en muchos casos la posición del átomo de hidrógeno no puede ser bien resuelta a partir de la estructura de difracción de rayos X. Como resultado obtuvieron que la constante de intercambio no se ve afectada significativamente al modificar la posición del hidrógeno, lo que fue posteriormente refutado por otros autores como se verá más adelante.

➤ El tercer factor evaluado fue el efecto de la separación vertical (h) entre los dos planos de coordinación CuN_2O_2 que involucran ligandos ecuatoriales (Figura 52). Los autores calcularon la constante de intercambio, a una distancia constante D–A, para diferentes distancias entre los planos de coordinación. Como resultado obtuvieron que el J disminuye a medida que aumenta la distancia entre los planos de coordinación de los dos monómeros.

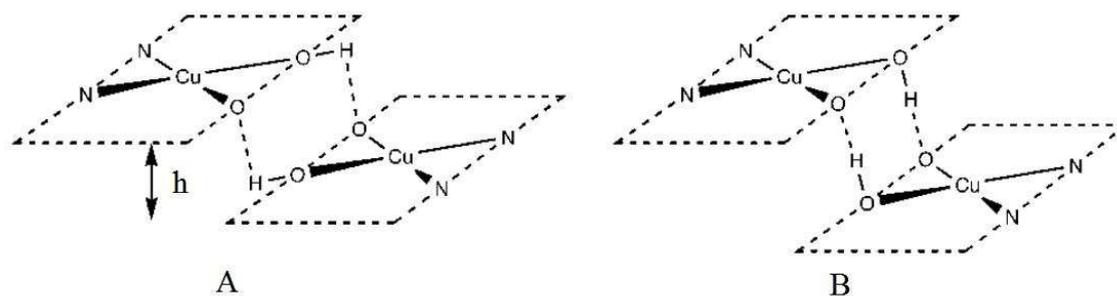


Figura 52. Planos de coordinación CuN_2O_2 que muestran la separación vertical (h) entre los planos de ligandos ecuatoriales para diferentes posiciones de los átomos de hidrógeno entre los átomos D y A. Figura modificada de Desplanches y col. [112].

Desplanches y col. [112] concluyen que el puente de hidrógeno proporciona un mecanismo eficiente para la interacción de intercambio antiferromagnética en compuestos de Cu(II) . No obstante, es importante notar que al átomo de hidrógeno le asignan solamente un rol estructural ya que calculan que el intercambio está mediado por la interacción directa a través del espacio entre los orbitales de los átomos de oxígeno de los puentes de hidrógeno.

Posteriormente, Guennic y col. [123] demostraron por cálculos teóricos que la constante de intercambio J es muy sensible al ángulo formado por el puente de hidrógeno ($\text{O-H}\dots\text{O}$), contrariamente a lo establecido por Desplanches y col. [112]. Debido a esto los autores consideran que el átomo de hidrógeno no cumple solamente un simple rol estructural y que su posición es importante en determinar el valor de J .

Bandeira y col. [122] retomaron esas ideas y evaluaron la influencia de la posición de los átomos de hidrógeno sobre la constante J . Los autores vieron que el valor de J aumenta considerablemente a medida que el ángulo del puente de hidrógeno se acerca a 180° . Por otro lado, también demostraron que al modificar la distancia lineal entre los monómeros de Cu(II) en el compuesto de la Figura 51, existe una dependencia que sugiere un valor máximo para J correspondiente a una distancia Cu–Cu alrededor de $\sim 5,1$ Å. Los autores concluyen que los puentes de hidrógeno desempeñan un papel importante en la interacción de intercambio, ya que el mismo se realiza a través de un mecanismo de deslocalización de espín. Como corolario de los estudios teóricos realizados por Guennic y Bandeira [122, 123] los puentes de hidrógeno cumplen un rol magnético real a través de la deslocalización de la densidad electrónica, y no sólo un papel meramente estructural.

31.2 Aportes de nuestros resultados al conocimiento actual

Analizando los resultados reportados en la literatura, se pudo observar que existe menos información para los puentes de hidrógeno como camino químico de intercambio con distancias D–A mayores a $2,8$ Å. Extrapolando las correlaciones experimentales y teóricas actuales, se puede estimar que la constante J debería ser menor que 1 cm^{-1} para grandes distancias y, por lo tanto, difícilmente detectable experimentalmente mediante las técnicas de mediciones magnéticas convencionales. Además, es común encontrar situaciones en las que aparece una combinación de dos o más interacciones no covalentes en la estructura molecular de los compuestos, como ocurre en nuestro compuesto estudiado CuDipic. En esos casos, no es trivial decidir qué camino químico es el más relevante para transmitir el intercambio, ya que los diferentes caminos químicos pueden interferir constructivamente para producir un acoplamiento máximo o destructivamente para minimizarlo [84], o simplemente para cumplir un papel estructural [111, 122].

El compuesto de cobre estudiado en esta Tesis (CuDipic) muestra iones Cu(II) magnéticamente equivalentes, unidos por múltiples interacciones no covalentes. Entre ellas se encuentran interacciones hidrofóbicas de los tipos π – π , Cu– π y CO– π , y puentes de hidrógeno con distancias D–A $> 2,7$ Å y diferentes topologías ($-\text{Cu}-\text{O}_{\text{ec}}\dots\text{O}_{\text{ec}}-\text{Cu}-$, $-\text{Cu}-\text{O}_{\text{ec}}\dots\text{O}_{\text{ap}}-\text{Cu}-$, $-\text{Cu}-\text{O}_{\text{ap}}\dots\text{O}=\text{C}-\text{O}_{\text{ec}}-\text{Cu}-$ y $-\text{Cu}-\text{O}_{\text{ec}}\dots\text{O}=\text{C}-\text{O}_{\text{ec}}-\text{Cu}-$). Los estudios de EPR junto con las mediciones magnéticas nos permitieron concluir que los iones Cu(II) están muy débilmente acoplados antiferromagnéticamente por intercambio isotrópico mediado por estas interacciones no covalentes. Los cálculos computacionales indicaron que el signo y la magnitud de la interacción de intercambio están determinados principalmente por las interacciones hidrofóbicas

y los caminos químicos mixtos que involucran un doble puente de hidrógeno (#4) con un grupo carboxilato ($-\text{Cu}-\text{O}_{\text{ec}}\dots\text{O}=\text{C}-\text{O}_{\text{ec}}-\text{Cu}-$). Los resultados también confirman que los puentes de hidrógeno con distancias D-A mayores que 2,9 Å (#1), en los que los átomos donador y aceptor son ligandos ecuatoriales para el cobre, no son capaces de transmitir interacciones significativas de intercambio.

Estos resultados demuestran que los caminos químicos asociados a J_1 y J_2 son los más eficientes para transmitir intercambio en CuDipic. J_1 tiene asociado los puentes de hidrógeno #1 y #2 y las interacciones hidrofóbicas $\$1-7$. Los cálculos computacionales permitieron determinar, como se muestra en la Tabla 10, que el valor de J_1 está determinado principalmente por las interacciones hidrofóbicas. La magnitud del intercambio transmitido por las interacciones hidrofóbicas estudiadas para el compuesto CuDipic es un orden de magnitud mayor que la obtenida en otros compuestos de cobre que contienen ligandos aromáticos diferentes (1,10-fenantrolina o 2,2'-bipiridina) como caminos de intercambio (J entre 20×10^{-4} y $400 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) [72, 81, 83, 108, 109, 126, 127].

Cálculos de densidad de espín demostraron que la deslocalización de la densidad de espín desapareado está determinada principalmente por los ligandos de la primera esfera de coordinación. Si bien la mayor densidad de espín se localiza sobre el ion Cu(II) (~ 63%), una parte importante (~ 37%) se encuentra sobre los ligandos del Cu(II) provistos por la molécula de Ácido Dípico, siendo prácticamente despreciable sobre el restante ligando ecuatorial ($\text{O}_{\text{w}4}$ 2,2%) y sobre el ligando apical ($\text{O}_{\text{w}6}$, insignificante). Esta distribución de la densidad de espín favorece la transmisión del intercambio a través de las interacciones hidrofóbicas que vinculan iones Cu(II) vecinos. Esto demuestra que, además de la topología de un camino químico dado, la anisotropía en la densidad de espín desapareado es esencial para determinar el camino de intercambio en compuestos paramagnéticos que presentan múltiples caminos químicos con capacidad potencial para transmitir intercambio. Este hecho coincide con las conclusiones obtenidas en el trabajo realizado por Bandeira y col [122].

En el caso de J_2 , está asociado a un camino químico mixto compuesto por un doble puente de hidrógeno (#4) más un grupo carboxilato. Cálculos computacionales demostraron que este camino químico es relevante ya que tiene un valor similar a J_1 . La relevancia de este camino se demuestra porque al apagar uno de los puentes de hidrógeno que lo componen, el valor de J se torna no detectable. Este resultado es consistente con un trabajo teórico publicado que indica que los dobles caminos químicos simétricos interfieren constructivamente en el valor de J [84].

El análisis de los resultados obtenidos, junto con los resultados reportados por otros autores muestran que un dado camino químico múltiple, en este caso las interacciones hidrofóbicas y los puentes de hidrógeno, puede proporcionar diferentes caminos de intercambio dependiendo de la deslocalización de la densidad de espín desapareado sobre los ligandos del centro metálico. La presencia de múltiples caminos químicos es una situación común encontrada en las metaloenzimas redox y las proteínas de transferencia electrónica. En ellas los centros de transferencia de electrones paramagnéticos pueden estar conectados por más de un camino químico. Si la transferencia de electrones en estos casos se realiza a través de solo uno de los posibles caminos o es el resultado de un mecanismo cooperativo que involucra todos los caminos químicos posibles, no está claro. Actualmente se racionaliza calculando el valor de la constante J asociado con cada uno de los posibles caminos de intercambio que conectan los centros paramagnéticos [128].

32 Compuestos de Cobalto

En la Sección II de Resultados se estudiaron las propiedades magnéticas de un compuesto de Co(II) puro en un entorno de coordinación octaédrico distorsionado y cómo se modifican esas propiedades mediante la introducción de un ion dopante como el Cu(II) en la red cristalina. Los iones Co(II) en CoPic tienen una configuración de alto espín ($S= 3/2$) y forman cadenas estructurales magnéticamente inequivalentes que se extienden a lo largo del eje b del cristal, donde los iones Co(II) equivalentes dentro de cada cadena están unidos por un doble puente de hidrógeno simétrico.

32.1 Análisis de resultados obtenidos y comparación con otros compuestos de Co(II)

Los resultados de magnetización y susceptibilidad magnética en el compuesto CoPic permitieron determinar que el cuádruplete fundamental $S= 3/2$ se encuentra separado en dos dobletes debido al ZFS . Los datos de magnetización permitieron evaluar un parámetro $D= 68,0$ (1) cm^{-1} , relacionado con la separación entre sus dos dobletes (ver Sección 17.1.2), lo que indica un estado fundamental $M_S= \pm 1/2$. De acuerdo a resultados previos obtenidos en nuestro grupo, se observó que el parámetro de rombicidad E/D tiende a ser más cercano a cero para compuestos hexacoordinados y en esos compuestos el parámetro D es positivo. El número de compuestos de Co(II) de alto espín para los cuales se han reportado valores de ZFS es pequeño [129]. Nuestro valor de D obtenido en las mediciones de magnetización sigue la correlación

entre el número de coordinación y el ZFS , que predice $ZFS > 50 \text{ cm}^{-1}$ para compuestos de Co(II) hexacoordinados, $20 \text{ cm}^{-1} < ZFS < 50 \text{ cm}^{-1}$ para compuestos pentacoordinados, y $ZFS < 13 \text{ cm}^{-1}$ para complejos tetracoordinados [130]. El uso de la magnitud del ZFS como único indicador del número de coordinación en complejos tetra- y pentacoordinados de Co(II) o en enzimas de Zn(II) sustituidas con Co(II) ha sido posteriormente cuestionado por Larrabee y col. [129]. Estos autores concluyeron que el ZFS es sensible además a la covalencia y a factores estructurales como los ángulos de enlace. Titiš y Boča [87] analizaron detalladamente las propiedades magnéticas de varios compuestos de Co(II) hexacoordinados desde un punto de vista teórico y experimental. Todos los compuestos que estudiaron presentaban $ZFS > 50 \text{ cm}^{-1}$, dentro de los cuales estudiaron el compuesto CoPic y encontraron $D= 84,24 \text{ cm}^{-1}$, $E= 2,34 \text{ cm}^{-1}$ y $zJ= -0,05 \text{ cm}^{-1}$. Es probable que las discrepancias entre los valores hallados por los autores y nuestros resultados se deban al hecho de que estos autores consideraron un factor g anisotrópico en el análisis.

Las conclusiones obtenidas por mediciones magnéticas están en línea con los valores g' efectivos determinados a partir de los experimentos de EPR, los cuales son los típicos para un ion Co(II) de alto espín ($S= 3/2$) con estado fundamental $M_S= \pm 1/2$. Como se mencionó en la Sección 17.1.2, el Hamiltoniano usado para interpretar los datos de EPR corresponde al de un espín efectivo $S'= 1/2$ y por lo tanto la influencia del momento angular L y del ZFS se han incorporado a los valores de la matriz g' , produciendo la gran anisotropía observada. Las componentes de la matriz g' molecular del ion Co(II) en CoPic ($g'_1= 2,20$ (1), $g'_2= 4,08$ (7) y $g'_3= 6,22$ (5)) son similares a los obtenidos por otros autores. A continuación se resumen algunos resultados reportados por otros autores para las componentes de la matriz g' del ion Co(II) en entornos de coordinación octaédrico:

- ❖ Rizzi y col. [88] estudiaron por EPR en monocristales orientados y mediciones magnéticas el compuesto octaédrico distorsionado Co(II)(L-treonina)₂(H₂O)₂. Los autores encontraron las siguientes componentes de la matriz g' ($g'_1= 5,81$, $g'_2= 4,56$ y $g'_3= 2,23$).
- ❖ Neuman y col [89] estudiaron por EPR y mediciones magnéticas el compuesto Co(II)Fumarato en un entorno de coordinación octaédrico con distorsión tetragonal y ortorrómbica. Las componentes de la matriz g' obtenidas para este compuesto fueron $g'_1= 4,89$, $g'_2= 5,14$ y $g'_3= 2,61$.
- ❖ Borrás-Almenar y col. [131] estudiaron un compuestos de Co(II) en entorno de coordinación octaédrico distorsionado y encontraron una matriz g' efectiva con componentes $g'_1= 5,80$, $g'_2= 3,76$ y $g'_3= 3,33$.

- ❖ Bencini y col. [132] obtuvieron para un compuesto de Co(II) en un entorno octaédrico con distorsión tetragonal una matriz \mathbf{g}' con componentes $g'_1 = 4,55$, $g'_2 = 5,83$ y $g'_3 = 2,14$. Los mismos autores [133] también obtuvieron para dos compuestos de Co(II) de fórmula *trans*-Co(acac)₂L₂ (acac = acetilacetato⁻, L= 6-metilquinolina o H₂O) en entornos octaédricos distorsionados la matriz \mathbf{g}' para L= 6-metilquinolina con componentes $g'_1 = 5,665$, $g'_2 = 4,11$ y $g'_3 = 1,902$, y para L= H₂O, $g'_1 = 6,84$, $g'_2 = 2,74$ y $g'_3 = 1,88$.

Los espectros de EPR de monocristal en el compuesto CoPic no presentaron estructura hiperfina resuelta con el núcleo de cobalto ($I = 7/2$) pero si permitieron observar las resonancias correspondientes a los dos iones Co(II) no equivalentes presentes en la celda unitaria. Este resultado es indicativo de la presencia de interacciones de intercambio isotrópico lo suficientemente fuertes como para colapsar la estructura hiperfina, pero no la de los sitios no equivalentes. Además, el hecho de no observar intercambio entre iones no equivalentes, implica que si bien el sistema es tridimensional, se comporta como un sistema 1 D desde el punto de vista magnético. El análisis de los resultados obtenidos por mediciones de susceptibilidad magnética a baja temperatura permitió evaluar que los iones Co(II) están acoplados por una interacción antiferromagnética $J_{1/2} (\text{Co-Co}) = -1,07 \text{ (1) cm}^{-1} \equiv J_{3/2} = -0,36 \text{ cm}^{-1}$, la cual puede atribuirse principalmente a la interacción de intercambio entre iones Co(II) magnéticamente equivalentes, asociado con el doble puente de hidrógeno simétrico que conecta los centros metálicos.

Cuando el compuesto ZnPic, isoestructural a CoPic, se dopa con cantidades crecientes de iones Co(II), se pudo observar en los espectros de EPR de polvo (Figura 36), además de las señales típicas de Co(II) de alto espín, la presencia de una resonancia a campo medio (~ 40 mT), ya observada en compuestos magnéticos unidimensionales [5]. Este resultado es compatible con los datos de EPR de monocristal discutidos anteriormente, que sugieren que el sistema 3 D se comporta como un sistema 1 D desde el punto de vista magnético.

Cuando el compuesto CoPic está dopado con iones Cu(II), las cadenas de Co(II) se interrumpen por la presencia de la impureza. El procedimiento de dopaje con Cu(II) en una matriz paramagnética de Co(II) da lugar a estructuras segmentadas de oligómeros de iones Co(II). Estos pueden considerarse como bloques magnéticos formados por un número finito de iones Co(II) acoplados por intercambio. El EPR de monocristal realizado en el compuesto dopado con Cu(II) dio como resultado espectros típicos de iones Cu(II) con estructura hiperfina resuelta con el núcleo de cobre ($I = 3/2$) a altas temperaturas, mientras que a baja temperatura se observó una única resonancia. Los cambios en los anchos de línea en función de la temperatura se atribuyen a las interacciones dipolares Cu(II)-Co(II), que se promedian a altas temperaturas,

pero no a temperaturas menores a 260 K, debido a la menor velocidad de relajación del ion Co(II) a bajas temperaturas. Los espectros de EPR de Cu(II) en matriz de Zn(II) y de Co(II) son esencialmente similares, difiriendo solamente en el ancho de línea a alta temperatura, el cual es mayor en el caso de Cu(II) dopado en Co(II). Esta diferencia se atribuyó a la presencia de interacciones de intercambio Cu(II)–Co(II) y utilizando el modelo de Anderson de colapso por intercambio se evaluó $|J|_{\text{Cu-Co}} = 0,0015 \text{ cm}^{-1}$.

El ion Cu(II) cuando se incorpora como impureza en ambas matrices (Co(II) o Zn(II)) sufre distorsión Jahn–Teller a lo largo de las uniones Cu–O₂, correspondientes a moléculas de agua (ver Figura 47 y Figura 48), lo que genera una pérdida de simetría del doble puente de hidrógeno entre los centros metálicos. Esta distorsión provoca una disminución en la densidad de espín sobre los ligandos apicales del cobre, además de la pérdida de simetría del doble puente de hidrógeno, lo que determina un menor valor para la constante de acoplamiento por intercambio entre Cu(II) y Co(II), respecto a la Co(II)–Co(II). Las modificaciones estructurales del sitio de Cu(II) evaluadas por EPR fueron confirmadas mediante cálculos computacionales que indicaron que la distorsión Jahn–Teller se produce a lo largo de la ligadura Cu–O₂.

Si bien EPR no permite evaluar el signo de la constante de intercambio J , los datos magnéticos disponibles junto con los cálculos computacionales permiten concluir que tanto las interacciones $J_{\text{Co-Co}}$ como $J_{\text{Cu-Co}}$ son antiferromagnéticas. Estos resultados están en línea con constantes de acoplamiento Co(II)–Co(II) evaluadas para otros compuestos de Co(II) de alto espín mediante técnicas magnéticas [134]. Otra característica que debe ser notada en compuestos de Co(II) acoplados por intercambio, es que las constantes de acoplamiento transmitidas por caminos químicos similares a los estudiados en este trabajo no superan $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$, como se ha mostrado en otros compuestos de Co(II) estudiados en nuestro grupo [88, 89].

Por lo general, en casi todos los compuestos existe más de un camino químico que conecta los iones Co(II), y se debe tener en cuenta que no en todos los trabajos se utilizan los mismos modelos y técnicas para determinar las constantes de intercambio. No obstante, es evidente que el ion Co(II) de alto espín presenta en general constantes de acoplamiento muy pequeñas comparadas con las encontradas para complejos de Cu(II) con caminos químicos similares, lo cual evidentemente está relacionado con las diferentes estructuras electrónicas que presentan dichos metales.

33 Conclusiones generales

En esta Tesis se estudiaron las propiedades estructurales, espectroscópicas y magnéticas de compuestos de Cu(II) ($S= 1/2$) y Co(II) de alto espín ($S= 3/2$) utilizando difracción de rayos X, espectroscopia de EPR, mediciones magnéticas y cálculos computacionales. La técnica central empleada fue EPR aplicada a monocristales orientados y muestras policristalinas. El objetivo principal de este trabajo de Tesis fue estudiar y caracterizar sistemas extendidos donde los iones metálicos están unidos por caminos químicos no covalentes que pueden transmitir interacciones de intercambio.

El primer sistema estudiado fue un sistema de Cu(II) puro, el compuesto Cu(II)-Ácido Dipicolínico. Si bien los sistemas de Cu(II) han sido ampliamente estudiados, el logro principal de este trabajo fue establecer cuáles son los caminos químicos más relevantes para transmitir el intercambio en un sistema que presenta múltiples caminos químicos no covalentes, con una diversidad de topologías.

El segundo sistema estudiado fue el sistema puro de Co(II) de alto espín, CoPic y sus variantes CoZnPic, CuZnPic y CuCoPic. Esta parte del trabajo es la parte más original de la Tesis ya que existe muy poca información en la literatura sobre compuestos con estas características. Los resultados obtenidos para el sistema de CoPic estuvieron dentro de los esperados respecto a trabajos anteriores del grupo sobre sistemas de Co(II) de alto espín. Es importante resaltar que para los compuestos de Co(II) pequeñas distorsiones en la geometría del sitio llevan a una modificación apreciable en las orientaciones de las magnitudes tensoriales, en fuerte contraste con lo que suele ocurrir para el ion Cu(II). Por esta razón resulta necesario realizar estudios en un mayor número de compuestos de Co(II) de alto espín antes de intentar establecer conclusiones con carácter predictivo sobre la orientación de la matriz \mathbf{g}' .

Entre los resultados más novedosos, podemos citar que el dopaje creciente con Zn en una matriz de Co(II) lleva a la producción de bloques magnéticos unidimensionales aislados de Co(II). Este resultado puede ser de utilidad en el diseño de nuevos materiales magnéticos. Respecto al sistema de Co(II) dopado con Cu(II), los logros fueron varios. Por un lado, se pudo determinar en que dirección se produce la distorsión Jahn–Teller para el ion Cu(II) en una matriz diamagnética y paramagnética. Por otro lado, se pudo evaluar la interacción de intercambio entre iones de diferente naturaleza química, cuando la impureza se encuentra inmersa en un sistema extendido de iones paramagnéticos, estudios que normalmente se realizan a partir de sistemas heterometálicos. Dada la naturaleza experimental del grupo, fue un logro también el haber podido racionalizar resultados experimentales (síntesis química, cristalización,

difracción de rayos X, mediciones magnéticas y espectroscopia de EPR) con cálculos computacionales que permitieron confirmar los hallazgos experimentales.

Los resultados presentes en esta Tesis permiten establecer conclusiones estructurales extrapolables a compuestos estructuralmente más complejos, como ser metaloproteínas, a partir del análisis de este tipo de compuestos que presentan acoplamiento de intercambio débil. Debido a que muchos iones paramagnéticos como Cu(II) y en mucha mayor medida Co(II) presentan anisotropía en sus propiedades magnéticas, el estudio detallado de compuestos acoplados de estos y otros iones paramagnéticos contribuye a la comprensión de relaciones sutiles entre estructura e interacciones magnéticas que pueden ser aplicadas a estudios en sistemas biológicos más complejos y/o al diseño de materiales magnéticos con propiedades predecibles.

34 Perspectivas futuras

Sobre la base de los resultados alcanzados en éste trabajo de Tesis, surgen las siguientes consideraciones para posibles investigaciones futuras acerca de éste tipo de compuestos:

❖ Generar sistemas dopados en las matrices diamagnéticas (ZnPic) y paramagnéticas (CoPic) con otros iones metálicos paramagnéticos diferentes al cobre, como por ejemplo Mn(II), con el objetivo de poder estudiar las propiedades magnéticas de estos iones en un entorno de coordinación conocido.

❖ Estudiar y caracterizar compuestos de Zn(II) y Co(II) de alto espín con el ligando Ácido Dipicolínico. Estos compuestos ya fueron sintetizados y cristalizados, y se determinó por difracción de rayos X que ambos son isoestructurales y sus estructuras moleculares difieren de los sistemas estudiados en esta Tesis. En estos compuestos el entorno de coordinación es rígido, y se estima que en el caso de doparlo con iones Cu(II) no existe a priori una dirección particular a partir de la cual se produce la distorsión Jahn–Teller. La elucidación de éste fenómeno podría responder a interrogantes sobre cómo se produce el efecto Jahn–Teller en proteínas de cobre. El estudio de éstos compuestos reviste una relevancia particular debido a que la situación es análoga al denominado efecto entáctico en metaloproteínas, en el cual los iones Cu(II) deben adaptar su geometría o estado electrónico para lograr un estado de estabilidad en su entorno de coordinación.

Las mediciones de todos estos compuestos se están realizando en la actualidad y el análisis de los mismos producirá gran cantidad de resultados complementarios a los presentados en esta Tesis.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] RL Carlin (1986), *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin ; New York, p. 328.
- [2] D Gatteschi (1994), *Molecular Magnetism: A basis for new materials*. Adv Mater, Vol. 6. WILEY-VCH Verlag GmbH, p. 635-645.
- [3] O Kahn (1993), *Molecular Magnetism*, VCH Publishers New York.
- [4] C Benelli, D Gatteschi (2015), *Introduction to molecular magnetism: From transition metals to lanthanides*, p. 1-450.
- [5] A Bencini, D Gatteschi (1990), *Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems*, Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- [6] JS Miller (2011) Magnetically ordered molecule-based materials. *Chem Soc Rev* 40 (6): 3266-3296.
- [7] DL Reger, AE Pascui, MD Smith, J Jezierska, A Ozarowski (2012) Halide and Hydroxide Linearly Bridged Bimetallic Copper (II) Complexes: Trends in Strong Antiferromagnetic Superexchange Interactions. *Inorg Chem* 51 (15): 7966-7968.
- [8] A Abragam, B Bleaney (1986), *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, Dover Publications, New York, p. 911.
- [9] RJP Williams, JJRF da Silva, JRRF da Silva (1996), *The natural selection of the chemical elements: the environment and life's chemistry*, Clarendon Press.
- [10] R Crichton (2012), *Biological Inorganic Chemistry*, Academic Press, p. 644.
- [11] SJ Lippard (1994), *Principles of bioinorganic chemistry*, J.M. Berg, University Science Books, Mill Valley.
- [12] VK Yachandra, K Sauer, MP Klein (1996) Manganese cluster in photosynthesis: Where plants oxidize water to dioxygen. *Chem Rev* 96 (7): 2927-2950.
- [13] JP McEvoy, GW Brudvig (2006) Water-splitting chemistry of photosystem II. *Chem Rev* 106 (11): 4455-4483.
- [14] W Lubitz, E Reijerse, M van Gastel (2007) [NiFe] and [FeFe] hydrogenases studied by advanced magnetic resonance techniques. *Chem Rev* 107 (10): 4331-4365.
- [15] BK Burgess, DJ Lowe (1996) Mechanism of molybdenum nitrogenase. *Chem Rev* 96 (7): 2983-3011.
- [16] LC Seefeldt, BM Hoffman, DR Dean (2012) Electron transfer in nitrogenase catalysis. *Curr Opin Chem Biol* 16 (1-2): 19-25.
- [17] J Enemark, AV Astashkin, A Raitsimring (2010) High-Resolution EPR Spectroscopy of Mo Enzymes. Sulfite Oxidases: Structural and Functional Implications. *Bio Magn Res* 29: 121-168.
- [18] R Hille (2010), EPR Studies of Xanthine Oxidoreductase and Other Molybdenum-Containing Hydroxylases, En: *Metals in Biology: Applications of High-Resolution EPR*

- to *Metalloenzymes*, G. Hanson and L. Berliner, Springer New York, New York, p. 91-120.
- [19] M Kobayashi, S Shimizu (1999) Cobalt proteins. *Eur J Biochem* 261 (1): 1-9.
- [20] PA Frey, AD Hegeman (2007), *Enzymatic Reaction Mechanisms*, Oxford University Press.
- [21] GR Periyannan, AL Costello, DL Tierney, K-W Yang, B Bennett, MW Crowder (2006) Sequential Binding of Cobalt(II) to Metallo- β -lactamase CcrA \dagger . *Biochemistry* 45 (4): 1313-1320.
- [22] PA Crawford, K-W Yang, N Sharma, B Bennett, MW Crowder (2005) Spectroscopic Studies on Cobalt(II)-Substituted Metallo- β -lactamase ImiS from *Aeromonas veronii* bv. *sobria*. *Biochemistry* 44 (13): 5168-5176.
- [23] LJ Daumann, P Comba, JA Larrabee, G Schenk, R Stranger, G Cavigliasso, LR Gahan (2013) Synthesis, Magnetic Properties, and Phosphoesterase Activity of Dinuclear Cobalt(II) Complexes. *Inorg Chem* 52 (4): 2029-2043.
- [24] LJ Daumann, G Schenk, DL Ollis, LR Gahan (2014) Spectroscopic and mechanistic studies of dinuclear metallohydrolases and their biomimetic complexes. *Dalton T* 43 (3): 910-928.
- [25] H Zhang, J Joseph, C Felix, B Kalyanaraman (2000) Bicarbonate enhances the hydroxylation, nitration, and peroxidation reactions catalyzed by copper, zinc superoxide dismutase. Intermediacy of carbonate anion radical. *J Biol Chem* 275 (19): 14038-14045.
- [26] B Bennett, RC Holz (1997) EPR Studies on the Mono- and Dicobalt(II)-Substituted Forms of the Aminopeptidase from *Aeromonas proteolytica*. Insight into the Catalytic Mechanism of Dinuclear Hydrolases. *J Am Chem Soc* 119 (8): 1923-1933.
- [27] B Bennett (2010), EPR of Cobalt-Substituted Zinc Enzymes, En: *Metals in Biology: Applications of High-Resolution EPR to Metalloenzymes*, H. G. and B. L., Springer New York, New York, p. 345-370.
- [28] VM D'Souza, B Bennett, AJ Copik, RC Holz (2000) Divalent Metal Binding Properties of the Methionyl Aminopeptidase from *Escherichia coli*. *Biochemistry* 39 (13): 3817-3826.
- [29] DL Pountney, M VařÁK (1992) Spectroscopic studies on metal distribution in Co(II)/Zn(II) mixed-metal clusters in rabbit liver metallothionein 2. *Eur J Biochem* 209 (1): 335-341.
- [30] E Carvalho, R Aasa, PO Göthe (1996) Electron paramagnetic resonance studies of cobalt-substituted angiotensin I-converting enzyme. *J Inorg Biochem* 62 (2): 147-153.
- [31] N Bonander, T Vännård, L-C Tsai, V Langer, H Nar, L Sjölin (1997) The metal site of *Pseudomonas aeruginosa* azurin, revealed by a crystal structure determination of the co(II) derivative and co-EPR spectroscopy. *Proteins* 27 (3): 385-394.
- [32] Lr Ruliřek, J Vondrářek (1998) Coordination geometries of selected transition metal ions (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, and Hg²⁺) in metalloproteins. *J Inorg Biochem* 71 (3): 115-127.

- [33] A Adrait, L Jacquamet, L Le Pape, A Gonzalez de Peredo, D Aberdam, J-L Hazemann, J-M Latour, I Michaud-Soret (1999) Spectroscopic and Saturation Magnetization Properties of the Manganese- and Cobalt-Substituted Fur (Ferric Uptake Regulation) Protein from *Escherichia coli*. *Biochemistry* 38 (19): 6248-6260.
- [34] KR Strand, S Karlsen, K Kristoffer Andersson (2002) Cobalt substitution of mouse R2 ribonucleotide reductase as a model for the reactive diferrous state. Spectroscopic and structural evidence for a ferromagnetically coupled dinuclear cobalt cluster. *J Biol Chem* 277 (37): 34229-34238.
- [35] OY Gavel, SA Bursakov, JJ Calvete, GN George, JJG Moura, I Moura (1998) ATP sulfurylases from sulfate-reducing bacteria of the genus *Desulfovibrio*. A novel metalloprotein containing cobalt and zinc. *Biochemistry* 37 (46): 16225-16232.
- [36] MS Payne, S Wu, RD Fallon, G Tudor, B Stieglitz, IM Turner, MJ Nelson (1997) A Stereoselective Cobalt-Containing Nitrile Hydratase. *Biochemistry* 36 (18): 5447-5454.
- [37] AR Battersby (1993) Biosynthesis of Vitamin B12. *Accounts Chem Res* 26 (1): 15-21.
- [38] RA Marcus, N Sutin (1985) Electron transfers in chemistry and biology. *Biochim Biophys Acta- Reviews on Bioenergetics* 811 (3): 265-322.
- [39] JC Cristaldi, MC Gómez, PJ González, FM Ferroni, SD Dalosto, AC Rizzi, MG Rivas, CD Brondino (2018) Study of the Cys-His bridge electron transfer pathway in a copper-containing nitrite reductase by site-directed mutagenesis, spectroscopic, and computational methods. *BBA-Gen Subjects* 1862 (3): 752-760.
- [40] CJ Carrell, JK Ma, WE Antholine, JP Hosler, FS Mathews, VL Davidson (2007) Generation of Novel Copper Sites by Mutation of the Axial Ligand of Amicyanin. Atomic Resolution Structures and Spectroscopic Properties. *Biochemistry* 46 (7): 1900-1912.
- [41] D Shiga, Y Funahashi, H Masuda, A Kikuchi, M Noda, S Uchiyama, K Fukui, K Kanaori, K Tajima, Y Takano, H Nakamura, M Kamei, T Tanaka (2012) Creation of a Binuclear Purple Copper Site within a de Novo Coiled-Coil Protein. *Biochemistry* 51 (40): 7901-7907.
- [42] O Kahn (1985) Dinuclear Complexes with Predictable Magnetic Properties. *Angew Chem Int Ed Engl* 24 (10): 834-850.
- [43] CC Moser, JLR Anderson, PL Dutton (2010) Guidelines for tunneling in enzymes. *BBA-Bioenergetics* 1797 (9): 1573-1586.
- [44] GVR Chandramouli, TK Kundu, PT Manoharan (2003) Magneto-structural correlation in Di- μ -oxo bridged dicopper complexes - Predictability of isotropic exchange-coupling constant from structure. *Aust J Chem* 56 (12): 1239-1248.
- [45] WE Hatfield (1983) Exchange Coupling in Triplet Ground State Dimeric Molecules with Specific Reference to Bis(μ -pyridine 7V-oxide)bis[bis(nitrato)(pyridine N-oxide)copper(II)] and Bis(diethyldithiocarbamato)copper(II). *Inorg Chem* 22 (5): 833-837.
- [46] GA Jeffrey (1997), *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press.

- [47] W Plass, A Pohlmann, J Rautengarten (2001) Magnetic Interactions as Supramolecular Function: Structure and Magnetic Properties of Hydrogen-Bridged Dinuclear Copper(II) Complexes. *Angew Chem Int Ed* 40 (22): 4207-4210.
- [48] EE Sileo, MA Blesa, G Rigotti, BE Rivero, EE Castellano (1996) The crystal chemistry of copper(II) dipicolinates. *Polyhedron* 15 (24): 4531-4540.
- [49] NF Chilton, RP Anderson, LD Turner, A Soncini, KS Murray (2013) PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes. *J Comput Chem* 34 (13): 1164-1175.
- [50] S Stoll, A Schweiger (2006) EasySpin, a Comprehensive Software Package for Spectral Simulation and Analysis in EPR. *J Magn Reson* 178 (1): 42-55.
- [51] J Heyd, GE Scuseria, M Ernzerhof (2003) Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential. *J Chem Phys* 118 (18): 8207-8215.
- [52] J Heyd, GE Scuseria, M Ernzerhof (2006) Erratum: Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential (Journal of Chemical Physics (2003) 118 (8207)). *J Chem Phys* 124 (21): 219906.
- [53] MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, G Scalmani, V Barone, GA Petersson, H Nakatsuji, X Li, M Caricato, AV Marenich, J Bloino, BG Janesko, R Gomperts, B Mennucci, HP Hratchian, JV Ortiz, AF Izmaylov, JL Sonnenberg, Williams, F Ding, F Lipparini, F Egidi, J Goings, B Peng, A Petrone, T Henderson, D Ranasinghe, VG Zakrzewski, J Gao, N Rega, G Zheng, W Liang, M Hada, M Ehara, K Toyota, R Fukuda, J Hasegawa, M Ishida, T Nakajima, Y Honda, O Kitao, H Nakai, T Vreven, K Throssell, JA Montgomery Jr, JE Peralta, F Ogliaro, MJ Bearpark, JJ Heyd, EN Brothers, KN Kudin, VN Staroverov, TA Keith, R Kobayashi, J Normand, K Raghavachari, AP Rendell, JC Burant, SS Iyengar, J Tomasi, M Cossi, JM Millam, M Klene, C Adamo, R Cammi, JW Ochterski, RL Martin, K Morokuma, O Farkas, JB Foresman, DJ Fox (2009) Gaussian 16 Rev. B.01.
- [54] JLF Da Silva, MV Ganduglia-Pirovano, J Sauer, V Bayer, G Kresse (2007) Hybrid Functionals Applied to Rare-earth Oxides: The Example of Ceria. *Phys Rev B* 75 (4): 045121.
- [55] ID Prodan, GE Scuseria, RL Martin (2007) Covalency in the Actinide Dioxides: Systematic study of the Electronic Properties Using Screened Hybrid Density Functional Theory. *Phys Rev B* 76 (3): 033101.
- [56] AL Pérez, NI Neuman, R Baggio, CA Ramos, SD Dalosto, AC Rizzi, CD Brondino (2017) Exchange interaction between S= 1/2 centers bridged by multiple noncovalent interactions: Contribution of the individual chemical pathways to the magnetic coupling. *Polyhedron* 123: 404-410.
- [57] AL Pérez, A Kemmerer, MA Rey, SD Dalosto, CA Ramos, MCG Passeggi, AC Rizzi, CD Brondino (2018) Coupled High Spin CoII Ions Linked by Symmetrical Double Hydrogen Bonds: Role of a Slowly Relaxing CuII Impurity in Interrupting the CoII-CoII Exchange Interaction. *Eur J Inorg Chem* 2018 (42): 4604-4613.
- [58] JA Weil, JR Bolton (2007), *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.

- [59] CD Brondino, MG Rivas, MJ Romao, JJ Moura, I Moura (2006) Structural and electron paramagnetic resonance (EPR) studies of mononuclear molybdenum enzymes from sulfate-reducing bacteria. *Acc Chem Res* 39 (10): 788-96.
- [60] CD Brondino, MJ Romao, I Moura, JJ Moura (2006) Molybdenum and tungsten enzymes: the xanthine oxidase family. *Curr Opin Chem Biol* 10 (2): 109-14.
- [61] JR Pilbrow (1990), *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, New York, p. 717.
- [62] HA Jahn, E Teller, G Donnan Frederick (1937) Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—Orbital degeneracy. *Proc R Soc A* 161 (905): 220-235.
- [63] MA Hitchman, L Kwan, LM Engelhardt, AH White (1987) Electron spin resonance and electronic spectra and crystal and molecular structures of copper(II) amino acid complexes. *J Chem Soc, Dalton Trans* (2): 457-465.
- [64] E Garribba, G Micera (2006) The Determination of the Geometry of Cu(II) Complexes: An EPR Spectroscopy Experiment. *Journal of Chemical Education* 83 (8): 1229.
- [65] EI Solomon, DE Heppner, EM Johnston, JW Ginsbach, J Cirera, M Qayyum, MT Kieber-Emmons, CH Kjaergaard, RG Hadt, L Tian (2014) Copper active sites in biology. *Chem Rev* 114 (7): 3659-3853.
- [66] CJ Ballhausen (1962), *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, Nueva York.
- [67] JR Pilbrow (1978) Effective g values for $S = 3/2$ and $S = 5/2$. *J Magn Reson* 31 (3): 479-490.
- [68] JH Van Vleck (1948) The dipolar broadening of magnetic resonance lines in crystals. *Phys Rev* 74 (9): 1168-1183.
- [69] JS Valentine, AJ Silverstein, ZG Soos (1974) Interdimer Exchange in Linear Chain Copper Acetate-Pyrazine. *J Am Chem Soc* 96 (1): 97-103.
- [70] PW Anderson (1954) A Mathematical Model for the Narrowing of Spectral Lines by Exchange or Motion. *J Phys Soc Jpn* 9 (3): 316-339.
- [71] PW Anderson, PR Weiss (1953) Exchange Narrowing in Paramagnetic Resonance. *Rev Mod Phys* 25 (1): 269-276.
- [72] NI Neuman, VG Franco, FM Ferroni, R Baggio, MCG Passeggi, AC Rizzi, CD Brondino (2012) Single Crystal EPR of the Mixed-Ligand Complex of Copper(II) with l-Glutamic Acid and 1,10-Phenanthroline: A Study on the Narrowing of the Hyperfine Structure by Exchange. *J Phys Chem A* 116 (50): 12314-12320.
- [73] HA Farach, EF Strother, CP Poole Jr (1970) Solution to the Anderson exchange narrowing model for $I > 1/2$. *J Phys Chem Solids* 31 (7): 1491-1510.
- [74] RA Sack (1958) A Contribution to the Theory of the Exchange Narrowing of Spectral Lines. *Mol Phys* 1 (2): 163-167.
- [75] EE Sileo, G Rigotti, BE Rivero, MA Blesa (1997) Kinetic Study of the Thermal Dehydration of Copper(II) Dipicolinates: Crystal and Molecular Structure of Cu(II) (Pyridine 2,6-Dicarboxylato) DI- and Trihydrated. *J Phys Chem Solids* 58 (7): 1127-1135.

- [76] R Gupta, S Sanotra, HN Sheikh, BL Kalsotra, VK Gupta, Rajnikant (2012) Sonochemical Synthesis of a Novel Nanorod Diaqua(Pyridine-2,6-Dicarboxylato)Copper(II) 3-D Supramolecular Network: New Precursor to Prepare Pure Phase Nanosized Copper(II) Oxide. *J Coord Chem* 65 (22): 3917-3931.
- [77] R Calvo, CA Steren, OE Piro, T Rojo, FJ Zuniga, EE Castellano (1993) Crystal Structure and Magnetic Properties of Diaqua(L-Aspartato)Copper(II). *Inorg Chem* 32 (26): 6016-6022.
- [78] CD Brondino, NMC Casado, MCG Passeggi, R Calvo (1993) Exchange Interaction between Copper(II) Ions Through Glutamic Acid Molecules. *Inorg Chem* 32 (10): 2078-2084.
- [79] CD Brondino, R Calvo, EJ Baran (1997) EPR Measurements in Copper Saccharinate Single Crystals. *Chem Phys Lett* 271 (1-3): 51-54.
- [80] JM Schweigkardt, AC Rizzi, OE Piro, EE Castellano, R Costa de Santana, R Calvo, CD Brondino (2002) Structural and Single Crystal EPR Studies of the Complex Copper L-Glutamine: A Weakly Exchange-Coupled System with syn-anti Carboxylate Bridges. *Eur J Inorg Chem* (11): 2913-2919.
- [81] NI Neuman, E Burna, R Baggio, MCG Passeggi, AC Rizzi, CD Brondino (2015) Transition from Isolated to Interacting Copper(ii) Pairs in Extended Lattices Evaluated by Single Crystal EPR Spectroscopy. *Inorg Chem Front* 2 (9): 837-845.
- [82] T Barnes, J Riera (1994) Susceptibility and Excitation Spectrum of (VO)₂ P2O7 in Ladder and Dimer-chain Models. *Phys Rev B* 50 (10): 6817-6822.
- [83] NI Neuman, M Perec, PJ González, MCG Passeggi, AC Rizzi, CD Brondino (2010) Single Crystal EPR Study of the Dinuclear Cu(II) Complex [Cu(tda)(phen)]₂·H₂tda (tda = Thiodiacetate, phen = Phenanthroline): Influence of Weak Interdimeric Magnetic Interactions. *J Phys Chem A* 114 (50): 13069-13075.
- [84] PR Levstein, HM Pastawski, JLD Amato (1990) Tuning the Through-Bond Interaction in a Two-Centre Problem. *J Phys Condens Matter* 2 (7): 1781.
- [85] AT Vallina, L Leeren, YG Li, O Roubeau, R Clérac (2007) A mixed-valent heterometallic [Mn₄Co₄] complex from reductive rearrangement of a [Mn₄] single-molecule magnet. *Z Anorg Allg Chem* 633 (13-14): 2400-2407.
- [86] S Enthaler, XF Wu, M Weidauer, E Irran, P Döhlert (2014) Exploring the coordination chemistry of 2-picolinic acid to zinc and application of the complexes in catalytic oxidation chemistry. *Inorg Chem Commun* 46: 320-323.
- [87] J Titiš, R Boča (2011) Magnetostructural D Correlations in Hexacoordinated Cobalt (II) Complexes. *Inorg Chem* 50 (22): 11838-11845.
- [88] AC Rizzi, CD Brondino, R Calvo, R Baggio, MT Garland, RE Rapp (2003) Structure and magnetic properties of layered high-spin Co(II)(L-threonine)₂(H₂O)₂. *Inorg Chem* 42 (14): 4409-4416.
- [89] NI Neuman, E Winkler, O Peña, MCG Passeggi, AC Rizzi, CD Brondino (2014) Magnetic Properties of Weakly Exchange-Coupled High Spin Co(II) Ions in Pseudooctahedral Coordination Evaluated by Single Crystal X-Band EPR Spectroscopy and Magnetic Measurements. *Inorg Chem* 53 (5): 2535-2544.

- [90] V Rosa, PJ Gonzalez, T Avilés, PT Gomes, R Welter, AC Rizzi, MC Passeggi, CD Brondino (2006) Synthesis, Solid-State Structures, and EPR Spectroscopic Studies on Polycrystalline and Single-Crystal Samples of α -Diimine Cobalt (II) Complexes. *Eur J Inorg Chem* (23): 4761-4769.
- [91] A Tamayo, J Casabó, L Escriche, P González, C Lodeiro, AC Rizzi, CD Brondino, MCG Passeggi, R Kivekäs, R Sillanpää (2007) Structural and EPR studies on single-crystal and polycrystalline samples of copper (II) and cobalt (II) complexes with N₂S₂-based macrocyclic ligands. *Inorg Chem* 46 (14): 5665-5672.
- [92] A Goñi, L Lezama, T Rojo, M Foglio, J Valdivia, G Barberis (1998) ESR of Co²⁺ in NH₄NiPO₄ · 6H₂O. *Phys Rev B* 57 (1): 246-251.
- [93] KK Mothilal, C Karunakaran, P Sambasiva Rao, R Murugesan (2003) Single crystal EPR of Cu(II) doped [Co(tbz)₂(NO₃)(H₂O)]NO₃: Probe into copper-thiabenzazole interaction. *Spectrochim Acta A* 59 (14): 3337-3345.
- [94] C More, M Asso, G Roger, B Guigliarelli, J Caldeira, J Moura, P Bertrand (2005) Study of the spin-spin interactions between the metal centers of *Desulfovibrio gigas* aldehyde oxidoreductase: identification of the reducible sites of the [2Fe-2S]_{1+,2+} clusters. *Biochemistry* 44 (34): 11628-35.
- [95] PJ González, GI Barrera, AC Rizzi, JJG Moura, MCG Passeggi, CD Brondino (2009) EPR studies of the Mo-enzyme aldehyde oxidoreductase from *Desulfovibrio gigas*: An application of the Bloch-Wangsness-Redfield theory to a system containing weakly-coupled paramagnetic redox centers with different relaxation rates. *J Inorg Biochem* 103 (10): 1342-1346.
- [96] I Yildirim, B Karabulut, O Büyükgüngör (2016) EPR study of Cu²⁺ ion doped orotato(nicotinamid)cobalt(II) single crystal. *Spectrochim Acta A* 152: 608-613.
- [97] I Ucar, B Karabulut, A Bulut, O Büyükgüngör (2008) Crystal structure and EPR studies of mixed ligand complex of cobalt(II) with saccharin and ethylisonicotine. *Spectrochim Acta A* 71 (4): 1239-1245.
- [98] K Velavan, R Venkatesan, P Sambasiva Rao (2005) Identification of static JT in copper(II) doped hexaimidazole M(II) lattices: M = Co and Ni: An EPR study. *Spectrochim Acta A* 62 (1-3): 494-499.
- [99] RM Krishna, SVJ Lakshmana (1994) Epr spectroscopic characterization of cu²⁺ molecular ion in t_l2co(so₄)₂.6h₂o single crystals. *Radiat Eff Defect S* 132 (1): 67-73.
- [100] I Sougandi, R Venkatesan, PS Rao (2004) Single crystal EPR study of Cu²⁺ in cobalt ammonium phosphate hexahydrate: a case of low hyperfine coupling constant and measurement of spin lattice relaxation times. *Spectrochim Acta A* 60 (11): 2653-2660.
- [101] L Fielding, KM More, GR Eaton, SS Eaton (1986) Metal-Nitroxyl Interactions. 51. Collapse of Iron-Nitroxyl Electron-Electron Spin-Spin Splitting due to the Increase in the Electron Spin Relaxation Rate for High-Spin Iron(III) When Temperature Is Increased. *J Am Chem Soc* 108 (26): 8194-8196.
- [102] TD Smith, JR Pilbrow (1974) The determination of structural properties of dimeric transition metal ion complexes from epr spectra. *Coord Chem Rev* 13 (2-3): 173-278.

- [103] R Calvo (2007) EPR measurements of weak exchange interactions coupling unpaired spins in model compounds. *Appl Magn Reson* 31 (1-2): 271-299.
- [104] AC Rizzi, NI Neuman, PJ González, CD Brondino (2016) EPR as a Tool for Study of Isolated and Coupled Paramagnetic Centers in Coordination Compounds and Macromolecules of Biological Interest. *Eur J Inorg Chem* (2): 192-207.
- [105] T Mitsuma (1962) Narrowing of resonance line by spin-lattice relaxation in the system $K_3(\text{Cr-Fe-Co})(\text{CN})_6$. *J Phys Soc Jpn* 17 (1): 128-135.
- [106] PR Levstein, R Calvo (1990) Superexchange Coupling Mediated by Carboxylate and Hydrogen Bridges in Copper Amino Acid Complexes. *Inorg Chem* 29 (8): 1581-1583.
- [107] CD Brondino, R Calvo, AM Atria, E Spodine, O Peña (1995) Magnetic Interactions in Aqua(l-Aspartato)-(2,2'-Bipyridine)Copper(II) Trihydrate. *Inorg Chim Acta* 228 (2): 261-266.
- [108] V Voronkova, R Galeev, L Korobchenko, AM Madalan, M Andruh, VC Kravtsov, YA Simonov (2005) Exchange Interaction at the Supramolecular Level. EPR investigation of two Copper (II) Compounds: $[\text{Cu}_2(\text{acac})_2(\text{phen})_2(\text{bpe})](\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{bpe}) \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}_2(\text{acac})_2(\text{phen})_2(\text{bpp})](\text{ClO}_4)_2$. *App Magn Reson* 28 (3-4): 297-310.
- [109] D Venegas-Yazigi, KA Brown, A Vega, R Calvo, C Aliaga, RC Santana, R Cardoso-Gil, R Kniep, W Schnelle, E Spodine (2011) Exchange Interactions through π - π Stacking in the Lamellar Compound $[\{\text{Cu}(\text{bipy})(\text{en})\}\{\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{VO}_3\}_4] \cdot n$. *Inorg Chem* 50 (22): 11461-11471.
- [110] Y-H Chi, J-M Shi, H-N Li, W Wei, E Cottrill, N Pan, H Chen, Y Liang, L Yu, Y-Q Zhang, C Hou (2013) $[\pi$ - π Stacking, Spin Density and Magnetic Coupling Strength. *Dalton Trans* 42 (44): 15559-15569.
- [111] P Talukder, S Sen, S Mitra, L Dahlenberg, C Desplanches, J-P Sutter (2006) Evidence for Hydrogen-Bond-Mediated Exchange Coupling in an Aqua-Bridged CuII Dimer: Synthesis, Magnetic Study and Correlation with Density Functional Calculations. *Eur J Inorg Chem* (2): 329-333.
- [112] C Desplanches, E Ruiz, A Rodríguez-Forteza, S Alvarez (2002) Exchange Coupling of Transition-Metal Ions through Hydrogen Bonding: A Theoretical Investigation. *J Am Chem Soc* 124 (18): 5197-5205.
- [113] F Nepveu, S Gehring, L Walz (1986) Exchange Interaction via Hydrogen Bridges in Dimeric Copper(II) Complexes. A Theoretical Analysis. *Chem Phys Lett* 128 (3): 300-304.
- [114] WE Estes, WE Hatfield (1978) Unusual Magnetic Properties in Two Copper(II) Chelates of Schiff Bases Derived from α -Amino Acids: A Dimeric Interaction in a Structural Linear Chain. *Inorg Chem* 17 (11): 3226-3231.
- [115] Z Vasková, J Moncol, M Korabik, D Valigura, J Švorec, T Lis, M Valko, M Melník (2010) Supramolecular dimer formation through hydrogen bond extensions of carboxylate ligands - Path for magnetic exchange. *Polyhedron* 29 (1): 154-163.
- [116] H Muhonen (1986) Exchange Interaction through Hydrogen-Bond Bridges and the Effect of a Single-Oxygen Bridge. Crystal Structures and Magnetic Susceptibilities of

- Two Binuclear Copper(II) Complexes of 2-Amino-2-methyl-1-propanol. *Inorg Chem* 25 (26): 4692-4698.
- [117] JM Moreno, J Ruiz, JM Dominguez-Vera, E Colacio (1993) Spectroscopic and magnetic properties, and crystal structure of a dimer copper(II) complex via hydrogen bonding with a weak ferromagnetic interaction. *Inorg Chim Acta* 208 (1): 111-115.
- [118] D Valigura, J Moncol, M Korabik, Z Púčeková, T Lis, J Mroziński, M Melník (2006) New dimeric copper(II) complex $[\text{Cu}(5\text{-MeOsal})_2(\mu\text{-nia})(\text{H}_2\text{O})_2]$ with magnetic exchange interactions through H-Bonds. *Eur J Inorg Chem* (19): 3813-3817.
- [119] J Tang, JS Costa, A Golobič, B Kozlevčar, A Robertazzi, AV Vargiu, P Gamez, J Reedijk (2009) Magnetic coupling between copper(II) ions mediated by hydrogen-bonded (neutral) water molecules. *Inorg Chem* 48 (12): 5473-5479.
- [120] C Biswas, MGB Drew, S Asthana, C Desplanches, A Ghosh (2010) Mono-aqua-bridged dinuclear complexes of Cu(II) containing NNO donor Schiff base ligand: Hydrogen-bond-mediated exchange coupling. *J Mol Struct* 965 (1-3): 39-44.
- [121] A Okazawa, T Ishida (2009) Super-superexchange coupling through a hydrogen bond in a linear copper(II) complex, $[\text{Cu}(\text{LH})(\text{L})]\cdot\text{BF}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (LH = N-tert-butyl-N-2-pyridylhydroxylamine). *Chem Phys Lett* 480 (4-6): 198-202.
- [122] NAG Bandeira, BL Guennic (2012) Calculation of Magnetic Couplings in Hydrogen-Bonded Cu(II) Complexes Using Density Functional Theory. *J Phys Chem A* 116 (13): 3465-3473.
- [123] BL Guennic, NB Amor, D Maynaud, V Robert (2009) Addressing Through-H Magnetic Interactions: A Comprehensive ab Initio Analysis of This Efficient Coupler. *J Chem Theory Comput* 5 (6): 1506-1510.
- [124] JS Costa, NAG Bandeira, B Le Guennic, V Robert, P Gamez, G Chastanet, L Ortiz-Frade, L Gasque (2011) Coexistence of intramolecular ligand-mediated and through hydrogen-bond magnetic interactions in a chain of dicopper(II) units. *Inorg Chem* 50 (12): 5696-5705.
- [125] JA Bertrand, TD Black, PG Eller, FT Helm, R Mahmood (1976) Polynuclear Complexes with Hydrogen-Bonded Bridges. Dinuclear Complex of N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,4-pentanediiimine with Copper(II). *Inorg Chem* 15 (12): 2965-2970.
- [126] CD Brondino, R Calvo, AM Atria, E Spodine, OR Nascimento, O Peña (1997) Magnetic Interactions in the Copper Complex (l-Aspartato)(1,10-phenanthroline)copper(II) Hydrate. An Exchange-Coupled Extended System with Two Dissimilar Copper Ions. *Inorg Chem* 36 (14): 3183-3189.
- [127] R Calvo, JE Abud, RP Sartoris, RC Santana (2011) Collapse of the EPR fine structure of a one-dimensional array of weakly interacting binuclear units: A dimensional quantum phase transition. *Phys Rev B* 84 (10): 104433-104445.
- [128] RG Hadt, SI Gorelsky, EI Solomon (2014) Anisotropic Covalency Contributions to Superexchange Pathways in Type One Copper Active Sites. *J Am Chem Soc* 136 (42): 15034-15045.
- [129] JA Larrabee, CM Alessi, ET Asiedu, JO Cook, KR Hoerning, LJ Klingler, GS Okin, SG Santee, TL Volkert (1997) Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy as a Probe of Geometric and Electronic Structure of Cobalt(II)-Substituted Proteins: Ground-State

- Zero-Field Splitting as a Coordination Number Indicator. *J. Am. Chem. Soc.* 119 (18): 4182-4196.
- [130] MW Makinen, LC Kuo, MB Yim, GB Wells, JM Fukuyama, JE Kim (1985) Ground term splitting of high-spin cobalt(2+) ion as a probe of coordination structure. 1. Dependence of the splitting on coordination geometry. *J Am Chem Soc* 107 (18): 5245-5255.
- [131] JJ Borrás-Almenar, E Coronado, D Gatteschi, C Zanchini (1992) Anisotropic exchange and dimerization in the ordered bimetallic chains Co₂(EDTA).6H₂O and CoCu(EDTA).6H₂O. Single-crystal EPR investigation. *Inorg Chem* 31 (2): 294-298.
- [132] A Bencini, C Benelli, D Gatteschi, C Zanchini (1980) Electron spin resonance spectra of low-symmetry high-spin cobalt(II) complexes. 4. Tetragonal-octahedral dichlorotetrakis(pyridine)- and dichlorotetrakis(pyrazole)cobalt(II). *Inorg Chem* 19 (5): 1301-1304.
- [133] A Bencini, C Benelli, D Gatteschi, C Zanchini (1980) ESR spectra of low-symmetry high-spin cobalt(II) complexes. 6. 6-Methylquinoline, pyridine, and water adducts of cobalt(II) acetylacetonate. *Inorg Chem* 19 (10): 3027-3030.
- [134] S Ostrovsky, Z Tomkowicz, W Haase (2009) High-spin Co (II) in monomeric and exchange coupled oligomeric structures: Magnetic and magnetic circular dichroism investigations. *Coord Chem Rev* 253 (19): 2363-2375.