



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**ESTUDIO DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA Y DE
SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA DE COMPUESTOS DE CROMO (III) CON
LIGANTES TETRAAZAMACROCÍCLICOS**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

ALEJANDRO SOLANO PERALTA



TUTOR: DRA. MARTHA E. SOSA TORRES

AÑO: 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado:

Presidente:	Dr. Eduardo Muños Picone	Instituto de Física, UNAM
Primer Vocal:	Dr. Roberto Escudero Derat	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM
Segundo Vocal:	Dr. Norberto Farfán García	Fac. Química, UNAM
Tercer Vocal:	Dr. Juan Padilla Noriega	UAM Iztapalapa
Secretario:	Dr. Francisco Miguel Castro Martínez	Fac. Química, UNAM
Primer suplente	Dr. Herbert Hopfl Bachner	U. A. E. Morelos
Segundo Suplente:	Dr. Rubén Alfredo Toscano	Instituto de Química, UNAM

Lugar donde se desarrollo el trabajo:

Laboratorio 212, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor:

Dra. Martha E. Sosa Torres

Sustentante:

Q. Alejandro Solano Peralta

AGRADECIMIENTOS

A Dios y a mi santa madre, la Virgen de Guadalupe, por todo el cariño, amor y cuidados que ha tenido para mí a lo largo de mi vida

A la Universidad Nacional Autónoma de México, que a pesar en tiempos de crisis, siempre me ha brindado su tiempo y espacio.

Al Conacyt por su apoyo económico durante un periodo de mi estancia doctoral.

A la DGAPA (proyectos IN107597 e IN117200) y DGEP (proyectos PAEP-Tesis doctoral 207329 y 108331) de la UNAM por su apoyo económico durante un periodo de mi estancia en maestría y en doctorado.

A la Dra. Martha E. Sosa Torres que no solo ha sido mi tutor en esta parte de mi vida académica sino una gran amiga e invaluable persona, gracias doctora por todo lo que me ha brindado

A mis padres, Jaime y Ma. Estela por todo el apoyo, amor y cariño recibido durante todo el transcurso de mi vida y a mis hermanos Ever, Osvaldo y Orlando, ¿Qué habré hecho sin ustedes?

A todos mis compañeros de Lab 212 del Dpto de Q. Inorgánica (Dr. Víctor Ugalde y su esposa Sandra, Dra. Flor de María, Marcos, Javier Ulises, Carol, Marcela, Ariadna, Norma Cuevas, Ivonne, Anel, Luz, Enrique Alducín, Ana Laura, Ma. Eugenia y Víctor Hugo) por su amistad y apoyo durante mi estancia en esta su facultad.

A la Dra. Norah Barba, la Dra. América Vázquez, M en C. Alberto Toxqui, y al Dr. Horacio López y a Violeta Arlette del lab. 210.

A todos mis compañeros y amigos de Laboratorio de mediciones magnéticas y biofísica del ESFM, IPN en especial al Dr. Rafael Zamorano, al Dr. Daniel Ramírez y al Sr. Ignacio Colín.

A la M. en C. Virginia Gómez Vidales del Instituto de Química, UNAM por la obtención de los espectros RPE en banda X (9.5 GHz).

Al técnico académico Raymundo Garduño Monroy por su apoyo técnico durante la elaboración del presente material.

A la USAI por su gran apoyo en la realización de los estudios de análisis elemental y la espectroscopia. En especial a las maestras Marisela Gutiérrez, Margarita Guzmán, Nayeli López, Rosa Isela del Villar y Víctor Arroyo.

A Silvia Álvarez Torres, por que sin ella en estos 10 años que estuvo junto a mi no hubiese llegado hasta este punto en mi vida

A PAE y Anayely, por que con ellas, y gracias a ellas, di un gran paso en mi vida

Quiero agradecer con especial cariño y admiración al Professor Dr. Virgilio Beltrán López† del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM por mostrarme y aventurarme en un mundo muy especial e interesante, la Resonancia Paramagnética Electrónica a campos altos.

Gracias, Professor.

A cada paso

Flans (S. Castillo, C. Santoja, L. Casal)

Voy por la vida hilvanando traspies
Como una estúpida
Y cada día yo pienso: "Esta vez será la última".

No sé qué hacer, no sé como evitar
Ir por el mundo así
Siempre dispuesta para tropezar
Lo mismo aquí que allí.

Creo que haciendo el tonto por la vida voy
Creo que en medio de un berenjenal siempre estoy
A cada paso que doy.

Ir de narices contra una pared
Resulta cómico
Más repetirlo una y otra vez
Es una mal crónico.

Creo que haciendo el tonto por la vida voy
Creo que en medio de un berenjenal siempre estoy
A cada paso que doy.

No sé qué hacer para evitar el tropezón
No sé, no sé qué hacer para encontrar la solución
A cada paso que doy.

Cada paso es un salto mortal
A lo enigmático
Cada paso es un paso fatal
A un fin dramático.

Y sé, y sé que soy casi un peligro público
Y sé, y sé también que **soy un caso único**
Yo sé que **soy un caso muy especial**
Yo soy un caso muy especial
A cada paso que doy.

Un caso muy especial
A cada paso que doy
A cada paso que doy

A cada paso que doy

Voy por la vida hilvanando traspies
Como una estúpida
Y cada día yo pienso: "Esta vez será la última".

Creo que haciendo el tonto por la vida voy
Creo que en medio de un berenjenal siempre estoy
A cada paso que doy
A cada paso que doy

Tabla de contenidos

Agradecimientos	III
Índice General	VI
Índice de tablas	VIII
Índice de figuras	X
Glosario de términos y abreviaturas usadas	XIV
Resumen (abstract)	1
Introducción	5
Capítulo 1. Antecedentes Históricos, Sistemas cromo(III) – Macrociclo	7
1.1. Sistemas de cromo(III)	7
1.2. Ligantes macrocíclicos y sus derivados	8
1.2.1. Ligantes macrocíclicos	9
1.2.2. Tamaño de la cavidad y sus efectos en las propiedades del ión metálico	10
1.2.3. Tamaño de los anillos formados	13
1.2.4. Efecto macrocíclico y estérico	13
1.2.5. Sistemas cromo(III)-ciclám	14
Capítulo 2. Comportamiento magnético de sistemas con cromo(III)	17
2.1. Magnetoquímica	17
2.1.1. Tipos comunes de comportamiento magnético	18
2.1.2. Técnicas empleadas en magnetoquímica	19
2.1.3. Tipos especiales de comportamiento magnético	19
2.1.4. Momento magnético efectivo	20
2.1.5. Interacción espín – espín	22
2.1.6. Ajuste a modelos matemáticos	23
2.1.7. Medidas de susceptibilidad magnética de sistemas con Cr(III)	27
2.1.8. Magnetismo foto-inducido	32
2.2. Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica	36
2.2.1. RPE de banda-X, 9.45 GHz.	36
2.2.2. RPE a campos altos y/o altas frecuencias, HF-EPR	43
2.2.3. Espectroscopia RPE en sistemas de Cr(III)	45
Capítulo 3. Objetivos	53
3.1. Objetivos generales	53
3.2. Objetivos particulares	54
Capítulo 4. Resultados y Discusión	55
4.1. Síntesis y caracterización espectroscópica de compuestos $trans-[Cr(ciclám)Cl_2]_n X^n$, $X = Cl \cdot 4H_2O \cdot 0.5 HCl, Cl^-$ y $ZnCl_4^{2-}$; <i>ciclám</i> = 1, 4, 8, 11-tetraazaciclotetradecano	55
4.1.1 Síntesis y caracterización espectroscópica de complejos $trans-[Cr(ciclám)Cl_2]X$	55
4.1.2 Cristalografía de Rayos X	58
4.1.3 Síntesis y caracterización espectroscópica de compuestos con 1, 4, 8, 11-tetrametil- 1, 4, 8, 11- tetraazaciclotetradecano (tmc)	65
4.1.4 Síntesis y caracterización espectroscópica de compuestos con Cr(III) y 1, 4, 8, 11-tetraazaciclopentadecano ó [15]anoN ₄	65

4.2. Síntesis y caracterización espectroscópica de complejos <i>trans</i> - [Co(macrociclo)Cl ₂] _n X ⁿ X = Cl ⁻ y ZnCl ₄ ²⁻ macrociclo = <i>ciclam</i> , Me ₄ [14] ano N ₄ y [15] ano N ₄	66
4.3. Comportamiento magnético en función de la temperatura de complejos <i>trans</i> - [Cr(macrociclo)Cl ₂] _n X ⁿ , X = Cl ⁻ y ZnCl ₄ ²⁻	68
4.3.1 Medición de comportamiento magnético en función de la temperatura de los complejos <i>trans</i> -[Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂] _n X ⁿ	68
4.3.2 Ajuste de datos de susceptibilidad magnética en función de la temperatura	69
4.3.3 Superparamagnetismo y magnetismo fotoinducido en <i>trans</i> -2	79
4.4. Espectroscopia RPE	87
4.4.1. Muestras policristalinas en banda X.	87
4.4.2. Muestras de <i>trans</i> - [Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂] ⁺ diluidas en matriz diamagnética de Co (III) en banda X	91
4.4.3. Análisis de los espectros RPE en banda X de los compuestos <i>trans</i> - [Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂] _n X ⁿ , X = Cl · 4H ₂ O · 0.5 HCl, ZnCl ₄ ²⁻ y Cl-	94
4.4.4. Espectroscopia RPE a alta frecuencia, banda W, para los compuestos <i>trans</i> - [Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂] _n X ⁿ , X = Cl · 4H ₂ O · 0.5 HCl, ZnCl ₄ ²⁻ y Cl-	106
Capítulo 5. Conclusiones	120
Capítulo 6. Parte experimental	122
6.1. Síntesis	122
6.1.1. Cloruro de <i>trans</i> -dicloro, 1, 4, 8, 11 – tetraazaciclotetradecano cromo(III).	122
6.1.2. Cloruro de <i>trans</i> -dicloro, 1, 4, 8, 11 – tetraazaciclotetradecano cobalto(III).	124
6.1.3. Cloruro de <i>trans</i> -dicloro, 1, 4, 8, 12-tetraazaciclopentadecano cromo(III).	124
6.2. Preparación de las muestras diluidas magnéticamente	125
6.3. Técnicas y Equipo Utilizado	127
6.4. Programas utilizados para la simulación de espectros RPE	128
Capítulo 7. Material publicado	143
Capítulo 8. Bibliografía	144

Índice de tablas

-
- 1.1 Tamaño de la cavidad y constante de formación del complejo con Pb (II) para varios macrociclos
 - 1.2 Configuraciones geométricas de complejos de Cr(III) con ligantes tetraazamacrocíclicos
 - 1.3 Efecto del incremento en la fuerza donadora de los nitrógenos en la entalpía de formación en complejos plano cuadrado de Cu(II) y Ni (II)
 - 2.1 Momento magnético efectivo teórico, solo por espín, para diversos estados de espín
 - 2.2 Valores de mejor ajuste para los datos de χT en función de la temperatura para **(1)** y **(2)**
 - 2.3 Parámetros de comportamiento magnético de diversas especies de Cr(III)
 - 2.4 Bandas y frecuencias usadas en Resonancia Paramagnética Electrónica
 - 4.1 Datos de análisis elemental para los compuestos tipo $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]_n\text{X}^n$
 - 4.2 Características espectroscópicas para los complejos $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2] \text{Cl}$ obtenidos
 - 4.3 Longitudes de onda máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) encontradas en los compuestos *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]_n\text{X}^n$ donde X es $\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot 5\text{HCl}$, ZnCl_4 y Cl^-
 - 4.4 Ángulos ($^\circ$) y distancias interatómicas (Å) selectas para *trans*- **1**.
 - 4.5 Interacciones de puente de Hidrógeno encontradas para $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{CrN}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot 5\text{HCl}$, *trans*- **1**
 - 4.6 Longitudes y ángulos de enlace para el compuesto *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, *trans*-**3**.
 - 4.7 Interacciones de puente de Hidrógeno encontradas para $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{CrN}_4$, *trans*- **3**
 - 4.8 Longitudes y ángulos de enlace para el compuesto *trans*- $[\text{Co}(\text{ciclám}) \text{Cl}_2]\text{Cl}$ impurificado con *trans*-**3**.
 - 4.9 Datos de análisis elemental para los compuestos *trans*- $[\text{Cr}(\text{macrociclo})\text{Cl}_2]\text{X}$
 - 4.10 Características espectroscópicas para los complejos $[\text{Cr}(\text{N}_4)\text{Cl}_2] \text{Cl}$
 - 4.11 Datos de IR y análisis elemental para el compuesto *trans*- $[\text{Co}(\text{ciclám})\text{Cl}_2] \text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot \text{HCl}$
 - 4.12 Asignación de señales en el espectro de ^1H RMN para el compuesto *trans*- $[\text{Co}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]\text{Cl}$
 - 4.13 Valores de μ_{ef} medidos en balanza de Gouy
 - 4.14 Valores de correcciones diamagnéticas para los compuestos *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]\text{X}$
 - 4.15 Valores de mejor ajuste de los datos de susceptibilidad magnética en función de la temperatura siguiendo el modelo Curie-Weiss
 - 4.16 Valores de mejor ajuste de χT en función de la temperatura siguiendo el modelo Curie-Weiss
 - 4.17 Interacciones de puente de Hidrógeno encontradas en los compuestos *trans*- **1**, **2** y **3**
 - 4.18 Distancias y ángulos metal – metal con $r < 10 \text{ Å}$ en *trans*-**3**

- 4.19 Distancias metal-metal (Å) en los compuestos *trans*-R,S,S,R-[Cr(*ciclam*)Cl₂]_nXⁿ
 - 4.20 Valores de mejor ajuste de los datos de susceptibilidad magnética en función de la temperatura siguiendo el modelo Van Vleck para los compuestos con el catión [Cr(*ciclam*)Cl₂]⁺
 - 4.21 valores de g de las muestras policristalinas de los compuestos *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]_nXⁿ
 - 4.22 Valor de g calculado a partir de datos de espectroscopia electrónica
 - 4.23 Posición de las señales (B) y valores de los parámetros espectroscópicos obtenidos de los espectros RPE de muestras policristalinas de los compuestos de Cr (III) investigados
 - 4.24 Parámetros de interacción Zeeman y campo cristalino obtenidos de los espectros RPE en banda X para los compuestos *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂] X
 - 4.25 Parámetros de interacción Zeeman y campo cristalino reportados para diversos compuestos con Cr(III)
 - 4.26 Parámetros espectroscópicos de los complejos *trans*-RSSR-[Cr(*ciclam*)Cl₂]X obtenidos por la simulación de sus espectros RPE en banda X y en banda Q
 - 6.1 Compuestos de Co (III) empleados en la dilución magnético de los análogos compuestos de Cr(III) en estudio
 - 6.2 Datos cristalográficos y condiciones experimentales para *trans*- **1** y **3**.
 - 6.3 Datos cristalográficos y condiciones experimentales para *trans*-[CoCl₂(*ciclam*)]Cl impurificado con *trans*- **3**
-

Índice de figuras

- 1.0 ligante 1, 4, 8, 11-tetraazaciclotetradecano (*ciclam*)
- 1.1 Diagrama de Tanabe-Sugano (izquierda) y transiciones electrónicas para un sistema d^3 en ambiente octaédrico (centro) y espectro UV-Visible de rubí (derecha).
- 1.2 Sistemas macrocíclicos naturales, estructura de los diversos tipos de grupo hemo, sitio activo de la hemoglobina
- 1.3 Estructuras de algunos ligantes macrocíclicos sintéticos
- 1.4 Estructura molecular del catión $[\text{Ni}(\text{tmc})]^{2+}$.
- 1.5 Estructura del complejo *trans*- $[\text{Cr}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})([\text{15}] \text{anoN}_4)](\text{NCS})_2$
- 1.6 Diferentes tipos de conformeros encontrados en complejos con [16]ano N4. Estructuras encontradas con Ni(II), Zn(II) y Cd(II)
- 1.7 Estructura molecular del catión *trans*-R,S,S,R- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$
- 1.8 Estructura cristalina de *trans*-R,S,S,R- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2] \text{NO}_3$ y *trans*- R,S,S,R- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]_2(\text{ZnCl}_4)$.
- 1.9 Espectro electrónico de a) *trans*-R, S, S, R- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ y b) *trans*- R, S, S, R- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]_2 \text{ZnCl}_4$
- 2.1 Tipos de comportamiento magnético y su dependencia con la temperatura
- 2.2 Desdoblamiento de los niveles electrónicos para un sistema de espín 3/2 con interacción Zeeman y con desdoblamiento a campo cero (D)
- 2.3 Arreglo octaédrico y tetraédrico inmerso dentro de un arreglo cúbico alrededor de un centro paramagnético
- 2.4 Gráfica de χT en función de la temperatura con valor de a) D positivo y b) D negativo
- 2.5 Gráfica de μ_{ef} en función de la temperatura para sistemas de espín $S = 3/2$ con desdoblamiento de campo cero
- 2.6 Estructuras cristalinas para $[\text{Cr}(\text{bipy})(\text{ox})_2]\text{AsPh}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{NaCr}(\text{bipy})(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 2.7 Dependencia de la temperatura de $\chi_{\text{m}}T$ para $[\text{Cr}(\text{bipy})(\text{ox})_2]\text{AsPh}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{NaCr}(\text{bipy})(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 2.8 Vista de la primer esfera de coordinación, grafica de la susceptibilidad magnética y momento magnético efectivo del catión binuclear $[\text{Cr}(\text{bispicMe}_2\text{en})(\text{OH}_2)(\text{OH})]^{2+}$ en el cristal de la sal de perclorato
- 2.9 Vista del catión binuclear *cis*-R,S,S,R- $[\text{Cr}(\text{ciclam})(\text{OH}_2)(\text{OH})]^{2+}$ en el cristal de la sal doble de cloruro y yoduro
- 2.10 Enlazamiento por puentes de hidrógeno entre cationes vecinos en el cristal y dependencia de la temperatura de la susceptibilidad magnética y el momento magnético efectivo para una muestra en polvo de $[\text{Mn}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{NO}_3$
- 2.11 Curvas de magnetización, M, contra temperatura a 5 G y magnetización versus campo magnético, (H), de una muestra de $\text{K}_{0.2}\text{Co}_{1.4}\text{[Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6.9 \text{H}_2\text{O}$ antes y después de su irradiación con luz roja
- 2.12 Respuesta de un sistema fotocromico simple
- 2.13 Estructura cristalina y grafica de momento magnético efectivo en función de la temperatura de $[\text{Cr}(\text{depe})_2\text{Cl}_2]$; depe= 1,2-bis(dietilfosfino)etano
- 2.14 Mecanismo propuesto del intercambio de espín fotoinducido en sistemas de Fe(II)
- 2.15 Espectro Mössbauer del compuesto $[\text{Fe}_{0.02}\text{Mn}_{0.98}(\text{tpy})_2] (\text{ClO}_4)_2$ a 10 K antes de

- irradiar, después de 30 min de irradiación con luz verde y después calentar a 80 K.
- 2.16 Desdoblamiento de los niveles electrónicos y el efecto que causa la absorción de energía en la orientación del electrón
 - 2.17 Desdoblamiento de los niveles electrónicos por efecto de un campo magnético aplicado para un sistema de espín $S = 1/2$
 - 2.18 Niveles de energía y transiciones observables para un sistema cuarteto, $S = 3/2$, en un campo axial, $D \neq 0$ y $E = 0.0 \text{ cm}^{-1}$
 - 2.19 Variación angular de las líneas resonantes teóricas de la absorción y el espectro RPE de un sistemas $S = 3/2$ con moléculas aleatoriamente orientadas en un campo axial
 - 2.20 Espectros RPE en a) banda X y b) banda Q de muestras en polvo de *trans*- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ en *trans*- $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$.
 - 2.21 Espectros RPE simulados (banda X) para muestras de Cr(III) aleatoriamente orientadas con $g = 1.98$, $h\nu = 0.31 \text{ cm}^{-1}$
 - 2.22 Espectro RPE y diagrama de variación angular para $[\text{Cr}(\text{TTP})\text{Cl}(4\text{-cianopiridina})]$.
 - 2.23 Espectro RPE y diagrama de variación angular para $[\text{Cr}(\text{TTP})\text{Cl}(\text{acetona})]$.
 - 2.24 Estructura cristalina de $[\text{Cr}(\text{terpy})(\text{pydca})]^+$ y espectros RPE experimental y simulado a 150 K y en banda X de muestras en polvo de $[\text{Cr}(\text{terpy})(\text{pydca})]^+$ en $[\text{Co}(\text{terpy})(\text{pydca})]\text{ClO}_4$.
 - 2.25 Espectros RPE experimental y simulado en banda X de $[\text{Cr}(\text{bispicMe2en})(\text{OH}_2)(\text{OH})_2 (\text{ClO}_4)_4$ en N-metilformamida a 4K.
 - 2.26 Vista del catión en el cristal de $[(\text{ciclám})\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2 \text{Cr}(\text{ciclám})] \text{Cl}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y espectro RPE del complejo de cromo (III) diluido en el análogo rodio (III).
 - 2.27 Espectros RPE de $[\text{Cr}_2(\text{L})_2(\text{OH})_3]\text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 300 K para banda Q (35 GHz) en dirección del campo B paralela y perpendicular al eje C_3
 - 2.28 Estudio RPE multi-frecuencia de $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ con Cr(III) al 1 %.
 - 4.1 Espectros de reflectancia difusa para los compuestos *trans*- **1**, **2** y **3**
 - 4.2 Decomvolución del espectro de reflectancia difusa del compuesto *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]_2\text{ZnCl}_4$, *trans*-**2**
 - 4.3 Desdoblamiento de los niveles electrónico para un sistema d^3 considerando simetría O_h y simetría D_{4h}
 - 4.4 Diagrama ORTEP de *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{HCl}$, *trans*-**1**
 - 4.5 Vista de la celda unitaria de *trans*-**1** desde la dirección cristalográfica *b*.
 - 4.6 Diagrama ORTEP de *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, *trans*-**3**
 - 4.7 Empaquetamiento cristalino del complejo *trans*-**3** visto desde la dirección cristalográfica *c*
 - 4.8 Diagrama ORTEP de *trans*- $[\text{Co}(\text{ciclám}) \text{Cl}_2]\text{Cl}$ impurificado con *trans*-**3**
 - 4.9 Empaquetamiento cristalino del complejo *trans*- $[\text{Co}(\text{ciclám}) \text{Cl}_2]\text{Cl}$ impurificado con *trans*-**3** visto desde la dirección cristalográfica *c*
 - 4.10 Espectro ^1H RMN de una solución de *trans*- $[\text{Co}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ en $\text{DMSO-}d_6$
 - 4.11 Espectros RPE en banda X (9.22 GHz) a 300 K de *trans*- $[\text{Co}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ y *trans*- $[\text{Co}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]_2\text{ZnCl}_4$
 - 4.12 Gráfica de μ_{ef} en función de la temperatura para los compuestos *trans*-**1**, **2** y **3**
 - 4.13 Gráfica del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los compuestos *trans*-**1**, **2** y **3**
 - 4.14 Gráfica de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{HCl}$, *trans*- **1**
 - 4.15 Gráfica de χ en función de la temperatura para *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]_2\text{ZnCl}_4$, *trans*-**2**

- 4.16 Gráfica de χT en función de la temperatura para *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄, *trans-2*
- 4.17 Gráfica de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl, *trans-3*
- 4.18 Vista, y ampliación, de la celda en la dirección cristalográfica c del *trans*- R,S,S,R-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂(ZnCl₄), *trans-2*
- 4.19 Gráfica de χT en función de la temperatura y ajuste al modelo de Van Vleck para *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl·4H₂O·0.5HCl, *trans-1*
- 4.20 Gráfica de χT en función de la temperatura y ajuste al modelo de Van Vleck para *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄, *trans-2*
- 4.21 Gráfica de χT en función de la temperatura y ajuste al modelo de Van Vleck para *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl, *trans-3*
- 4.22 Grafica de la magnetización en función de la temperatura para el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄, *trans-2*
- 4.23 Grafica de la magnetización en función de la B/T para el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄, *trans-2*
- 4.24 Grafica de la magnetización en función del campo magnético aplicado a bajas temperaturas y potencias de irradiación para el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄, *trans-2*
- 4.25 Grafica de la magnetización en función del campo magnético aplicado a muy bajas temperaturas y potencias de irradiación para el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄, *trans-2*
- 4.26 Grafica de la foto-magnetización en función del campo magnético para el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄, *trans-2*, sin irradiar e irradiado con la luz de un láser de Argón
- 4.27 Magnetización vs. campo magnético aplicado para diversos sistemas de espín
- 4.28 Diagrama esquemático de las superficies de potencial aplicado a sistemas de Cr (III)
- 4.29 Niveles de energía y constantes de velocidad aplicado a sistemas de Cr (III)
- 4.30 Grafica de susceptibilidad magnética en función de la temperatura a diversas potencias de irradiación para el compuesto *trans-2*
- 4.31 Grafica de susceptibilidad magnética en función de la potencias de irradiación
- 4.32 Espectros RPE en banda X (9.22 GHz) a 300 K de muestras policristalinas para *trans-1*, *2* y *3*.
- 4.33 Espectros RPE, 9.22 GHz a 150 K, de muestras policristalinas de a) *trans-2* y b) *trans-3* diluidos en un compuesto análogo de Co(III).
- 4.34 Espectros RPE, banda X a 300 K, de muestras en polvo de los compuestos *trans-1*, *trans-2* y *trans-3*.
- 4.35 Definición de los ángulos polar y axial convencionalmente empleados para describir la dependencia angular de los parámetros RPE
- 4.36 Diagrama de variación de la líneas resonantes en función del parámetro D con E =0 (sistema axial) y con E = 0.1 D (sistema rómbico)
- 4.37 Diagrama de variación de las líneas resonantes de un sistema axial en función del ángulo formado
- 4.38 Espectro RPE a 9.45 GHz, banda X a 300 K, de una muestra en polvo del compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl, *trans-3*
- 4.39 Relación entre los distintos ejes en una escala de energía.

- 4.40 Espectro RPE experimental y diagrama de variación angular –desarrollado en este trabajo– del compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl, *trans*-**3**, diluido en un compuesto análogo de Co(III).
 - 4.41 Espectros RPE experimental y simulado y diagrama de variación angular del compuesto *trans*-**3** diluido en matriz de Co(III).
 - 4.42 Espectro RPE teórico y diagrama de variación angular de las transiciones con $\Delta M_s = \pm 1, \pm 2$ y ± 3 de moléculas aleatoriamente orientadas en un campo axial
 - 4.43 Variación de la posición de las señales con $\Delta M_s = \pm 1$ en el espectro RPE de moléculas aleatoriamente orientadas en un campo axial
 - 4.44 Variación de la posición de las señales con $\Delta M_s = \pm 1$ en el espectro RPE de moléculas aleatoriamente orientadas en un campo rómbico
 - 4.45 Posición de las señales con $\Delta M_s = \pm 1$ en el espectro RPE de moléculas aleatoriamente orientadas en un campo rómbico
 - 4.46 Espectros HF-EPR experimental, polvos a 300 K, y simulado del compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂] Cl, *trans*-**1**, diluido en un compuesto análogo (matriz) de Co(III).
 - 4.47 Espectros HF-EPR experimental, polvos a 300 K, y simulado del compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ ZnCl₄, *trans*-**2**, diluido en un compuesto análogo (matriz) de Co(III).
 - 4.48 Espectros HF-EPR experimental, polvos a 300 K, y simulado del compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂] Cl, *trans*-**3**, diluido en un compuesto análogo (matriz) de Co(III).
 - 4.49 Niveles de energía para un sistema de espín $S = 3/2$ con parámetro de distorsión axial positivo ($D > 0$) y negativo ($D < 0$)
 - 4.50 Espectros HF-EPR simulados a baja temperatura con valores de D diferente de cero
 - 4.51 Espectros HF-EPR obtenidos a: a) temperatura ambiente, b) 20 K, c) 10 K y d) simulado para el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂] Cl, *trans*-**1**, diluido en matriz de Co(III).
 - 4.52 Espectros HF-EPR obtenidos a: a) temperatura ambiente, b) 20 K, c) 10 K y d) simulado para *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ ZnCl₄, *trans*-**2**, diluido en matriz de Co(III).
 - 4.53 Espectros HF-EPR obtenidos a) a temperatura ambiente, b) 20 K, c) 10 K y d) simulado para *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂] Cl, *trans*-**3**, diluido en matriz de Co(III).
 - 6.1 Diseño del equipo Soxhlet utilizado para llevar a cabo las reacciones de síntesis
 - 6.2 Desdoblamiento de los niveles electrónicos para un sistema de espín $S=3/2$ en presencia de un campo magnético en un sistema isotrópico y en un campo axial
 - 6.3 Diagrama de variación angular de las líneas resonantes para un sistema de espín $S = 3/2$
-

Glosario de términos

Símbolo	Definición	unidades
C	Constante de Curie	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$
D	Parámetro de distorsión axial o tetragonal	cm^{-1}
E	Parámetro de distorsión rómbica o trigonal	cm^{-1}
$e_i^{(n)}$	Energía de orden n del i-ésimo estado	cm^{-1}
g	Factor espectroscópico o factor de desdoblamiento de Landé	---
B	Vector campo magnético	---
\hat{H}	Operador Hamiltoniano	---
M	Magnetización	
S	Momento magnético de espín electrónico (escalar)	\hbar
S_x	Componente en el eje x del momento magnético de espín electrónico	\hbar
T	Temperatura	K
χ_M	Susceptibilidad magnética molar	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
χ_D	Susceptibilidad diamagnética molar	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
χ_p	Susceptibilidad paramagnética molar	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
χ_{MeD}	Susceptibilidad magnética molar corregida por contribuciones diamagnéticas	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
λ	Longitud de onda (espectroscopia electrónica)	nm
μ_{ef}	Momento magnético efectivo	MB
θ	Constante de Weiss	K
Δ_o	Desdoblamiento del campo cristalino en una simetría octaédrica	cm^{-1}

Abreviaturas de algunos compuestos

<i>Ciclam</i>	1, 4, 8, 11 -tetraazaciclotetradecano o [14]ano N ₄
<i>Ciclen</i>	1, 4, 7, 10-tetraazaciclododecano o [12]ano N ₄
<i>Isociclam</i>	1, 4, 7, 11-tetraazaciclotetradecano o <i>iso</i> -[14]ano N ₄
TMC	1, 4, 8, 11-tetrametil-1, 4, 8, 11-tetraazaciclotetradecano o Me ₄ [14]ano N ₄
[15]ano N ₄	1, 4, 8, 12-tetraazaciclopentadecano
RPE	Resonancia Paramagnética Electrónica
HF-EPR	Resonancia Paramagnética Electrónica de Alta Frecuencia ($\nu > 90$ GHz)
Banda- X	Frecuencia de absorción, $\nu = 9.45$ GHz
Banda-Q	Frecuencia de absorción, $\nu = 34.5$ GHz
Banda-W	Frecuencia de absorción, $\nu > 90$ GHz

Constantes físicas y factores de conversión usadas en el presente trabajo

Constante	Símbolo	Valor (SI)
Número de Avogadro	N	6.023×10^{23} moléc/mol
Magnetón de Bohr	$\beta_e = \frac{e\hbar}{2m_e}$	9.2740×10^{-24} J/T
Constante de Boltzmann	k_B	1.38×10^{-23} J/molec K
	$N\beta^2/3k_B$	$0.69503877 \text{ cm}^{-1} \text{ molec}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $0.125048612 \text{ cm}^{-1}$
Velocidad de la Luz	c	3.00×10^8 m/s
Constante de Planck	h	6.63×10^{-34} J·s
Carga elemental	$ e $	1.60×10^{-19} C
Masa en reposo del electrón	m_e	9.11×10^{-31} Kg

	Igual a		Igual a
1 cal	4.184 J	1 T (tesla)	10^4 G
1 cm^{-1}	$83.59 \text{ KJ mol}^{-1}$	1 cm^{-1}	2.1419×10^4 G
1 J	$5.03412 \times 10^{22} \text{ cm}^{-1}$		

En magnetismo, se acostumbra por lo general, utilizar las unidades en sistema cgs (conocido también como sistema gaussiano): Muchas de estas ecuaciones pueden tomar formas ligeramente diferentes si se utiliza en un sistema o en otro, por ejemplo.

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (\text{a})$$

donde

$$\mu_0 = \left(\frac{4\pi}{c^2} \right) \quad (\text{b})$$

en las dos ecuaciones anteriores se tiene que \mathbf{B} es el campo magnético dentro de un material magnetizado, μ_0 es constante de permeabilidad magnética del vacío, \mathbf{H} es la intensidad de campo magnético y \mathbf{M} es la magnetización que se convierte en:

$$\frac{\mathbf{B}}{c} = \left(\frac{4\pi}{c^2} \right) \left(\frac{c}{4\pi} \mathbf{H} + c\mathbf{M} \right) \quad (\text{c})$$

o

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} \quad (\text{d})$$

A continuación se muestra una tabla para transformar las unidades de un sistema a otro:

Tabla de equivalencias

Cantidad	Símbolo	SI	cgs
Trabajo	W	J	10^7 erg
Inducción magnética	B	T	10^4 Gauss
Intensidad de campo magnético	\mathbf{H}	A-turn/m	$4\pi \times 10^3$ Oe (Oersted)
Magnetización	M	Wb/m ²	$1/4\pi \times 10^3$ G
Constante de permeabilidad magnética	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$ N A ⁻²	$4\pi/c^2$

Así mismo, frecuentemente se suele mencionar en la literatura la intensidad del campo magnético (A-turn/m) en unidades de inducción magnética (Tesla o Gauss), esto es, a razón que en el vacío la magnetización debe ser cero. En tanto que en muchos materiales diamagnéticos y paramagnéticos toma un valor muy cercano a cero.

Estudio de resonancia paramagnética electrónica y de susceptibilidad magnética de compuestos de cromo (III) con ligantes tetraazamacrocíclicos.

Resumen

En nuestro grupo de trabajo se han aislado y caracterizado espectroscópicamente y estructuralmente los compuestos: *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]NO₃ y *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂[ZnCl₄] cuya estructura molecular del catión, determinada por difracción de rayos-X, es muy similar en todos los casos. Sin embargo presentan propiedades físicas diferentes, el compuesto *trans*-[CrCl₂(*ciclam*)]₂ZnCl₄ bajo una lámpara fluorescente es de color verde oscuro en tanto que la sal con nitrato como contraion es gris rosáceo. Cuando el complejo con tetraclorozincato como contraión es irradiado con una lámpara de luz incandescente (tungsteno) su color cambia a un púrpura intenso; Cuando ésta se apaga, el color verde reaparece inmediatamente. Además, los momentos magnéticos y los espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE) de las muestras policristalinas de estos compuestos son diferentes.

A fin de conocer las posibles causas que dan origen a este fenómeno, se decidió sintetizar y caracterizar al derivado cloruro y compararlo con el compuesto con tetraclorozincato como contraión así como estudiar si el fenómeno de fotocromismo se reproduce con ligantes macrocíclicos con tamaño de cavidad diferente, como: Me₄[14]anoN₄ y [15]anoN₄. Consecuencia de este trabajo fue el aislamiento y caracterización estructural y magnética de los compuestos *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]_nXⁿ, donde **X** es Cl · 4H₂O · 0.5 HCl (*trans*-**1**), ZnCl₄²⁻ (*trans*-**2**) y Cl⁻ (*trans*-**3**). Así como la síntesis y caracterización espectroscópica de *trans*-[Cr(*macrociclo*)Cl₂]_nClⁿ, donde el macrociclo es Me₄[14]anoN₄ y [15]anoN₄.

Los compuestos obtenidos, con los ligantes Me₄[14]anoN₄ (tmc) y [15]-anoN₄, no presentan variación en el momento magnético efectivo esperado para especies de cromo (III) ni cambio óptico visible a la vista al colocarlos bajo la luz de una lámpara incandescente.

Con el objeto de continuar los estudios de comportamiento magnético de los compuestos con el ligante *ciclam*, estudios de susceptibilidad magnética molar (χ_{MeD}) en función de la temperatura (2 - 300 K) indican que todos los compuestos siguen un comportamiento Curie Weiss. *trans*-**2** muestra un ligero acoplamiento antiferromagnético ($\theta = -2.78$ K) en estado sólido, en tanto *trans*-**1** y *trans*-**3** manifiestan un menor acoplamiento antiferromagnético ($\theta = -0.255$ y -0.548 K respectivamente). Adicionalmente, se observó que el compuesto *trans*-**2** presenta un fenómeno de superparamagnetismo por su dependencia con la temperatura, asimismo una

disminución en su respuesta magnética al irradiar la muestra con luz de un láser de argón sugiriendo la presencia de estados de espín metaestables menor a la presentada por un sistema con 3 electrones desapareados.

Estudios iniciales de RPE en banda X a temperatura ambiente mostraron una señal ancha isotrópica centrada en $g = 1.995$ para *trans-1* y *trans-2* en tanto para *trans-3* se obtiene una señal rómbica con $g = 4.309, 3.107$ y 1.223 , indicando diferencias magnéticas entre los compuestos.

Dado que la RPE es una técnica para estudiar el comportamiento magnético y ser sumamente sensible a la simetría local de la especie paramagnética y a fin de eliminar efectos de interacción magnética entre especies de Cr (III) las muestras se diluyeron en una matriz diamagnética e isomorfa de Co(III) de bajo espín. Debido a la complejidad de los espectros RPE obtenidos, inicialmente, se desarrolló un procedimiento numérico y computacional que nos permitió realizar un completo análisis de los espectros RPE en banda X a temperatura ambiente y así entender y explicar los espectros RPE de los compuestos de cromo (III) en estudio.

Adicionalmente, en las muestras de cromo (III) diluidas magnéticamente, se realizó un estudio de espectroscopia RPE de alta frecuencia (94.5 GHz) y mediante un completo análisis de los espectros RPE se determinó una fuerte distorsión rómbica para cada compuesto a temperatura ambiente. Se encontraron los siguientes parámetros: para *trans-1*, $g = 1.99$, $D = -0.320 \text{ cm}^{-1}$, $E = 0.041 \text{ cm}^{-1}$ y $\lambda = |E/D| = 0.1281$; *trans-2*, $g = 2.01$, $D = -0.305 \text{ cm}^{-1}$, $E = 0.041 \text{ cm}^{-1}$ y $\lambda = |E/D| = 0.1396$; *trans-3*, $g = 2.01$; $D = -0.348 \text{ cm}^{-1}$, $E = 0.042 \text{ cm}^{-1}$ y $\lambda = |E/D| = 0.1206$. El estudio RPE a 94.5 GHz y 10 K permitió confirmar el signo negativo del valor de D para todos los compuestos. Este estudio indica que a temperatura ambiente el campo cristalino es principalmente rómbico y a medida que la temperatura disminuye la rombicidad (λ) del sistema se incrementa ligeramente.

En todos los casos la configuración *trans*-RSSR es notada en el catión sin embargo disgregan en el arreglo cristalino y puentes de hidrógeno formados. Por lo que las diferencias físicas observadas entre *trans-1*, *2* y *3* nos permiten establecer la importancia de las interacciones intermoleculares en el estado sólido. En el compuesto *trans-2*, el arreglo supramolecular incluye interacciones intermoleculares en la cual los átomos de cromo interactúan a través del átomo de zinc del contraión tetraclorozincato vía puentes de hidrógeno con la extraordinaria consecuencia de manifestar las propiedades físicas inicialmente descritas.

Abstract

In our research group, the compounds: *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂] NO₃ and *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂[ZnCl₄] have been isolated and characterized spectroscopically and structurally. It was noticed that the molecular structure of the cation, determined by X-ray diffraction, is very similar in both complexes. However, they show different colour, while *trans*-[CrCl₂(*cyclam*)]₂ZnCl₄ (*trans*-**2**) is dark green the *trans*-[CrCl₂(*cyclam*)]NO₃ is pink-grey. The dark green colour of *trans*-**2** under a fluorescent lamp changes to a deep purple when it is irradiated with an incandescent lamp; when the latter light is turned off, the dark green colour reappears instantaneously, this being a reversible process.

In order to get an insight into this phenomenon, it was decided to synthesise and characterize the chloride derivative and compare it with the tetrachlorozincate compound. It was important to find out if the photochromic behaviour was reproduced with macrocyclic ligands with a different size cavity, such as the Me₄[14]anoN₄ y [15]anoN₄ ligands. As a consequence of this work the *trans*-[Cr(*cyclam*)Cl₂]_nXⁿ, where **X** is Cl · 4H₂O · 0.5 HCl (*trans*-**1**), ZnCl₄²⁻ (*trans*-**2**) y Cl⁻ (*trans*-**3**). Thus the synthesis and spectroscopic characterization of *trans*-[Cr(*macrociclo*)Cl₂]_nClⁿ, where the macrocycle is Me₄[14]anoN₄ and [15]anoN₄ was carry out.

The compounds prepared with the ligands Me₄[14]aneN₄ (tmc) and [15]-aneN₄, do not show any variation in their magnetic moments or any optical change when they are irradiated with a tungsten lamp.

In order to continue the magnetic study in the compounds containing *ciclam*, several magnetic susceptibility measurements (χ_{Mdc}) as a function of temperature (2 – 300 K) were performed and they showed a Curie Weiss behavior. Besides, *trans*-**2** shows a slight antiferromagnetic coupling ($\theta = -2.78$ K) in the solid state, while, *trans*-**1** and *trans*-**3** show a less antiferromagnetic coupling, $\theta = -0.255$ and -0.548 K respectively. Additionally, the *trans*-**2** compound showed a superparamagnetic behavior as can be seen by its magnetization as a function of temperature. This compound also shows a photomagnetic behavior when it is irradiated with an Argon laser.

X-band EPR studies showed at room temperature a wide isotropic signal centered in $g = 1.995$ for *trans*-**1** and *trans*-**2**, while for *trans*-**3** a rhombic signal is obtained, $g = 4.309, 3.107$ and 1.223 indicating magnetic differences among these compound.

Since the EPR technique is extremely sensitive to the local symmetry of the paramagnetic species and in order to eliminate the magnetic interaction among the Cr (III) species, the chromium samples were diluted into an isomorphous diamagnetic matrix of Co(III). Due to the great complexity of the EPR spectra initially obtained, a computational and numeric procedure was developed, which allowed us to understand and explain the EPR spectra of the chromium (III) under study. A complete analysis of the X-band EPR at room temperature of the diluted samples was completed.

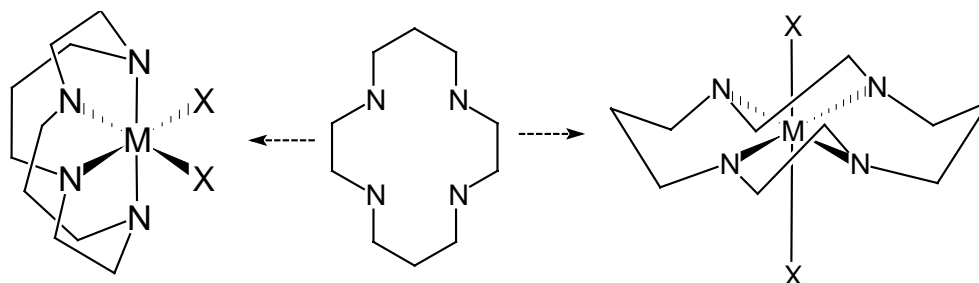
An EPR study at high frequency (94.5 GHz) was carried out and a complete analysis of the EPR of the magnetic diluted samples in cobalt (III), was developed. A strong rhombic distortion was determined with high precision for each compound at room temperature. The following parameters were found: for *trans-1*, $g = 1.99$, $D = -0.320 \text{ cm}^{-1}$, $E = 0.041 \text{ cm}^{-1}$ and $\lambda = |E/D| = 0.1281$; *trans-2*, $g = 2.01$, $D = -0.305 \text{ cm}^{-1}$, $E = 0.041 \text{ cm}^{-1}$ and $\lambda = |E/D| = 0.1396$; *trans-3*, $g = 2.01$; $D = -0.348 \text{ cm}^{-1}$, $E = 0.042 \text{ cm}^{-1}$ and $\lambda = |E/D| = 0.1206$. The EPR at 94.5 GHz and 10 K allowed to confirm the negative sign of the D value for each compound. This study indicates that at room temperature the crystal field is mainly rhombic and as the temperature decreases the rhombicity (λ) of the system increases slightly.

In all cases the observed configuration for the cation is the *trans-RSSR* but they are different in the hydrogen networks in their crystalline packing. The differences in the observed physical properties for *trans-1*, *2* y *3* allow us to establish the great importance of the intermolecular interactions in the solid state. In the *trans-2* compound the supramolecular array includes intermolecular interactions in which the chromium atoms interact through the zinc atom of the tetrachlorozincate anion via hydrogen bonding with the extraordinary consequence of showing so different physical properties initially described.

Introducción

En fechas recientes, el estudio de macromoléculas con metales de transición ha tomado mayor interés dada la gran versatilidad de aplicaciones y propiedades que se han encontrado, es el caso particular de los complejos de cromo (III) los cuales presentan comportamiento muy interesante desde el punto de vista sintético [1], cinético[2], cristalográfico [3], fotoquímico [4], fotofísico[5] y biológico [6], de ahí que se han utilizado en una gran variedad de reacciones.

Se han logrado sintetizar compuestos con ligantes macrocíclicos que contienen varias posiciones de enlace, estos ligantes macrocíclicos le confieren al metal propiedades diferentes a las presentadas cuando están coordinados a ligantes de igual tamaño pero de cadena lineal, un ejemplo de estos es el ligante tetradentado *ciclam* (1, 4, 8, 11-tetraazaciclotetradecano) el cual coordinando a cromo (III) presenta 2 posibles isómeros geométricos, el isómero *cis*- con el *ciclam* doblado y el *trans*- con forma plana [7] han sido encontrados.



1, 4, 8, 11-tetraazaciclotetradecano

Los compuestos de cromo (III) - *ciclam*, han sido ampliamente investigados, sin embargo se han estudiado poco, desde el punto de vista magnético a pesar que en general son especies paramagnéticas estables dada su configuración d^3 .

En nuestro laboratorio, se han aislado y caracterizado dos compuestos [8], el *trans*- $[\text{Cr}(\textit{ciclam})\text{Cl}_2](\text{NO}_3)$ y *trans*- $[\text{Cr}(\textit{ciclam})\text{Cl}_2]_2[\text{ZnCl}_4]$ cuya estructura molecular del catión determinada por rayos-X es prácticamente igual en ambos casos. Sin embargo, el color del *trans*- $[\text{CrCl}_2(\textit{ciclam})]_2\text{ZnCl}_4$, es verde oscuro mientras que el *trans*- $[\text{CrCl}_2(\textit{ciclam})]\text{NO}_3$, es rojo-púrpura. El color verde del tetraclorozincato bajo una lámpara fluorescente cambia a un color púrpura intenso cuando es irradiado con una lámpara de luz incandescente; cuando ésta se apaga, el color verde oscuro reaparece instantáneamente, este proceso es reversible. Además, los momentos

magnéticos y la resonancia paramagnética electrónica (RPE) de las muestras policristalinas de estos compuestos son diferentes.

A fin de conocer las causas que dan origen a este fenómeno, se decidió sintetizar y caracterizar al derivado cloruro y compararlo con el compuesto con tetraclorozincato como contraión. Consecuencia de este trabajo fue el aislamiento y caracterización estructural y magnética de los compuestos $trans-[Cr(ciclam)Cl_2]_nX^n$, donde X es $Cl \cdot 4H_2O \cdot 0.5 HCl$, $ZnCl_4^{2-}$ y Cl^- . Con el objeto de estudiar su comportamiento magnético, se determinó la susceptibilidad magnética en función de la temperatura por un lado, y por otro, se realizó un estudio por espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica.

Se utilizó espectroscopia RPE de banda X (9.5 GHz) y alta frecuencia (HF-EPR, 94.5 GHz), dado que es una técnica para estudiar el comportamiento magnético por ser sumamente sensible a la simetría local de la especie paramagnética.

A pesar del desarrollo teórico de esta técnica, ha sido poco empleada en sistemas de espín $3/2$ de cromo(III), dada la complejidad de los espectros RPE obtenidos. Con el propósito de solucionar esto, inicialmente se empleó un procedimiento numérico [9] y computacional (con ayuda de *Mathematica* y *Matlab* [10]) que permitió explicar espectros RPE de compuestos de cromo (III).

El presente trabajo está dividido en dos partes, en la primera (capítulos 2 y 3) se describe de manera general el comportamiento químico y físico de las especies de cromo(III)-*ciclam*, así como los objetivos que se plantean en el presente trabajo doctoral. En la segunda parte (capítulo 4), los resultados obtenidos de las diversas técnicas espectroscópicas empleadas: rayos X, IR, Uv-vis, RMN 1H , RPE, HF-EPR así como de la caracterización por susceptibilidad magnética y el análisis e interpretación de los mismos. Posteriormente, (capítulo 5) se presentan las conclusiones obtenidas de la investigación efectuada y por último (capítulo 6), se detalla el procedimiento experimental empleado para llevar a cabo los objetivos planteados, asimismo, el trabajo computacional que se ha realizado hasta el momento, que consiste en el desarrollo del método matemático para la simulación de los espectros de RPE de sistemas de espín $S = 3/2$.

Capítulo 1. Antecedentes Históricos, Sistemas Cromo(III) – Macrociclo

1.1 Sistemas de cromo(III)

Los compuestos de cromo desde su descubrimiento, por Vauquelin en 1797, han presentado una variedad de colores y de ahí su nombre (del griego *chroma*, color). Las piedras preciosas como la esmeralda y el rubí deben su color a impurezas de cromo presentes en SiO_2 y Al_2O_3 respectivamente. [11].

El cromo presenta diversos estados de oxidación (desde 0 hasta +6) siendo el ión Cr(III) su estado de oxidación más estable y mejor conocido. La configuración electrónica del ión cromo (III), $[\text{Ar}] 3d^3$, permite una química de coordinación bastante abundante, solo excedida por cobalto (III), así mismo el par $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ es fuertemente oxidante (E° ; -0.407V vs ENH). [12]

Dentro de la química de coordinación, los compuestos de cromo (III) son extensamente usados en estudios cinéticos, debido a su notable inercia química, la cual es compatible con su nivel t_{2g} semilleno para una estructura octaédrica, las reacciones de sustitución y re-arreglo de ligantes son lentas ($t_{1/2}$ son de varias horas) con el resultado que diferentes formas isoméricas de un compuesto es frecuentemente posible, pero precisamente por está misma razón, la preparación de estos complejos no siempre es directa, sales como sulfatos hidratados y haluros los cuales pueden ser materiales de partida, contienen agua o aniones coordinados que no siempre son fácilmente desplazables, de ahí que una adición simple del ligante apropiado a una solución acuosa de la sal de Cr (III) es un método preparativo poco usual, para lo cual algunas rutas alternativas, las cuales evitan la formación de estos complejos inertes pre-formados, son:

- i) *Métodos anhidros.*- Complejos ammin o amino pueden ser preparados por la reacción de CrX_3 con la amina correspondiente o bien con sales de $[\text{CrX}_6]^{3-}$ obtenidos por la fusión de CrX_3 con la sal de un metal alcalino.
- ii) *Oxidación de Cr (II).*- Estos mismos ligantes amino- complejos pueden ser preparados por la oxidación aérea de la mezcla del cinéticamente lábil $[\text{Cr}(\text{L})_6]^{2+}$.
- iii) *Reducción de Cr (VI).*- CrO_3 y dicromatos son comúnmente usados para preparar complejos del tipo $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ y $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sales de Reinecke).

El Cr(III) es el arquetipo del ión d^3 y los complejos octaédricos exhiben espectros electrónicos que han sido ampliamente estudiados. [13] En un campo octaédrico se genera el

desdoblamiento de los términos del ión libre 4F (estado basal) y 4P (estado excitado) lo cual permite la posibilidad de 3 transiciones $d-d$ permitidas por espín. Donde el parámetro de desdoblamiento del campo cristalino, Δ_o ó $10 Dq$, está definido por la banda de menor energía (ν_1), sin embargo, la banda de mayor energía (ν_3) frecuentemente es parcial o completamente oscurecida por bandas de transferencia de carga de mayor intensidad.

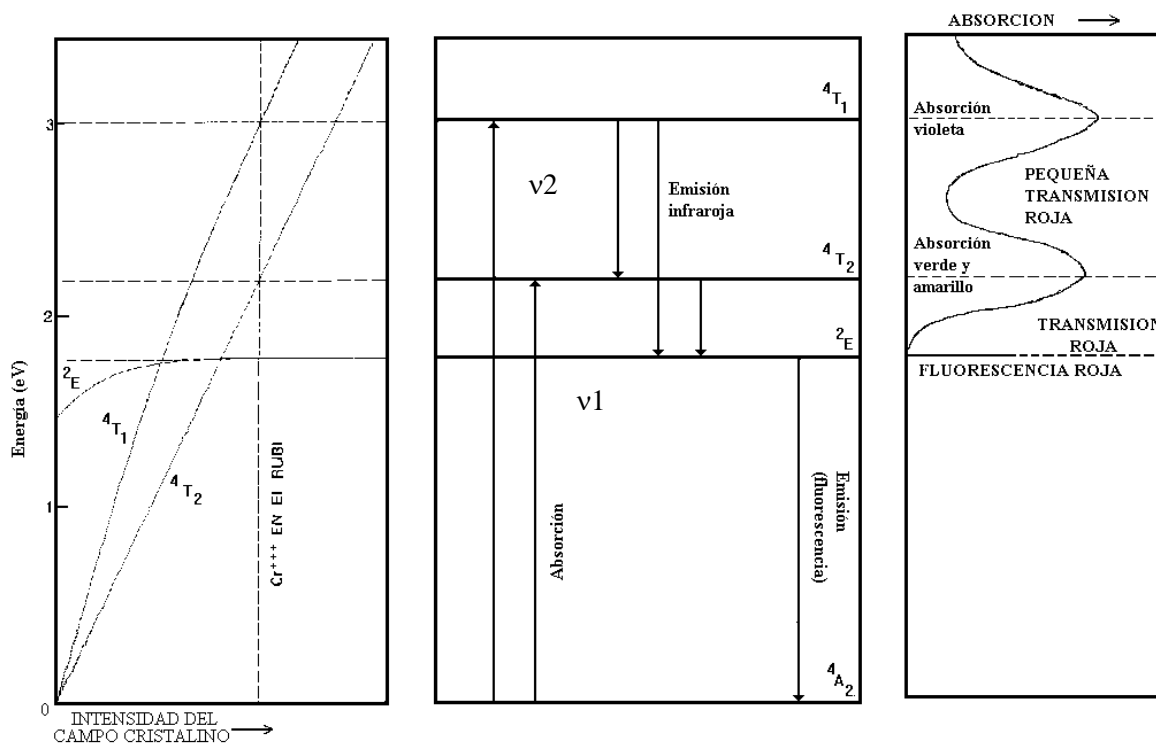


Figura 1.1 Diagrama de Tanabe-Sugano (izquierda) y transiciones electrónicas para un sistema d^3 en ambiente octaédrico (centro) y espectro UV-Visible de rubí (derecha). [14]

1.2 Ligantes macrocíclicos y sus derivados

La comprensión de la química metal - macrociclo de los ligantes macrocíclicos tiene implicaciones importantes en diversas áreas de la química [15, 16, 17] y bioquímica. Dado que en la naturaleza se encuentran múltiples ejemplos de sistemas en los cuales el átomo metálico está firmemente unido a la cavidad de un macrociclo, los sistemas metal - macrociclo permiten modelar de forma más simple sistemas biológicos que contienen porfirinas y ftalocianinas.

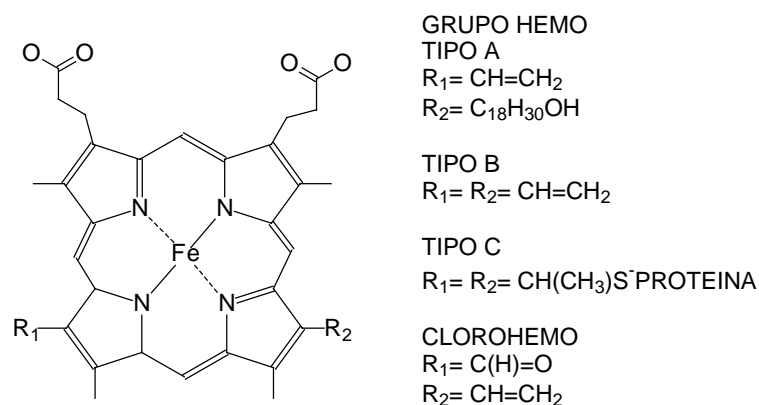


Figura 1.2 Sistemas macrocíclicos naturales, estructura de los diversos tipos de grupo hemo, sitio activo de la hemoglobina

1.2.1 Ligantes macrocíclicos

En general, ligantes macrocíclicos son ligantes cíclicos polidentados conteniendo un mínimo de 9 átomos y al menos 3 átomos donadores (principalmente O, N y/o S), algunos de ellos pueden observarse en la figura 1.3. Son ligantes quelato extremadamente buenos para todo tipo de iones metálicos, tanto alcalinos [18], de transición [19], como lantánidos o de transición interna. [20]

Los macrociclos que tienen como átomo donador solo al nitrógeno han tomado notable interés debido a que son vistos como modelos de ligantes macrocíclicos naturales (p.e. corrinas y porfirinas) y han contribuido apreciablemente a la comprensión básica de su química.

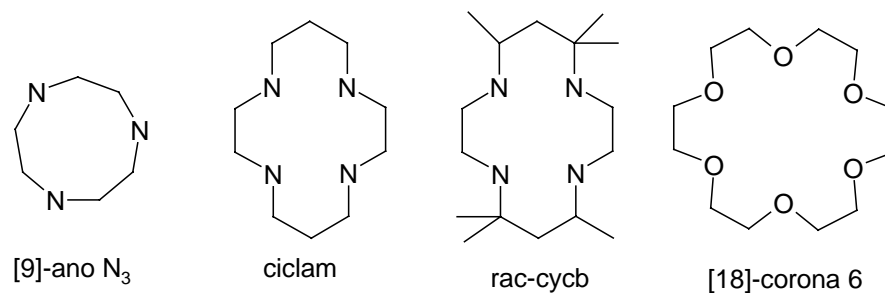


Figura 1.3 Estructuras de algunos ligantes macrocíclicos sintéticos

Las poliaminas macrocíclicas poseen mayor versatilidad que sus análogos oxigenados (los denominados éteres corona) dado que: 1) las aminas ofrecen su par libre a ácidos de Lewis teniendo una mayor preferencia hacia ácidos blandos (iones de metales de transición) en tanto las oxigenadas hacia iones alcalino y alcalino-térreos, 2) las aminas son más básicas y tienen una alta afinidad protónica, las cuales una vez protonada pueden enlazar dentro de su cavidad aniones, siendo las interacciones coulombicas y puentes de hidrógeno las principales responsables de esta interacción, 3) las aminas saturadas pueden ser transformadas a iminas, amidas o hidroxilaminas teniendo así grupos donadores de diferente tipo, por último, 4) las aminas pueden ser nitrógenos

aromáticos como en las piridinas, imidazoles o pirroles las cuales tienen características donadoras más complejas involucrando donadores π y/o aceptores π , así mismo, es factible la funcionalización en la estructura del macrociclo tanto en el esqueleto de carbono como en los átomos de nitrógeno, la N-funcionalización permite la introducción de cadenas laterales, las cuales pueden ser diseñadas para adicionar varios tipos de sustituyentes o bien aumentar la denticidad del ligante, varios artículos destacan sobre todo los derivados tetraacetato, ya que presentan alta estabilidad, de ahí que tiene aplicaciones como agente contrastante en resonancia magnética de imágenes [21] y un gran número de patentes presentadas en los últimos años muestran el interés sobre este tipo de compuestos. Una característica de estos sistemas funcionalizados es la formación de isómeros dada la generación múltiples formas posibles que pueden enlazarse al ión metálico.

Por último, cabe mencionar que ha habido un creciente surgimiento de nuevos ligantes multifuncionales con la formación de complejos multicéntricos, es decir el ensamblamiento de dos o más entidades químicas a fin de dar un sistema que Lenh definió como sistema supramolecular, las cuales despliegan actividad redox multielectrónica en la que las propiedades redox de cada subunidad están concertadas para dar lo que se define como dispositivos supramoleculares (*supramolecular devices*), de esta manera su uso como sistemas de transporte electrónico en membrana está en creciente desarrollo [22].

1.2.2 Tamaño de la cavidad y sus efectos en las propiedades del ión metálico.

Los ligantes macrocíclicos permiten promover geometrías de coordinación poco comunes de iones metálicos dando un incremento en la tensión o rigidez del anillo y el tamaño de la cavidad en la cual estará inmerso el metal.

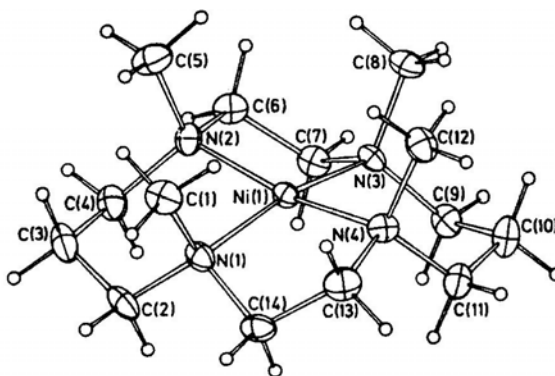
El tamaño de la cavidad está influenciado por el contenido total de átomos que forma el macrociclo, de esta manera, existen estudios con respecto al tamaño de cavidad y que tamaño es más adecuada para cada ión, a este respecto se ha encontrado que un ión en particular tiene una mayor afinidad hacia un tamaño de macrociclo que otro de mayor o menor radio iónico, lo cual los hace altamente específicos.

Tabla 1.1.- Tamaño de la cavidad y constante de formación del complejo con Pb (II) para varios macrociclos [23a]

	[12] ano N ₄ (<i>ciclen</i>)	[13] ano N ₄	[14] ano N ₄ (<i>ciclam</i>)	[15] ano N ₄	[16] ano N ₄
Longitud de mejor ajuste M---N (Å)	1.83	1.92	2.07	2.22	2.38
Log K ₁	15.9	13.5	10.8	10.5	9.3

En el caso particular de cromo, Itoh y colaboradores [24] encontraron que ligantes con tamaño de cavidad intermedia, tanto [13]anoN₄, *ciclam* e *isociclam* (1, 4, 7, 11-tetraazaciclotetradecano), estabilizan Cr(III), lo cual es confirmado por Mani [25] quien encuentra con *ciclam* y Cr(II) que el ion metálico se oxida instantáneamente para formar el conocido complejo de Cr(III). En tanto con el derivado tetrametilado de *ciclam*, Guldi [26] encontró que el ligante estabiliza Cr(II) básicamente por efectos de solvatación del complejo. Mani [25] trabajando con Cr(II) y tmc deduce, a partir de medidas de conductividad y momento magnético efectivo, que la especie de cromo (II) es estable en solución dando una geometría pentacoordinada en tanto en fase sólida mantiene su estado de oxidación pero se convierte en hexacoordinado.

En este sentido, Barefield y Wagner [27] han publicado las propiedades de los complejos de Ni (II), Cu(II) y Zn (II), con este mismo ligante tmc, indicando que en estos casos los complejos son también pentacoordinados, así mismo mediante estudios de RMN al complejo de Zn (II) encontró que los cuatro grupos metilo están del mismo lado del plano de coordinación, indicando una estereoquímica R,S,R,S la cual fue confirmada en el complejo con Ni(II) [28].

Figura 1.4 Estructura molecular del catión [Ni(tmc)]²⁺. [28]

Ligantes con tamaño de cavidad “grande”, [15]anoN₄ y [16]anoN₄, favorecen la conformación *trans* dada la gran flexibilidad del anillo, la especie *cis*- se isomeriza térmicamente lo cual genera la forma *trans* incluso en estado sólido. [24]

Con el ligante [15]ano N₄, en la literatura se han reportado datos espectroscópicos para los complejos con Fe(II/III) [29], Ni(II) [30], Co(II/III) [31] y Cr(II/III), entre otros. [32] De todos estos casos, al momento solo con Cr(III) [33] y Ni(II) [30] han sido reportadas las estructuras cristalográficas, en ambos compuestos todos los grupos N—H están dirigidos hacia un mismo ligante, es decir todos los protones están de un mismo lado teniendo así la configuración *R, R, R, R* (*S, S, S, S*).

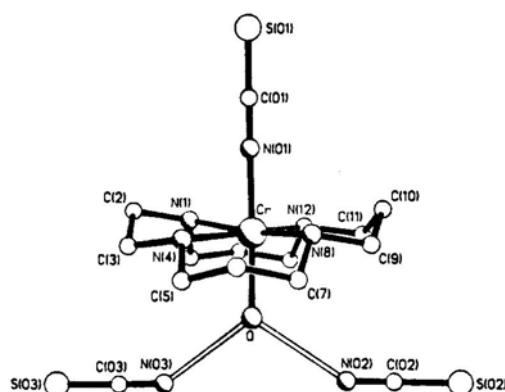


Figura 1.5 Estructura del complejo *trans*-[Cr(NCS)(H₂O)([15]anoN₄)](NCS)₂, [33]

En el caso particular de cromo con este macrociclo de 15 miembros, se han reportado especies pentacoordinadas estables de Cr(II) [25] cuyo potencial de reducción, y tamaño de la cavidad, ha permitido estudiar alquilcomplejos de Cr(II) y en cuyo proceso de descomposición se plantea la intermediación de especies [Cr^{III}([15]anoN₄)(alquil)(H₂O)]²⁺ [34]. Esto ha sido confirmado mediante estudios por RPE [35].

Con el anillo de 16 miembros la información es escasa, para Cr(III) [36] y Co(III) [37] solo algunos datos han sido reportados en tanto para Ni(II) [30], Zn(II) [38] y Cd(II) [39] sus estructuras cristalinas son reportadas. En ellas se puede ver la versatilidad de arreglos que puede tomar el ligante dependiendo del tamaño del ión metálico, así con el pequeño ion Zn(II) presenta un arreglo tetraédrico y la conformación* de los protones de las aminas es + - + - en tanto con Ni(II) está en un arreglo octaédrico y una conformación + - + +, por último con Cd(II) también muestra un arreglo octaédrico y adopta el ligante la forma + + + + con todos los protones del mismo lado.

* El signo + se refiere a que el protón de la amina esta sobre el plano del macrociclo y por consiguiente el signo menos (-) indica que se encuentra dirigido por debajo del plano.

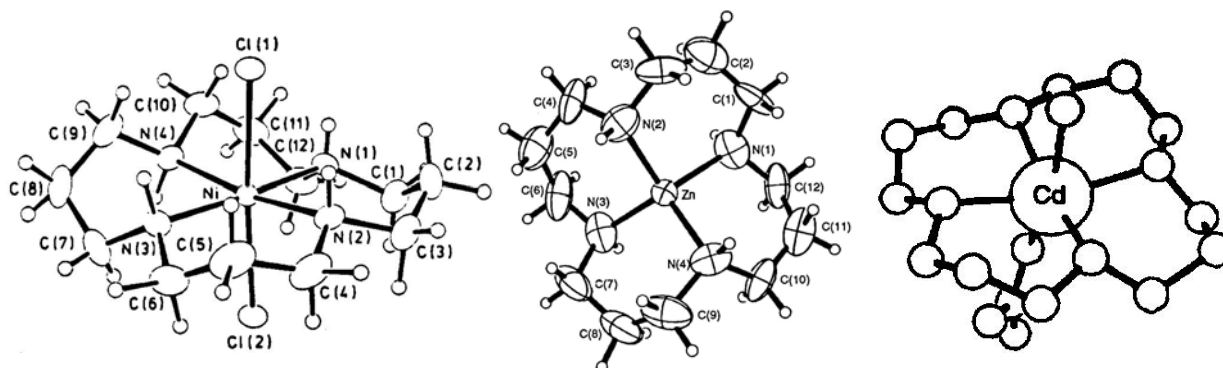


Figura 1.6 Diferentes tipos de conformeros encontrados en complejos con [16]ano N4. Estructuras encontradas con Ni(II) [30] (izquierda), Zn(II) [38] (centro) y c) Cd(II) [39] (derecha).

1.2.3 Tamaño de los anillos formados

Otro factor que también influye en la estabilidad del compuesto es el tamaño de los anillos que se forman una vez que la poliamina se ha coordinado al centro metálico. En el caso de *ciclam*, los anillos formados serían de 5 y 6 miembros en forma alternada y el ión metálico se encuentra en el plano del anillo, pero frecuentemente cuando un metal es demasiado grande para entrar enteramente en el plano de la cavidad, los factores que influyen en la estabilidad son los mismos que para los análogos aza-acíclicos, o bien tendera a formar complejos en el cual el macrociclo está en forma doblada.

Tabla 1.2. - Configuraciones geométricas de complejos de Cr(III) con ligantes tetraazamacrocíclicos^a

Ligante	Isómero		
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	Config. más estable
[12]anoN ₄ , <i>ciclen</i>	✓	✗	<i>sin, anti-</i>
[13]anoN ₄	✓	✗	R, S, R, S
[14]anoN ₄ , <i>ciclam</i>	✓(+) ^b	✓(-)	R, S, S, R
1,4,7,11-[14]anoN ₄ , <i>isociclam</i> ^c	✓(-) ^b	✓(+)	- - - -
Me ₄ [14]anoN ₄ , <i>tmc</i>	✗	✓	R, S, R, S
[15]anoN ₄	✗	✓	R, S, R, S
[16]anoN ₄	✗	✓	Variable

a.- Tabla tomada de Hay & Tarafder [40b]; b) isómero más (+) y menos (-) favorecido; c.- Itoh [30].

Una discusión mas detallada sobre los tamaños del anillo quelato formados, especialmente con ligantes tipo tetraaza, puede encontrarse en la ref.41.

1.2.4 Efecto macrocíclico y estérico.

Un efecto análogo al denominado efecto quelato, se exhibe por los complejos macrocíclicos ya que muestran una estabilidad cinética (y termodinámica) poco usual, este incremento en estabilidad es una manifestación de lo que se conoce como *efecto macrocíclico*, el cual es atribuido

principalmente a consideraciones de entropía dentro de las cuales se incluyen fenómenos de solvatación y cambios conformacionales en la formación del enlace [42].

Tabla 1.3.- Efecto del incremento en la fuerza donadora de los nitrógenos en la entalpía de formación en complejos plano cuadrado de Cu(II) y Ni (II) [41]

	M(NH ₃) ₄	M(en) ₂	M(<i>ciclam</i>)
ΔH_f (Kcal mol ⁻¹)			
Cu(II)	-22.0	-25.5	-32.4
ν (<i>d-d</i>) cm ⁻¹			
Cu(II)	17 000	18 300	19 900
Ni(II)	20 000	21 600	22 470

aunado a esto, investigaciones sobre las propiedades enlazantes del macrociclo por efecto de sus sustituyentes han postulado que la densidad electrónica de los átomos de nitrógeno es modificado por la presencia de los diversos tipos de sustituyentes, así heterociclos aromáticos decrementan esta densidad electrónica aumentando la selectividad hacia los iones metálicos, sin embargo esta relación no es muy clara.

1.2.5 Sistemas cromo (III) - *ciclam*

Los sistemas cromo (III) - *ciclam* son de los sistemas metal - macrociclo más estudiados, tanto por las características propias del ión (inercia química, luminiscencia del ión, variedad de estados excitados, etc) así como por las características de flexibilidad y estabilidad que confiere el macrociclo. Así, se han reportado las estructuras cristalinas de [Cr(*ciclam*)X₂]_nYⁿ donde X es NH₃, CN⁻ [43], carbamato [44], F⁻ [45], Cl⁻ [8b, 46, 47], Br⁻ [48], I⁻, entre otros [49, 50].

En el presente trabajo nos vamos a referir básicamente a complejos *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]⁺, sin embargo es menester mencionar algunos aspectos importantes de los complejos hexaammin y dicianociclamcromo (III), a este respecto los complejos tipo hexaammin, [Cr(NH₂R)₆]³⁺ donde N es un ligante nitrogenado monodentado, la primer banda de absorción aparece en la misma posición en la cual ocurre para el [Cr(NH₃)₆]³⁺, [51], Bernhardt & Comba [52] realizaron un estudio a fin de modelar las transiciones *d-d* de varios complejos de cromo (III)-hexaammin tanto de cadena lineal como poli-aminas cíclicas mediante la combinación de mecánica molecular (MM) y el modelo de traslape angular (AOM), encontrando una correlación entre la N-alquilación y el enlazamiento sigma de la amina, esta evidencia es rara ya que muchas veces efectos estéricos y electrónicos impiden ver dicha tendencia.

Los complejos ciano presentan un comportamiento principalmente fotofísico muy interesante, numerosos estudios referentes a su comportamiento fotofísico han sido publicados

[53]. Endicott [54] ha manifestado que tal comportamiento en este tipo de compuestos es debido principalmente a un acoplamiento electrónico donador –aceptor en la que los grupos ciano actúan como grupos puente de dicha interacción.

En el caso de los dicloro complejos, $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$, se han sintetizado y caracterizado tanto el isómero geométrico *cis*- [3, 55] como el isómero *trans*- [7]. Dentro de esto, Bakac & Espenson [7] reportan la preparación de *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ -gris azulado- en DMF a partir de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y la isomerización de *cis*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ -rosa púrpura- a *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ en DMF mediante la adición de un pequeño exceso de ligante. Esto último, los autores lo atribuyen a la basicidad del ligante, así mismo manifiestan formación del diacuo a partir del compuesto dicloro en Argón y mediante la adición de Zn/Hg ya que el método convencional para la obtención del compuesto diacuo involucra el uso del complejo diciano como materia prima.

En 1991, Sosa y colaboradores [8b] reportan la síntesis y caracterización estructural de dos compuestos del catión *trans*-*R,S,S,R*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$, figura 1.7, con nitrato y tetraclorozincato como contraión, figura 1.8.

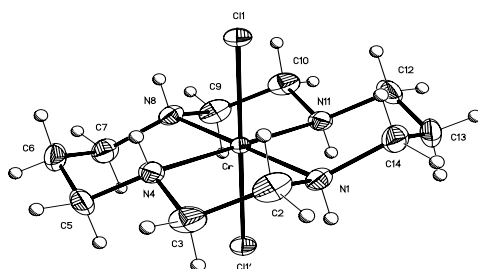


Figura 1.7 Estructura molecular del catión *trans*-*R,S,S,R*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$ [8b]

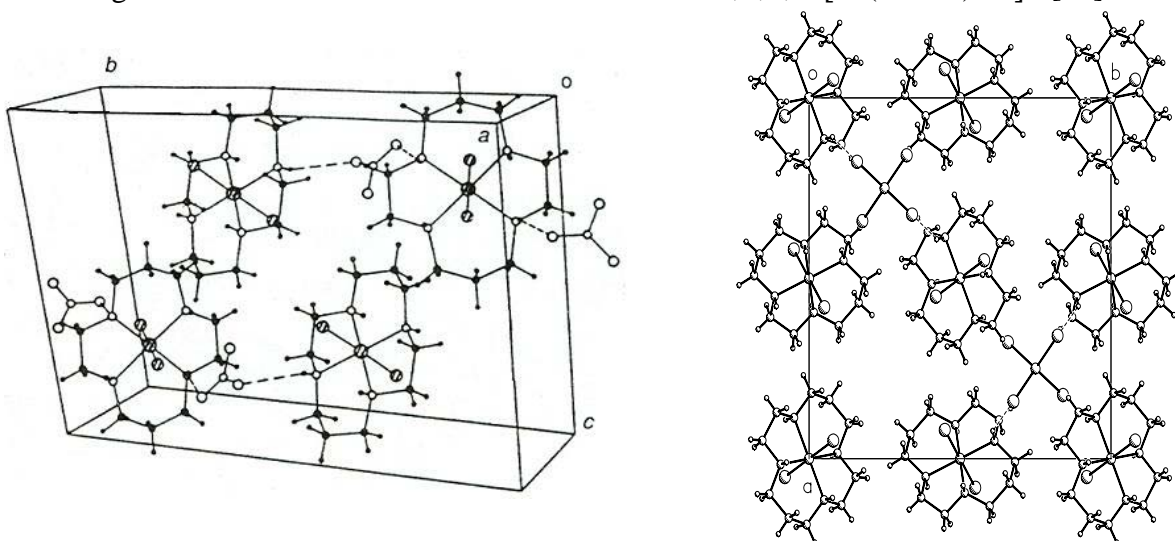


Figura 1.8 Estructura cristalina de *trans*-*R,S,S,R*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ (izquierda) y *trans*-*R,S,S,R*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]_2(\text{ZnCl}_4)$ (derecha) en la dirección *c*. [8b]

Estos compuestos presentan ligeras diferencias en uno de los anillos de 6 miembros formados, en la sal de nitrato los anillos muestra una estructura de silla en tanto en la sal de tetraclorozincato presenta una forma de silla distorsionada bajando de esta manera la simetría local. Una peculiaridad de estos compuestos es el color observado en estado sólido, así mientras *trans*- R, S, S, R-[Cr(*ciclam*)Cl₂] NO₃ presenta un color gris rosáceo, el *trans*- R, S, S, R-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂(ZnCl₄) es de color verde intenso, ambos compuestos muestran un cambio de color en estado sólido al ser irradiados por una lámpara de tungsteno dado que mientras que la sal de nitrato toma un color rosa el compuesto verde (sal de ZnCl₄) presenta un comportamiento fotocromico mas notable dado que cambia a un color rojo. El espectro de reflectancia difusa (UV-Vis) que presentan ambos compuestos es muy similar, disgregan principalmente en la posición del máximo de longitud de onda de la banda de menor energía, ν_1 , la cual es asignada a la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$.

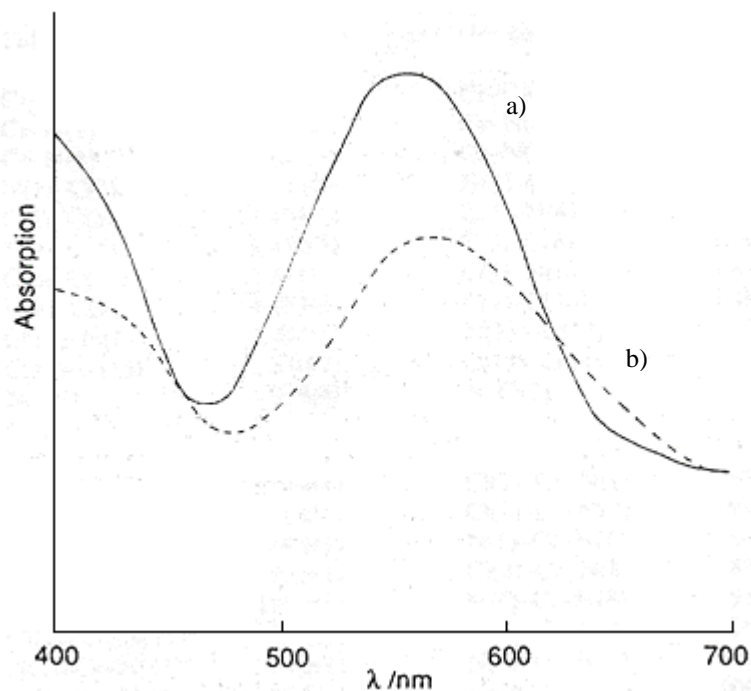


Figura 1.9 Espectro electrónico de a) *trans*-R, S, S, R-[Cr(*ciclam*)Cl₂]NO₃ (λ_{max} = 550 nm) y b) *trans*- R, S, S, R-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ ZnCl₄ (λ_{max} = 570 nm)

Capítulo 2. Comportamiento magnético de sistemas con cromo(III)

2.1 Magnetoquímica

En sus inicios, Faraday demostró que toda la materia es magnética, es decir es afectada de alguna manera por un campo magnético. Posteriormente Gilbert N. Lewis en 1916 demostró la relación entre el magnetismo, los electrones, la valencia y el enlace químico. Estas relaciones fundamentales constituyen la base para la interpretación química de las medidas de lo que se conoce como *susceptibilidad magnética*. [56] Hoy en día, la medición de las propiedades magnéticas ha encontrado gran aceptación hacia la caracterización de especies químicas dado que permite una descripción de la estructura de los compuestos por lo que se conoce como *magnetoquímica*. [57, 58]

Inicialmente empezaremos con la magnetización (M) la cual es la inducción de una densidad magnética en una sustancia y es proporcional al campo magnético aplicado (B).

$$M = \chi B / \mu_0 \quad (2.1a)$$

despejando χ y considerando $\mu_0 = 1$,

$$\chi = M/B \quad (2.1b)$$

Por tanto, tenemos que la susceptibilidad magnética (χ) puede considerarse, en general, como que tanto una sustancia es susceptible de sufrir magnetización inducida por la presencia de un campo magnético externo, en otras palabras, es la intensidad de la magnetización que se induce en una sustancia por un campo magnético aplicado.

Adicionalmente, Curie observa que la susceptibilidad magnética varía de manera inversamente proporcional con la temperatura (T). Esta observación primeramente establecida empíricamente es conocida como la *ley de Curie*:

$$\chi = C/T \quad (2.2)$$

donde C es la constante de Curie la cual es característica para cada sustancia.* En general, esta constante queda definida por la mecánica cuántica como:

$$C = \frac{N\beta^2 g^2}{3k} S(S+1) \quad (2.3)$$

* Esta relación es seguida muy bien por sustancias paramagnéticas diluidas magnéticamente, es decir, aquellos en los cuales los centros paramagnéticos están bien separados unos de otros por átomos o especies diamagnéticas.

en la cual N es el número de Avogadro, β_e es el magneton de Bohr, g es conocida como constante o factor de desdoblamiento electrónico, k es la constante de Boltzmann y S es el espín electrónico total del sistema en estudio.

2.1.1 Tipos Comunes de Comportamiento Magnético.

Hay dos tipos principales de comportamiento magnético: el *diamagnetismo* que es cuando una sustancia siente una débil repulsión hacia un campo magnético externo y el *paramagnetismo* en el cual se le asigna a la sustancia cuando siente una atracción por parte del campo magnético externo. [59]

El comportamiento diamagnético se presenta cuando todos los espines de los electrones presentes en la sustancia en estudio están apareados y se produce un pequeño flujo magnético opuesto al campo externo B dentro de la sustancia dando como efecto neto una reducción en las líneas de fuerza del campo magnético aplicado. En general, la susceptibilidad magnética de sustancias diamagnéticas es del orden de -1×10^{-6} unidades cgs y es independiente tanto de la temperatura como del campo magnético aplicado.

En tanto, en las sustancias *paramagnéticas* hay la presencia de electrones desapareados los cuales en su movimiento generan un flujo magnético en la misma dirección que el campo aplicado. Estas líneas de fuerza producen un momento magnético electrónico por átomo o molécula diferente de cero aumentando de esta forma la densidad de líneas de fuerza magnética, la cual resulta entonces con un signo positivo en su valor de susceptibilidad magnética. Este tipo de comportamiento magnético es muy importante en el caso de la mayoría de los iones de metales de transición, lantánidos, actínidos, moléculas con radicales libres, etc. dado que presentan electrones desapareados en su estructura.

Aunque el diamagnetismo debido a su magnitud puede ser enmascarado fácilmente por los momentos permanentes de los espines desapareados presentes en la molécula y dado que es una propiedad común de la materia, es necesario corregir la susceptibilidad molar observada, por lo que esta última es el resultado del paramagnetismo atómico (χ_{para}) y la suma de las componentes atómicas diamagnéticas (χ_{Dia}).

$$\chi_M = \Sigma \chi_{Para} + \Sigma \chi_{Dia} \quad (2.4)$$

la corrección diamagnética puede ser estimada por un procedimiento desarrollado por Pascal.

$$\chi_{Dia} = \Sigma n_i \chi(A)_i + \Sigma n_j \chi(B)_j \quad (2.5)$$

donde n_i es el número de átomos del tipo i y susceptibilidad diamagnética $\chi(A)_i$ en tanto $\chi(B)_j$ es la susceptibilidad asociada con n_j características estructurales (dobles o triples enlaces), estos valores de correcciones diamagnéticas para los diferentes átomos o iones han sido tabuladas en tablas conocidas como tablas de Pascal. [60]

2.1.2 Técnicas experimentales para la medición de la susceptibilidad magnética.

Existen diversos métodos para determinar la susceptibilidad magnética en el laboratorio, dos muy comunes son el de Gouy y el de Faraday. Ambos se basan en determinar la fuerza que ejerce un campo magnético homogéneo [57, 61] mediante la diferencia en peso de una sustancia en ausencia y/o presencia del campo magnético.

Otro método, es mediante el uso de un dispositivo superconductor de interferencia cuántica, SQUID, [62] en el cual un anillo superconductor mide el voltaje eléctrico inducido cuando la muestra se mueve. Además, en tales dispositivos, la muestra presenta un efecto de protección a campos magnéticos externos por lo que esta técnica permite hacer mediciones muy sensibles dependientes de la temperatura y/o del campo magnético aplicado.

2.1.3 Tipos especiales de comportamiento magnético (interacciones intermoleculares).

La mayoría de las mediciones magnéticas se llevan a cabo en estado sólido y las especies paramagnéticas no siempre están perfectamente aisladas. En realidad encontramos fenómenos relativamente más complejos que el paramagnetismo, dado que surgen interacciones, frecuentemente de tipo dipolar, entre centros paramagnéticos vecinos en una misma o en varias moléculas los cuales pueden aumentar o disminuir el momento magnético de las especies paramagnéticas. [63] Por esta razón la ley de Curie se modifica para incluir estas interacciones moleculares débiles. Una de estas ecuaciones es conocida como la ley de Curie – Weiss.

$$\chi_M = C/(T-\theta) \quad (2.6)$$

donde C es la constante de Curie, definida anteriormente y θ es conocida como la constante de Weiss. Esta última constante toma en cuenta interacciones entre especies paramagnéticas, referidas como *intercambio magnético*. Esta modificación a la ecuación de Curie permite conocer de forma general efectos “cooperativos” de los centros paramagnéticos en la muestra. Para ejemplificar estos fenómenos consideraremos solo las interacciones entre dos especies paramagnéticas con magnitud de espín igual, así, si hay una fuerte interacción magnética entre los dos centros paramagnéticos estos pueden acoplarse en forma paralela, en el caso de considerarlos como vectores se suman, por lo que a esto se le conoce como *ferromagnetismo* y es dependiente de la temperatura dado que al

aumentar se llega a un punto tal, *temperatura de Curie*, donde la susceptibilidad decrece con un comportamiento paramagnético simple.

El caso opuesto es el *antiferromagnetismo* donde el espín de una especie es neutralizado por el espín de otra y la interacción resultante es cero. Aquí, la susceptibilidad aumenta con la temperatura hasta un valor máximo, *temperatura de Néel* (T_N) o *temperatura de Curie antiferromagnética*, a partir de este punto conforme la temperatura aumenta el sistema se comporta como un sistema paramagnético simple. (véase figura 2.1)

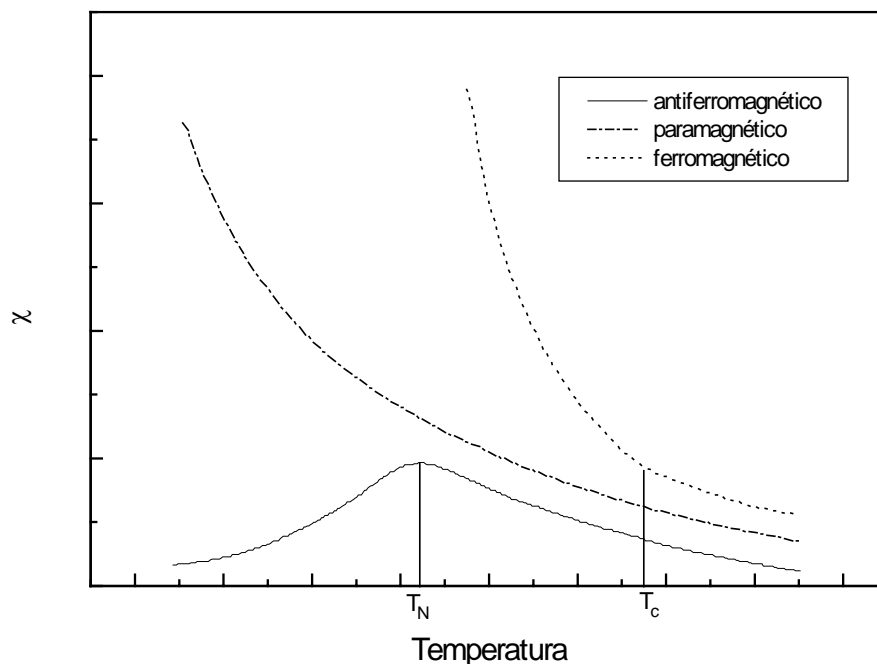


Figura 2.1 Tipos de comportamiento magnético y su dependencia con la temperatura

2.1.4 Momento magnético efectivo

Otra forma conveniente de reportar los datos experimentales de comportamiento magnético es mediante el momento magnético efectivo (μ_{ef} dado en Magnetones de Bohr, MB) de una sustancia, definido como:

$$\mu_{ef} = \left[\left(\frac{3k_B}{N \cdot \beta_e^2} \right) \cdot (\chi_M T) \right]^{1/2} = 2.8284 (\chi_M T)^{1/2} \quad (2.7)$$

El cual está relacionado al momento angular de espín y orbital como sigue:

$$\mu_{ef} = [g^2 S(S+1) + L(L+1)]^{1/2} \quad (2.8)$$

Así, un trazo de μ_{ef} en función de la temperatura de sistemas que obedecen la ley de Curie da una línea recta, es decir es independiente de la temperatura, en tanto sistemas que presentan un

comportamiento Curie-Weiss, es decir manifiestan la presencia de interacciones magnéticas entre especies paramagnéticas, son observadas por desviación de la línea horizontal a bajas temperaturas.

En los iones de la primera serie de transición, el momento angular orbital frecuentemente es “apagada” o parcialmente oculta por los ligantes, $L \approx 0$ en la ecuación 2.8, obteniendo de esta manera:

$$\mu_{ef} = g [S(S+1)]^{1/2} \quad \text{en unidades de Magnetones de Bohr} \quad (2.9)$$

Así, el valor de momento magnético efectivo, cuando $g = g_e = 2.0023$ en ec. 2.8, dá indicio del número de electrones desapareados presente en la molécula acorde con la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Momento magnético efectivo teórico, solo por espín, para diversos estados de espín

Número de electrones desapareados (n)	espín total (S)	Valor de μ_{ef} (MB)
1	1/2	1.73
2	1	2.83
3	3/2	3.88
4	2	4.90
5	5/2	5.92

En el caso de compuestos de Cr(III) el valor de μ_{ef} encontrado experimentalmente está en el intervalo de 3.7 a 4.0 MB [57, 61], lo cual concuerda con el valor teórico, considerando solo el espín electrónico, para 3 electrones desapareados.

En el caso de especies polinucleares, con dos o más centros paramagnéticos los cuales no interactúan entre sí, el valor de momento magnético está dado por la suma de la susceptibilidad magnética de las especies individuales [64]:

$$\chi_M = \sum_i \chi_i \quad (2.10a)$$

así sustituyendo 2.7 en 2.9 y combinándolo con 2.10a se obtiene:

$$\mu_{ef} = \left[\sum_i^n g_i^2 \cdot S_i(S_i + 1) \right]^{1/2} \quad (2.10b)$$

De esta manera se puede calcular el momento magnético efectivo cuando se tienen dos o más centros paramagnéticos en la misma molécula que no interactúan magnéticamente entre sí, tomando como ejemplo dos iones de Cr(III), $S = 3/2$, en una molécula el valor de momento magnético efectivo esperado solo por contribuciones de espín, acorde con la ecuación 2.10b, es de 5.43 MB.

2.1.5 Interacción espín - espín, desdoblamiento a campo cero

Como se sabe de la teoría de campo cristalino, propuesta por Bethe, el desdoblamiento de los niveles de energía de los orbitales electrónicos es adscrito al campo electrostático de los ligantes. Adicionalmente, en Magnetoquímica cuando una molécula o especie paramagnética contiene dos o más electrones desapareados, espín total $S \geq 1$, un electrón desapareado en su movimiento genera un campo magnético por lo que otro electrón presente siente un campo magnético en ausencia de un campo magnético externo aplicado. Esta interacción mutua espín - espín se conoce como *desdoblamiento a campo cero (zero field splitting)*^{*} y es descrita por el Hamiltoniano de espín[†];

$$\hat{H}_{zfs} = \bar{S} \cdot \bar{D} \cdot \bar{S} \quad (2.11)$$

el cual generalmente puede ser escrita explícitamente como:

$$\hat{H}_{zfs} = D \left[S_Z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E \left[(S_X^2 - S_Y^2) \right] \quad (2.12)$$

donde S es el espín electrónico (escalar) y S_x , S_y , S_z son las componentes del momento de espín sobre los ejes magnéticos de la molécula respectivamente, en tanto D y E se les denomina parámetros de distorsión axial y rómbico, respectivamente.

Dado que el campo magnético generado por el otro electrón presente no es homogéneo el *desdoblamiento a campo cero*[‡] causa anisotropía magnética[§] y tiene efectos importantes en las propiedades magnéticas de la sustancia. En la figura 2.2 se aprecia el efecto del parámetro D del *desdoblamiento a campo cero* sobre los niveles energéticos ubicados sobre el eje z. Cabe observar que los niveles a campo cero se separan en sistemas dobletes degenerados, niveles electrónicos que

^{*} El nombre se aplica a la separación de los niveles electrónicos en ausencia de un campo magnético externo, IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2da edición (1997), compilado por Alan D. McNaught & Andrew Wilkinson (Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK).

[†] Un Hamiltoniano de espín es un operador Hamiltoniano, en mecánica cuántica, que considera solo interacciones del espín electrónico o nuclear

[‡] En espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica se le conoce también como *interacción de configuración o de campo cristalino*.

[§] Debido a que la respuesta magnética generada es distinta en las diferentes orientaciones dado por la propia inhomogeneidad del campo magnético en la molécula.

presentan el mismo valor de $|M_s|$ denominados dobletes de Kramer,^{*} los cuales ningún campo eléctrico cristalino puede remover. [65][†]

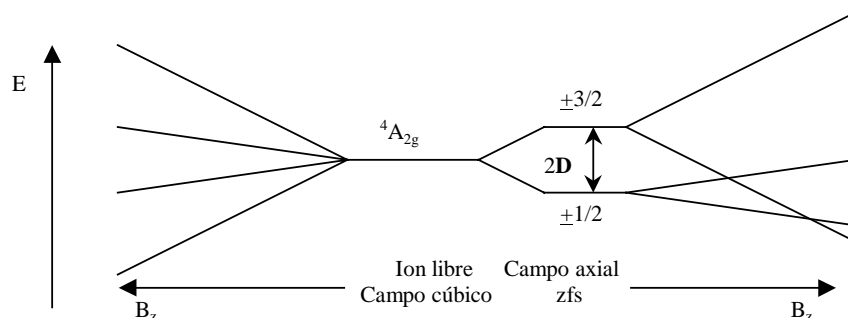


Figura 2.2 Desdoblamiento de los niveles electrónicos para un sistema de espín 3/2 con interacción Zeeman -izquierda- y con desdoblamiento a campo cero (D) –derecha.

De esta manera, la población de estos niveles energéticos depende no solo de la energía térmica kT , factor de Boltzmann, sino también de la magnitud relativa del parámetro de desdoblamiento a campo cero.[‡] Las implicaciones de este efecto se verán más adelante en apartados de cada una de las técnicas utilizadas.

2.1.6 Ajuste de datos de susceptibilidad magnética a modelos matemáticos. [56 - 66]

El propósito principal en el ajuste de datos experimentales a un modelo matemático es la determinación cuantitativa de los principales parámetros dentro de las bases del modelo empleado con interpretaciones físicas y/o químicas.

Dos de estos modelos matemáticos muy útiles en la interpretación de datos de comportamiento magnético, desde el punto de vista químico, son el modelo de Curie-Weiss y el planteamiento de Van Vleck. El primero ha sido descrito anteriormente, ahora nos enfocaremos al tratamiento de Van Vleck, que es parte importante en la comprensión del magnetismo en compuestos de coordinación.

Ecuación General de Van Vleck La susceptibilidad paramagnética molar caracteriza la forma en la cual un campo magnético aplicado B interactúa con el momento angular asociado con los diversos estados electrónicos térmicamente poblados. En mecánica clásica, la magnetización está relacionada a la variación de energía del sistema a través de la ecuación:

^{*} El teorema de Kramer, por consideraciones de simetría, establece que la degeneración de espín puede sólo ser removida por un campo magnético aplicado externo, esto puede visualizarse como un efecto Jahn-Teller “dinámico” provocado por el campo magnético de los electrones en el mismo nivel energético.

[†] Son iones con número impar de electrones desapareados y niveles degenerados en el estado base.

[‡] El hecho que D no sólo tenga magnitud sino también signo es de gran importancia en muchos sistemas magnéticos.

$$M = -\frac{\partial E}{\partial B} \quad (2.13)$$

esta ecuación puede ser trasladada al lenguaje de la mecánica cuántica, dada por una magnetización microscópica (μ_n) y la suma ponderada de los diversos estados acorde a la ley de distribución de Boltzmann, obteniendo así:

$$M = N \frac{\sum_i \mu_i \exp\left(\frac{-e_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(\frac{-e_i}{kT}\right)} = N \frac{\sum_i \left[\frac{\partial e_i}{\partial B}\right] \exp\left(\frac{-e_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(\frac{-e_i}{kT}\right)} \quad (2.14)$$

donde e_i es la energía del i -ésimo estado y T es la temperatura en escala absoluta. Esta expresión puede ser considerada como la expresión fundamental en magnetismo molecular.

A partir de esta expresión, Van Vleck [67] plantea la siguiente ecuación:

$$\chi = \frac{N}{B} \frac{\sum_i \left[\frac{(e_i^{(1)})^2}{kT} - 2e_i^{(2)} \right] \exp\left(\frac{-e_i^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(\frac{-e_i^{(0)}}{kT}\right)} \quad (2.15)$$

donde N es la constante de Avogadro, $e^{(0)}$, $e^{(1)}$ y $e^{(2)}$ son las energías a cero, primer y segundo orden, las cuales se obtienen utilizando el Hamiltoniano de espín adecuado al sistema en estudio.

Una extensión al uso de la ecuación de Van Vleck es la introducción de términos adicionales que representen diversos tipos de interacciones presentes en el sistema bajo estudio, una de estas interacciones es el *desdoblamiento a campo cero*, definido anteriormente. Así, el Hamiltoniano de espín magnético (\hat{H}_m) a considerar es:

$$\hat{H}_m = \hat{H}_z + \hat{H}_{zfs} \quad (2.16)$$

dicha contribución es de la forma

$$\hat{H}_{zfs} = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E \left[(S_x^2 - S_y^2) \right] \quad (2.12)$$

la cual denota distorsiones a la simetría cúbica.

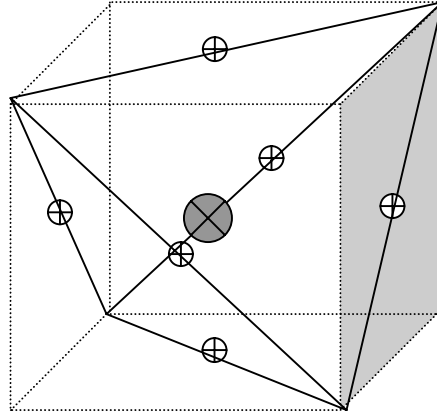


Figura 2.3 Arreglo octaédrico y tetraédrico inmerso dentro de un arreglo cúbico alrededor de un centro paramagnético

Si consideramos un sistema de espín $S = 3/2$, en el cual la interacción magnética sobre el eje z es diferente a la que presenta sobre el plano magnético xy (axial, $D \neq 0$ y $E = 0$), por lo que la expresión [59] para la susceptibilidad paralela o en z es:

$$\chi_{\parallel} = \frac{Ng_z^2 \beta_e^2}{4k_B T} \frac{1 + 9 \exp(-2D/kT)}{1 + \exp(-2D/kT)} \quad (2.17a)$$

y la susceptibilidad perpendicular o en el plano xy

$$\chi_{\perp} = \frac{Ng_{xy}^2 \beta_e^2}{k_B T} \frac{1 + \left(\frac{3kT}{4D}\right) [1 - \exp(-2D/kT)]}{1 + \exp(-2D/kT)} \quad (2.17b)$$

sí consideramos $g = g_{\parallel} = g_{\perp}$, la susceptibilidad magnética es de la forma:

$$\begin{aligned} \chi &= \left(\frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3} \right) \\ &= \left(\frac{N\beta_e^2 g^2}{3k_B T} \right) \left[\frac{2 + \left(\frac{1}{4}\right) \cdot (1 + 9 \exp(-2D/kT)) + 3\left(\frac{kT}{2D}\right) [1 - \exp(-2D/kT)]}{1 + \exp(-2D/kT)} \right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

donde β es el magneton de Bohr y g es el factor de desdoblamiento electrónico. En el caso de alta temperatura y valores de D pequeños, $2D/kT \ll 1$ o bien $2D \rightarrow 0$, la susceptibilidad es aproximadamente igual a $\chi = (5/4) [(N\beta_e^2 g^2) / k_B T]$, la correspondiente al comportamiento tipo Curie para un sistema de espín $S = 3/2$. En el caso contrario, $|D| \gg 0$ ó $2D/kT \gg 1$, la susceptibilidad toma la forma para un sistema de espín $S = 1/2$, $\chi = (N\beta_e^2 g^2) / 4k_B T$, ya que el doblete con $m_s = 3/2$ esta inaccesible térmicamente por el gran desdoblamiento a campo cero. [68]

En las siguientes gráficas, χT^* en función de la temperatura con sus componentes paralela y perpendicular, se presenta el caso axial ($D < 0$ y $D > 0$);

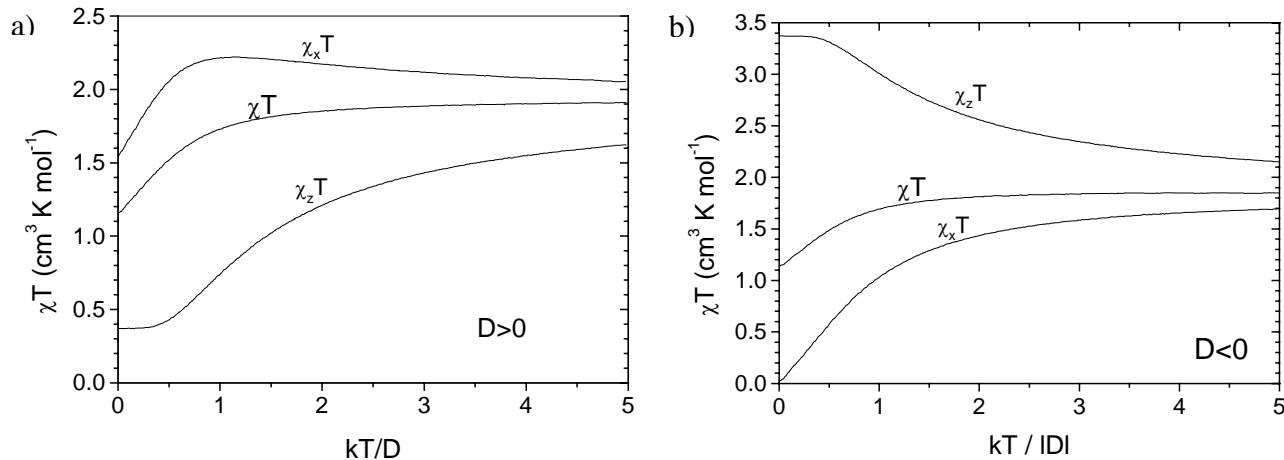


Figura 2.4 χT en función de la temperatura con valor de D : a) positivo y b) negativo. [59]

Como se puede observar en las graficas anteriores, el trazo de χT no es sensible al signo del parámetro D y de igual forma en el caso del momento magnético efectivo, μ_{ef} , el parámetro D tiene su mayor efecto a baja temperatura, esto se puede observar en la siguiente gráfica cuando se tiene un valor de $D = 1 \text{ cm}^{-1}$ y la caída en μ_{ef} comienza a observarse a temperaturas de 5 - 7 K. Esta disminución en el valor de μ_{ef} se observa a mayor temperatura conforme aumenta el valor del parámetro D .

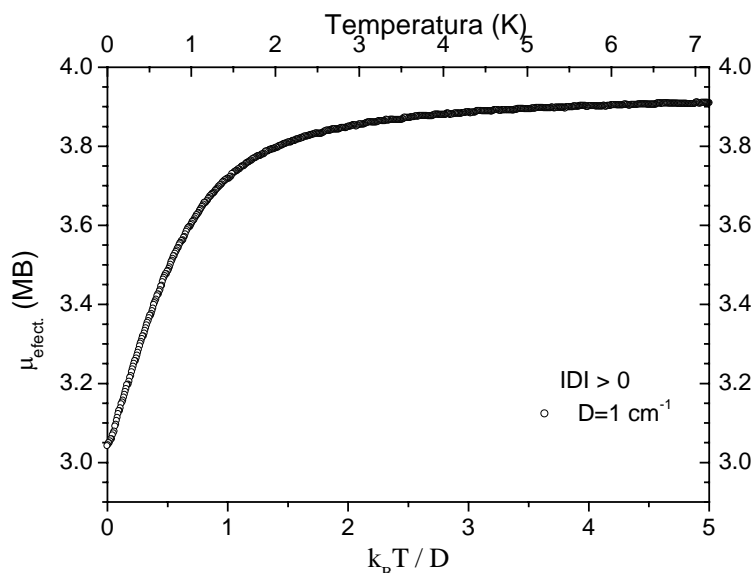


Figura 2.5 μ_{ef} en función de la temperatura para sistemas de espín $S = 3/2$ con desdoblamiento de campo cero

* $\chi T = 1.87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ en el caso de especies con $S = 3/2$.

cabe señalar que las anteriores expresiones son válidas solo en el caso que $D \gg g\beta_e H$, de no ser así, un desarrollo completo de la ecuación 2.14 sin aproximaciones es necesario.

2.1.7 Medidas de susceptibilidad magnética de sistemas de Cr(III)

Los sistemas de Cr(III) presentan 3 electrones desapareados, los cuales son la causa principal de su paramagnetismo, por ello es necesario, tener en cuenta algunos conceptos básicos de comportamiento magnético en compuestos de coordinación. Aquí solo mencionaremos características generales mostradas por este tipo de sistemas.

En general, en iones con término basal A y E las propiedades magnéticas pueden ser asignadas como predominantemente de espín dado que gran parte del momento angular orbital es ocultado, opacado o “*apagado*” por el campo cristalino de los ligantes, en el caso particular del término basal A_{1g} el ocultamiento del momento orbital es casi completo, dando como resultado que el valor de g sea casi idéntico al valor mostrado por el electrón libre y el desdoblamiento de campo cero es usualmente pequeño ($D < 0.1 \text{ cm}^{-1}$). En los términos A y E, el ocultamiento es parcial lo cual reditúa en anisotropía en el valor de g , desviaciones del valor del momento dado solo por espín y grandes desdoblamientos de campo cero para los multipletes de espín, dobletes de Kramer.

El Cr(III) en ambiente octaédrico presenta una configuración particularmente estable, orbitales t_{2g} semillenos. En el estado base $^4A_{2g}$ el momento orbital es despreciable por tanto tiene muy poca anisotropía magnética, menor al 1%. [61] Además, debido al ocultamiento orbital, el desdoblamiento a campo cero del estado base, $S = 3/2$, es frecuentemente menor a 1 K ($1\text{K} = 0.69 \text{ cm}^{-1}$), incluso en sistemas octaédrico distorsionados la contribución dipolo - dipolo es menor al 5 % a la contribución espín - órbita.

En general, los sistemas de Cr(III) presentan un valor de momento magnético efectivo de 3.87 MB, considerando únicamente contribuciones solo por espín, el cual es observado experimentalmente de forma frecuente (3.7 - 4.0 MB) y, debido a la ausencia de contribución orbital, se esperaría que su comportamiento magnético (χT) sea independiente de la temperatura (comportamiento tipo Curie). Sin embargo, experimentalmente se ha observado que no es así, Un ejemplo de esto lo podemos observar para los compuestos $[\text{Cr}(\text{bipy})(\text{ox})_2]\text{AsPh}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) y $[\text{NaCr}(\text{bipy})(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**); [69]

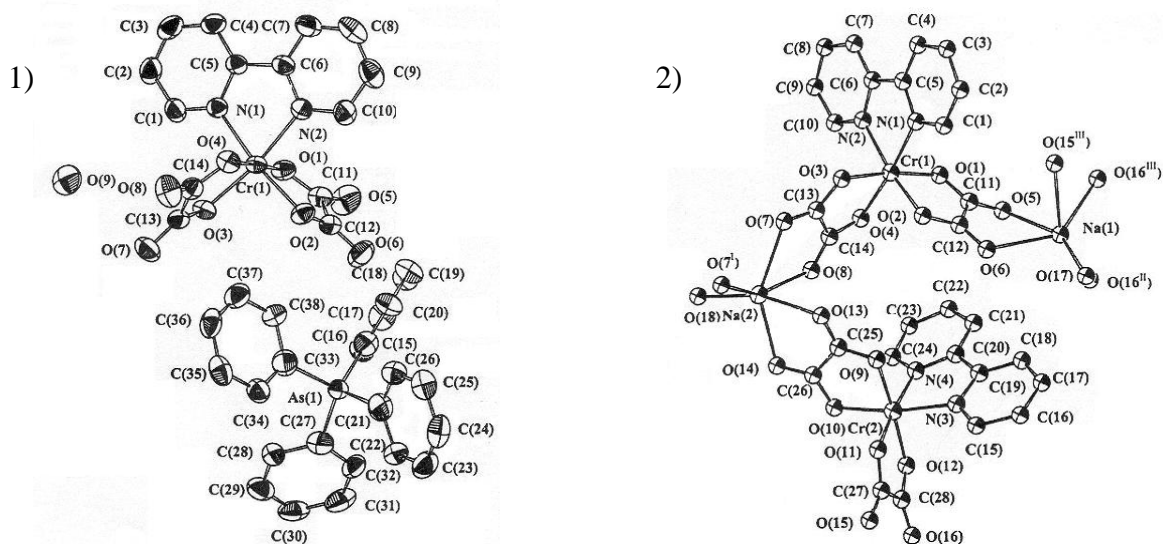


Figura 2.6 Estructuras cristalinas para 1) $[\text{Cr}(\text{bipy})(\text{ox})_2]\text{AsPh}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 2) $[\text{NaCr}(\text{bipy})(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

los cuales muestran variación en su comportamiento magnético con respecto a la temperatura;

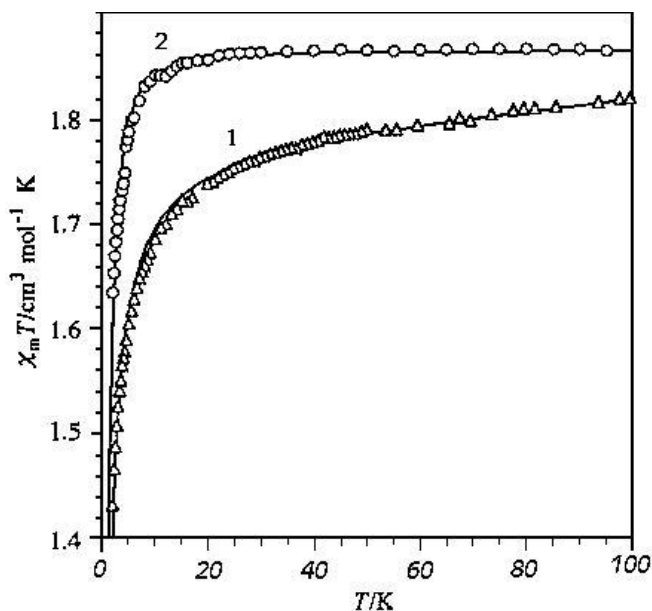


Figura 2.7 Dependencia de la temperatura de $\chi_m T$ para 1) $[\text{Cr}(\text{bipy})(\text{ox})_2]\text{AsPh}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 2) $[\text{NaCr}(\text{bipy})(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ambos compuestos fueron interpretados en términos de compuestos mononucleares y mediante un planteamiento combinado de los modelos de Curie-Weiss y Van Vleck;

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{3k(T-\theta)} (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}) \quad (2.19)$$

un análisis estadístico por mínimos cuadrados permite obtener los siguientes valores

Tabla 2.2 Valores de mejor ajuste para los datos de χT en función de la temperatura para (1) y (2)

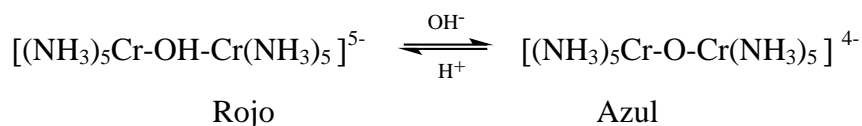
Compuesto		D(cm ⁻¹)	g	θ (cm ⁻¹)	R
[Cr(bipy)(ox) ₂]AsPh ₄ ·H ₂ O	(1)	0.2	1.97	-0.5	1.6 x 10 ⁻⁵
[NaCr(bipy)(ox) ₂ (H ₂ O)]·2H ₂ O	(2)	1.6	1.99	-0.05	3.0 x 10 ⁻⁵

donde R es un factor de ajuste estadístico (χ^2) definido por la ecuación;

$$R = \frac{\sum [(\chi)_{\text{obs}} - (\chi)_{\text{calc}}]^2}{[(\chi)_{\text{obs}}]^2} = \chi^2 \quad (2.20)$$

En ambos casos se observa un comportamiento magnético para especies monoméricas que siguen un comportamiento tipo Curie-Weiss, la diferencia en el valor de la constante de Weiss (θ) en los compuestos es atribuido a diversas causas: en el compuesto (1) un débil traslape de los grupos bipyridina (distancia entre los planos de las bipyridinas es 3.7 Å) de dos unidades [Cr(bipy)(ox)₂] adyacentes proveyendo un camino para que un ligero acoplamiento magnético ocurra entre los centros de Cr(III), distancia internuclear Cr-Cr mayor a 7.1 Å. En la estructura cristalina del compuesto (2) se aprecia al átomo de sodio como puente entre las especies [Cr(bipy)(ox)₂] y a pesar de tener una menor distancia metal – metal, la distancia Cr- Cr es 6.867 Å, el acoplamiento es un orden de magnitud menor. En este sentido, un aspecto interesante se ha observado en [LCr^{III}{ μ -(dmg)₃Zn^{II}}-Cr^{III}L]²⁺ [70] en el cual L = 1, 4, 7-trimetil-1, 4, 7-triazaciclononano y dmg es el anion dimetilglioximato y en [cis-{(ciclám)Cr(OH)₂}}₂Zn(S₂O₆)](S₂O₆)·6H₂O [71] en los cuales hay un acoplamiento magnético entre los átomos de cromo (III) teniendo al Zn(II) como átomo puente.

Este tipo de acoplamiento antiferromagnético generalmente se presenta en compuestos de tipo hidroxio dado que tienen la tendencia a formar especies diméricas vía los puentes -OH, de ahí que el momento magnético muestre una dependencia con la temperatura teniendo un valor aproximado de 1.3 MB a 300 K llegando incluso hasta un valor cercano a cero abajo de 100 K cuando el puente formado es de tipo -oxo vía enlace d_{π} - p_{π} [72].



Esta comportamiento se ha observado también con grupos acuo, carbonato o ciano como grupo puente y la magnitud de dicha constante de acoplamiento magnético, J , se ha observado que

depende tanto de la distancia que hay entre dichos centros ($r^{-1/2}$), de la temperatura, y del número de puentes hidroxilo existente en la molécula [73] como puede verse a continuación:

Tabla 2.3 Parámetros de comportamiento magnético de diversas especies de Cr(III)

Compuesto	Ligante puente	Dist. Cr-Cr (Å)	J (cm^{-1})	μ_{ef} (MB)	ref
$[(\text{Me}_3\text{-tame})\text{Cr}_2(\text{OH})_3]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Tri- μ -OH	2.6359	-147	----	74
$[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$	μ -OH	----	-32.3	5.0	72
$[\text{L}_2(\text{acac})_2\text{Cr}_2(\text{H}_3\text{O}_2)](\text{PF}_6)_3$	$\text{HO}\cdots\text{H}_2\text{O}$	5.583	-0.30	----	73
α - <i>cis</i> - $[(\text{pico})_4\text{Cr}_2(\text{H}_3\text{O}_2)_2]\text{I}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{HO}\cdots\text{H}_2\text{O}$	5.118	-1.14	----	73
$[(\text{NH}_3)_2(\text{ciclám})_2\text{Cr}_2(\text{CO}_3)]\text{I}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	μ - CO_3	5.964	-5.2	5.3	75
$[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{CN})\text{Cr}(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_5\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	μ -CN	----	-32.3	5.2	76
$[\{(\text{ciclám})\text{Cr}(\text{OH})_2\}_2\text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_6)](\text{S}_2\text{O}_6)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	O-Zn-O	6.08	-1.61	5.5	71
$[\text{Cr}(\text{bispicMe}_2\text{en})(\text{OH}_2)(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$	$\text{HO}\cdots\text{H}_2\text{O}$	4.999	6.67	3.9	71
<i>Cis</i> - $[\text{Cr}(\text{ciclám})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{S}_2\text{O}_6)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{HO}\cdots\text{H}_2\text{O}$	4.925	≈ 0		77
<i>Cis</i> - $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{I}_2$	$\text{HO}\cdots\text{H}_2\text{O}$	----	0.5	----	77
<i>trans</i> - $[\text{Mn}(\text{ciclám})\text{Cl}_2](\text{NO}_3)$	N—H...Cl	6.547	< 1.0	4.9	78

Me₃-tame= N,N',N''-trimetil-1,1,1-tris(aminometil)etano, L = 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano, acac= acetil acetato y pico= 2-picolilamina, bispicMe₂en= N,N'-bis(2-piridilmetil)-N, N'-dimetil-1,2-etanodiamina.

En compuestos del tipo *cis*- $[\text{Cr}(\text{N}_4)(\text{OH}_2)(\text{OH})]^{2+}$ donde N₄ son ligantes mono o polidentados enlazado por nitrógeno se ha observado que se comportan como especies diméricas en estado sólido, monómeros enlazados a través de puentes de hidrógeno. En dichas especies se plantea una débil interacción antiferromagnética entre los centros de cromo (III) debido a que se ha observado un máximo en el trazo de susceptibilidad magnética en función de la temperatura y por espectroscopia RPE estados triplete y quintuplete. [77]

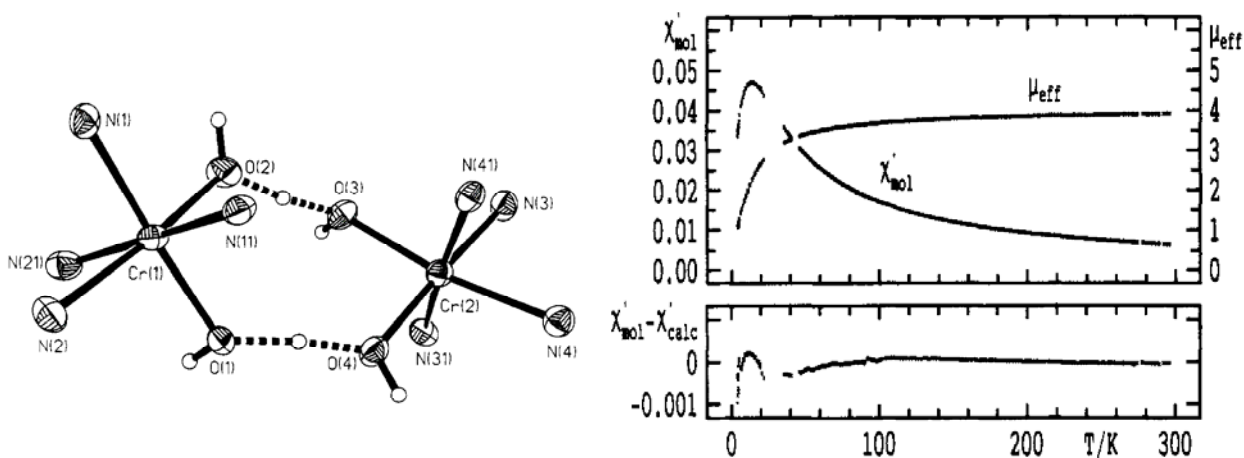


Figura 2.8 (izquierda) Vista de la primer esfera de coordinación, (derecha) grafica de la susceptibilidad magnética (escala izquierda) y momento magnético efectivo (escala derecha) del catión binuclear $[\text{Cr}(\text{bispicMe}_2\text{en})(\text{OH}_2)(\text{OH})]^{2+}$ en el cristal de la sal de perclorato. [73]

En el compuesto *cis*-R,S,S,R-[Cr(*ciclam*)(OH)₂]₂NO₃ donde el ligante *ciclam* esta en forma doblada, los grupos hidroxilo en posición *cis* y la distancia Cr - Cr es 4.925 Å, se observa una débil interacción antiferromagnética la cual Goodson y colaboradores [77] la atribuyen a interacción magnética a través del puente de hidrógeno;

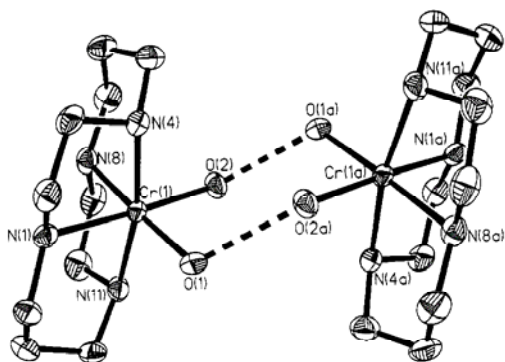


Figura 2.9 Vista del catión binuclear *cis*-R,S,S,R-[Cr(*ciclam*)(OH)₂](OH)₂²⁺ en el cristal de la sal doble de cloruro y yoduro

Esta interacción magnética a través de puentes de hidrógeno [79] también se ha observado en *trans*-[Mn(*ciclam*)Cl₂]₂NO₃, en la cual un protón de la amina del ligante macrocíclico interacciona con el haluro en posición axial de otra molécula;

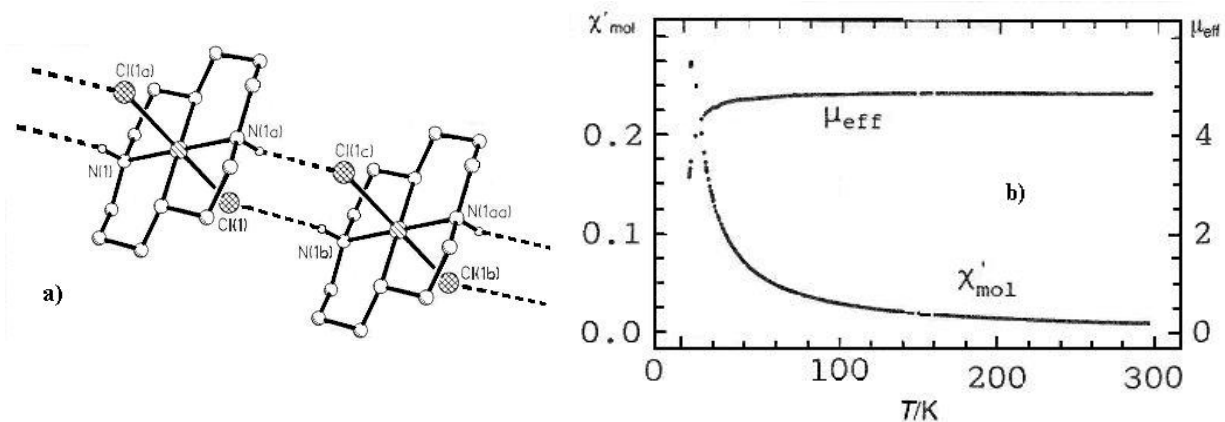


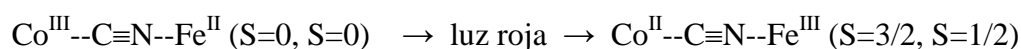
Figura 2.10 a) enlazamiento por puentes de hidrógeno entre cationes vecinos en el cristal y b) dependencia de la temperatura de la susceptibilidad magnética y el momento magnético efectivo para una muestra en polvo de [Mn(*ciclam*)Cl₂]₂NO₃. [78]

En el caso cuando no se tiene puente de hidrógeno entre los cationes, Bossek [73] observa en [Cr(*acac*)(OH)] PF₆ un momento magnético de 3.79 MB independiente de la temperatura y distancias mayores de 8 Å, lo cual manifiesta el comportamiento de la especie paramagnética en forma aislada.

2.1.8 Magnetismo foto- inducido

El término *magnetismo inducido* se refiere al cambio en las propiedades magnéticas inducidas por un estímulo externo, por lo que en el caso donde se utiliza luz como agente inductor se conoce como *magnetismo foto-inducido*. Estos cambios se explican debido a la excitación de los electrones los cuales van a poblar estados excitados con tiempo de vida largos, que pueden tener igual o diferente estado de espín, enriqueciendo o disminuyendo la magnetización de la muestra.

Este fenómeno ha sido de interés sobre todo en sistemas de hierro tipo azul de Prusia y compuestos análogos, $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, en este compuesto se observa transferencia de electrones inducida por fotones de diferente longitud de onda a través del grupo ciano el cual funciona como grupo puente. [80]



En este trabajo, los autores muestran que el ordenamiento magnético dependiente de la temperatura puede ser modificado y controlado por medio de transferencias electrónicas fotoinducidas (irradiación controlada). Sin embargo, en este caso, este fenómeno ocurre a temperaturas tan bajas, y es tan lento, para tener una aplicación práctica inmediata.

En las siguientes figuras se muestra el cambio en la respuesta magnética, magnetización, de una muestra de $\text{K}_{0.2}\text{Co}_{1.4}\text{--}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 6.9 \text{H}_2\text{O}$ al irradiarlo con luz roja (660 nm)

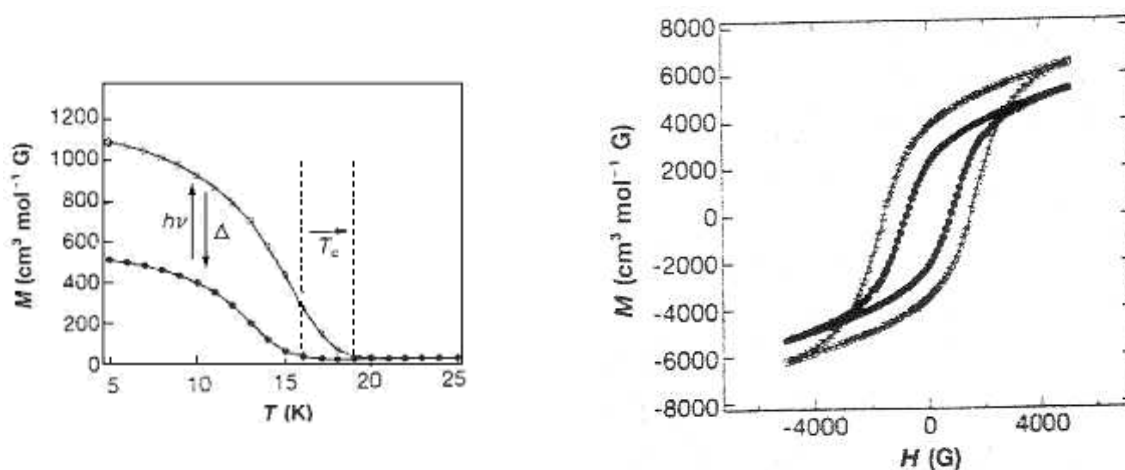


Figura 2.11 Curvas de (izquierda) magnetización, M , contra temperatura a 5 G y (derecha) magnetización versus campo magnético, H , de una muestra de $\text{K}_{0.2}\text{Co}_{1.4}\text{--}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 6.9 \text{H}_2\text{O}$ antes (•) y después (*) de su irradiación con luz roja. [81]

Otro fenómeno fotofísico interesante, es el *fotocromismo* el cual generalmente se define como la interconversión reversible inducida por luz de un sistema entre 2 formas teniendo espectros de absorción distinguiblemente diferentes [82].

Ambos fenómenos fotofísicos son concernientes con procesos que originan un estado excitado pero no resultan directamente en un cambio químico permanente (p.e distancia M-L, color, etc.), en el cual puede observarse que en el proceso de decaimiento los estados permitidos generan estados excitados no permitidos por espín, estos estados al decaer al estado base generan transiciones que bien pueden observarse como transiciones que generan calor o bien radiaciones con longitud de onda diferente que bien pueden originar vibraciones en la red (radiativas).

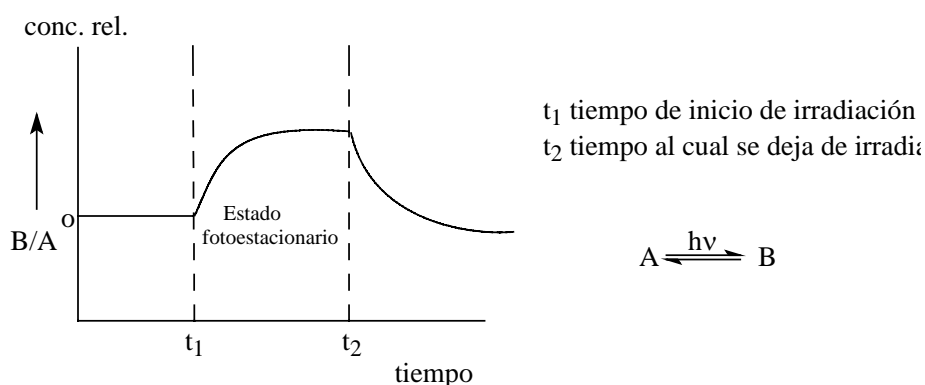


Figura 2.12 Respuesta de un sistema fotocromico simple. [83]

Un caso muy interesante son los llamados sistemas con intercambio de espín o “*spin crossover*”, los cuales han sido observados en un número considerable de compuestos moleculares que contienen iones de metales de transición ($3d^4$ a $3d^7$) en ambiente octaédrico y que es dominado ampliamente por Fe(II). En estos sistemas una especie de bajo espín (LS) se intercambia mediante algún estímulo externo (temperatura, termo-, presión, piezo- ó luz, foto-estímulo) a un sistema de alto espín (HS). Una particularidad de estos sistemas es que el cambio de espín no solo origina cambios en el magnetismo [5.6 (HS) \rightleftharpoons 0.0 MB (LS) para Fe(II)] sino también en otras propiedades tales como el color [rojo (HS) \rightleftharpoons blanco (LS)] o en la estructura molecular [$T_{Fe-N} = 2.16$ (HS) y 1.96 (LS) Å], entre otras.

En el caso particular de cromo, solo se ha reportado el intercambio de espín mediante algún estímulo externo (temperatura, termo-, presión, piezo- ó luz, foto-estímulo) en un compuesto de Cr(II); $[Cr(depe)_2Cl_2]$ donde $depe = 1,2$ -bis(dietilfosfino)etano. [84]

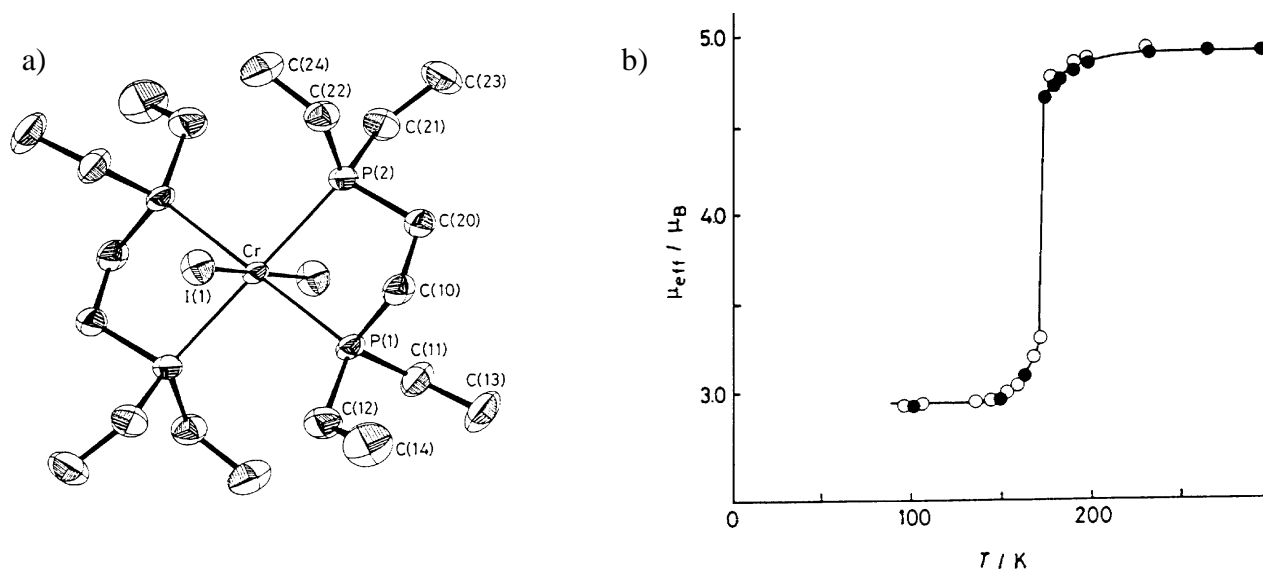
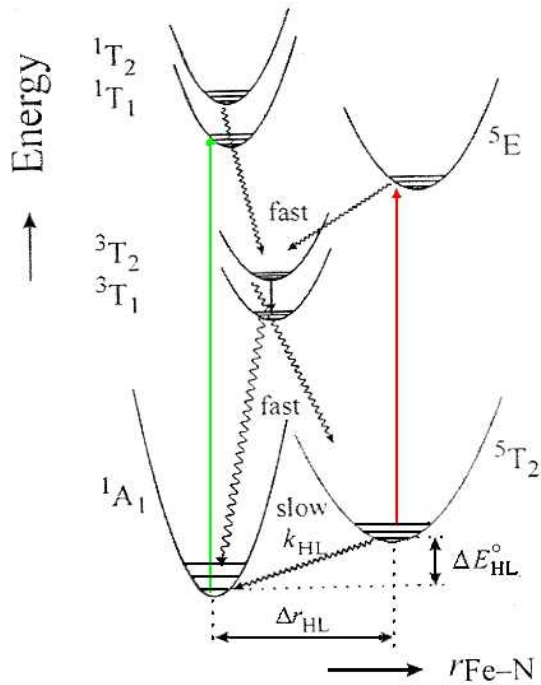
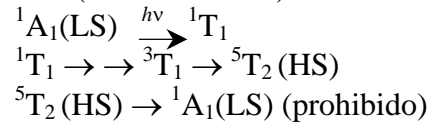


Figura 2.13 a) Estructura cristalina y b) grafica de momento magnético efectivo en función de la temperatura de $[\text{Cr}(\text{depe})_2\text{Cl}_2]$; depe= 1,2-bis(diethylfosfino)etano

El fenómeno inducido por luz se observó a mediados de los años 80's en un compuesto de Fe(II) de bajo espín el cual se convertía por efecto luminoso en un sistema de alto espín, de ahí en adelante este tipo de sistemas han sido ampliamente estudiados, principalmente lo que se conoce como *atrapamiento de estados de espín excitados inducidos por luz* (Efecto LIESST, [85]). En este efecto, la luz induce transiciones electrónicas que originan que los electrones vayan a estados excitados que en su proceso de decaimiento generen estados meta estables que son las causales de la diferencia en comportamiento magnético. En la siguiente figura se muestra en forma esquemática el mecanismo propuesto para este fenómeno.



Proceso de relajación en cascada
(efecto LIESST)



el proceso inverso también es posible
(LIESST inverso)

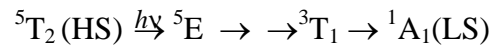


Figura 2.14 Mecanismo propuesto del intercambio de espín fotoinducido en sistemas de Fe(II)

En sistemas con Fe(II), estos estados meta-estables han sido observados mediante espectroscopia Mössbauer.

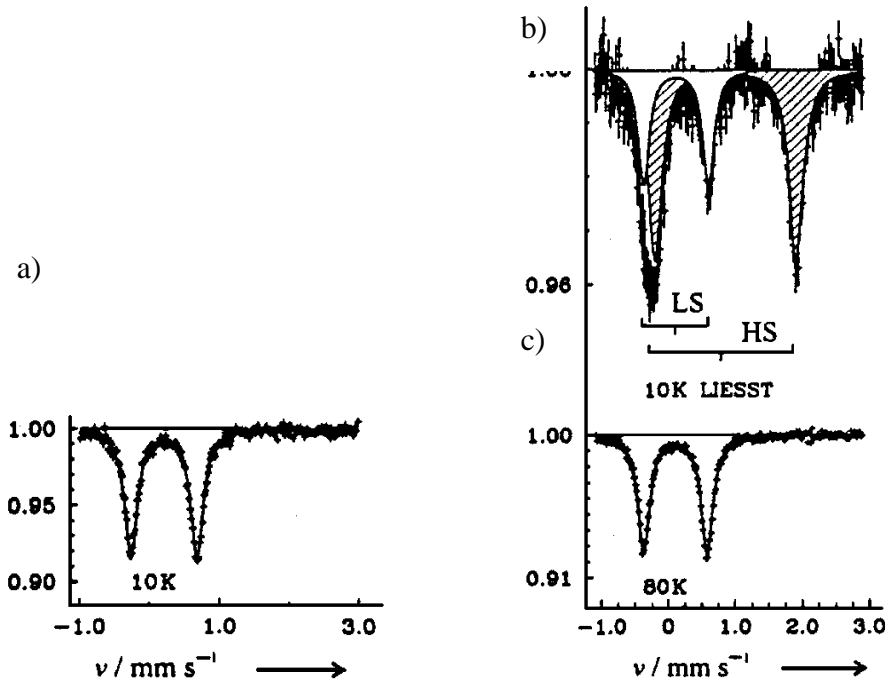


Figura 2.15 Espectro Mössbauer del compuesto $[\text{Fe}_{0.02}\text{Mn}_{0.98}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ a 10 K a) antes de irradiar, b) después de 30 min de irradiación con luz verde y c) después calentar a 80 K. [86]

Al ser todo esto un tema de gran interés, recientemente se están encontrando diversos efectos [87] ocasionados por la luz tales como:

- ✓ Histéresis térmica inducida por luz (LITH)
- ✓ Histéresis térmica por una perturbación inducida por luz (LIPTH)
- ✓ cambio de espín inducido por la luz y dirigida al ligante (LD-LISC) [88]
- ✓ isomería *cis-trans* del ligante coordinado y
- ✓ transferencia energética ligante - metal

2.2 Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)

La resonancia paramagnética electrónica (RPE) es una técnica espectroscópica similar, conceptualmente, a la muy familiar resonancia magnética nuclear (RMN). Ambas se basan en la interacción de radiación electromagnética con momentos magnéticos de la materia, en el caso de RPE se usa principalmente para el estudio de sustancias que tengan al menos un electrón desapareado (sustancias paramagnéticas) tales como radicales libres[89], compuestos de lantánidos [20a, 90], centros de color, iones de metales de transición tanto en complejos de coordinación [91, 92] como en sistemas biológicos [93, 94] entre otros.

La resonancia paramagnética electrónica permite *conocer* y dar una *descripción* del *ambiente magnético local* que sienten los electrones. Además, da idea sobre la *estructura electrónica* de los compuestos bajo estudio.

Así como escribió Carlin [68]: “*While the magnetic measurements measure a property that is thermally averaged over a set of energy, EPR measures properties of the levels individually*” (mientras las medidas de susceptibilidad miden una propiedad que es térmicamente promediada sobre una serie de niveles de energía, la RPE mide propiedades de los niveles individualmente).

En 1945, Zavoiski [95] descubrió el fenómeno de resonancia paramagnética electrónica y desde entonces se empezó a aplicar a sistemas paramagnéticos de metales de transición como Fe, Mn, Cu, etc., principalmente en forma de sales, y de inmediato le siguió la teoría desarrollada por Bleaney [96], Abragam, Pryce [97] y otros [98]. Aunque, el desarrollo teórico actual es considerable, la gran mayoría de estas soluciones teóricas usan métodos aproximados para resolver el Hamiltoniano de espín [99] en cuestión, típicamente mediante el uso de teoría de perturbaciones [91, 100, 101].

2.2.1 Resonancia Paramagnética Electrónica en banda X (9.45 GHz)

El fenómeno de Resonancia Paramagnética Electrónica: En resumen, el fenómeno de RPE puede ser descrito como la observación de transiciones inducidas por una fuente de radiación electromagnética oscilante (ν) entre los niveles de energía de un sistema de dipolos magnéticos

electrónico, descrito en forma equivalente como un sistema de “espín”. Las transiciones son frecuentemente observadas entre los niveles electrónicos del sistema desdoblados por un campo magnético externo (B), referido como desdoblamiento Zeeman. Con el paso de los años, el intervalo de frecuencias de radiación electromagnética utilizadas para inducir las transiciones se ha extendido de la frecuencia convencional de RPE (banda X a 9.5 GHz) a, hoy en día, la región de las ondas milimétricas, banda W a 95 GHz, e incluso hasta 3 THz empleando para ello potentes imanes superconductores que generan campos de hasta 25 Teslas por lo que también se le conoce como espectroscopia RPE a altos campos y/o altas frecuencias (HF-EPR).

Tabla 2.4 Bandas y frecuencias usadas en Resonancia Paramagnética Electrónica

Banda	Intervalo (GHz)	Frecuencia (GHz)	Energía (cm ⁻¹)	Campo central* (Gauss)
L	0.39-1.55	1.5		540
S	1.55-3.90	3.0	0.16	1100
C	3.90-6.20	6.0		2200
X	6.20-10.9	9.5	0.31	3400
K	10.9-32	23		8200
Q	32-46	34.5	1.16	13000
V	45-56	50		18000
W	75-110	95	3.1	34000
D	110-130	120		46500

* campo magnético en la cual aparece una señal central con $g = 2.0$

El Formalismo del Hamiltoniano de Espín; El experimento RPE registra la respuesta de una muestra paramagnética a la radiación electromagnética oscilante en presencia de un campo magnético estático. Por lo tanto, para interpretar el espectro RPE necesitamos considerar todas las interacciones entre el paramagneto y el campo magnético aplicado.

La energía de un átomo o ion d^n que contiene electrones desapareados o núcleos con espín no nulo ($I \neq 0$), expresado con base al modelo de la teoría cuántica está dado por la relación:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.21)$$

mediante [102] el siguiente Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{elec}} + \hat{H}_{\text{CF}} + \hat{H}_{\text{LS}} + \hat{H}_{\text{ZE}} + \hat{H}_{\text{SS}} + \hat{H}_{\text{HF}} + \hat{H}_{\text{ZN}} + \hat{H}_{\text{II}} + \hat{H}_{\text{Q}} \quad (2.22)$$

donde H_{elec} es el operador **Hamiltoniano electrónico total**, compuesto por la suma de la energía cinética (\hat{T}) y la energía potencial (\hat{V}) de cada electrón y las energías de repulsión de los electrones entre sí y es del orden de 10^4 a 10^5 cm^{-1}

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.23)$$

en tanto que \hat{H}_{CF} es el efecto del campo cristalino producido por los ligantes en la energía de los orbitales y \hat{H}_{LS} es el acoplamiento espín del electrón con su propio componente orbital. Así, los tres primeros términos constituyen el Hamiltoniano atómico y los seis restantes: efecto Zeeman electrónico (\hat{H}_{ZE}), interacción espín – espín (\hat{H}_{SS}), interacción electrón – núcleo (\hat{H}_{HF}), interacción núcleo – núcleo (\hat{H}_{II}) e interacción cuadrupolar (\hat{H}_Q) constituyen lo que se conoce como el **Hamiltoniano de espín**, dado que solo considera la interacción del espín, ya sea nuclear o electrónico.

Como el experimento RPE se lleva a cabo en la presencia de un campo magnético conviene analizar un poco las interacciones que se llevan a cabo en tales circunstancias.

Primeramente, la energía E de un sistema está dada por el campo magnético aplicado y el momento magnético (μ) en la dirección del campo:

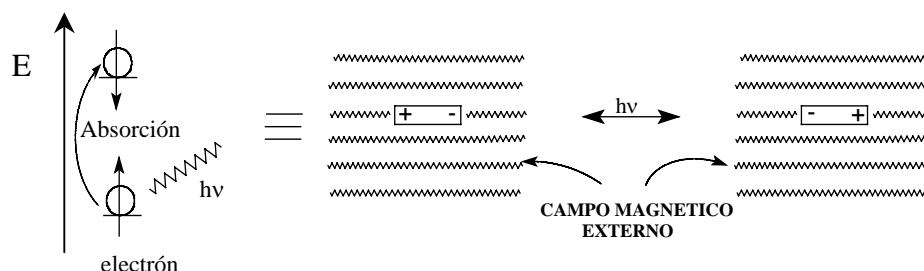


Figura 2.16 Desdoblamiento de los niveles electrónicos y el efecto que causa la absorción de energía en la orientación del electrón.

$$E = -\mu \cdot B \quad (2.24)$$

Para el caso más simple, un electrón libre ($S = 1/2$ y $m_s = \pm 1/2$), el momento magnético resultado del momento de espín intrínseco (μ_e) está definido por:

$$\mu_e = -g \beta S \quad (2.25)$$

donde β y g tienen el significado dado anteriormente y m_s es el momento de espín en unidades de $h/2\pi$, así un electrón puede tener 2 estados energéticos dependiendo de su número cuántico m_s , la componente S en la dirección del campo B, para el cual una transición puede ser inducida entre estos niveles aplicando, como se mencionó anteriormente, un campo magnético oscilante perpendicular a B tal que se cumpla con la condición de resonancia dada por:

$$\Delta E = h \nu_0 = g_e \beta B_0 \quad (2.26a)$$

$$\nu \text{ (GHz)} = (g\beta / h) B = 2.802494 (g/g_e) B^* \quad (2.26b)$$

* Una simplificación conveniente es: $g = 714.48 [\nu(\text{GHz}) / B(\text{G})]$

En la ecuación 2.26a se puede apreciar que la diferencia en energía entre ambos niveles es lineal con respecto al campo magnético aplicado, esta interacción se le conoce como efecto Zeeman electrónico, así una transición es observada cuando el campo magnético separa los niveles energéticos electrónicos una magnitud igual a la energía de la radiación aplicada.

Existen además otras interacciones que pueden contribuir a la energía de los niveles electrónicos, uno de ellos es cuando el electrón interactúa con el núcleo del centro paramagnético, el cual tiene espín nuclear diferente de cero, esta interacción se le conoce como interacción hiperfina, esta misma interacción electrón- núcleo es posible observarla cuando algún núcleo de un átomo vecino (del o los ligantes en el caso de complejos con metales de transición) interactúa con el electrón por lo que en este caso se le conoce como interacción superhiperfina. Por último, un término de interacción Zeeman nuclear es posible, $\beta_N g_N I \cdot H$, sin embargo muy pocos sistemas manifiestan su presencia.

Otro término importante, en sistemas de espín $S \geq 1$, es el que considera la interacción mutua entre distintos electrones. Este término es denominado *desdoblamiento a campo cero* o de *estructura fina* y como se menciona anteriormente, ecuación 2.12, es de la forma:

$$\hat{H}_{zfs} = D \left[S_Z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E \left[(S_X^2 - S_Y^2) \right] \quad (2.27)$$

donde S es el espín electrónico (escalar) y S_x , S_y , S_z son las componentes del momento de espín sobre los ejes magnéticos de la molécula respectivamente, en tanto D y E se les denomina parámetros de distorsión axial y rómbico, respectivamente [103].

De todos estos términos de interacción magnética, para los sistemas de Cr (III), sólo los términos Zeeman y campo cristalino describen satisfactoriamente los espectros obtenidos experimentalmente por lo que es menester dar una breve descripción de estos términos.

Interacción Zeeman (factor espectroscópico g). El factor g o parámetro de desdoblamiento espectroscópico g es un factor que surge de la apertura de los niveles electrónicos en un campo magnético.

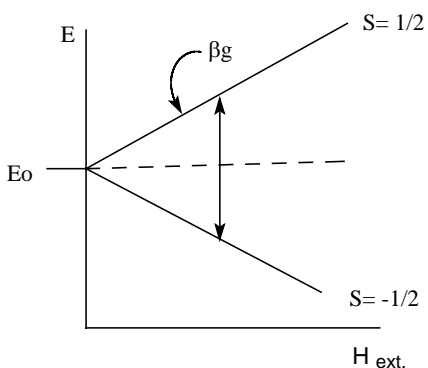


Figura 2.17 Desdoblamiento de los niveles electrónicos por efecto de un campo magnético aplicado para un sistema de espín $S = 1/2$

El parámetro g es una propiedad única de la molécula como un todo y es independiente de cualquier interacción electrón – núcleo, interacción *hiperfina*, que pueda estar presente.

En estado sólido, el valor de g frecuentemente es dependiente del ángulo formado por el campo magnético y los ejes de simetría del campo eléctrico o molecular de la especie paramagnética, en tal caso se dice que existe una interacción anisotrópica y su valor depende de la orientación de los ejes magnéticos de la molécula con respecto al campo magnético aplicado, de esta forma es posible tener tres valores principales, g_x , g_y y g_z ,* a lo largo de tres ejes ortogonales por lo que diferentes valores en las componentes del parámetro g proveen información acerca de estados excitados acoplados magnéticamente y la dependencia direccional de este acoplamiento.

En un electrón libre el valor de g es de 2.0023, g_e ,† sin embargo, en el caso de electrones desapareados en un ión o átomo, estos poseen momento angular orbital en adición al momento de espín los cuales se acoplan para dar un momento angular total J . Así, una primera aproximación al factor espectroscópico g esta dado por el factor electrónico de Landé, g_L :

$$g_L = 1 + \frac{[J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)]}{[2J(J+1)]} \quad (2.28)$$

En iones de metales de transición, un campo eléctrico o molecular generado por los ligantes o iones vecinos (e incluso su estado de oxidación) frecuentemente ocultan o “*apaga*” parcialmente el movimiento orbital de los electrones originando que solo el momento de espín S interactúe con el campo magnético aplicado

* Estos son frecuentemente dados por los símbolos g_{xx} , g_{yy} y g_{zz} para subrayar el hecho que están a lo largo de los ejes del tensor g

† El factor de desdoblamiento electrónico para el electrón libre es una de las constantes físicas más precisas conocidas, $g_e = 2.002319304386(20)$, sin embargo el símbolo g es utilizado cuando el electrón interactúa con otras partículas o manifiesta otros efectos tal como acoplamiento espín-órbita moviendo su posición en cuyo caso $g \neq g_e$

$$\hat{H} = \beta_e \cdot \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{B} + \lambda \cdot \vec{L} \cdot \vec{S} = \beta_e \cdot g' \cdot \vec{S} \cdot \vec{B} \quad (2.29)$$

Esta pequeña contribución orbital hace que para este tipo de compuestos el valor de g (o bien g' dentro de la ecuación 2.29) no sea exactamente el mismo que g_e y hace que g sea una propiedad característica de dicho especie paramagnética.*

Interacción Espín - Espín, desdoblamiento a campo cero. La teoría de campo cristalino tiene su inicio en 1929 por Bethe, pero no fue sino hasta los años cincuenta cuando empezó a aplicarse a problemas químicos, esta teoría supone que un átomo reside en un campo eléctrico cuyas fuentes son cargas puntuales producidas por los átomos enlazados (ligantes).

En el caso de la espectroscopia RPE en sistemas con mas de un electrón desapareado, $S > 1/2$, un electrón siente un campo eléctrico generado por los otros electrones desapareados presentes aun en ausencia de un campo magnético externo, por lo que como se señalo anteriormente, los *parámetros de desdoblamiento de los niveles energéticos a campo magnético aplicado cero* (D y E) permiten describir distorsiones de la simetría cúbica y el Hamiltoniano de espín correspondiente es de la forma:

$$\hat{H}_{zfs} = D \left[S_Z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E \left[(S_X^2 - S_Y^2) \right] \quad (2.27)$$

Aunque el efecto del termino *zfs* en el espectro es complejo se pueden mencionar algunas pautas importantes. Así, cuando D es cero, y debido a las reglas de selección en RPE ($\Delta m_s = \pm 1$), solo una señal triplemente degenerada es observada. Cuando D es diferente de cero ($2|D| \neq 0$), figura 2.18, la transición $1/2 \leftrightarrow -1/2$ se mantiene permitida a $h\nu = g_{\parallel} \beta_e H$, en tanto las transiciones permitidas $3/2 \leftrightarrow 1/2$ y $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ modifican su posición, la primera aparece en $h\nu = g_{\parallel} \beta_e H + 2|D|$ y la ultima en $h\nu = g_{\parallel} \beta_e B - 2|D|$. Así las transiciones observadas dependen fuertemente de la magnitud relativa de la frecuencia utilizada, $h\nu$, y de la magnitud del parámetro D.

* Como se puede apreciar, una gran parte de este mezclado depende de la magnitud de la constante de acoplamiento espín -órbita (ζ) monolectrónica y este se incrementa rápidamente con el número atómico.

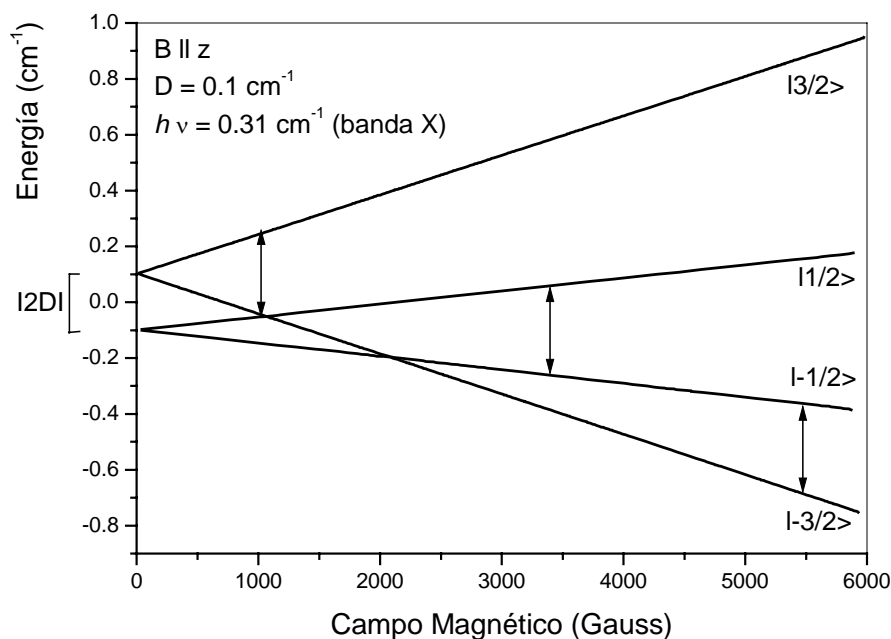


Figura 2.18 Niveles de energía y transiciones observables para un sistema cuarteto, $S = 3/2$, en un campo axial, $D \neq 0$ y $E = 0.0 \text{ cm}^{-1}$

El parámetro D , dada su relación con el eje magnético z , permite predecir distorsiones del eje z con respecto al plano xy por lo cual se le conoce como parámetro de distorsión tetragonal. Así mismo el signo del parámetro D es importante dado que permite identificar cual de los dos dobletes de Kramer ($\pm 1/2$, $\pm 3/2$) constituyen el estado base. En general, experimentos a temperatura ambiente solo indican la magnitud de los parámetros de campo cristalino, simulaciones con el mismo valor de D positivos y negativos conducen a espectros idénticos. Mediciones a baja temperatura permite identificar el signo de D y E , el principio físico es muy sencillo: cuando uno hace mediciones a muy baja temperatura, esto si no hay otros cambios causados por efectos de relajación, entonces las diferencias entre las poblaciones de Boltzmann de los diversos niveles energéticos son lo suficientemente grandes para mostrar diferencias en la intensidad relativa de las transiciones de estructura fina. No obstante, esto no modifica la posición de las señales observadas en el espectro de RPE.

Si D presenta un signo positivo, el estado basal es el estado de espín menor, el cual a baja temperatura incrementa su población aumentando la intensidad de la transición central en el espectro RPE. En el caso de un valor de D negativo, como en el caso de Cr (III) en rubí ($\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$), el diagrama de energías se invierte y los niveles electrónicos $\pm 3/2$ son de menor energía por lo que las transiciones que conectan estos niveles energéticos serán ahora más intensas, hasta por un factor de 10 con respecto al observado si D es positivo [101, 104].

En tanto, el parámetro E, conocido como parámetro de distorsión rómbica o trigonal, depende de los ejes magnéticos x e y. Este parámetro mide diferencias en el acoplamiento dipolar entre dichos ejes e involucra el mezclado del estado basal con niveles excitados. Se ha encontrado además, que es sensible al medio cristalino en el cual se encuentra el centro paramagnético. Este parámetro espectroscópico ha sido poco estudiado debido a que su valor máximo, de acuerdo a la teoría, es $E = 1/3 D$, por lo que su contribución en la ecuación 2.27, y comparada a la interacción Zeeman, es despreciable, sin embargo, la sola presencia de E en el Hamiltoniano de espín, $E \neq 0$, modifica en forma importante la morfología del espectro RPE, y por ende la interpretación del mismo.

2.2.2 Resonancia Paramagnética Electrónica a campos altos y/o altas frecuencias, HF-EPR.

Un tópico reciente de las técnicas experimentales usadas para la caracterización de especies paramagnéticas es la resonancia paramagnética electrónica a altas frecuencias y por ende altos campos magnéticos (HF-EPR, operacionalmente definida como frecuencia significativamente mayor que banda Q, $\nu \gg 35$ GHz) que como se mencionó anteriormente se trabaja con frecuencias de hasta 3 THz y campos de hasta 25 Tesla. [64, 105]

Durante muchos años, espectroscopistas en RPE han trabajado frecuentemente con la frecuencia estándar de microondas 9.45 GHz, banda X, y un poco menos a 34.5 GHz, banda Q. Sin embargo, en sistemas con $S > 1/2$ (dos o más electrones desapareados) los cuales quedan descrito por el Hamiltoniano de espín:

$$\hat{H} = g \cdot \beta \cdot B \cdot S + D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E \left(S_x^2 + S_y^2 \right) \quad (2.30)$$

Si no se tiene la condición de perturbación a primer orden, $g\beta B \gg |D|$ o $g\beta B \ll |D|$, la interpretación de los datos es difícil y el trabajar RPE a altas frecuencias permite obtener espectros RPE de morfología más simple. [105]

Recientemente, esta técnica ha sido grandemente empleada para el estudio de sistemas de iones de metales de transición del tipo no-Kramer* ya sea en cúmulos que poseen alto espín [106] o bien sistemas con un gran desdoblamiento a campo cero lo cual impide su detección en la

* Iones de tipo no-Kramer son iones con un numero par de electrones desapareados, S entero, y tienen un estado base no degenerado.

frecuencia RPE convencional y se le conoce como silencioso en RPE, “*EPR silent*”,* tal como Cr(II) [107], Mn(III) [108], Fe(II) [109] y Ni(II), todos de alto espín [110] o bien centros de reacción en sistemas foto sintéticos [111] entre otros [112]. A pesar de que poco ha sido utilizada para estudiar sistemas con espín fraccionario [105, 113], HF-EPR ha permitido determinar los parámetros espectroscópicos, en una forma más clara y directa, en sistemas donde sus espectros RPE en banda X o en banda Q son complejos y/o difíciles tanto en su interpretación directa como en la simulación de los mismos. Tal es el caso de algunos sistemas con Cr(III) [114], Co(II) alto espín [115], Mn(II) [116, 117] y Fe(III) alto espín. [118]

En HF-EPR, al trabajar con un “*quantum*” de energía al menos diez veces mayor al obtenido en banda X, el uso de teoría de perturbación a primer e incluso a segundo orden es valido para sistemas que en banda convencional (banda X) no se cumple. Esto permite interpretar y simular los espectros RPE de estos sistemas, así mismo es posible separar señales que tengan valores de g muy cercanos entre sí, dado que la separación entre las señales es ahora mayor y esta dado por la ecuación:

$$\Delta B = \left(\frac{h\nu}{\beta} \right) \left(\frac{1}{g_1} - \frac{1}{g_2} \right) \quad (2.31)$$

Así, el trabajar a frecuencias y campos altos facilita la interpretación de los espectros RPE no solo por el uso de teoría de perturbaciones a primer orden sino que además simplifica notablemente la morfología del espectro RPE dado que separa las transiciones “prohibidas” de transiciones “permitidas” las cuales en banda X, aparecen todas en un intervalo muy pequeño de campo magnético mientras que en alta frecuencia todas las transiciones aparecerán bastante separadas entre sí. [119]

$$B(x, y) = \frac{B_0}{|\Delta M_s|} + \frac{D}{2} \quad \Delta M_s = \pm 2, \pm 3 \quad (2.32)$$

$$B(z) = \frac{B_0}{|\Delta M_s|} + D \quad \Delta M_s = \pm 2, \pm 3 \quad (2.33)$$

donde B_0 es el campo magnético donde aparece la transición central con $\Delta M_s = \pm 1$, esto se puede apreciar en el diagrama de variación angular los cuales son utilizado comúnmente en RPE dado que describen en forma general la posición de las transiciones RPE y la variación de su posición

* Esto ocurre cuando el desdoblamiento a campo cero es mucho mayor al quantum de energía, es decir $ZFS \gg h\nu$, por lo que transiciones RPE entre estos niveles energéticos, *transiciones entre dobletes de Kramer* no se pueden dar por lo que en sustancia paramagnéticas aparentemente normales no se observa señales RPE aun a baja temperatura.

conforme se cambia el ángulo formado por el vector campo magnético y el eje magnético z de la especie.

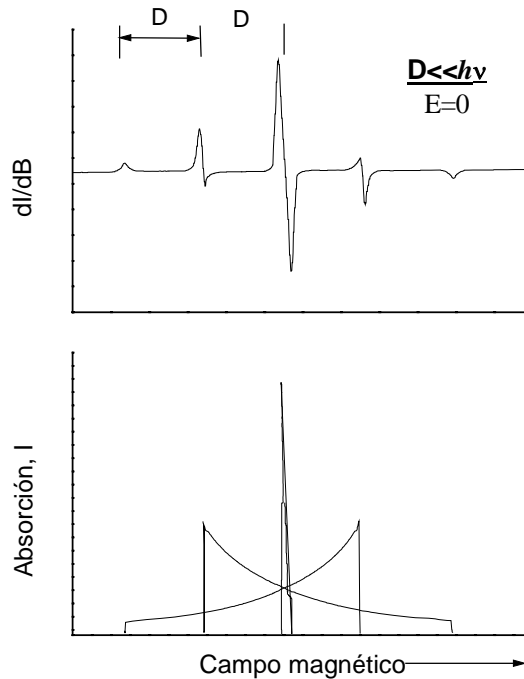


Figura 2.19 Variación angular de las líneas resonantes teóricas de la absorción y el espectro RPE de un sistemas $S = 3/2$ con moléculas aleatoriamente orientadas en un campo axial. [63]

En el caso rómbico, $|D| > 0$ y $E \neq 0$, existe poca información en la literatura tanto en la simulación e interpretación de los espectros EPR obtenidos experimentalmente.

2.2.3 Espectroscopia RPE en sistemas de Cr(III)

En el estudio de sistemas con Cr(III) mediante RPE se utiliza de forma convencional la frecuencia de 9.45 GHz (banda X) [120] y sólo un ejemplo ha sido descrito utilizando HF-EPR. [114]

El Hamiltoniano de espín que representa satisfactoriamente sistemas monoméricos de Cr (III) está dado por un término de interacción Zeeman y un término de interacción espín-espín, pese a tener un isótopo que puede presentar acoplamiento hiperfino, $I(^{53}\text{Cr}) = 3/2$ con abundancia natural de 9.5 %. De esta forma, los espectros RPE para este tipo de sistemas se describen [121] mediante el Hamiltoniano de espín:

$$\hat{H} = g \cdot \beta \cdot B \cdot S + D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E (S_x^2 + S_y^2) \quad (2.30)$$

Experimentalmente, el valor del parámetro g se encuentra en el intervalo de 1.97-1.99 y es isotrópico, no obstante poseer una anisotropía aproximadamente de 0.01. [61] Los espectros RPE

de muestras en polvo, para este tipo de sistemas en forma aislada, presentan anchos de línea mayores a 50 G lo cual dificulta la determinación precisa de los valores de g en sus distintas orientaciones. En tanto, el parámetro D puede presentar valores desde 0.004 (Cr:CsMgO) hasta 1.0 cm^{-1} en tanto que el parámetro E , de acuerdo a la teoría, puede llegar a tener un valor máximo de $1/3$ del valor de D . Sin embargo este último término con frecuencia es cero o no se considera en el Hamiltoniano de espín.

En si, los sistemas de Cr(III) han sido ampliamente investigados por Schulz-Du Bois, Pedersen, entre otros [122] y la interpretación de sus espectros RPE se basa en el artículo clásico de Pedersen & Toftlund [123]. No obstante, una completa caracterización de dichos sistemas muchas veces no es fácil dada la complejidad de los espectros RPE obtenidos, aun en soluciones magnéticamente diluidas.* A continuación se muestra una serie de espectros simulados, los cuales se utilizaran como ejemplo de la interpretación de este tipo de espectros RPE.

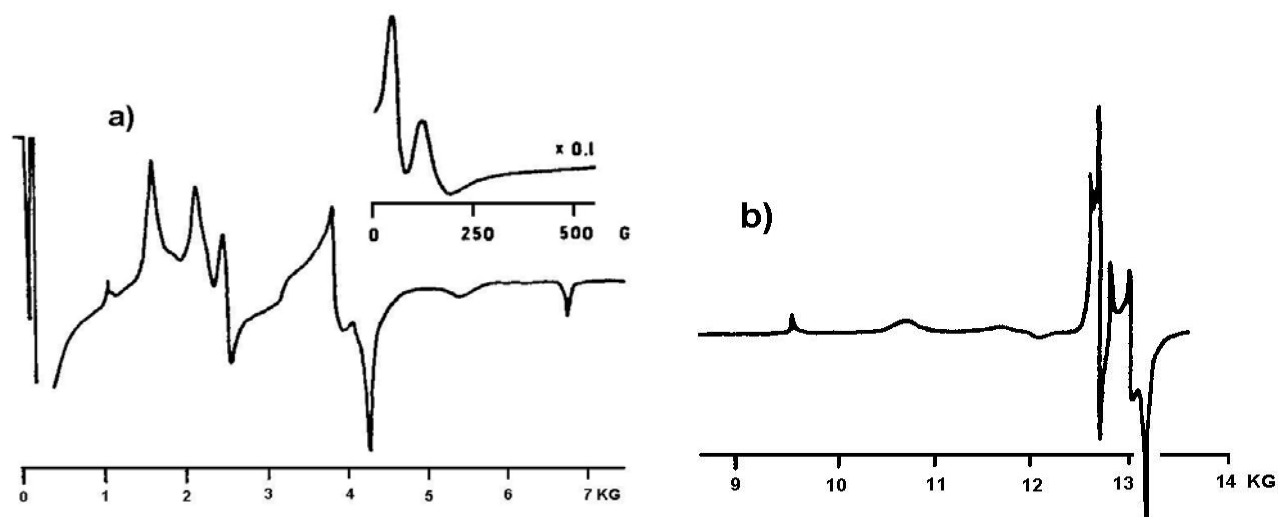


Figura 2.20 Espectros RPE en a) banda X y b) banda Q de muestras en polvo de $trans$ - $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ en $trans$ - $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$. [123]

* La mayor parte de estos estudios se hacen en sistemas donde se tiene en pequeñas cantidades Cr(III). Uno de los ejemplos mas ilustrativos, y también de los mas estudiados, es el rubí ($\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$) en donde el parámetro D presenta un valor negativo

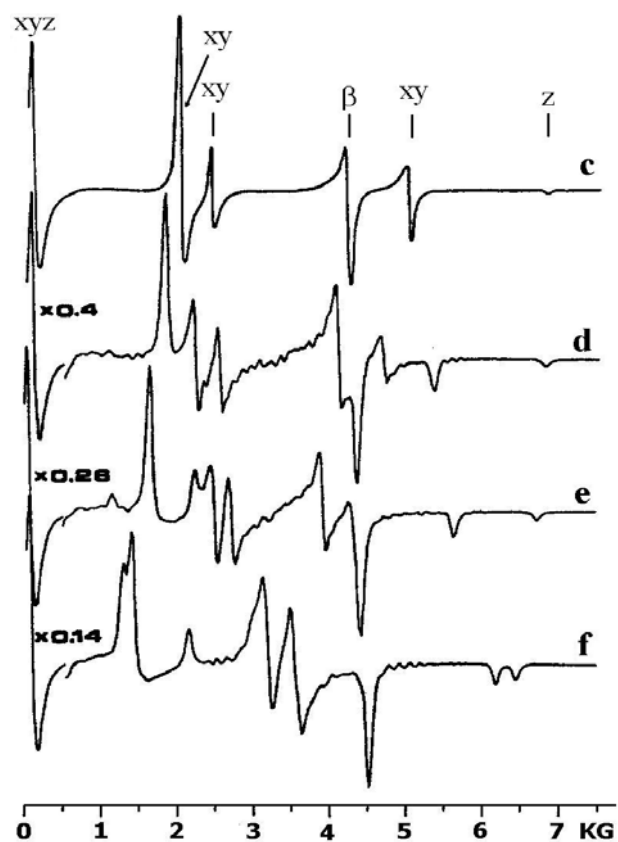


Figura 2.21 Espectros RPE simulados (banda X) para muestras de Cr(III) aleatoriamente orientadas con $g = 1.98$, $h\nu = 0.31 \text{ cm}^{-1}$ c) $D = 0.16$, $E = 0$; d) $D = 0.159$, $E = 0.01$; e) $D = 0.156$, $E = 0.02$ y f) $D = 0.144$, $E = 0.04$, las unidades de D y E son en cm^{-1} y β se refiere a transiciones en orientaciones intermedias. [123]

De esta manera, RPE permite estudiar variaciones en el ambiente magnético del centro paramagnético causado por los ligantes, como se podrá ver a continuación, la diferencia entre los espectros RPE a banda X para los compuesto en solución congelada; $[\text{Cr}(\text{TTP})\text{Cl}(4\text{-cianopiridina})]$ y $[\text{Cr}(\text{TTP})\text{Cl}(\text{acetona})]$ donde TTP es tetrafenilporfirinato²⁻. [124]

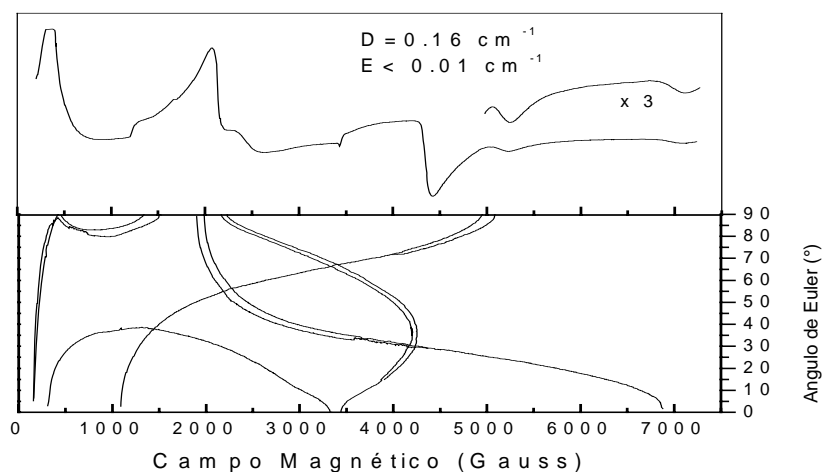


Figura 2.22 Espectro RPE y diagrama de variación angular para [Cr(TTP)Cl(4-cianopiridina)].

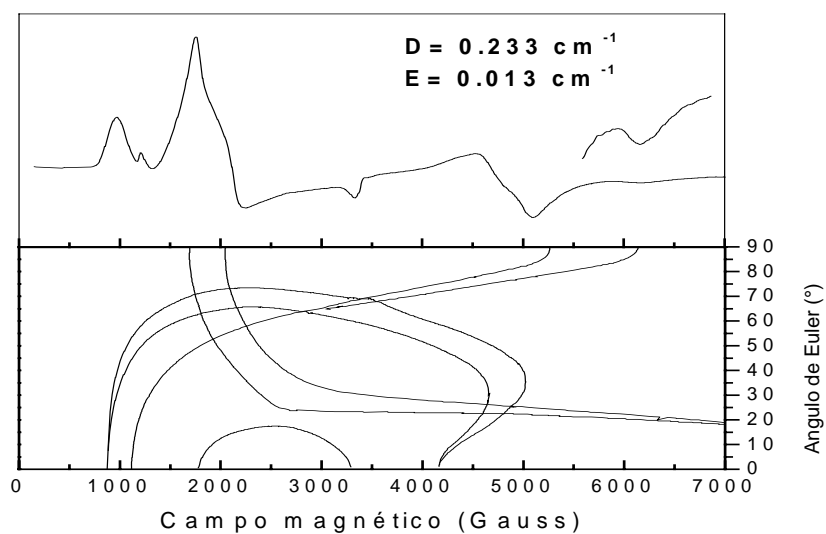


Figura 2.23 Espectro RPE y diagrama de variación angular para [Cr(TTP)Cl(acetona)].

En estos espectros RPE se puede observar, a partir de la simulación de los mismos, que el cambio de 4-cianopiridina por acetona en posición axial no solo incrementa el valor del parámetro de distorsión axial D sino que modifica al sistema haciéndolo de tipo rómbico, $E > 0.01 \text{ cm}^{-1}$.

Como siguiente ejemplo se muestra el espectro RPE en banda X para el catión [Cr(terpy)(pydca)]⁺ donde terpy es terpiridina y pydca es piridin -2, 6 -dicarboxilato disuelto en el análogo complejo de Co(III), disolución sólida.

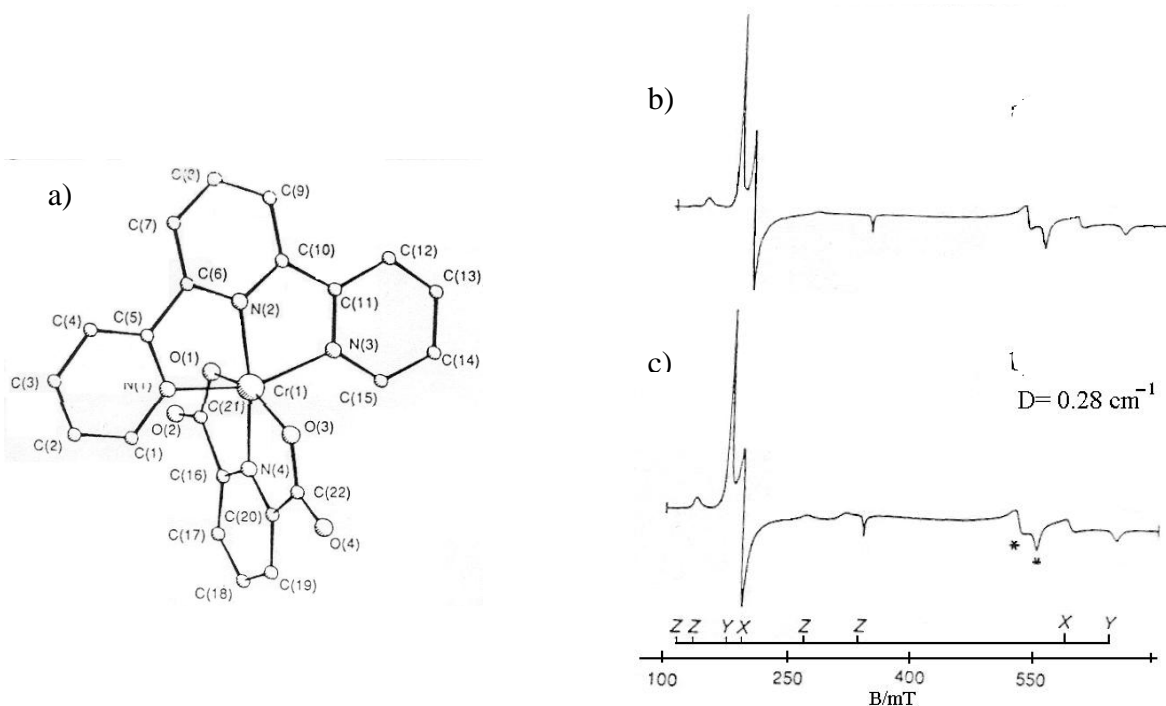


Figura 2.24 (a) Estructura cristalina de $[\text{Cr}(\text{terpy})(\text{pydca})]^+$ y espectros RPE, banda X a 150 K, (b) experimental y (c) simulado de muestras en polvo de $[\text{Cr}(\text{terpy})(\text{pydca})]^+$ en $[\text{Co}(\text{terpy})(\text{pydca})]\text{ClO}_4$. [125]

Debido a la gran sensibilidad que presenta RPE, esta técnica se utiliza para la aloccución de estructuras diméricas de complejos. p.e., en compuestos del tipo $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{N}_4)(\text{OH}_2)(\text{OH})]^{2+}$, anteriormente mencionados, donde N_4 son ligantes mono o polidentados enlazado por nitrógeno [74] se ha observado que se comportan como especies diméricas en estado sólido, monómeros enlazados a través de puentes de hidrógeno, en dichas especies se plantea una interacción débil antiferromagnética entre centros paramagnéticos debido a estados quintuplete y triplete observados por espectroscopia RPE. Como ejemplo es el compuesto $[\text{Cr}(\text{bispicMe}_2\text{en})(\text{OH}_2)(\text{OH})]_2 (\text{ClO}_4)_4$ en el cual su espectro RPE se ajusta, además del Hamiltoniano de espín para especies monoméricas, al termino de intercambio que mide la interacción entre los centros de cromo (III)

$$\hat{H}_{\text{ex}} = JS_A \cdot S_B + D_{\text{ex}} [2S_{Az}S_{Bz} - S_{Ax}S_{Bx} - S_{Ay}S_{By}] + E_{\text{ex}} [(S_{Ax}S_{Bx} - S_{Ay}S_{By})] \quad (2.34)$$

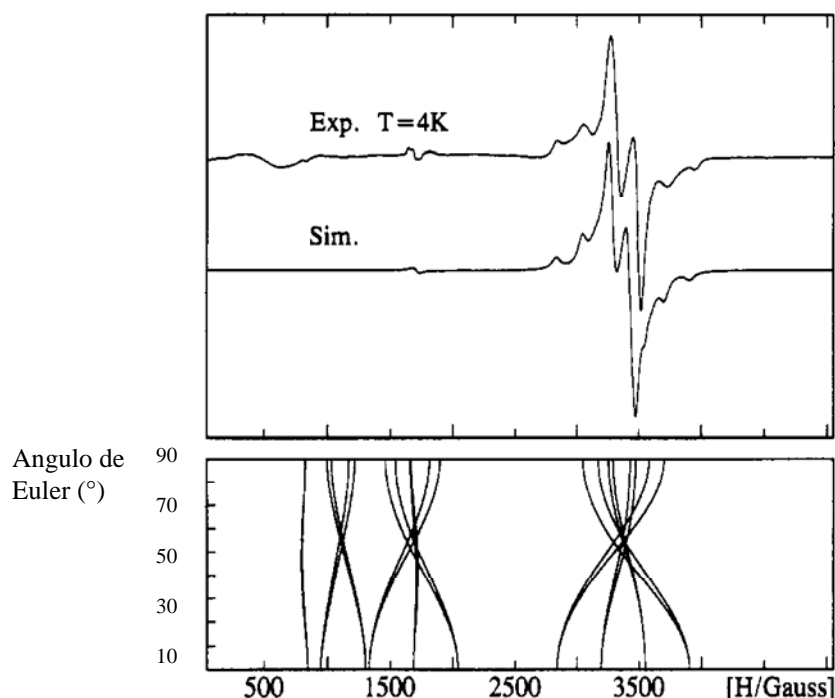


Figura 2.25. Espectros RPE experimental y simulado en banda X de $[\text{Cr}(\text{bispicMe}_2\text{en})(\text{OH}_2)(\text{OH})_2(\text{C}_1\text{O}_4)_4]$ en N-metilformamida a 4K. La porción inferior muestra el diagrama de variación angular. ($g = 1.985$, $J = 5 \text{ cm}^{-1}$, $D_{ex} = 0.011 \text{ cm}^{-1}$ y $E_{ex} = 0.0025 \text{ cm}^{-1}$). [77]

Sistemas donde la interacción entre centros de cromo (III) a través de puentes tipo oxo e hidroxilo también han sido estudiados, por ejemplo $[(\text{ciclam})\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2 \text{Cr}(\text{ciclam})] \text{Cl}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [126]

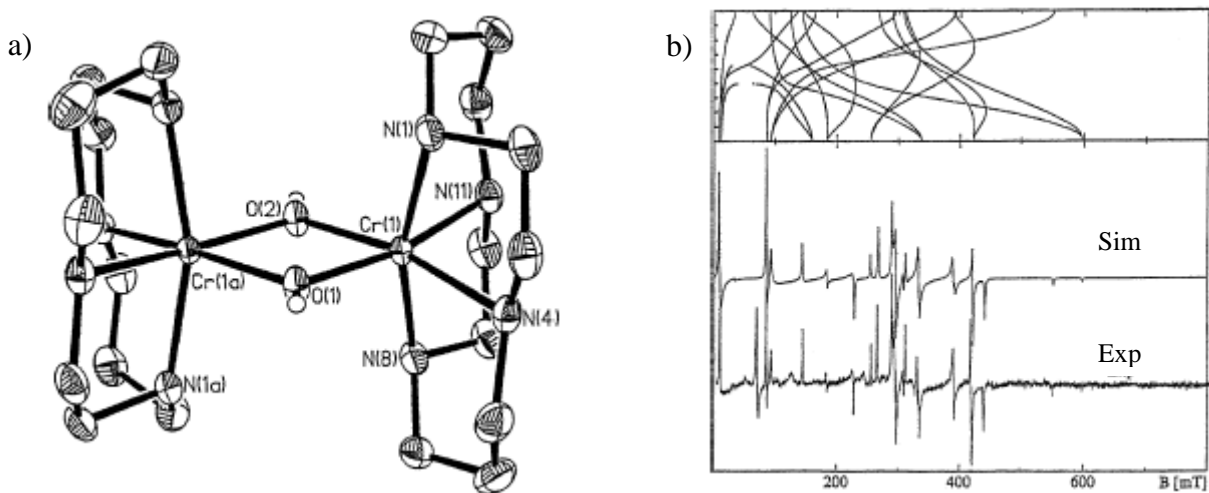


Figura 2.26 a) Vista del catión en el cristal de $[(\text{ciclam})\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2 \text{Cr}(\text{ciclam})] \text{Cl}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y b) espectro RPE del complejo de cromo (III) diluido en el análogo de rodio (III). La porción superior muestra el diagrama de variación angular como una función del ángulo entre el eje molecular z y el campo magnético aplicado. La curva inferior es el espectro observado, mientras que la curva central es el espectro simulado con los parámetros: $g = 1.98$, $D = 0.2400 \text{ cm}^{-1}$, $E = 0.0625 \text{ cm}^{-1}$, $J = 27.7 \text{ cm}^{-1}$, $D_{ex} = 0.0530 \text{ cm}^{-1}$ y $E_{ex} = 0.0350 \text{ cm}^{-1}$.

Otro ejemplo de ello es el complejo $[\text{Cr}_2(\text{L})_2(\text{OH})_3]\text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ donde L es el ligante 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano;

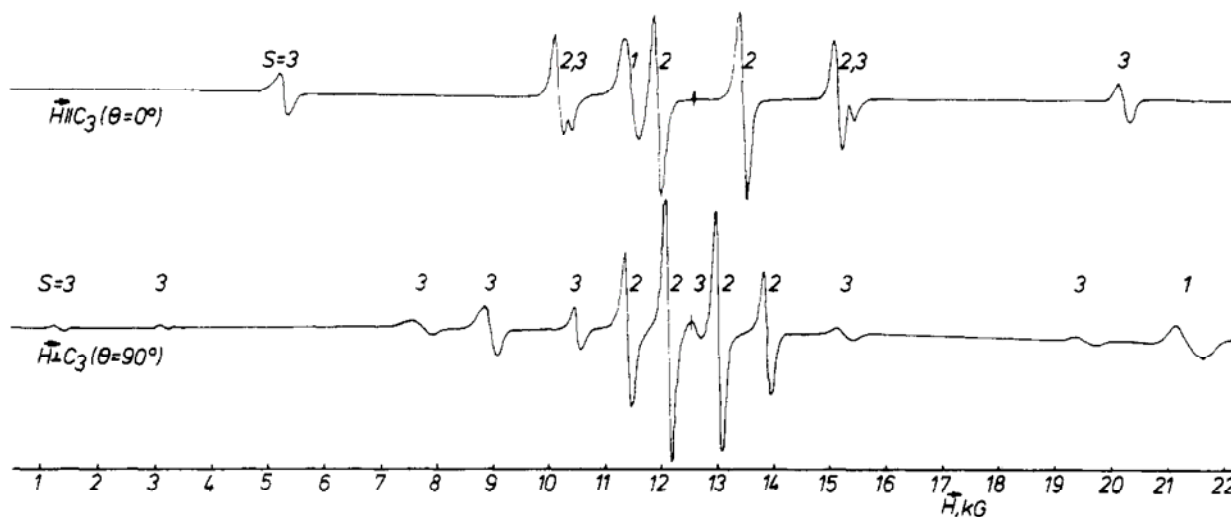


Figura 2.27 Espectros RPE de $[\text{Cr}_2(\text{L})_2(\text{OH})_3]\text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 300 K para banda Q (35 GHz) en dirección del campo B paralela y perpendicular al eje C_3 , $\theta = 0$ y 90 respectivamente. [126b]

Como se puede observar, el número y posición de las señales de los sistemas dinucleares de cromo (III) es diferente con respecto al sistema mononuclear por ello esta técnica es útil para discernir entre ambos tipos de sistema.

En el caso de la espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica de alta frecuencia ($\nu > 90$ GHz) hasta la fecha han sido muy pocos [114, 127] los reportes de espectros HF-EPR de Cr (III) por lo que la información es escasa.

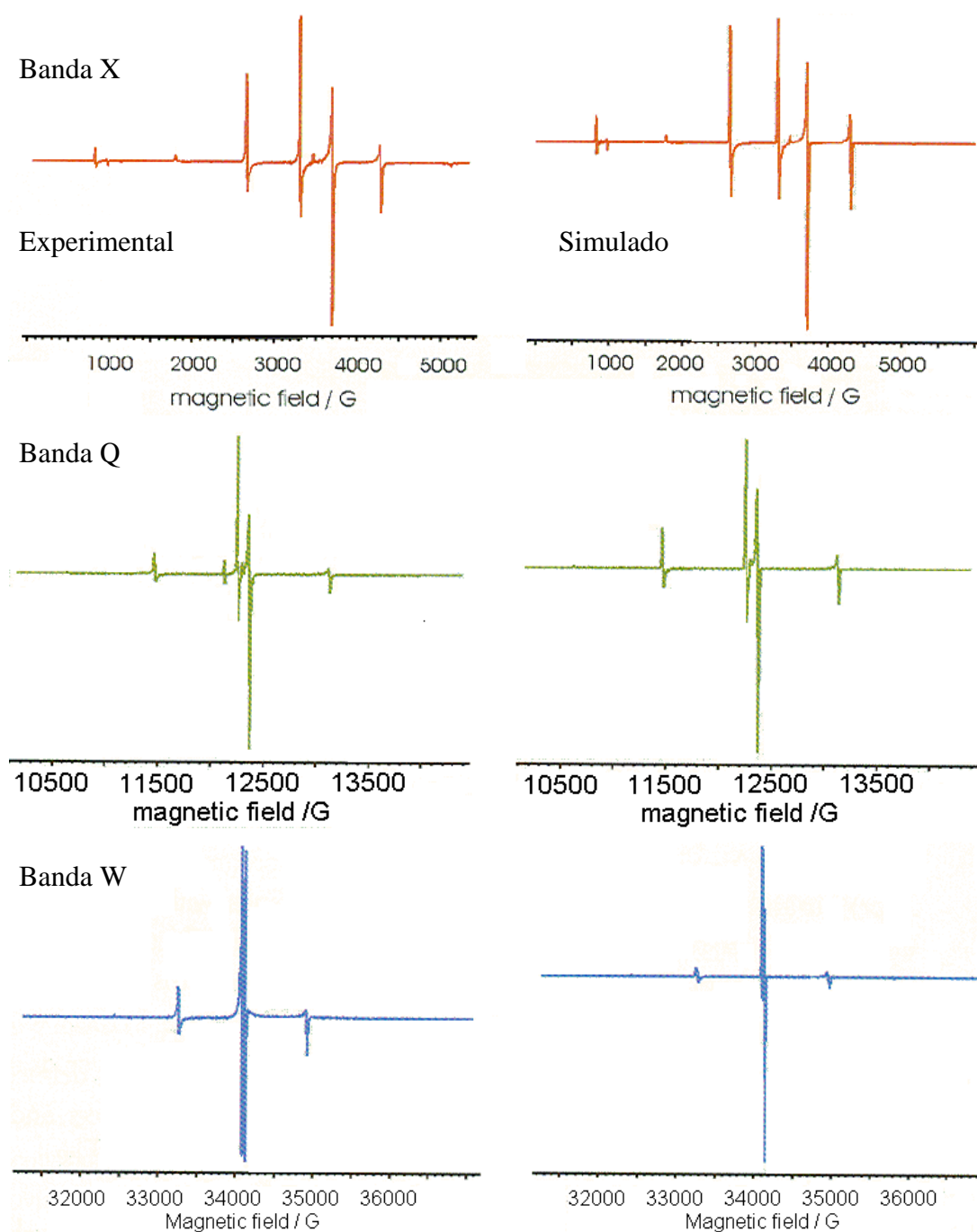


Figura 2.28 Estudio RPE multi-frecuencia de $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ con Cr(III) al 1 %. [127]

Capítulo 3. Objetivos.

En 1991, Sosa y colaboradores [8b] reportan la síntesis y caracterización estructural de dos compuestos del catión *trans-R,S,S,R*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]⁺, figura 1.7, con nitrato y tetraclorozincato como contraión, los cuales presentan ligeras diferencias en la estructura del catión. Adicionalmente, estos compuestos a pesar de tener el mismo catión el color observado en estado sólido es diferente, así mientras *trans-R,S,S,R*-[Cr(*ciclam*)Cl₂] NO₃ presenta un color gris rosáceo, el *trans-R,S,S,R*- [Cr(*ciclam*)Cl₂]₂(ZnCl₄), *trans-2*, es de color verde intenso y ambos compuestos muestran un cambio de color en estado sólido al ser irradiados por una lámpara de tungsteno dado que mientras que la sal de nitrato toma un color rosa, el compuesto verde (sal de ZnCl₄,) presenta un comportamiento fotocromico mas notable dado que cambia a un color rojo. Estudios posteriores por RPE de muestras policristalinas de *trans-2* irradiadas con Rayos X [92] se observo una señal de radical y mediante estudios de momento magnético a temperatura ambiente también se obtuvo para *trans-2* valores distintos en las muestras sólidas para especies de Cr(III) con tres electrones desapareados.

Estudios preliminares a los espectros RPE de ambas sales, nitrato y tetraclorozincato, diluidas magnéticamente muestran morfología ligeramente distinta, denotando posibles cambios en la simetría local del ión metálico, pero su interpretación resulta un poco difícil dada la complejidad de los mismos.

A partir todo lo anterior surge el interés de saber de donde surge y cuales son los mecanismos por los cuales se incrementa la fotosensibilidad del compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄, y si estos mismos fenómenos son reproducibles, y modulables, con otros ligantes tetraaza macrocíclicos por lo que el presente trabajo pretende los siguientes objetivos. Estas diferencias magnéticas nos llevaron a proponer un estudio magnético completo.

3.1 Objetivo general

☑⇒ Comprender el papel que juega el ion tetraclorozincato en las propiedades magnéticas presentadas en el compuesto *trans*-[Cr Cl₂(*ciclam*)]₂ ZnCl₄

☑⇒ Observar y estudiar si el fenómeno de fotocromismo se reproduce con ligantes macrocíclicos con tamaño de cavidad diferente, como: Me₄[14]anoN₄ y [15]anoN₄.

3.2 Objetivos particulares

- ↳ Síntesis y caracterización química de compuestos de Cr(III) con el ligante *cyclam*
- ↳ Síntesis y caracterización espectroscópica de compuestos de Co(III) con el ligante *cyclam* para su utilización como matriz diamagnética en estudios de RPE.
- ↳ Síntesis y caracterización de compuestos con derivados macrocíclicos N-metilados con fin de establecer una posible interacción de los protones amínicos con el contraión.
- ↳ Síntesis y caracterización de compuestos de Cr(III) con el ligante [15]anoN₄
- ↳ Mediante estudios de susceptibilidad magnética en función de la temperatura determinar interacciones y especies magnéticas en cada uno de los compuestos obtenidos
- ↳ Mediante estudios RPE determinar diferencias en la simetría local de cada uno de los compuestos obtenidos, y por último
- ↳ Mediante estudios RPE de alta frecuencia determinar diferencias en la simetría local de cada uno de los compuestos obtenidos.

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1 Síntesis y caracterización espectroscópica de compuestos $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]_n\text{X}^n$, $\text{X} = \text{Cl}$, ZnCl_4^{2-} y $\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{HCl}$,

Los complejos de cromo (III) aquí mencionados han sido sintetizados utilizando los métodos mencionados en la parte experimental [8a,b] en tanto los compuestos con Co(III) que sirvieron como matriz diamagnética se prepararon de acuerdo a la técnica reportada anteriormente [128]. La caracterización ha sido basándose en espectroscopia UV-Vis. e IR, análisis elemental y medidas de momento magnético efectivo (μ_{ef}). Los resultados experimentales obtenidos se cotejaron con lo reportado en la literatura. Véase tablas 4.1 y 4.2.

4.1.1 Síntesis y caracterización espectroscópica de complejos *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{X}$

Con CrCl_3 anhidro y el ligante *ciclam* inicialmente se obtuvo tanto el compuesto *cis*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, *cis-5*, como el producto *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{HCl}$, *trans-1*. Adicionalmente, se aisló el compuesto *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, *trans-3*, estable al aire, que no presenta cambio óptico perceptible al colocarlo debajo de la luz de una lámpara de tungsteno, en contraste con el compuesto *trans-1* y los anteriormente reportados, [8b]. Los espectros de UV-Vis en solución de *trans 1*, *trans 2* y *trans 3* son muy similares. De *trans-1* y *3*, se lograron obtener cristales adecuados para su estudio estructural mediante difracción de rayos-X, la estructura molecular del catión se encuentra representada en la Figura 4.4 y los datos de los cristales utilizados para el estudio de difracción de rayos X se muestran en la tabla 6.2 (pág. 126).

Tabla 4.1 Datos de análisis elemental para los compuestos tipo $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]_n\text{X}^n$

Compuesto		Análisis Elemental (exp./calc)			
		C	H	N	Cl
<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{HCl}$	<i>trans-1</i>	---	---	---	---
<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]_2\text{ZnCl}_4$	<i>trans-2</i>	28.30/ 28.14	5.54/ 5.67	13.17/ 13.13	33.81/ 33.22
<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	<i>trans-3</i>	33.24/ 33.49	6.75/ .74	15.26/ 15.62	29.56/ 29.61
<i>cis</i> - $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$	<i>cis-5</i>	33.28/ 32.94	7.54/ 6.82	15.49/ 15.36	--/ 29.14

Un resumen de las propiedades espectroscópicas encontradas en los productos aislados se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 4.2 Características espectroscópicas para los complejos $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ obtenidos

Compuesto	Forma y Color	μ_{efec} (MB)	IR. (cm^{-1})	UV-Vis (nm)
<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot 5\text{HCl}$ <i>trans-1</i>	Prisma rectangular rojo púrpura	3.86	3160 [v(NH)] 1640 [δ (NH)] 890, 882 [v(NH)] 804 [v(CH ₂)]	567 407 370sh
<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]_2\text{ZnCl}_4$, <i>trans-2^c</i>	Agujas Verde oscuro	5.51	3230, 3160 [v (NH)] 1634 [δ (NH)] 880 [v(NH)] 800 [v(CH ₂)]	578 409 380sh
<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ <i>trans-3</i>	Prisma hexagonal rojo-púrpura	3.80	3162 [v (NH)] 1636 [δ (NH)] 890, 882 [v(NH)] 804 [v(CH ₂)]	567 412 376sh
<i>cis</i> - $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, <i>cis-5</i>	Prisma rojo carmín	3.82	3146, 3068 [v(NH)] 1654 [δ (NH)] 872, 862, 854 [v(NH)] 815, 805 [v(CH ₂)]	532 406

*sh = hombro

Espectroscopia de Reflectancia Difusa

Los espectros electrónicos en estado sólido (reflectancia difusa) se muestran en la Figura 4.1, en ellos se aprecia que cada compuesto manifiesta dos bandas en la región del visible las cuales son asignadas a las transiciones *d-d* esperadas, ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_2$ y ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_1$ en ambiente O_h , no obstante en la segunda banda del espectro electrónico de los tres compuestos estudiados se observa un hombro, el cual se aprecia mejor en el espectro del compuesto *trans-2*, esta diferencia en el espectro electrónico así como las ligeras diferencias en las longitudes de onda de máxima absorción indican pequeñas diferencias en el ambiente cristalino de los compuestos.

 Tabla 4.3 Longitudes de onda máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) encontradas en los compuestos *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]_n\text{X}^n$ donde X es $\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot 5\text{HCl}$, ZnCl_4 y Cl^-

Compuesto	$\lambda_{\text{máx.}}$ nm (cm^{-1})		
	v1	v2	sh-v2*
<i>trans-1</i>	567 (17636)	411	376
<i>trans-2</i>	578 (17301)	412	380
<i>trans-3</i>	567 (17636)	412	376

* sh = hombro

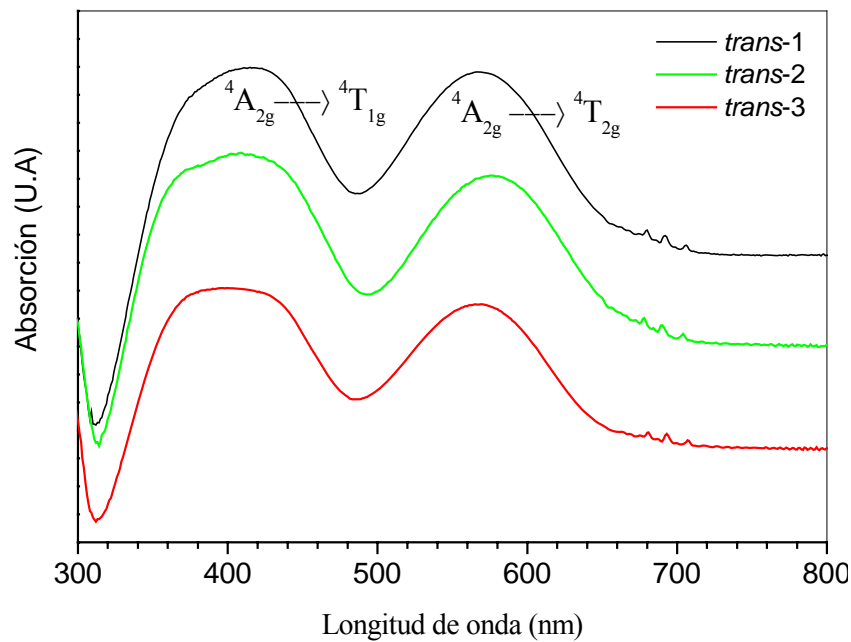


Figura 4.1 Espectros de reflectancia difusa para los compuestos *trans-1*, *2* y *3*

Mediante una deconvolución* del espectro de reflectancia difusa del compuesto *trans-2* y considerando una forma de línea tipo Gaussiana, la segunda banda ajusta a dos transiciones por lo que esta puede considerarse como resultado de una distorsión del arreglo octaédrico alrededor del centro y generando un arreglo D_{4h} el cual se aprecia si consideramos únicamente la primer esfera de coordinación del centro metálico.

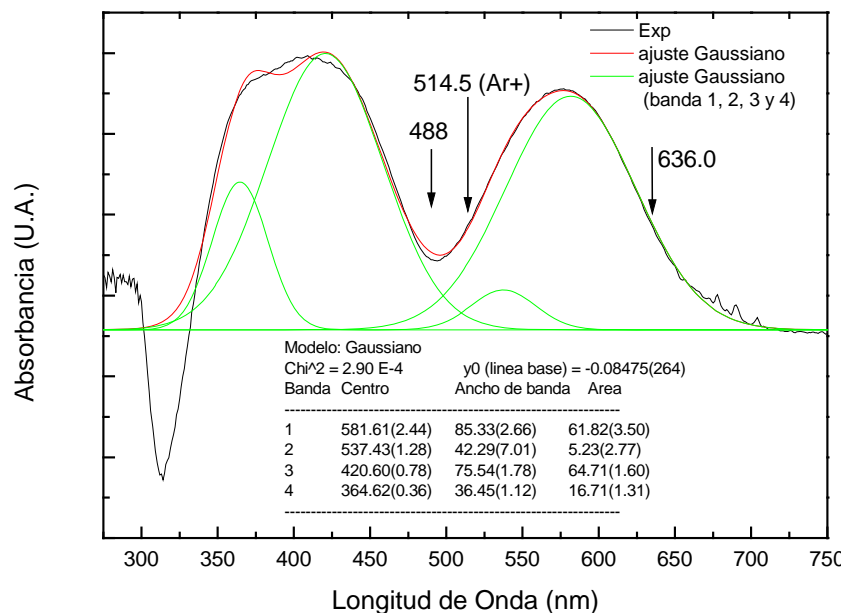


Figura 4.2 Deconvolucion del espectro de reflectancia difusa del compuesto *trans-2*

* mediante el programa Origin® ver 5.0 (Origin Lab Corporation, 1991-2000)

Por lo que el número de transiciones electrónicas cambia, como se aprecia en la figura 4.3, considerando ahora una simetría de tipo D_{4h} se pueden asignar las bandas a las transiciones ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_{2g}$, ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g}$, ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g$ (F) y ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$

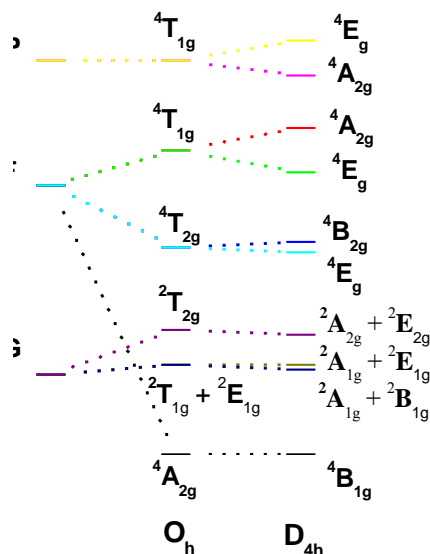


Figura 4.3 Desdoblamiento de los niveles electrónico para un sistema d^3 considerando simetría O_h y simetría D_{4h} (escala arbitraria)

4.1.2 Cristalografía de Rayos X

trans-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl·4H₂O·5HCl, *trans*-**1**; La configuración para el catión *trans*-[CrCl₂(*ciclam*)]⁺ ha sido sugerida ser *RSSR*, dado a que es la más estable para este tipo de complejos [128, 129] dado que se ha encontrado que tiene esta configuración en la estructura molecular del catión en las sales de nitrato y bromuro. [8b, 130] la estructura encontrada para *trans*-**1** se muestra en la Figura 4.4 y confirma la configuración *RSSR* del catión *trans*-[CrCl₂(*ciclam*)]⁺. Este catión de Cr(III) es isomorfo al recientemente descrito *trans*-*RSSR*-[CoCl₂(*ciclam*)]Cl. [128] el ion cromo está localizado en un centro cristalográfico de simetría y está rodeado por 4 átomos de nitrógeno a distancias casi idénticas de 2.061(3) y 2.065(3) Å en el plano ecuatorial (véase Tabla 4.4). La distancia Cr—Cl es 2.329(9) Å, haciendo del octaedro ideal un arreglo de coordinación distorsionado tetragonalmente.

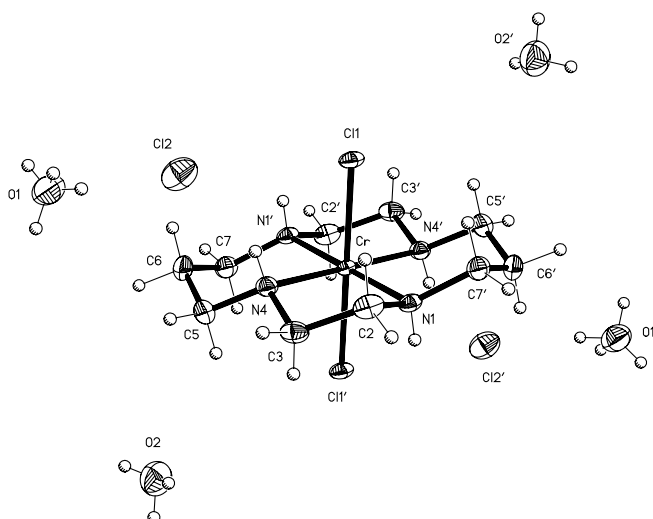


Figura 4.4 Diagrama ORTEP de *trans*-**1** mostrando una conformación [133133] (131) y una geometría de coordinación distorsionada. Elipsoides térmicos a un nivel de probabilidad de 30% y átomos prima generados por simetría cristalográfica.

El anillo de ciclám manifiesta una conformación plana formando anillos quelato de cinco miembros que adoptan una conformación torcida, además anillos quelato de seis miembros en una conformación de silla.

Tabla 4.4 Ángulos (°) y distancias interatómicas (Å) selectas para *trans*- **1**.

Longitudes de enlace (Å)

Cr-N(1)	2.061(3)	C(3)-N(4)	1.492(4)
Cr-N(4)	2.065(3)	N(4)-C(5)	1.482(5)
Cr-Cl(1)	2.3292(9)	C(5)-C(6)	1.514(6)
N(1)-C(2)	1.488(5)	C(6)-C(7)	1.524(7)
C(2)-C(3)	1.514(6)	N(1)-C(7) ^I	1.481(5)

Ángulos de enlace (°)

N(1)-Cr-N(4)	85.32(12)	N(1)-C(2)-C(3)	108.8(3)
N(1)-Cr-Cl(1)	92.04(8)	N(4)-C(3)-C(2)	108.7(3)
N(4)-Cr-Cl(1)	88.73(8)	C(5)-N(4)-C(3)	113.4(3)
N(1)-Cr-N(4 ^I)	94.68(12)	C(5)-N(4)-Cr	116.7(2)
N(1)-Cr-Cl(1 ^I)	87.96(8)	C(3)-N(4)-Cr	106.3(2)
N(4)-Cr-Cl(1 ^I)	91.27(8)	N(4)-C(5)-C(6)	111.8(3)
N(1 ^I)-Cr-N(1)	180.0	C(5)-C(6)-C(7)	116.9(3)
N(4 ^I)-Cr-N(4)	180.0	C(7 ^I)-N(1)-Cr	116.8(2)
Cl(1 ^I)-Cr-Cl(1)	180.0	C(7 ^I)-N(1)-C(2)	114.0(3)
C(2)-N(1)-Cr	106.8(2)	N(1 ^I)-C(7)-C(6)	111.5(3)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

^I -x+1,-y,-z+1;

^{II} -x+1,-y,z;

^{III} x,y,-z;

^{IV} -x+1,-y,-z.

En la red cristalina, el catión *trans*-[CrCl₂(ciclám)]⁺ se encuentra apilado en la dirección *b* (Figure 4.5) y se mantienen unidos mediante interacción N—H⁺⋯Cl. Los canales formados por este arreglo son ocupados por los iones cloruro (surgidos de los contraiones del complejo y el ácido clorhídrico usado para la cristalización) y las moléculas de agua protonadas, formando una

complicada red de puentes de hidrógeno, en la cual todos los posibles puentes de hidrógeno son formados.

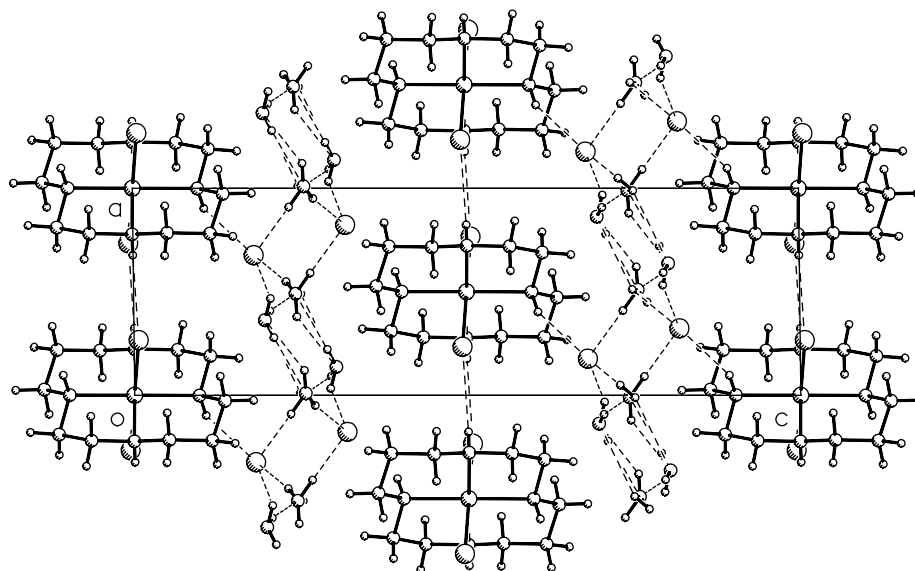


Figura 4.5 vista de la celda unitaria de *trans-1* desde la dirección cristalográfica *b*.

Tabla 4.5 Interacciones de puente de hidrógeno encontradas para $C_{10}H_{24}Cl_3CrN_4 \cdot 4H_2O \cdot 5HCl$, *trans-1*

D-H	H...A	D...A	<(DHA)	D-H...A
0.77(5)	2.65(5)	3.055(3)	115(4)	N1-H1...Cl1#1
0.77(5)	2.71(4)	3.317(3)	136(4)	N1-H1...Cl1#2
0.81(5)	2.49(5)	3.241(3)	155(5)	N4-H4...Cl2
0.84(4)	2.24(5)	3.080(6)	172(8)	O1-H11...Cl2
0.78(5)	2.38(8)	2.805(7)	116(8)	O1-H12...O2#3
0.82(5)	2.14(5)	2.939(5)	165(11)	O1-H13...Cl2#4
0.84(4)	2.24(5)	3.080(6)	172(8)	O1-H11...Cl2
0.82(3)	2.30(5)	3.026(6)	147(6)	O2-H21...Cl2#5
0.82(4)	2.22(4)	3.035(8)	168(8)	O2-H22...O1#2
0.80(4)	2.07(6)	2.805(7)	153(9)	O2-H23...O1#4

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1 $-x+1, -y, -z+1$; #2 $x+1, y, z$; #3 $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; #4 $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; #5 $x+1, y-1, z$

trans-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl, *trans-3*: La estructura molecular presenta al ion cromo (III) localizado en geometría octaédrica y en un centro cristalográfico de simetría $2/m$ en tanto que los iones cloruro se ubican en un sitio con simetría $\bar{4}$. El centro metálico está rodeado en forma coplanar por los 4 átomos de nitrógeno del ligante *ciclam* y a distancias Cr—N idénticas (2.061(2) Å) en el plano ecuatorial. La distancia Cr—Cl es 2.3295(6) Å, haciendo del octaedro ideal un arreglo de coordinación tetragonalmente distorsionado. Las distancias Cr—N (2.061 Å) en *trans-3* son similares a las reportadas para los compuestos con nitratos y $ZnCl_4^{2-}$ (2.060 y 2.074 Å respectivamente) como contraiones. De igual forma, las distancias Cr—Cl (2.329 Å) son ligeramente menores a las encontrado en las sales anteriormente señaladas (2.334 y 2.347 Å

respectivamente). [8b] La estructura molecular encontrada para *trans*-**3** es mostrada en la Figura 4.6 y confirma la configuración *RSSR* del catión *trans*-[CrCl₂(*ciclam*)]⁺.

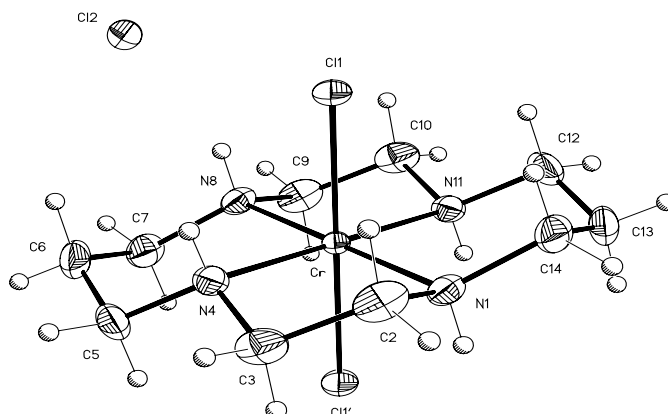


Figura 4.6 Diagrama ORTEP de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl, *trans*-**3**, mostrando una conformación [133133]. (131) Elipsoides térmicos al nivel de probabilidad 30%, átomos C3 a N11 y Cl1' generados por simetría 2/m

El anillo macrocíclico adopta una conformación plana con los cuatro nitrógenos coordinados lo que ha sugerido que la configuración para el compuesto *trans*-[CrCl₂(*ciclam*)]Cl, *trans*-**3**, sea *RSSR*, dado que es la forma más estable para este tipo de complejos. [128] Sin embargo, se ha encontrado que la estructura molecular del catión es la misma que las encontradas en las sales de nitrato y bromuro [8b, 130]. Los ángulos N—Cr—N que forman los anillos de cinco miembros son menores de 90° y presentan conformación de media silla, en tanto aquellos que forman parte de los anillos de seis son mayores de 90 y presentan conformación de silla, anteriormente observada en los compuestos *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]NO₃ y *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄, *trans*-**2**. [8b] Los dos cloruros en posiciones axiales que completan el octaedro presentan un ángulo cercano a los 90° con respecto a los nitrógenos del ligante y 180° entre ellos.

En el arreglo cristalino, el catión está enlazado vía puente de hidrógeno con el anión cloruro el cual a su vez presenta interacción de puente de hidrógeno con tres cationes más al mismo tiempo generando un ambiente tetraédrico alrededor del contraión cloruro, esto puede observarse en el siguiente diagrama de empaquetamiento.

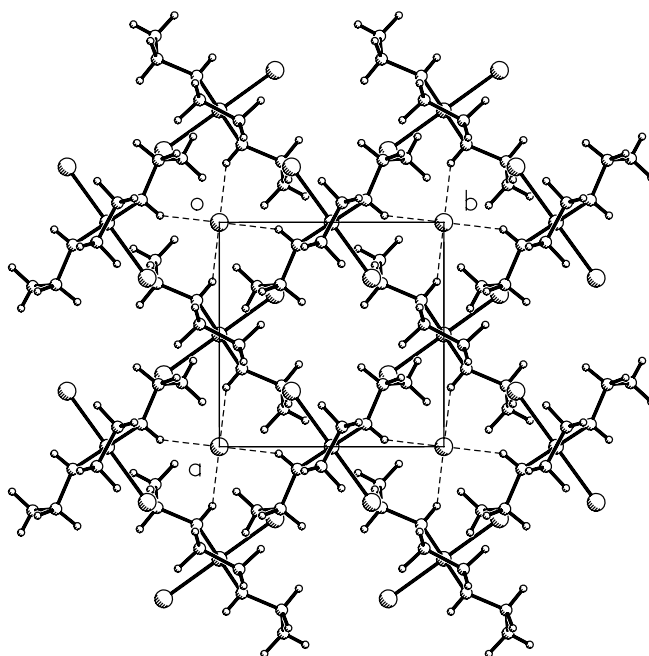


Figura 4.7 Empaquetamiento cristalino del complejo *trans*-**3** visto desde la dirección cristalográfica *c*

Tabla 4.6 Longitudes y ángulos de enlace para el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl, *trans*-**3**.
Longitud de enlace (Å)

Cr(1) - N(1)	2.061(2)	Cr(1) - Cl(1)	2.3295(6)	C(1) - C(2)	1.512(5)
Cr(1) - N(1)#1	2.061(2)	Cr(1) - Cl(1)#3	2.3295(6)	C(2) - C(1)#1	1.512(5)
Cr(1) - N(1)#2	2.061(2)	N(1) - C(1)	1.487(3)	C(3) - C(2)#2	1.501(8)
Cr(1) - N(1)#3	2.061(2)	N(1) - C(2)	1.485(3)		

Ángulos de enlace (°)

N(1)#1 - Cr(1) - N(1)#2	180	N(1)#1 - Cr(1) - N(1)	95.05(13)
N(1)#2 - Cr(1) - N(1)	85.1(1)	N(1)#1 - Cr(1) - N(1)#3	84.95(13)
N(1)#2 - Cr(1) - N(1)#3	94.9(1)	N(1) - Cr(1) - N(1)#3	180
N(1)#1 - Cr(1) - Cl(1)	88.3(2)	N(1)#2 - Cr(1) - Cl(1)	91.65(6)
N(1) - Cr(1) - Cl(1)	88.3(2)	N(1)#3 - Cr(1) - Cl(1)	91.65(6)
N(1)#1 - Cr(1) - Cl(1)#3	91.7(1)	N(1)#2 - Cr(1) - Cl(1)#3	88.35(6)
N(1) - Cr(1) - Cl(1)#3	91.7(1)	N(1)#3 - Cr(1) - Cl(1)#3	88.35(6)
Cl(1) - Cr(1) - Cl(1)#3	180	C(3) - N(1) - C(1)	106.18(18)
C(1) - N(1) - C(1)	114.1(2)	N(1) - C(1) - C(2)	112.2(3)
C(1) - N(1) - Cr(1)	116.11(18)	N(1) - C(3) - C(3)#2	108.5(2)
C(1) - C(2) - C(1)#1	116.6(4)		

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1: *x, y, -z* #2: *-x, -y+1, z* #3: *-x, -y+1, -z*

Tabla 4.7 Interacciones de puente de Hidrógeno encontradas para C₁₀H₂₄Cl₃CrN₄, *trans*-**3**

N-H/Å	H...Cl/Å	N...Cl/Å	N-H...Cl/°	N-H...Cl*
0.83(3)	2.70(3)	3.340(2)	135(2)	N1-H1...Cl2

*Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes: *-x + 1, -y, -z*.

trans-[Co(*ciclam*)Cl₂]Cl impurificado con *trans*-**3**; La estructura molecular presenta al ion cobalto (III) localizado en geometría octaédrica y en un centro cristalográfico de simetría 2/m en tanto que los iones cloruro se ubican en un sitio con simetría $\bar{4}$, similar al encontrado en la estructura cristalina de *trans*-**3**. El centro metálico está rodeado en forma coplanar por los 4 átomos de nitrógeno del ligante *ciclam* y a distancias Co—N idénticas (1.976(2) Å) en el plano ecuatorial. La distancia Co—Cl es 2.2624(8) Å, haciendo del octaedro ideal un arreglo de coordinación tetragonalmente distorsionado. Las distancias Co—N (1.976 Å) en el complejo impurificado con *trans*-**3** son similares a las reportadas para el compuesto *trans*-[Co(*ciclam*)Cl₂]Cl·4H₂O·0.47HCl (1.974 Å). De igual forma, las distancias Co—Cl (2.2624 Å) son ligeramente mayores a las encontrado en la sal anteriormente señalada (2.2524 Å). [128] La estructura molecular encontrada para *trans*-[Co(*ciclam*)Cl₂]Cl impurificado con *trans*-**3** se muestra en la Figura 4.8 y confirma la configuración *RSSR* del catión *trans*-[CoCl₂(*ciclam*)]⁺.

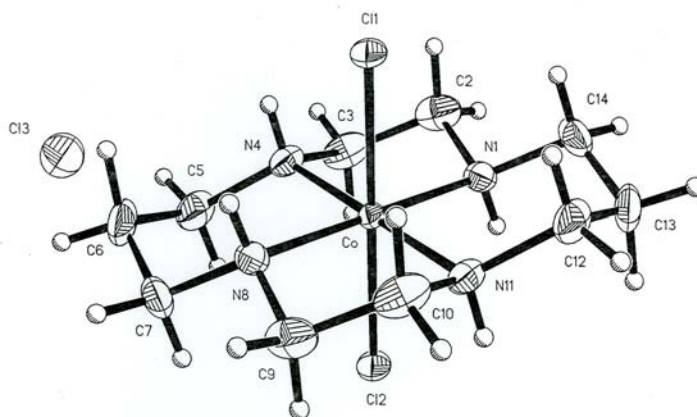


Figura 4.8 Diagrama ORTEP de *trans*-[Co(*ciclam*)Cl₂]Cl impurificado con *trans*-**3** mostrando una conformación [133133]. (131) Elipsoides térmicos al nivel de probabilidad 30%, átomos C3 a N11 y Cl1' generados por simetría 2/m

El anillo macrocíclico adopta una conformación plana con los cuatro nitrógenos coordinados lo que ha sugerido que la configuración para el compuesto *trans*-[CoCl₂(*ciclam*)]Cl sea *RSSR*, dado que es la forma mas estable encontrada en la sal clorhidratada. [128] Los ángulos N—Co—N que forman los anillos de cinco miembros son menores de 90° y presentan conformación de media silla, en tanto aquellos que forman parte de los anillos de seis son mayores de 90 y presentan conformación de silla, cosa anteriormente observada en el compuesto *trans*-[Co(*ciclam*)Cl₂]Cl·4H₂O·0.47HCl. [128] Los dos cloruros en posiciones axiales que completan el octaedro presentan un ángulo cercano a los 90° con respecto a los nitrógenos del ligante y 180° entre ellos.

En el arreglo cristalino, idéntico al compuesto *trans*-**3**, el catión está enlazado vía puente de hidrógeno con el anión cloruro el cual a su vez presenta interacción de puente de hidrógeno con tres cationes más al mismo tiempo generando un ambiente tetraédrico alrededor del contraión cloruro, esto puede observarse en el siguiente diagrama de empaquetamiento.

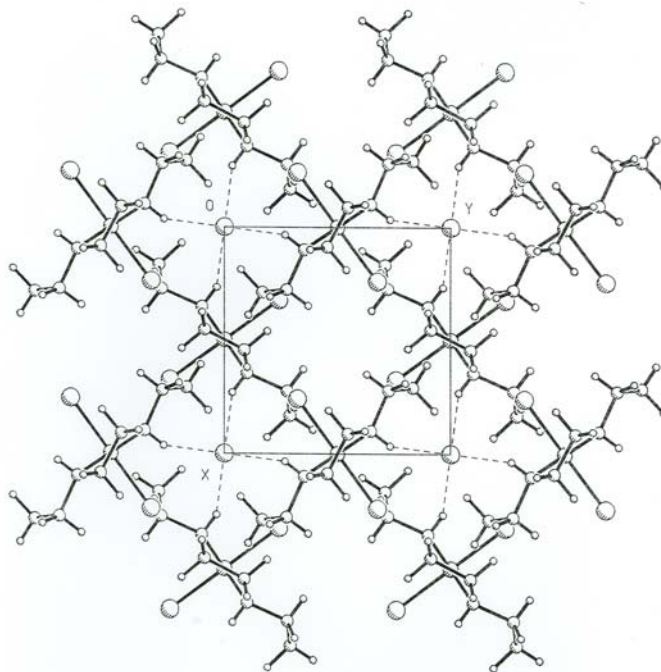


Figura 4.9 Empaquetamiento cristalino del complejo *trans*-[Co(*ciclam*)Cl₂]Cl impurificado con *trans*-**3** visto desde la dirección cristalográfica z

Tabla 4.8 Longitudes y ángulos de enlace para el compuesto *trans*-[Co(*ciclam*)Cl₂]Cl impurificado con *trans*-**3**.

Longitud de enlace (Å)

Co(1) - N(1)	1.976(2)	Co(1) - Cl(1)	2.2624(8)	C(2) - C(2) #1	1.490(8)
Co(1) - N(1)#1	1.976(2)	Co(1) - Cl(1)#3	2.2624(8)	C(13) - C(14)	1.501(5)
Co(1) - N(1)#2	1.976(2)	N(1) - C(2)	1.477(4)	C(13) - C(14)#2	1.501(5)
Co(1) - N(1)#3	1.976(2)	N(1) - C(14)	1.486(4)		

Ángulos de enlace (°)

N(1)#1 - Co - N(1)#2	180	N(1)#1 - Co - N(1)	85.87(14)
N(1)#2 - Co - N(1)	94.13(14)	N(1)#1 - Co - N(1)#3	94.13(14)
N(1)#2 - Co - N(1)#3	85.87(14)	N(1) - Co - N(1)#3	180
N(1)#1 - Co - Cl(1)#3	91.69(7)	N(1)#2 - Co - Cl(1)#3	88.31(7)
N(1) - Co - Cl(1)#3	88.31(7)	N(1)#3 - Co - Cl(1)#3	91.69(7)
N(1)#1 - Co - Cl(1)	88.31(7)	N(1)#2 - Co - Cl(1)	91.69(7)
N(1) - Co - Cl(1)	91.69(7)	N(1)#3 - Co - Cl(1)	88.31(7)
Cl(1) - Co - Cl(1)#3	180	C(2) - N(1) - C(14)	111.9(3)
C(2) - N(1) - Co	107.74(19)	C(14) - N(1) - Co	118.8(2)
N(1) - C(2) - C(2)#1	107.3(2)	C(14) - C(13) - C(14)#2	114.4(4)
N(1) - C(14) - C(13)	112.2(3)		

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1: -x+1, y, -z #2: x, y, -z #3: -x + 1, -y, -z

Como se puede observar, en el caso del compuesto *trans*-[Co(*ciclam*) Cl₂]Cl impurificado con *trans*-**3**, se tiene al sistema de cromo (III) en un ambiente diamagnético, isomorfo e isoestructural lo cual permite un mejor análisis de los espectros RPE.

4.1.3 Síntesis y caracterización espectroscópica de compuestos con **1, 4, 8, 11-tetrametil- 1, 4, 8, 11-tetraazaciclotetradecano (tmc)**;

Con el ligante tmc, se obtuvo un producto de color verde claro (% rend = 45%). Un resumen de las propiedades espectroscópicas encontradas en los productos aislados se muestra en la tabla 4.10;

Tabla 4.9 Datos de análisis elemental para los compuestos *trans*-[Cr(*macrociclo*)Cl₂]X

Compuesto		Análisis Elemental (exp./calc)		
		C	H	N
<i>trans</i> -[Cr([15]anoN ₄)Cl ₂]Cl	[15]-02	33.12/ 33.05	7.31/ 7.31	14.06/ 14.02
<i>trans</i> -[Cr([15]anoN ₄)Cl ₂] ₂ ZnCl ₄	[15]-01	29.38/ 29.97	6.08/ 5.94	12.09/ 12.71

Tabla 4.10 Características espectroscópicas para los complejos [Cr(N₄)Cl₂] Cl *

Compuesto	Color	μ_{ef}	IR (cm ⁻¹)	UV-Vis (nm)
[Cr(tmc)Cl ₂]Cl	Verde pálido	3.80	804 [v(CH ₂)]	612, 386sh
<i>trans</i> -[Cr([15]anoN ₄)Cl ₂]Cl, [15]-01	Verde claro	3.81	463 [v(Cr-N)] 3086 [v(NH)]	582-e, 478, 406, 260-tc
<i>trans</i> -[Cr([15]anoN ₄)Cl ₂] ₂ ZnCl ₄ , [15]-02	Verde intenso	3.85	467 [v(Cr-N)] 3209 [v(NH)]	582-e, 478, 406, 310-tc, 260-tc

* para los complejos con tmc y [15] ano-N₄ en la literatura solo se reportan los isómeros *trans*

4.1.4 Síntesis y caracterización espectroscópica de compuestos con Cr(III) y **1, 4, 8, 11-tetraazaciclopentadecano ó [15]anoN₄**:

De la síntesis en etanol absoluto y después de 5 h se obtuvo como producto principal un compuesto verde oscuro, etiquetado [15]-01, en rendimiento promedio del 30 % el cual varía dependiendo el tiempo de reacción. El análisis elemental para este compuesto está dado en la tabla 4.9 y ajusta precisamente a la sal [Cr([15]anoN₄)Cl₂]₂ZnCl₄. Después de varios intentos, siempre se obtenía este compuesto en mayor o menor rendimiento, adicionalmente se obtiene otro producto de color mas claro, sin embargo su análisis elemental indicaba que se tenía una mezcla de los aniones. Para poder obtener la sal de cloruro se procedió a llevar a cabo la misma reacción usando ahora como disolvente metanol y un tiempo de reacción de 2 h, después de este tiempo se obtuvo un compuesto verde, [15]-31, con un % de rendimiento del 80%. El análisis elemental ajusta a la sal de cloruro, algunas de las características espectroscópicas están dadas en las tablas 4.9 y 4.10

Los compuestos obtenidos, con los ligantes tmc y [15]-anoN₄, no presentan cambio óptico visible a la vista al colocarlos bajo la luz de una lámpara de tungsteno.

4.2 Síntesis y caracterización espectroscópica de *trans*-[Co(macrociclo)Cl₂]_n Xⁿ; X = Cl y ZnCl₄²⁻, macrociclo = ciclam, Me₄[14]anoN₄ y [15]anoN₄

En el caso del ligante 1,4,8,11-tetrazacicotetradecano (*ciclam*), se obtiene un producto de color verde (80 % rend.), algunas evidencias espectroscópicas se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 4.11 Datos de IR y análisis elemental para el compuesto *trans*-[Co(*ciclam*)Cl₂] Cl·3H₂O·HCl

Compuesto	IR (cm ⁻¹)	Análisis Elemental (exp./calc.)		
		C	H	N
<i>trans</i> -[Co(<i>ciclam</i>)Cl ₂]Cl·3H ₂ O·HCl, <i>Co-1</i>	903, 889 [ν(NH)] 814 [ν(CH ₂)] 3159 [δ(NH)]	26.32/ 26.33	7.54/ 6.85	12.34/ 12.28

Tabla 4.12 Asignación de señales en el espectro de RMN ¹H para el compuesto *trans*-[Co(*ciclam*)Cl₂]Cl·3H₂O·HCl

Protón	Señal (ppm)	Asignación
1	3.580	Singulete
2	2.582	Triplete
3	1.779	Quintuplete
4 (N-H)	6.336	Singulete

* las señal a 2.49 corresponde a DMSO-d⁶

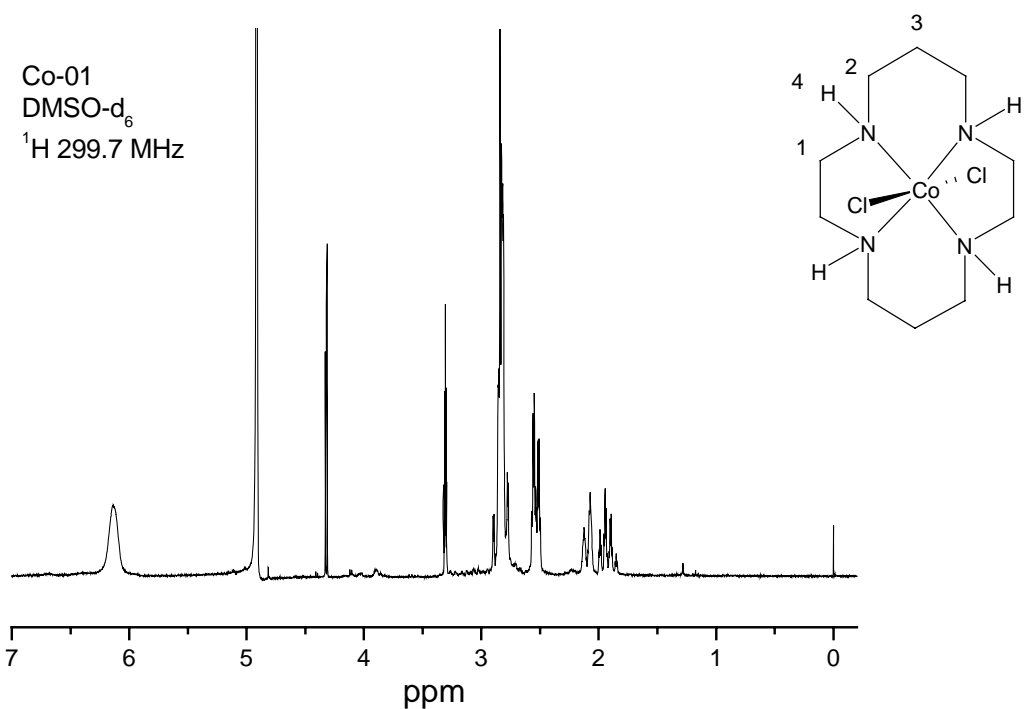


Figura 4.10 Espectro RMN-1H de una solución saturada de *trans*-[Co Cl₂ (*cyclam*)]Cl en DMSO-d₆

A ambos compuestos, *Co-1* y *Co-2*, se les comprobó su pureza diamagnética mediante espectroscopia RPE antes de su uso como matriz diamagnética.

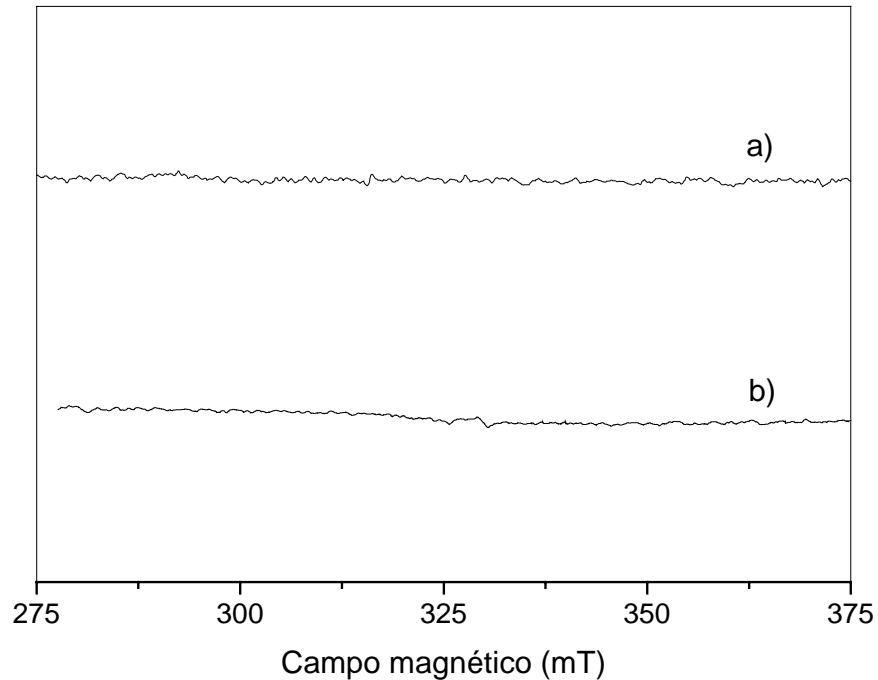


Figura 4.11 Espectros RPE en banda X (9.22 GHz) a 300 K de a) *trans*-[Co Cl₂ (*cyclam*)]Cl y b) *trans*-[CoCl₂ (*cyclam*)]₂ZnCl₄

Con los ligantes macrocíclicos 1, 4, 8, 11 - tetrametilciclám (tmc) y 1, 4, 8, 12 – tetraazaciclo-pentadecano ([15] ano N₄) no fue posible hacer los compuestos análogos de Co(III)

4.3 Comportamiento magnético en función de la temperatura de los complejos *trans*-[Cr(ciclám)Cl₂]_nXⁿ.

4.3.1 Medición de comportamiento magnético en función de la temperatura de los complejos *trans*-[Cr(ciclám)Cl₂]_nXⁿ

Inicialmente se llevó a cabo la medición de momento magnético efectivo a temperatura ambiente (293 K) en una balanza magnética de Gouy modificada por Evans, Johnson- Matthey. En la siguiente tabla se muestran los valores de μ_{efec} obtenidos para los compuestos en estudio;

Tabla 4.13 Valores de μ_{ef} medidos en balanza de Gouy.

Compuesto		μ_{ef} (MB)
<i>trans</i> -[Cr(<i>ciclám</i>)Cl ₂]Cl·4H ₂ O·5HCl	<i>trans</i> - 1	3.86
<i>trans</i> -[Cr(<i>ciclám</i>)Cl ₂]ZnCl ₄	<i>trans</i> - 2	5.51
<i>trans</i> -[Cr(<i>ciclám</i>)Cl ₂]Cl	<i>trans</i> - 3	3.83
Sistemas d ³		3.7-4.0*

*O'Connor [61]

De forma alterna, la variación del momento magnético efectivo en función de la temperatura (2- 300 K) medido en un susceptómetro con dispositivo detector SQUID, muestra nuevamente el valor de 5.51 MB para el compuesto *trans*-**2**. En la siguiente figura se muestra el diagrama de momento magnético efectivo en función de la temperatura para los compuestos *trans*-**1**, **2** y **3**.

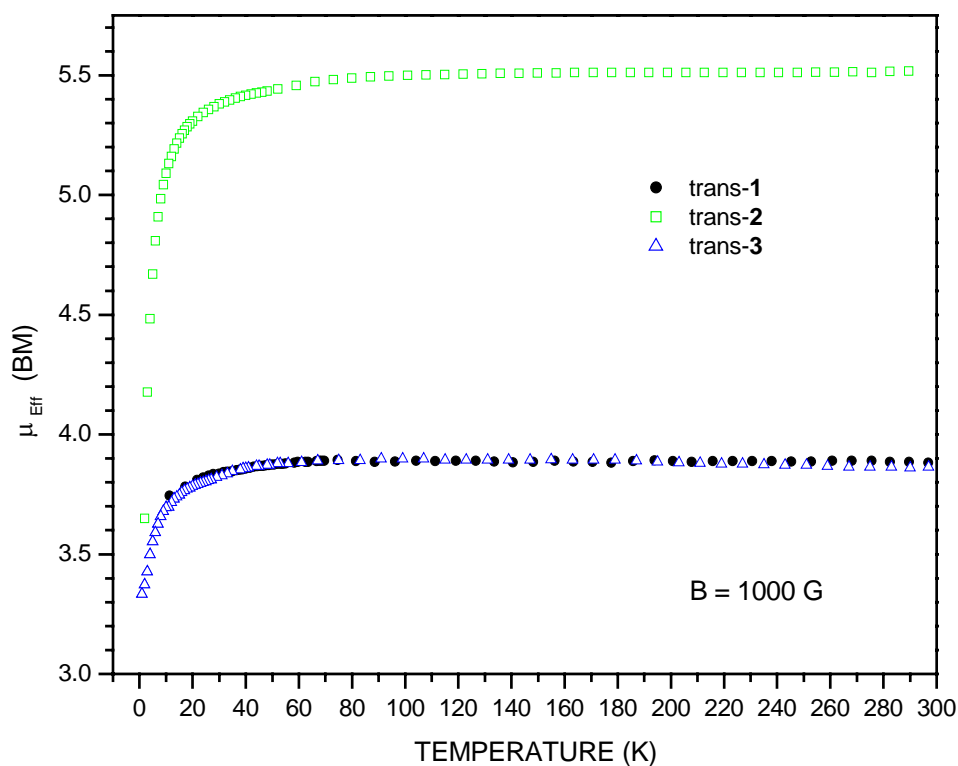


Figura 4.12 Gráfica de μ_{ef} en función de la temperatura para los compuestos *trans-1*, *2* y *3*

4.3.2 Ajuste de datos de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

En magnetoquímica, existen varios modelos aplicables a sistemas químicos que permiten una interpretación de las diversas interacciones o efectos presentes, [66] dos de ellos de uso muy común en química son el modelo de Curie - Weiss y el planteamiento de Van Vleck. En el presente trabajo, se utilizarán ambos modelos para entender el comportamiento magnético que presentan los compuestos.

Dado que en química de coordinación se utiliza el momento magnético efectivo, μ_{ef} , que se define como;

$$\mu_{\text{ef}} = \left[\left(\frac{3k_{\text{B}}}{N \cdot \beta^2} \right) \cdot (\chi_{\text{McD}} \text{ T}) \right]^{1/2} = 2.8284 (\chi_{\text{McD}} \text{ T})^{1/2} \quad (2.7)$$

donde χ_{McD} es la susceptibilidad molar corregida por diamagnetismo la cual está relacionada al momento magnético orbital y de espín de la especie paramagnética, Ecuación 2.8 donde el acoplamiento espín-órbita y/o la contribución orbital se considera despreciable. Así la medición de momento magnético efectivo indica el número de electrones desapareados en la muestra. Asimismo, en el caso de μ_{ef} para el compuesto *trans-2*, el valor es anormalmente alto para especies

d^3 , una alternativa es suponer especies con dos centros paramagnéticos no interactuantes en la cual el valor de momento magnético efectivo está dado por:

$$\mu_{\text{ef.}} = [g_1^2 \cdot S_1(S_1+1) + g_2^2 \cdot S_2(S_2+1)]^{1/2} \quad (2.10b)$$

considerando $g = g_1 = g_2$ y $S = S_1 = S_2$ se tiene

$$\mu_{\text{ef.}} = [2g^2 S(S+1)]^{1/2} \quad (4.1)$$

el valor teórico de momento magnético efectivo es 5.43 MB, muy cercano al valor encontrado para el compuesto *trans* - **2** a temperatura ambiente (5.51 MB) por lo que no es factible pensar que exista algún tipo de acoplamiento magnético en dicho compuesto.

Aunque ha sido hecho una vasta cantidad de trabajo en complejos de este tipo, muy poco se conoce con respecto a sus propiedades magnéticas. En un artículo publicado recientemente [77] se muestra que compuestos con la fórmula general *cis*-[Cr(OH₂)(OH)(N₄)]²⁺ donde N₄ es un ligante nitrogenado tetradentado se comporta como una estructura dimérica en el estado sólido, en la cual dos unidades fórmula se enlazan por interacción de puente de hidrógeno. Esta estructura de estado sólido tiene implicaciones importantes en el sentido que una interacción antiferromagnética es transmitida entre dos iones cromo (III) a través del puente de hidrógeno formado, aun cuando ellos están separados por distancias de aproximadamente 4.93 Å. [132]

Modelo de Curie-Weiss: Una forma de verificar lo anterior, es el trazo del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura acorde al modelo de Curie-Weiss en la cual valores de ordenada al origen distinto de cero indican interacción magnética entre especies paramagnéticas;

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)} + \text{TIP} + \chi_D \quad (3.6)$$

donde TIP es el paramagnetismo independiente de la temperatura, en el caso de Cr(III) es igual a $-110 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, y χ_D son las contribuciones diamagnéticas dadas en la siguiente tabla:

Tabla 4.14 Valores de correcciones diamagnéticas para los compuestos *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]X

Compuesto	P.M (g/mol)	χ_D ($\times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)
<i>trans</i> -[Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂]Cl·4H ₂ O·0.5HCl	<i>trans</i> - 1 447.15	-263.60
<i>trans</i> -[Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂] ₂ ZnCl ₄	<i>trans</i> - 2 853.65	-498.60
<i>trans</i> -[Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂]Cl	<i>trans</i> - 3 358.68	-223.60

La gráfica de $1/\chi$ vs T se muestra en la siguiente figura;

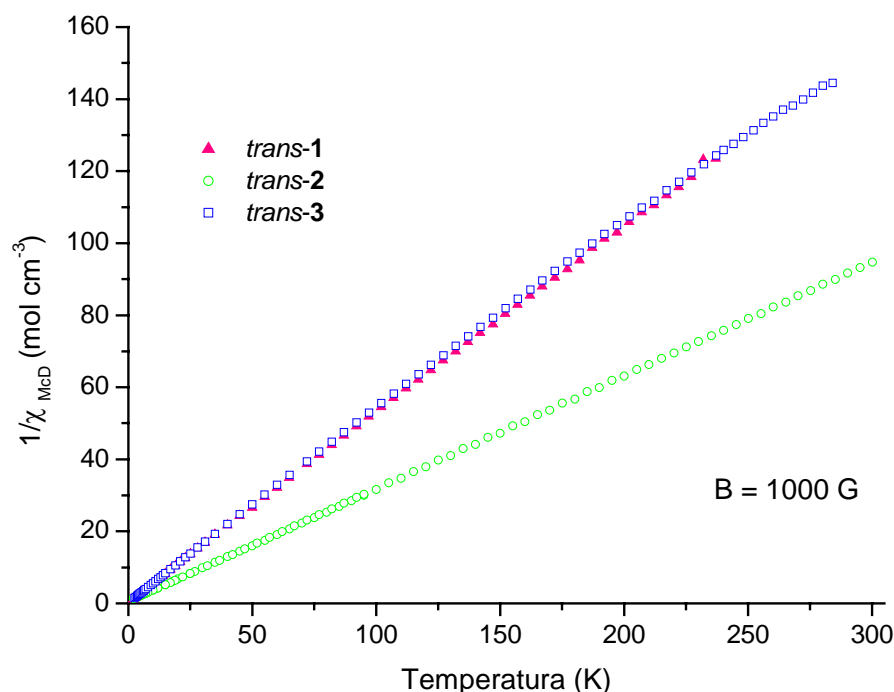


Figura 4.13 Gráfica del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los compuestos *trans-1*, *2* y *3*.

Del ajuste lineal a un comportamiento Curie-Weiss se obtienen los siguientes resultados;

Tabla 4.15 Valores de mejor ajuste de los datos de susceptibilidad magnética en función de la temperatura siguiendo el modelo Curie-Weiss

Compuesto	Parámetro		R
	C (cm ³ mol ⁻¹)	θ (K)	
<i>trans-1</i>	1.847 (1)	-0.259 (2)	2.459 x 10 ⁻⁷
<i>trans-2</i>	2.06 (2)	-2.78 (6)	4.00 x 10 ⁻⁵
<i>trans-3</i>	1.839 (2)	-0.40 (4)	4.105 x 10 ⁻⁷
Sistemas d ³	1.876	-----	-----

donde R es un coeficiente estadístico de ajuste dado por la ecuación 2.20 en la pagina 30.

La tabla muestra que todos los compuestos siguen un comportamiento Curie Weiss, en todos los casos la ordenada al origen es negativa y muy cercana a cero, por lo que se puede considerar que presentan un débil acoplamiento antiferromagnético ($\theta < 0$).

Por lo anterior, es necesario ajustar los datos experimentales de susceptibilidad magnética en función de la temperatura de los compuestos en estudio a fin de tener idea de los efectos dominantes en los sistemas. A continuación se muestran la graficas de los datos de susceptibilidad magnética corregida por diamagnetismo para cada uno de los compuestos *trans* en estudio y su ajuste al planteamiento Curie - Weiss.

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)} + \text{TIP} + \chi_D \quad (3.6)$$

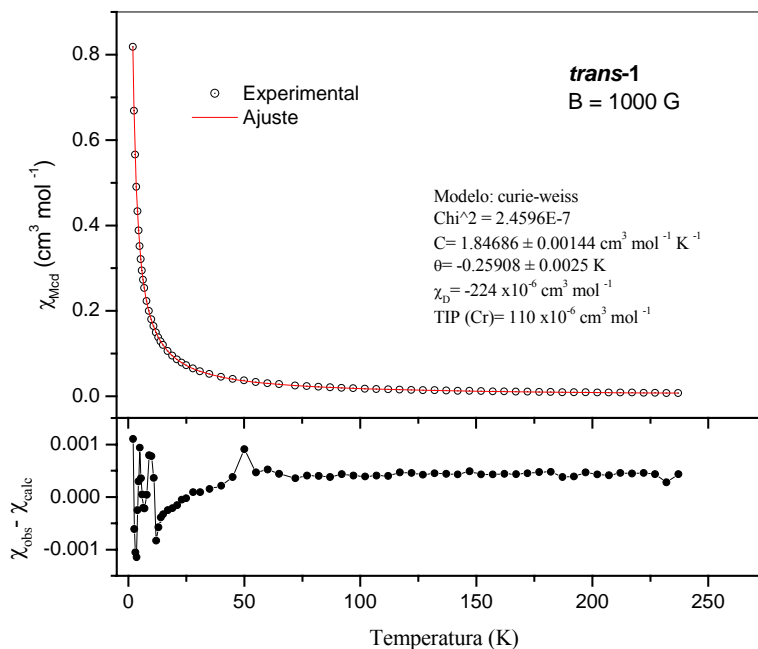


Figura 4.14 Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂] Cl·4H₂O·0.5HCl, *trans*- **1**

Cabe señalar que en ningún caso se observó un valor máximo en la curva de susceptibilidad magnética molar (χ_{Mcd}) para el compuesto *trans*- **1** en el intervalo de temperatura explorado por lo que se puede considerar al compuesto estar formado por especies monoméricas.

Una ecuación complementaria, o alterna, a la ecuación 2.6 (pagina 15) está dado de acuerdo a un planteamiento mecánico cuántico, la cual define al producto χT como;

$$\chi \cdot T = \left(\frac{3k_B}{N \cdot \beta^2} \right) \cdot \left(\frac{g^2 S(S+1)}{(T - \theta)} \right) T + \text{TIP} + \chi_D \quad (4.2)$$

donde k_B , N , β son constantes universales en tanto g , TIP y χ_D son factores definidos anteriormente.

Aquí cabe señalar la caída de $\chi_{\text{Mcd}}T$ que se observa a baja temperatura ($T < 50$ K), está se suele describir como efecto causado por acoplamiento de tipo antiferromagnético o bien a efectos de desdoblamiento a campo cero, el cual se manifiesta principalmente a muy baja temperatura. [59]

En el caso del compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄, *trans*-**2** se obtuvieron las siguientes graficas a partir de los resultados experimentales:

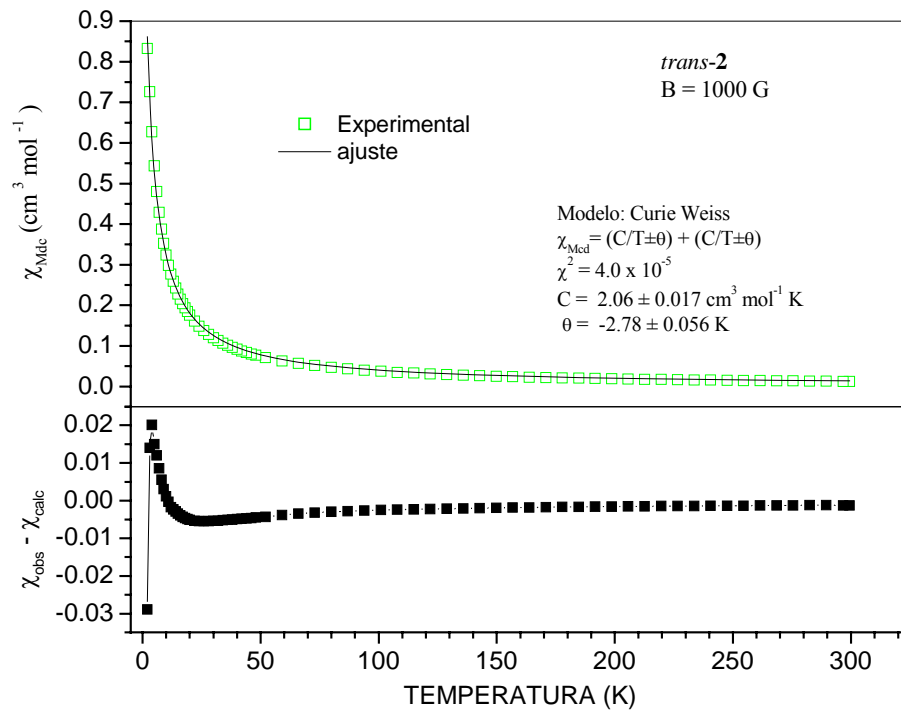


Figura 4.15 Gráfica de χ en función de la temperatura para *trans*-[Cr(*cyclam*)Cl₂]₂ZnCl₄, *trans-2*

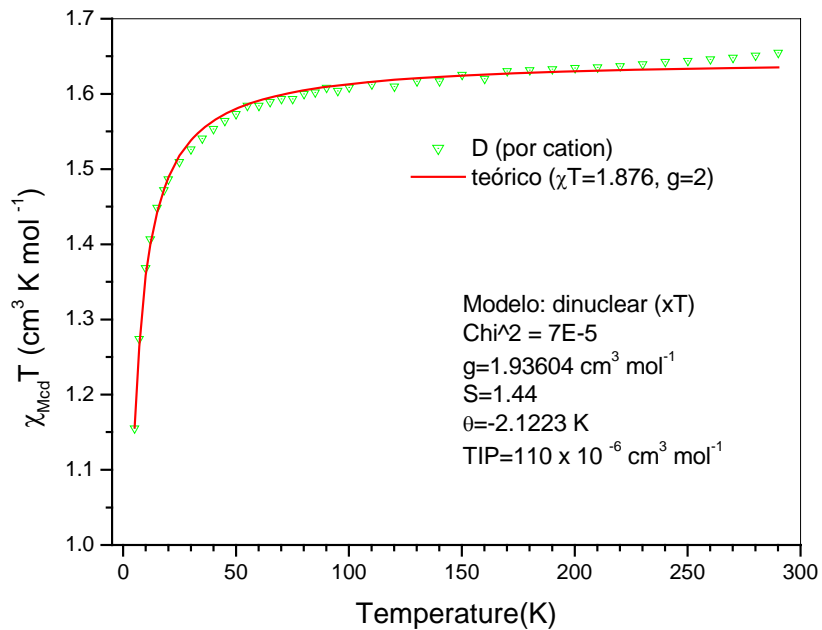


Figura 4.16 Gráfica de χT en función de la temperatura para *trans*-[Cr(*cyclam*)Cl₂]₂ZnCl₄, *trans-2*

En tanto, para el compuesto *trans*-[Cr(*cyclam*)Cl₂]Cl, *trans-3*, se obtiene:

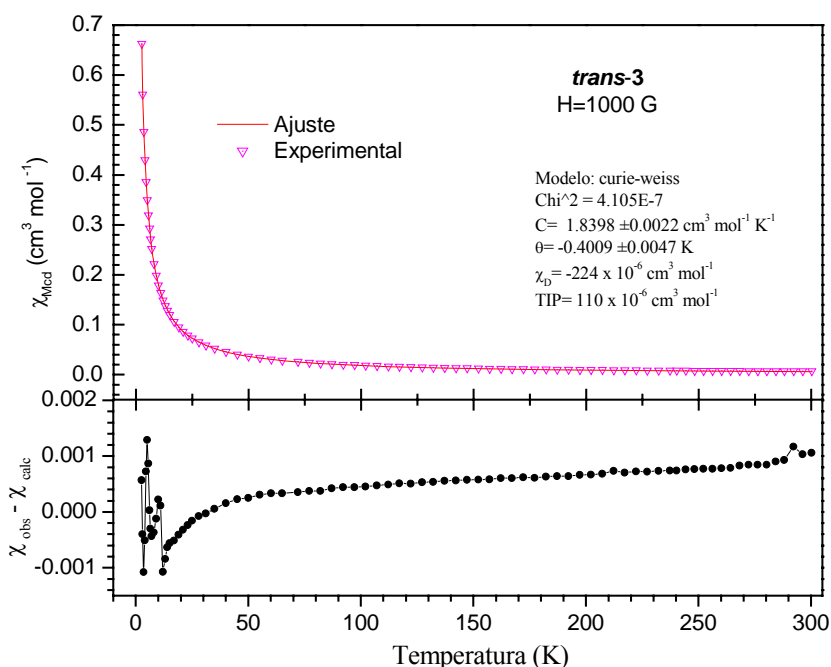


Figura 4.17 Gráfica de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl, *trans*-3

De esta manera, y acorde a un planteamiento mecánico cuántico de la ecuación de Curie - Weiss, se obtiene los siguientes resultados:

Tabla 4.16 Valores de mejor ajuste de χT en función de la temperatura siguiendo el modelo Curie-Weiss deducido a partir del planteamiento de la mecánica cuántica (ecuac 4.2).

Compuesto	Parámetro			R
	g	S	θ (K)	
<i>trans</i> -1	2.0404	1.466	-0.255(2)	5.0 × 10 ⁻⁴
<i>trans</i> -2	1.9624	1.410	-2.086(19)	7.0 × 10 ⁻⁵
<i>trans</i> -3	2.0114	1.511	-0.548(60)	4.08 × 10 ⁻³

Para el caso de *trans*-1 y *trans*-3 el valor tanto de S y θ están en razonable acuerdo con lo esperado para especies de Cr(III) en forma aislada, en el caso de g para estos mismos compuestos, a pesar de estar ligeramente mayor al encontrado en la mayoría de los casos, se puede considerar bastante satisfactorio el valor encontrado.

Para *trans*-2, el valor de S es ligeramente inferior al esperado para especies con S = 3/2, sin embargo puede considerarse satisfactorio en función del valor obtenido de R. Con respecto al valor de θ obtenido para este compuesto indica nuevamente que este sistema presenta un ligero acoplamiento antiferromagnético entre los cationes con Cr(III) comparado con los otros compuestos *trans* estudiados.

Todo lo anterior indica que existe un muy ligero acoplamiento magnético, una posible causa puede ser por el arreglo cristalino.

Es claro que la serie de compuestos: *trans*-RSSR- [CrCl₂(*ciclam*)]X, donde X = Cl × 4H₂O × 0.5HCl, ZnCl₄ y Cl son distintos en el estado sólido. Ellos tiene la misma configuración *trans*-RSSR en los ligantes coordinados y la estructura molecular es prácticamente la misma. Sin embargo, el estudio por difracción de rayos X ha mostrado que estos compuestos tienen diferentes arreglos de sus puentes de hidrógeno que pueden generar interacciones supramoleculares

En lo que se refiere a la interacción por puente de hidrógeno entre el protón del grupo amino del complejo catiónico y el contraión, en los tres casos presentan distancias similares (tabla 4.18). Sin embargo, su comportamiento óptico es diferente. En la literatura se ha reconocido que el puente de hidrógeno puede ser responsable de importantes propiedades químicas [133] y físicas [77, 134] en estado sólido.

Tabla 4.17 Interacciones de puente de Hidrógeno encontradas en los compuestos *trans*- **1**, **2** y **3**

Compuesto	N-H/Å	H...Cl/Å	N...Cl/Å	N-H...Cl/°	N-H...Cl
1	0.77(5)	2.65(5)	3.055(3)	115(4)	N1-H1...Cl1 ^a
	0.77(5)	2.71(4)	3.317(3)	136(4)	N1-H1...Cl1 ^b
	0.81(5)	2.49(5)	3.241(3)	155(5)	N4-H4...Cl2
2	0.72(5)	2.73(4)	3.074(3)	112(4)	N1-H1...Cl2 ^c
	0.85(4)	2.57(4)	3.292(3)	148(3)	N4-H4...Cl1 ^d
3	0.83(3)	2.70(3)	3.340(2)	135(2)	N1-H1...Cl2 ^f

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes: *a* -x + 1, -y, -z + 1. *b* x + 1, y, z. *c* -x + 1, -y + 1, -z. *d* -x + 1/2, -y + 1/2, z. *e* -x + 1, -y, -z.

De lo anterior se puede observar, figuras 4.5, 4.7 y 4.18, que los compuestos *trans*-**1**, **2** y **3** tienen arreglos geométricos e interacciones por puente de hidrógeno diferentes.

En lo que se refiere a las distancias metal- metal, los tres compuestos presentan distancias similares (≈ 8.7 Å). En el caso del compuesto *trans*-**1** (figura 4.5) existe interacción, por puente de hidrógeno, cation - cation a través de los haluros en posición axial y sobre el eje cristalográfico a. En el compuesto con tetraclorozincato, *trans*-**2**, el contraión separa los centros metálicos en forma diagonal (11.580 Å), más no así la distancia entre capas sobre el eje cristalográfico b (6.821 Å), asimismo, el catión presenta interacciones por puente de hidrógeno del macrociclo tanto con el contraión así como también con otro catión (a través de un háluro coordinado) de la capa siguiente. En el caso de la sal de cloruro (*trans*-**3**) no solo presenta interacción, por puente de hidrógeno, a través de los haluros en posición axial sino que además mediante un contraión cloruro puede ser posible enlazar 4 cationes (véase Figura 4.7).

Tabla 4.18 Distancias y ángulos metal – metal con r < 10 Å en *trans*-**3**

Cr(1A)...Cr(1C)	7.622	Cr(1A)...Cl(2A)...Cr(1C)	96.5°
Cr(1A)...Cr(1V)	8.682	Cr(1A)...Cl(2A)...Cr(1V)	116.3°

Tabla 4.19 Distancias metal-metal (Å) en los compuestos *trans-R,S,S,R*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]_nXⁿ

Compuesto		Diagonal interplanar	Interplanar (eje a)	Interplanar (eje b)
Cl·4 H ₂ O·0.5HCl	<i>trans- 1</i>	---	---	---
ZnCl ₄ ²⁻	<i>trans- 2</i>	11.580	8.870	6.821
Cl ⁻	<i>trans- 3</i>	7.622	8.682	

a) Vista desde el eje cristalográfico a

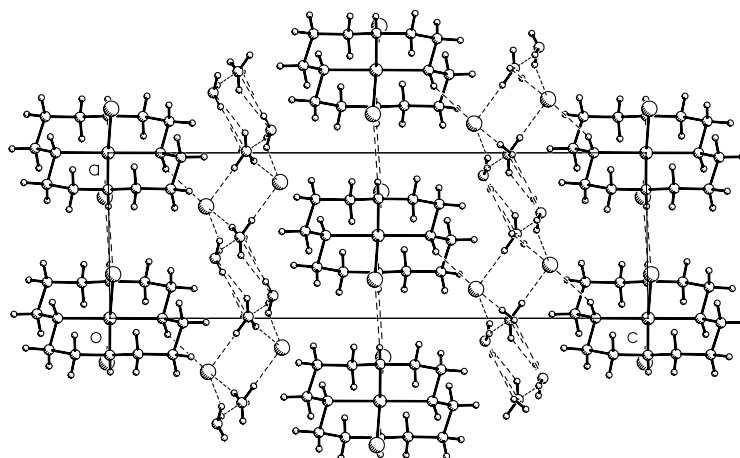


Figura 4.5 Vista de la celda unitaria de *trans-1* desde la dirección cristalográfica b.

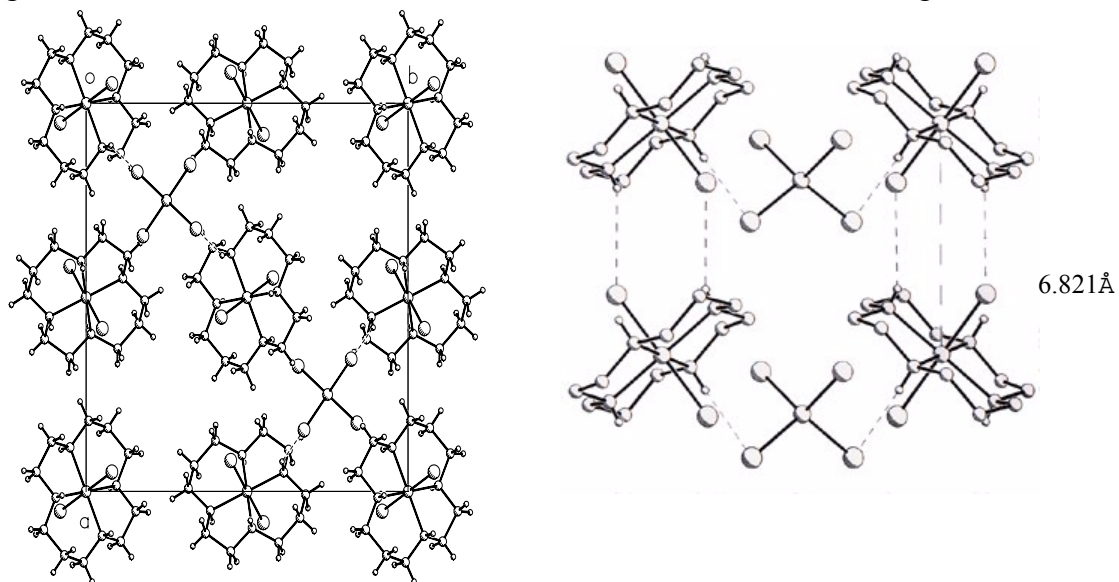


Figura 4.18 Vista, y ampliación, de la celda en la dirección cristalográfica c del *trans- R,S,S,R*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂(ZnCl₄), *trans-2* [8]

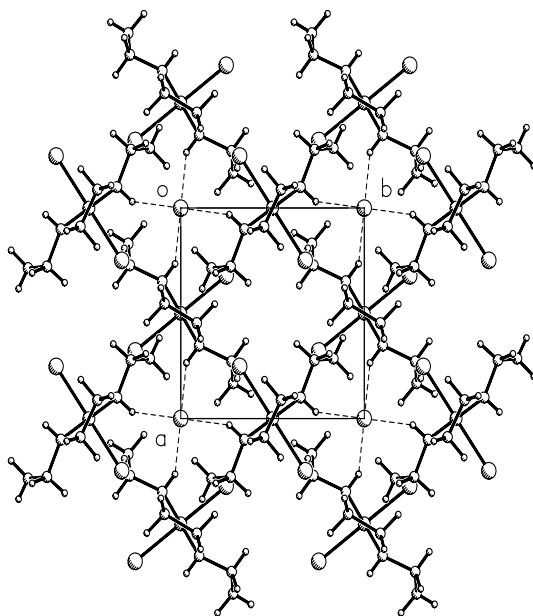


Figura 4.7 Vista de la celda unitaria de *trans-3* desde la dirección cristalográfica *c*.

Por todo lo anterior, no se descarta que en caso de la sal con tetraclorozincato donde hay un átomo de zinc presente puede influir en el comportamiento magnético, y óptico, observado. Casos similares donde hay una interacción magnética, y en la cual esta un átomo de zinc involucrado, han sido reportados. [71]

Planteamiento de Van Vleck: Se ha reportado también que un valor de θ distinto de cero no necesariamente es indicación de interacción intermolecular, sino que puede ser causado por desdoblamiento a campo cero en ambientes de baja simetría dando lugar a anisotropía magnética e induciendo a que los datos se ajusten al modelo de Curie – Weiss. [135] Al llevar a cabo el ajuste de los datos experimentales al planteamiento de Van Vleck [59], ecuación 2.18, se obtienen los siguientes resultados:

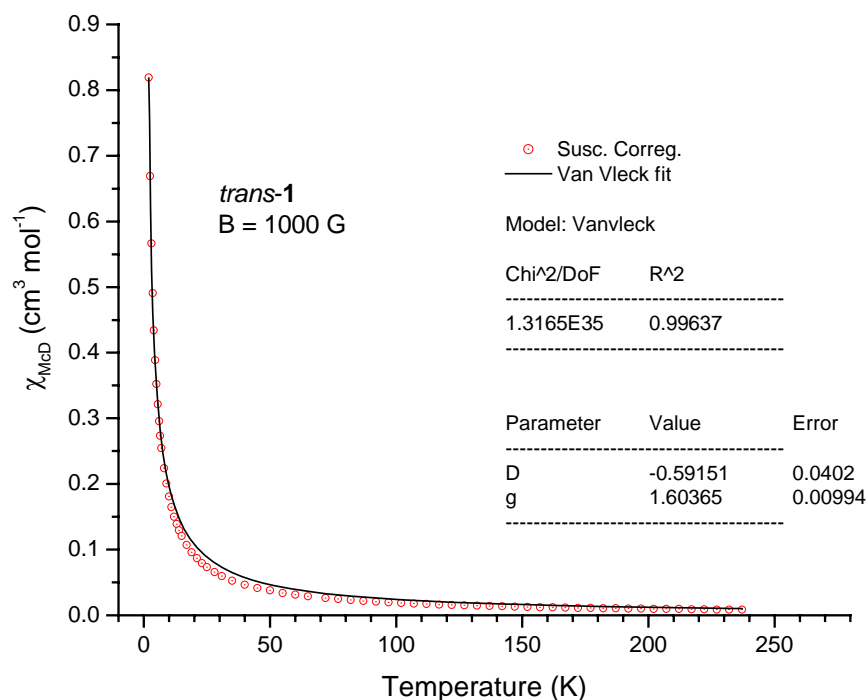


Figura 4.19 Gráfica de χ en función de la temperatura y ajuste al modelo de Van Vleck para *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl·4H₂O·0.5HCl, *trans*-1

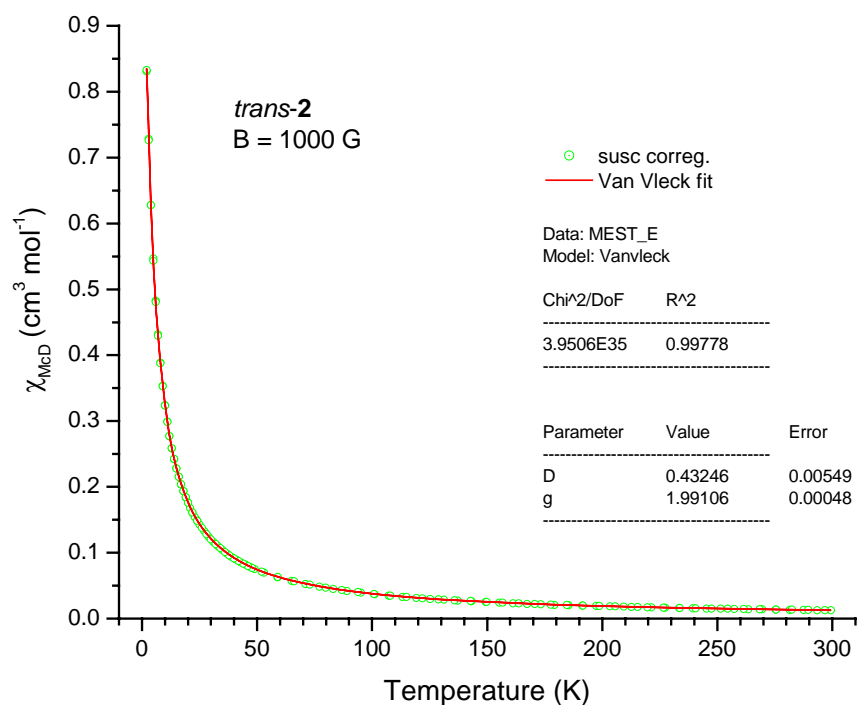


Figura 4.20 Gráfica de χ en función de la temperatura y ajuste al modelo de Van Vleck para *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ZnCl₄, *trans*-2

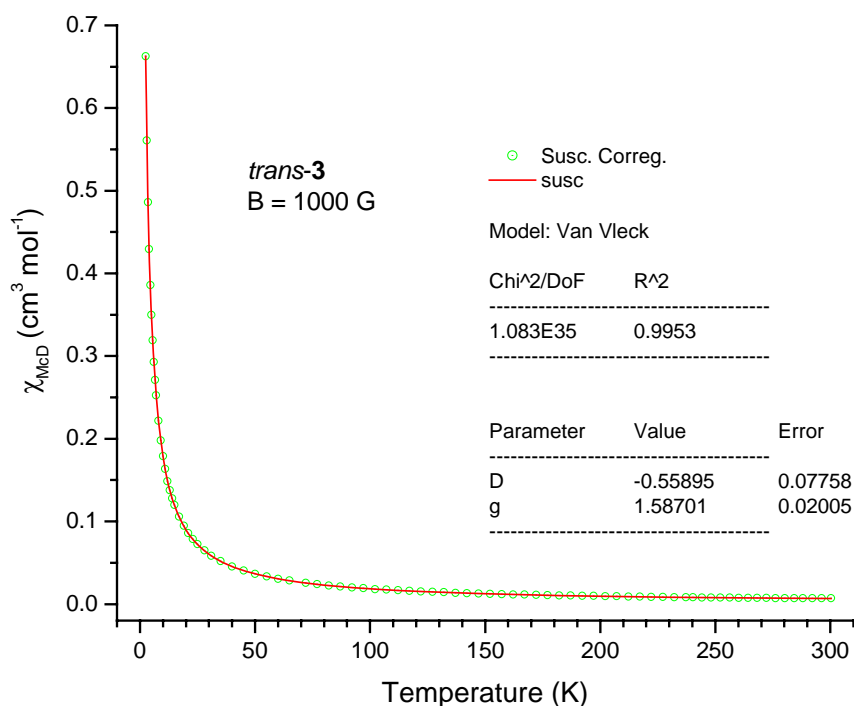


Figura 4.21 Gráfica de χ en función de la temperatura y ajuste al modelo de Van Vleck para *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl, *trans-3*

Tabla 4.20 Valores de mejor ajuste de los datos de susceptibilidad magnética en función de la temperatura siguiendo el modelo Van Vleck para los compuestos con el catión [Cr(*ciclam*)Cl₂]⁺

Compuesto		Parámetro		R
		g	D (cm ⁻¹)	
<i>trans</i> -[Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂]Cl·4H ₂ O·0.5HCl	<i>trans-1</i>	1.6036	-0.5915	1.316 x 10 ³⁵
<i>trans</i> -[Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂] ₂ (ZnCl ₄)	<i>trans-2</i>	1.9910	0.4324	3.95 x 10 ³⁵
<i>trans</i> -[Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂]Cl	<i>trans-3</i>	1.5870	-0.5589	1.083 x 10 ³⁵

Los resultados obtenidos mediante la aplicación de la ecuación de Van Vleck demuestran que los valores de D obtenidos no cumplen con la condición de que $2D (\approx 0.864 \text{ cm}^{-1}) \gg g\beta H (\approx 0.092 \text{ cm}^{-1})$, por lo que este ajuste no puede utilizarse. [136]

De todo esto se puede concluir que los compuestos bajo estudio presentan acoplamiento antiferromagnético a baja temperatura, podría pensarse que hay una pequeña contribución de desdoblamiento a campo zero, pero ésta sería muy pequeña.

4.3.3 Súper-paramagnetismo y magnetismo fotoinducido en *trans-2*

Súper-paramagnetismo: Al llevarse a cabo experimentos de magnetización en función del campo magnético aplicado para el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂(ZnCl₄), *trans-2*. la respuesta del material a diferentes temperaturas se muestra en la siguiente figura:

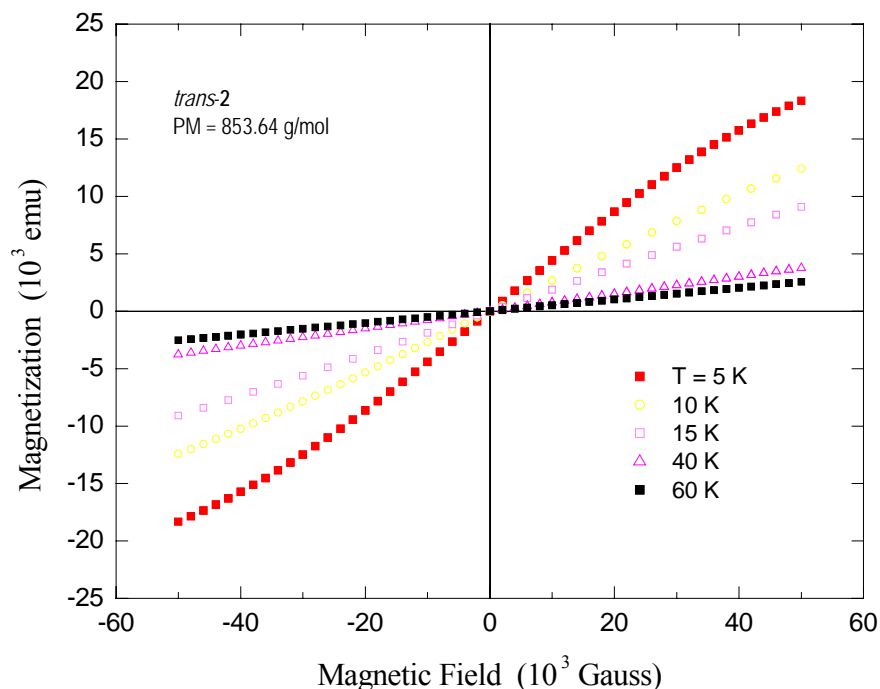


Figura 4.22 Grafica de la magnetización en función del campo magnético aplicado a diversas temperaturas para el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄, *trans-2*

Cuando se grafica la magnetización inducida en el material en función de campo magnético aplicado versus la temperatura (B/T), Figura 4.23, se observa una respuesta del material en casi todas las temperaturas aplicadas.

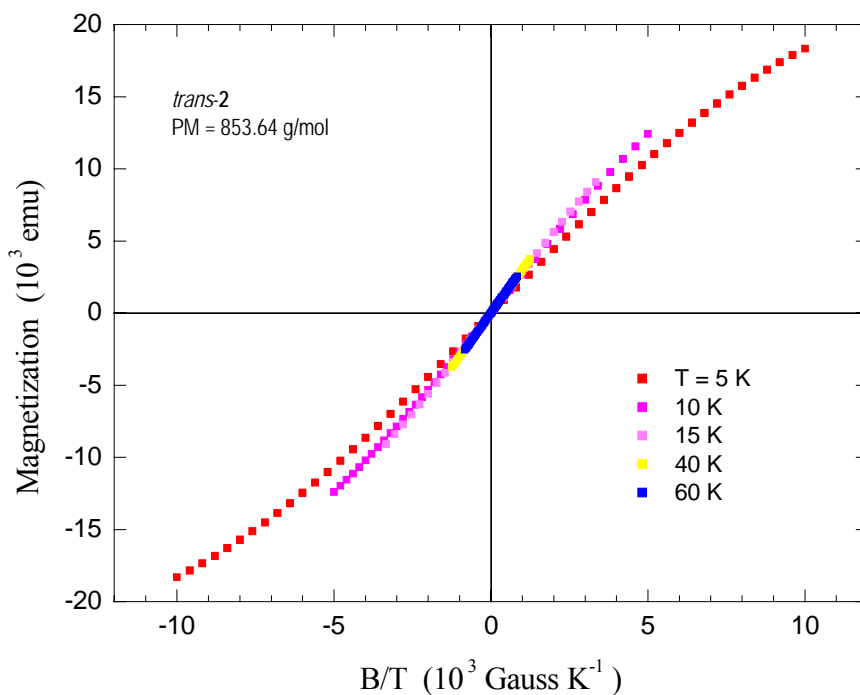


Figura 4.23 Grafica de la magnetización vs campo magnético aplicado (B) / temperatura de medición (T) para el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄, *trans-2*

Basado en las dos graficas anteriores, la falta de una curva de histéresis y la linealidad en el grafico de magnetización en función de B/T, estos hechos experimentales son característicos del comportamiento que se suele denominar en la literatura como superparamagnetismo, cosa muy rara en sistemas de cromo (III). [137] Lo anterior, indica que las moléculas en un caso forman pequeños aglomerados con un efecto de ferromagnetismo, es decir su comportamiento es un casi intermedio entre paramagnetismo y ferromagnetismo consecuencia del aglomerado de partículas magnéticamente acopladas.

Magnetismo foto-inducido: Debido al interés de entender el cambio de color al irradiar la muestra *trans-2* con luz proveniente de una lámpara de tungsteno, se irradió la muestra con un láser de argón cuya luz monocromática corresponde a una longitud de onda de 514.5 nm. En el caso de los compuestos en estudio, los efectos de dicha irradiación, (en la banda de absorción de energía mas baja ($^4A_{2g} \rightarrow ^4T_2$)), en la medición del comportamiento magnético, se muestran en la siguientes figuras:

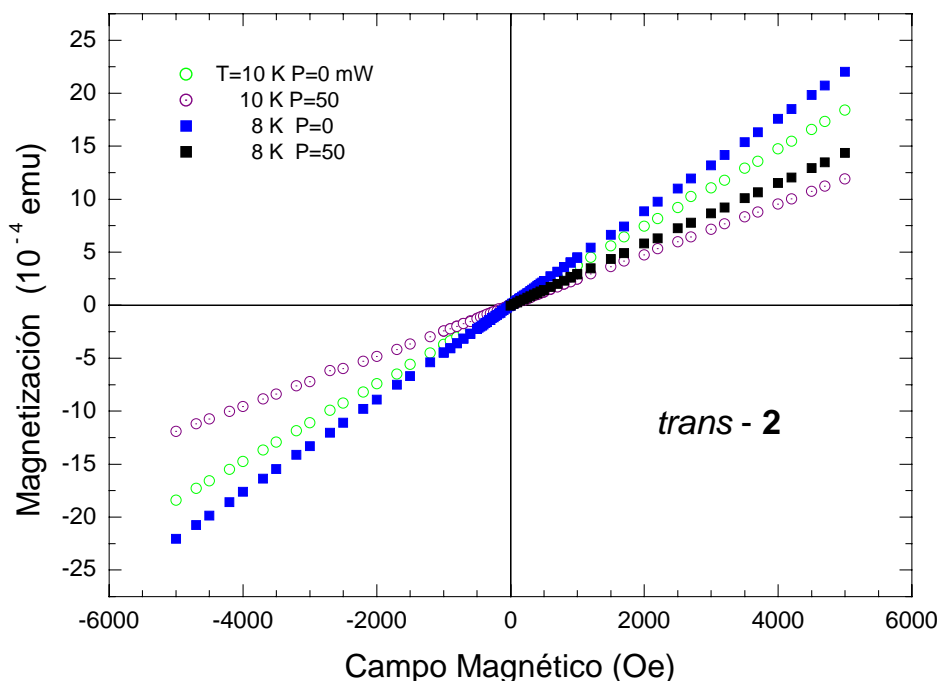


Figura 4.24 Grafica de la magnetización en función del campo magnético aplicado a bajas temperaturas y potencias de irradiación para el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄, *trans-2*

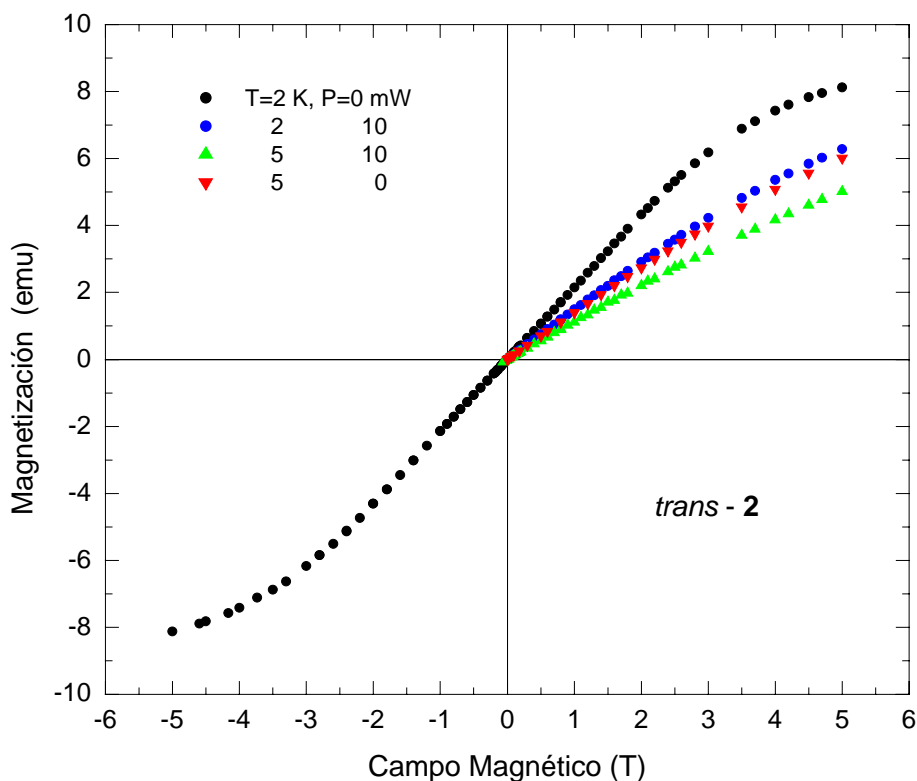


Figura 4.25 Grafica de la magnetización en función del campo magnético aplicado a muy bajas temperaturas y potencias de irradiación para el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄, *trans*-2

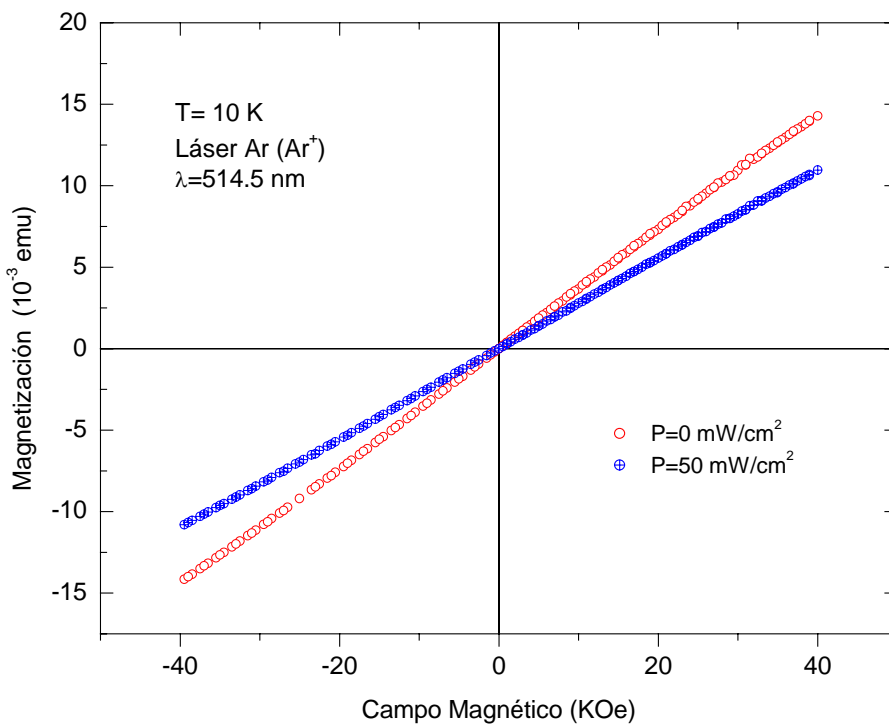


Figura 4.26 Grafica de la foto-magnetización en función del campo magnético para el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄, *trans*-2, (o) sin irradiar e (⊕) irradiado con la luz de un láser de Argón.

En la figuras anteriores se aprecia que cuando la muestra de *trans* – 2 es irradiada por la luz del láser de argón la respuesta del material (magnetización) al campo magnético aplicado, cambia. Gráficos similares en la literatura indican que un descenso en la respuesta al campo magnético (magnetización) sugiere que el estado de espín del centro paramagnético, en este caso, disminuye por lo que es probable la nueva especie que se produzca presente un estado de espín menor al presentado por las especies de cromo (III).

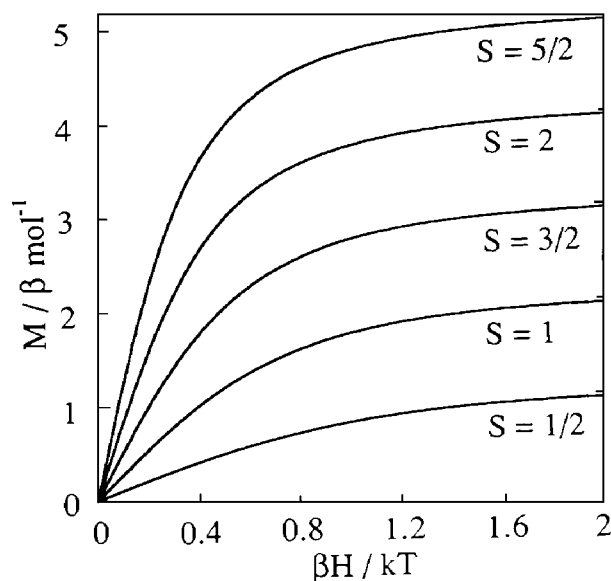


Figura 4.27 gráfica de magnetización en función del campo magnético aplicado para diversos sistemas de espín. [59]

En el caso de sistemas con cromo, a pesar de ser ampliamente estudiada su fotofísica [5] y fotoquímica, solamente se ha reportado un sistema de Cr(II) el cual presenta un cambio de espín al variar la temperatura. [84]

Efectos al irradiar una muestra con Cr(III) con luz hasta el momento no han sido reportados. Sin embargo, sistemas en los cuales la magnetización cambia al irradiar la muestra con luz son usuales con Fe(II) tanto en sistemas análogos al Azul de Prusia, [138, 139] $M[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ donde M es un metal alcalino u otro metal de transición (Co, Cu o Ni), y en sistemas con intercambio de espín.* En estos últimos se explica su comportamiento mediante lo contribución a la magnetización de estados meta-estables con estados de espín diferentes, así mismo generan características físicas diferentes en el material (p-e. color, distancia M-L, etc).

La contribución magnética de estos estados meta-estables a la respuesta magnética del material depende notablemente de la vida media de dichos estados meta-estables. En este sentido,

* Los sistemas de Fe(II) con intercambio de espín son descritos en el apartado 2.1.7, Pág. 29.

es posible aplicar un diagrama conformacional similar al utilizado en hierro (II), y el cual se utiliza para explicar las propiedades luminiscentes de Cr(III), figura 4.28;

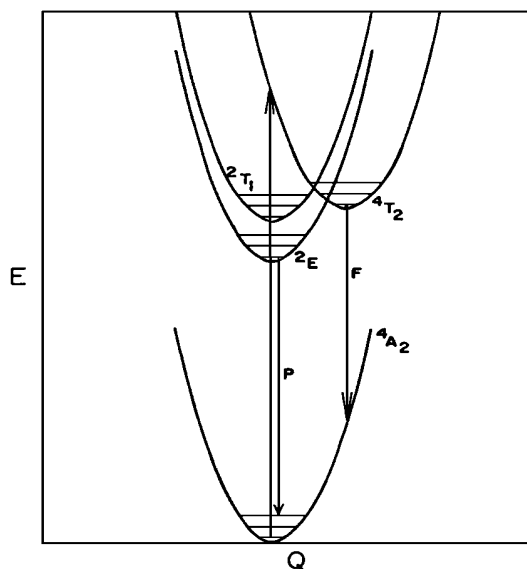


Figura 4.28 Diagrama esquemático de superficies de potencial aplicado a sistemas de Cr (III) [5c]

En general, los sistemas de cromo (III) al irradiar en cualquiera de las dos bandas de absorción se generan los estados excitados 4T_2 y 4T_1 los cuales en su proceso de decaimiento llegan al estado 2E_g , no permitido por las reglas de selección, mediante el siguiente mecanismo:

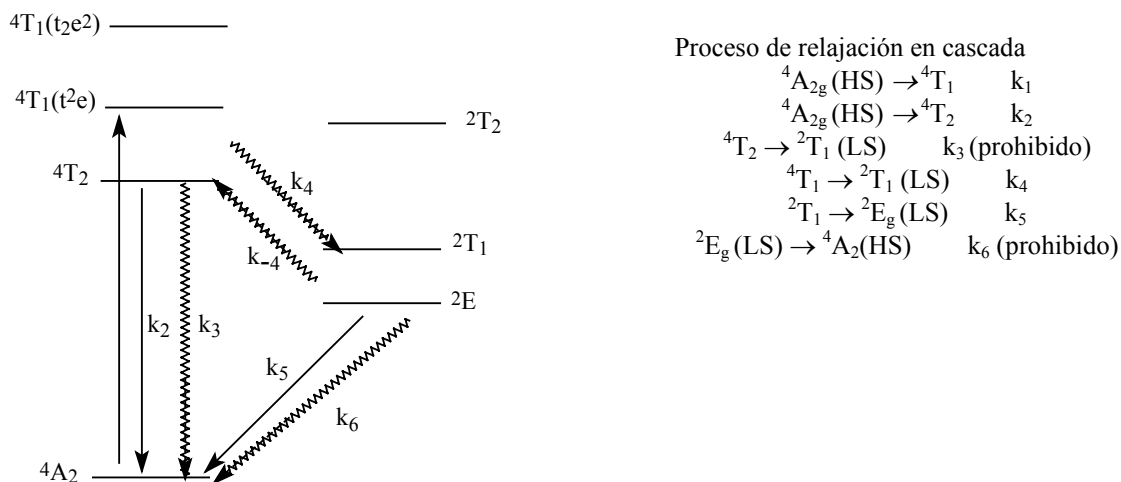


Figura 4.29 Niveles de energía y constantes de velocidad aplicado a sistemas de Cr (III) [4b]

Una vez ubicado el sistema en ese estado energético, 2E_g , la rapidez con que decae al estado base $^4A_{2g}$, k_6 , es menor a la rapidez con que se aumenta la población del estado no permitido 2E_g , k_4 , lo que pueda hacer posible que el estado 2E_g aumente su población y estos estados contribuyan a la magnetización total de la muestra*.

* En el caso de cromo (III) el tiempo de vida media del estado 2E_g se reporta estar en la escala de micro segundos (μs), [Foster, 5b]

La siguiente figura muestra el efecto de la potencia del láser a la magnetización de la muestra

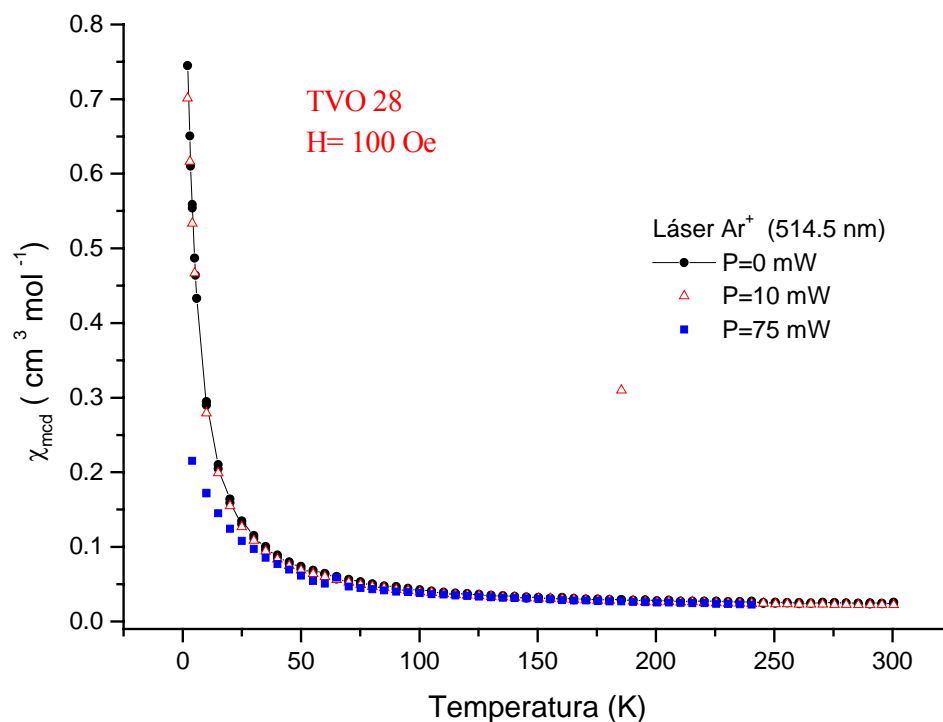


Figura 4.30 Grafica de susceptibilidad magnética en función de la temperatura a diversas potencias de irradiación (láser de Argón) para el compuesto *trans*-[Cr(*ciclám*)Cl₂]₂ZnCl₄, *trans*-2

En la grafica anterior se observa un decremento en la magnetización al aumentar la intensidad del láser, por lo que al trazar la susceptibilidad en función de la potencia de irradiación se observa que muestra cierta dependencia con la potencia de irradiación

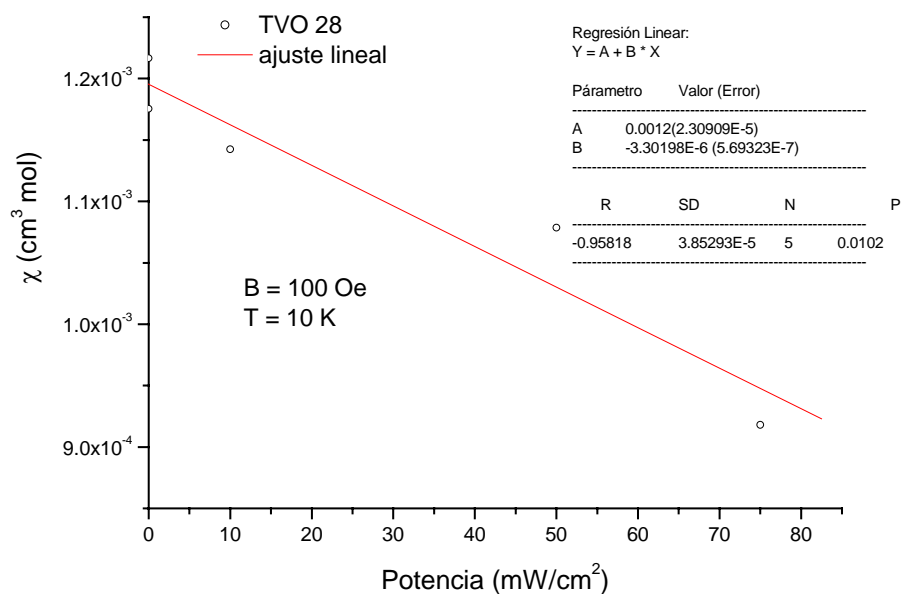


Figura 4.31 Grafica de susceptibilidad magnética en función de la potencias de irradiación (láser de Ar) para el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ZnCl₄, *trans*-2

Por lo anterior, se plantea la posibilidad de que al momento de irradiar se generen especies metaestables de menor multiplicidad de espín (²E) los cuales contribuyen a la respuesta magnética del material dado que lo que se observa por medidas de susceptibilidad magnética es el promedio de todos los estados de espín presentes.

4.4 Espectroscopia de Resonancia paramagnética electrónica, RPE.

4.4.1 Muestras policristalinas en banda X

Sistemas [Cr(ciclam)Cl₂]X; X=Cl- y ZnCl₄²⁻;

Los espectros RPE en banda X (9.22 GHz) de las muestras policristalinas de las especies *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]_nXⁿ en estado sólido a temperatura ambiente se muestran a continuación:

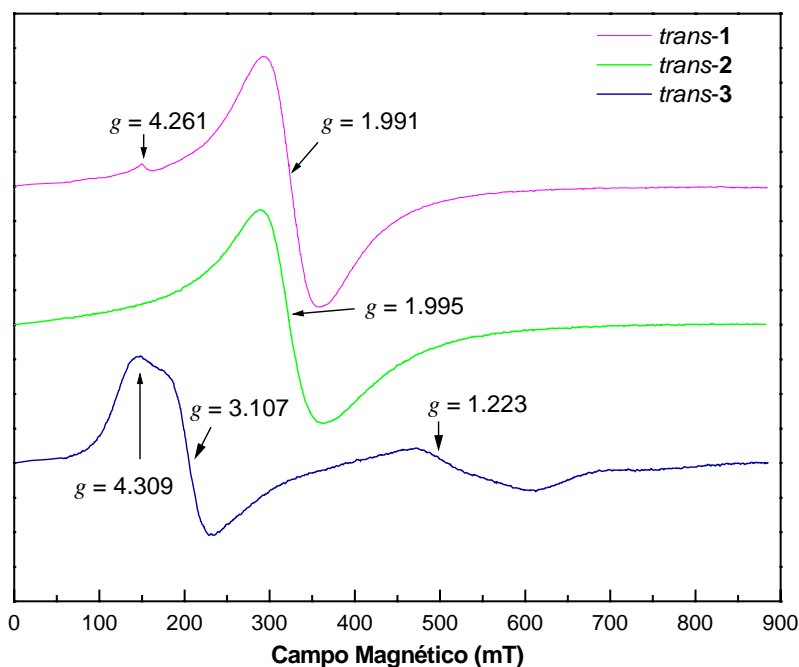


Figura 4.32 Espectros RPE, 9.22 GHz y 300 K, de muestras policristalinas de *trans*- **1**, **2** y **3**.

Los espectros RPE de los compuestos *trans*- **1** y **2**, presentan una señal isotrópica centrada en un valor de *g* efectivo de 1.99. En tanto el compuesto *trans*-**3** muestra un espectro tipo rómbico. Un resumen de los valores de *g* efectivo obtenidos de los espectros RPE se encuentran en la siguiente tabla:

Tabla 4.21 Valores de *g* de las muestras policristalinas de los compuestos *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]_nXⁿ

Compuesto		Valores de <i>g</i> efectivo			ΔB_{p-p} (mT)
		<i>g</i> ₁	<i>g</i> ₂	<i>g</i> ₃	
<i>trans</i> - [Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂]Cl·4 H ₂ O·0.5HCl	1	4.261	1.991	---	73
<i>trans</i> - [Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂] ₂ ZnCl ₄	2	---	1.995	---	65
<i>trans</i> - [Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂]Cl	3	4.309	3.107	1.223	50
<i>cis</i> - [Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂]Cl		3.210	1.980	1.032	---

Una observación en *trans-1* es la señal en $g_{ef} = 4.261$ la cual es posible asignar a pequeñas cantidades de *trans-3* en la muestra dado que su intensidad en relación con la señal principal cambia de intensidad al hacer la medición en varias muestras así mismo en una muestra dada está señal aumenta en intensidad conforme aumenta el tiempo en la reacción de síntesis. No obstante De la fuente [140] sugiere que está señal a campo bajo puede ser asignada a iones aislados de Cr(III) coordinados en una geometría pseudo-octaédrica.

En el caso de los compuestos *trans-1* y **2**, la señal centrada en $g_{ef} \approx 2$ se puede asignar a transiciones entre estados con $\Delta Ms = \pm 1$ [141] y dado que se tiene en la muestra una gran concentración de centros paramagnéticos los cuales interactúan entre si, manifiestan una señal con ancho de línea de ≈ 500 G que puede ser descrita por las interacciones Zeeman e intercambio magnético siendo está ultima, aunado con interacciones de tipo dipolar, la que prevalece ensanchando las señales y que no permite observar transiciones entre los diversos estados de espín S, lo que oscurece la estructura fina en el espectro RPE.

En el caso del compuesto *trans-3*, los valores de g obtenidos del espectro no son los esperados para especies de Cr(III), 1.97- 2.00, por lo que no es posible determinar de forma directa el valor de g. No obstante estos resultados indican que los compuestos *trans-1* y **3** son magnéticamente diferentes. En este tema es posible calcular el valor de g, considerando únicamente al termino basal $^4A_{2g}$, acoplamiento espín-orbita y el efecto de mezclado de los términos con la misma multiplicidad de espín, [65, 93b, 142] mediante la formula:

$$g = g_e - \frac{n\lambda}{\Delta E} \quad (4.3)$$

donde g_e es 2.0023 (valor de g para un electrón libre), n es 8, λ es la constante de acoplamiento espín orbita para los términos involucrados (92 cm^{-1}) es la separación energética de los términos interactuantes (10 Dq) en el caso de Cr(III), [93b] el cual se obtiene de espectroscopia electrónica (figura 4.2) generando así los siguientes resultados

Tabla 4.22 Valor de g calculado a partir de datos de espectroscopia electrónica

compuesto	10 Dq /nm (cm^{-1})	g
<i>trans-1</i>	567 (17636)	1.9610
<i>trans- 2</i>	578 (17301)	1.9599
<i>trans- 3</i>	567 (17636)	1.9604

de la tabla anterior se puede observar que se obtienen valores menores a los conseguidos mediante el estudio magnetoquímico e incluso con el intervalo de g esperado para este tipo de

especies, una coincidencia con dichos estudios es el hecho que de nueva cuenta *trans-2* presenta el menor valor de *g* en tanto que *trans-1* y **3** presentan valores muy similares.

En el caso de los compuestos *trans-1* y **2**, la presencia de una señal isotrópica que no denota estructura es indicativo que el centro paramagnético se encuentra en un ambiente de alta simetría, [140] por lo que no es posible determinar parámetros de desdoblamiento de campo cristalino en estos compuestos a partir de los espectros RPE de las muestras policristalinas.

En el caso del compuesto *trans-3* se observa una estructura más resuelta en el espectro ($g_{\text{efec}} = 4.309, 3.107$ y 1.223) por lo que es posible considerar teoría de perturbaciones con aproximación a segundo orden [143] a fin de determinar los parámetros de desdoblamiento de campo cristalino o de estructura fina de las muestras policristalinas:

$$B_1 = B_0 - D(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (4.3)$$

$$B_2 = B_0 + \frac{3 \operatorname{sen}^2 \theta}{B_0} DE \quad (4.4)$$

$$B_3 = B_0 + D(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (4.5)$$

donde $B_0 = hv/g\beta$, θ es el ángulo formado por el vector campo magnético y el eje magnético *z* de la molécula y considerando: $g = 1.99$ y $\theta = 0$ y 90° , los resultados obtenidos se encuentran a continuación:

Tabla 4.23 Posición de las señales (B) y valores de los parámetros espectroscópicos obtenidos de los espectros RPE de muestras policristalinas de los compuestos de Cr (III) investigados.*

Compuesto		B ₁	B ₂	B ₃	g	D	E
<i>trans-</i> [Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂]Cl · 4H ₂ O · 0.5 HCl	1	----	322.72	----	1.99	----	----
<i>trans-</i> [Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂] ₂ ZnCl ₄	2	----	322.78	----	1.99	----	----
<i>trans-</i> [Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂]Cl	3	146.86	----	498.09	----	0.41	----
<i>cis-</i> [Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂]Cl	5	192.37	335.45	644.09	1.98	0.30	0.0976

* los valores de B están dados en mT en tanto D y E están en cm⁻¹

de este análisis del espectro RPE obtenido para el compuesto *trans-3* únicamente es posible obtener el valor del parámetro de distorsión axial (D) el cual es alto en el caso del parámetro de distorsión rómbica (E) no fue posible dado que el valor de campo magnético B₂ no fue posible determinarlo. Caso contrario fue el compuesto *cis-* [Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl, el cual mediante este análisis denota una menor distorsión axial que el isómero *trans-3* pero una alta distorsión rómbica

($\lambda=E/D \approx 1/3$) lo cual es sustentable dado que el ligante *ciclam* está en forma doblada bajando notablemente la simetría del compuesto.

A razón de esto, Weckhuysen y colaboradores [144] estudiando Cr(III) soportado en óxidos inorgánicos atribuyen una señal en $g \approx 3.5$ (señal β) a especies de Cr(III) con valores altos de D y E ($D > 0.4 \text{ cm}^{-1}$ y $E \neq 0$) producto de distorsiones no simétricas en la simetría octaédrica, la misma señal β es caracterizada por una absorción positiva (señal δ) con g alrededor de 4.3 junto con una señal débil con $g = 2$ (señal γ), estos mismo autores mencionan que una señal isotrópica ancha (señal β) es posible obtenerla con $g = 3.1$ cuando se tiene una relación $E / D \approx 0.143$.

Para el caso del compuesto *trans-3*, la distorsión axial ($D \neq 0$) es comprensible dado que se tiene cloros en posición axial lo que disminuye la simetría de O_h a D_{4h} , sin embargo la pregunta es ahora ¿de dónde surge distorsión rómbica que genere la señal en $g_{\text{efec}} = 4.3$ en el espectro RPE de *trans-3*? analizando las estructuras cristalinas de ambos compuestos, *trans-1* y *trans-3*, se observa que en ambos casos el arreglo alrededor del centro metálico es un octaedro “perfecto”, sin embargo existe diferencia en el empaquetamiento de la celda y en las interacciones por puentes de hidrógeno de los protones de los grupos amino con el contraion cloruro presentes en la red cristalina por lo que está débil, pero significativa, interacción puede ser la causa por la que el espectro RPE de *trans-3* es modificado notablemente con relación al compuesto *trans-1*.

A este respecto Mohrmann, *et al*, [145] observaron estos efectos en $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ y plantea que puentes de hidrógeno es una posible causa de distorsión rómbica dado por un enlazamiento π del agua generando contribuciones de la red cristalina y a su vez podría generar intercambio magnético entre especies paramagnéticas vecinas, Selwood [146] menciona que al aumentar la concentración de Cr(III) en Silica, $\text{Cr}:\text{SiO}_2$, aumenta el intercambio magnético y la muestra de un color verde a bajas concentraciones pasa a un rojizo. Por lo que interacciones de intercambio magnético entre los cationes a través de puentes de hidrógeno sea una posible causa en la diferencia de color observado en los compuestos estudiados a pesar que en todos los casos se tiene como al catión *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]^+$.

Sistemas $[\text{Cr}(\text{macrociclo})\text{Cl}_2]^+$;

En el caso de los complejos con los macrociclos Me_4 [14]-ano N_4 y [15]-ano N_4 se obtuvo el espectro RPE de las muestras policristalinas Estos espectros RPE se describen como espectros isotrópicos con un valor de $g_{\text{efec}} = 1.99$ tanto para el caso del ligante [15]ano N_4 como para el complejo con Me_4 [14]-ano N_4 . En ambos casos, la forma de la curva y el valor de g_{efec} cercano a 2

indica que el cromo (III) está presente en un ambiente de alta simetría, información adicional no es posible obtener dado que el intercambio magnético prevalece denotado por los anchos de línea (200 mT) mayores incluso a los obtenidos en los complejos con el ligante ciclam.

En el caso particular del ligante Me₄ [14]-ano N₄, por medio de espectroscopia EPR se puede comprobar que efectivamente se tiene al cromo en estado de oxidación +3. En la literatura se reporta que precisamente el ligante Me₄ [14]-ano N₄ puede estabilizar el estado de oxidación +2 [25], el cual como se mencionó anteriormente no da señal en espectroscopia RPE convencional.

No se continuó por esta línea debido a que las muestras policristalinas no presentaron los fenómenos ópticos en estudio, además que tampoco fue posible obtener un compuesto diamagnético de Co(III) que se puedan utilizar como matriz isoestructural.

4.4.2 Muestras de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]X diluidas en matriz diamagnética de Co (III) en banda X

Inicialmente, las muestras *trans*-1 y 3 se diluyeron en una matriz diamagnética de *trans*-[Co(*ciclam*)Cl₂]Cl · 4 H₂O · 0.47 HCl, de esta primera dilución se obtuvieron cerca de 40 mg de cada producto. La estructura cristalina del compuesto de Co(III) empleado ya había sido previamente reportada por Sosa, *et al.* [128]

Los productos presentan aspecto policristalino, la medición directa del espectro RPE de dichos productos se muestra en la figura 4.33, en ellos se puede apreciar un gran número de señales en un amplio intervalo de campo magnético (100 – 1000 mT) y anchos de línea de aproximadamente 20 G. En general, los espectros RPE obtenidos no presentaban la morfología típica para compuestos de Cr(III). Aquí cabe resaltar la presencia de señales a campos cercanos a 1000 mT.

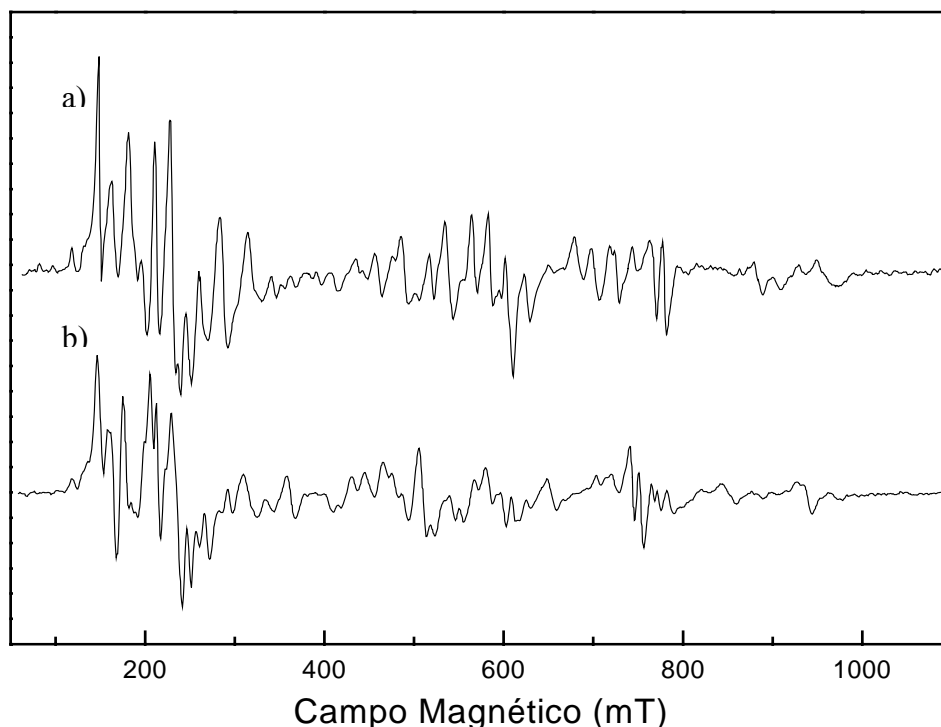


Figura 4.33 Espectros RPE, 9.22 GHz a 150 K, de muestras policristalinas de a) *trans-2* y b) *trans-3* diluidos en un compuesto análogo de Co(III).

Un aspecto que es importante señalar, experimentalmente hablando, es en el caso de la dilución de *trans-1* donde se obtuvo primeramente un producto con cierto brillo que delataba, la especie obtenida, cristalinidad la cual no perdía al secarlos al vacío, los espectros de RPE obtenidos variaban dependiendo el lote empleado y presentaban características en las señales o señales dobleteadas, tanto en posición como en forma, similar a la encontrada para *trans-3* indicando que el compuesto sufría cambios en su ambiente magnético al hacer la dilución conduciendo a la idea que el compuesto se dirige en su arreglo hacia *trans-3*. Por tal se procedió a encontrar las condiciones para las cuales el producto presenta las mismas propiedades físicas del compuesto de cromo (III) inicial. Así, usando metanol anhidro como disolvente y sin calentamiento se logró obtener cristales en forma de prismas rectangulares que al secarlos al vacío o dejarlos secar al ambiente pierden la cristalinidad, hecho previamente observado tanto en el compuesto de cobalto como en el complejo de cromo, *trans-1*.

De la dilución del compuesto *trans-2* en matriz diamagnética del compuesto de cobalto (III), análogo a la sal de tetraclorozincato, se obtuvo cerca de 60 mg de un polvo de aspecto amorfo y del cual su espectro RPE se muestra posteriormente, figura 4.34.

En la dilución de *trans*- **3** en matriz de Co(III), el producto obtenido presentaba aspecto cristalino de tal forma que se logró obtener un monocristal de tamaño adecuado al cual se le determinó su estructura cristalina por difracción de rayos X logrando con ello determinar las características estructurales que guarda el compuesto paramagnético en la matriz. Así se encontró que este cristal presenta un arreglo tetragonal y grupo espacial $P4_{2/m}$ por lo que se tiene una matriz isomorfa e isoestructural al presentado por el cristal de *trans*-**3**.

Como se podrá observar, existen claras diferencias entre los espectros RPE iniciales, estudiando la teoría de RPE se encontró que los espectros para *trans*-**1** y **3** previamente mencionados son los obtenidos cuando se tiene un número finito de cristales en ciertas orientaciones con respecto a la dirección del campo magnético aplicado y en la cual cada microcristal da su propia respuesta en el espectro RPE cosa contraria al obtenido para *trans*-**2** en la cual su espectro es típico para muestras en polvo. Por tal las muestras se pulverizaron en mortero de ágata y se obtuvo de nueva cuenta su espectro en banda X a temperatura ambiente los cuales se muestran en la figura 4.34.

Es importante señalar que las muestras diluidas en Co(III) se prepararon varias veces, a cada una se le midió su espectro RPE así como el espectro RPE de la muestra rotada dentro de la cavidad del equipo de RPE a fin de asegurar el aspecto de polvo de la muestra.

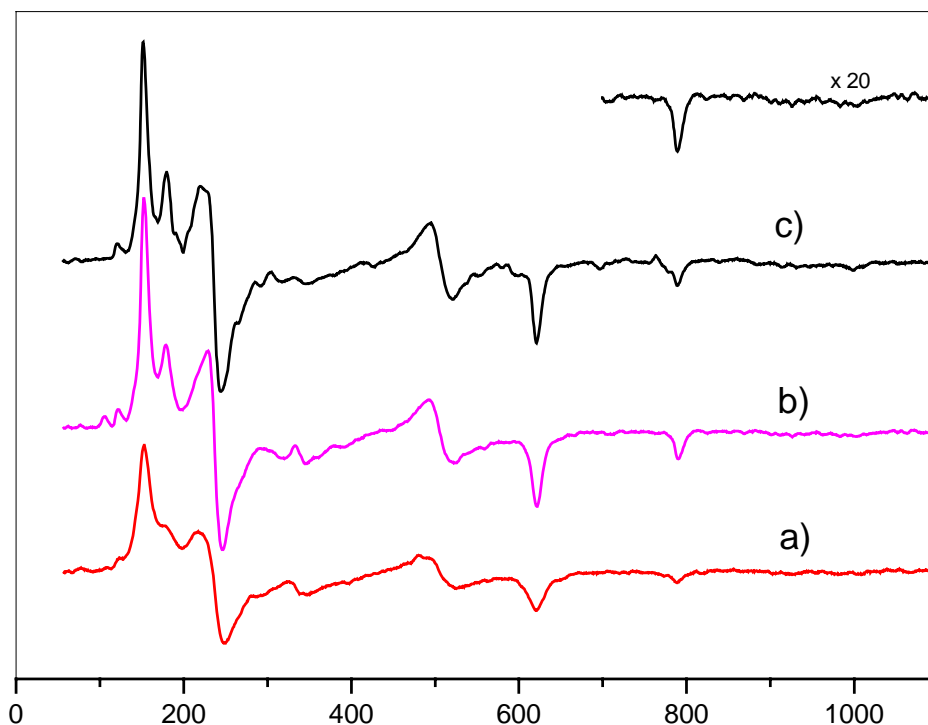


Figura 4.34 Espectros RPE, banda X a 300 K, de muestras en polvo de los compuestos a) *trans*-**1**, b) *trans*-**2** y c) *trans*-**3**.

En general, estos espectros RPE muestran un gran número de señales en campo bajo (0-200 mT) haciendo resaltar una señal de gran intensidad a 170 mT y una señal débil a 110 mT, tipo lóbulo positivo, y una señal de primera derivada en 240 mT (es decir presenta punto de inflexión), en campo medio (200-450 mT) todos muestran una señal de primera derivada débil, a campos altos los espectros muestran señales en valores de campo de 500 (señal de 1ra derivada), 600, 800 y 1000 mT, está última de muy baja intensidad. En su mayoría, las señales presentan anchos de línea mayor a 20 mT, 200 G. También cabe señalar que la posición de las señales en campo alto ($B > 400$ mT) se presentan a menor campo de las obtenidas para las soluciones congeladas lo que denota diferencias en la simetría del catión cuando está inmerso en la red cristalina a cuando está en disolución.

En *cis*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl, *cis*-5, no fue posible realizar una dilución análoga a la de los compuestos *trans* debido a que no fue posible obtener la matriz isomorfa y diamagnética de Co(III) o Rh(III) del isómero *cis*. De igual forma, con los macrociclos Me₄ [14]-ano N₄ (tmc) y [15]ano N₄ se dificultó hacer la síntesis de los análogos diamagnéticos de Co(III) por lo que se decidió no seguir en esta línea debido a que los compuestos obtenidos de Cr(III) con los ligantes anteriormente señalados no se observa los fenómenos ópticos motivo de este estudio.

4.4.3 Análisis de los espectros RPE de los compuestos *trans*- [Cr(*ciclam*)Cl₂]_n Xⁿ, X = Cl⁻·4 H₂O·0.5HCl, ZnCl₄²⁻ y Cl⁻

Programas de simulación de espectros RPE para sistemas de espín S = 3/2;

En la literatura existe un amplio análisis de los espectros RPE de sistemas de espín 3/2. [100, 101] Sin embargo, muchas veces una descripción completa de los mismos es difícil dada la complejidad de los espectros obtenidos, para ello se abocó a utilizar programas computacionales a fin de simular e interpretar los espectros RPE obtenidos. Uno de tales programas se desarrolló en nuestro laboratorio el cual permite hacer el tratamiento en forma matricial de acuerdo al planteamiento de la mecánica cuántica.

Para la simulación, uno de los pasos básicos es considerar la dependencia angular de las transiciones EPR con el campo magnético aplicado, B, de esta manera una ecuación básica para considerar esto está dada en la subsiguiente ecuación: [100]

$$\begin{aligned}
 E(M_s) = & g\beta B \cdot M_s + \frac{1}{2} \left[M_s^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] \left[D(3 \cos^2 \theta - 1) \right] + 3E \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos 2\phi + \\
 & 2M_s \left[2M_s^2 + \frac{1}{4} - S(S+1) \right] \times \left[(D - E \cos 2\phi)^2 \sin^2 \theta \cdot \cos 2\phi + (E \cdot \sin 2\phi)^2 \sin^2 \theta \right] / G_0 + \\
 & M_s \left[2S(S+1) - 2M_s^2 - 1 \right] \times \left\{ \left[D \cdot \sin^2 \theta + E \cos^2 \phi (1 + \cos^2 \theta) \right] + 4(E \cdot \cos^2 \theta \cdot \sin 2\phi)^2 \right\} / 8G_0
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

donde $G_0 = g\beta B_0 = h\nu$, M_s es el estado de espín a considerar

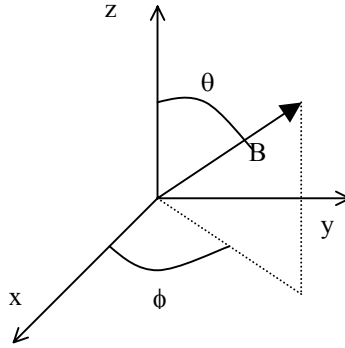


Figura 4.35 Definición de los ángulos polar y axial convencionalmente empleados para describir la dependencia angular de los parámetros RPE

Dado que la condición de resonancia se da cuando

$$\Delta E = E(M_{s_f}) - E(M_{s_i}) = h\nu \tag{2.26}$$

Sustituyendo los respectivos valores de M_s en las ecuaciones 4.6 y 2.25 es posible obtener los valores de campo magnético donde se llevan a cabo las transiciones entre los diversos niveles energéticos, este procedimiento puede hacerse ya sea en forma analítica o bien en forma numérica, en el presente trabajo se optó por hacer el segundo planteamiento para lo cual se siguió el procedimiento desarrollado por Basurto. [9]

Desarrollo de la matriz Hamiltoniana en Mathematica;

Para el desarrollo del algoritmo se necesitó formular primeramente la matriz Hamiltoniano para dichos sistemas considerando solamente interacción Zeeman y campo cristalino, dicho algoritmo está basado para su utilización mediante el programa *Mathematica*.

Así para el caso que nos interesa, sistemas de espín $S=3/2$, se considera el siguiente Hamiltoniano de espín:

$$\hat{H} = g \cdot \beta_e \cdot \vec{S} \cdot \vec{H} + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E \left(S_x^2 - S_y^2 \right) \tag{2.24}$$

Mediante *Mathematica* se formulo el Hamiltoniano en forma matricial y la correspondiente matriz de transición. Con dichos resultados se planteo un algoritmo que mediante el software *Matlab*, permite desarrollar procedimientos numéricos, con ello se calcula la probabilidad de transición, el campo en el que ocurre (posición), función de onda inicial y final entre los que ocurre la transición EPR. De está manera se obtienen los diagramas de desdoblamiento de los niveles de energía y los denominados diagramas de variación angular de las señales de resonancia, estos últimos muestran como varia la posición de las señales de resonancia para cada transición conforme varia el ángulo, θ y ϕ , formado por el vector campo magnético B y los ejes moleculares x, y y z.

En los diagramas de variación angular, es posible asignar colores de forma arbitraria a fin de visualizar la probabilidad de transición dado que es posible calcularlas numéricamente siguiendo la regla de “oro” de Fermi.

$$P(i, f) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle f | H(t) | i \rangle|^2 \delta(\nu_{if} - \nu) \quad (4.7)$$

donde δ es la delta de Kroneker, ν_{if} es el ΔE entre los estados de espín inicial (i) y final (f) en tanto ν es la energía de las microondas utilizadas. Así, el valor de la probabilidad de transición, $P(x)$, que presenta cada señal conforme varia el ángulo formado o los parámetros de desdoblamiento a campo cero (*zfs, zero field splitting*) **D** y **E**. Los resultados obtenidos se presentan en forma gráfica basándose en una escala arbitraria de colores que indican en forma visual un intervalo de valores que puede tomar $P(x)$. De está manera, tenemos que para una probabilidad nula está dada por el color rojo el cual corresponde a una transición completamente prohibida ($P \leq 0.01$) incrementando gradualmente la probabilidad de transición al pasar a amarillo ($0.01 < P \leq 0.09$), verde ($0.09 < P \leq 0.29$), azul claro ($0.29 < P \leq 0.75$) hasta llegar al llegar al color azul intenso, el cual indica transición altamente probable ($0.75 < P$).

En el caso de un sistema de espín $S = 3/2$ con efecto Zeeman en ausencia de desdoblamiento a campo cero se obtiene un diagrama que muestra tres transiciones las cuales son permitidas por las reglas de selección dipolar magnéticas, todas en un mismo valor de campo magnético (B). Cuando en el sistema existe desdoblamiento de campo cero siguiendo las mismas reglas de selección, las tres transiciones son observadas a diferentes valor de B y su posición depende del valor del parámetro **D** de distorsión axial.

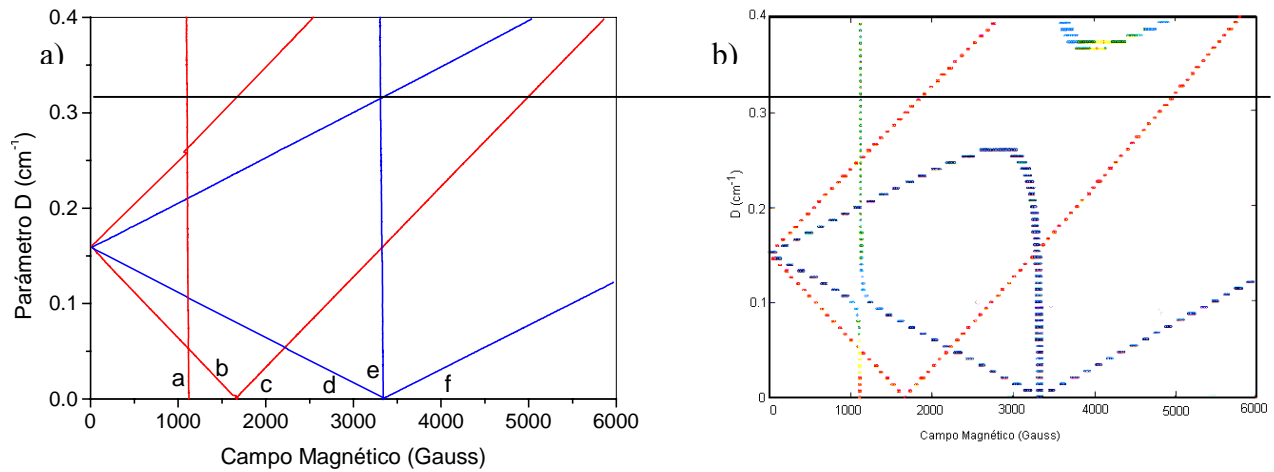


Figura 4.36 Diagramas de variación de las líneas resonantes en función del parámetro espectroscópico \mathbf{D} en sistema a) axial ($\mathbf{E} = 0 \text{ cm}^{-1}$) y b) rómbico ($\mathbf{E}/\mathbf{D} = 0.1$). $\text{frec} = 9.45 \text{ GHz}$ (banda X), $g = 1.99$ y $\theta = 0^\circ$

El diagrama de la izquierda en la figura 4.36 muestra el resultado del cálculo de la posición de todas las transiciones en principio posibles para campos magnéticos aplicados a lo largo del eje magnético z , desde cero hasta 6000 G y en función del valor del parámetro axial de campo cero \mathbf{D} , con el parámetro rómbico $\mathbf{E} = 0.0 \text{ cm}^{-1}$. Este tipo de gráfica es común en espectroscopia RPE.

La figura 4.36a muestra en este caso que casi todas las transiciones son función lineal de \mathbf{D} exceptuando la transición central (transición \mathbf{e}) en el grupo de señales con $\Delta M_s = \pm 1$, esto significa que no es afectada por el parámetro \mathbf{D} de campo cero, es precisamente está transición la que da el valor del parámetro g .

Nótese que todas las transiciones emergen del eje de campo magnético cuando $\mathbf{D} = 0$, en grupos de 1, 2 y 3 transiciones (con $\Delta M_s = \pm 3, \pm 2$ y ± 1 respectivamente) en posición de campo magnético (relativo a la que presenta un electrón libre B_0) como múltiplos $B_0/\Delta M_s$ y que cumplen con la condición de resonancia dada por la ecuación 2.26a

En este caso de no rombicidad ($\mathbf{E} = 0$) consideraremos de manera arbitraria tres bandas marcadas en el eje de \mathbf{D} como inferior ($0 \leq |\mathbf{D}| \leq 0.05 \text{ cm}^{-1}$), media ($0.05 < |\mathbf{D}| \leq 0.2 \text{ cm}^{-1}$) y alta ($0.2 < |\mathbf{D}|$). En la banda inferior \mathbf{D}_i encontramos las tres transiciones permitidas ($\Delta M_s = \pm 1$) siendo las conocidas $-3/2 \leftrightarrow -1/2$, $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ y $1/2 \leftrightarrow 3/2$, denotadas en la figura 4.36 como \mathbf{d} , \mathbf{e} y \mathbf{f} respectivamente, y las transiciones prohibidas por las reglas de selección dipolar magnéticas ($\Delta M_s = \pm 3$ y ± 2 , \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} en la figura). Podríamos decir que está banda se encuentra en el límite de interacción Zeeman mucho mayor que campo cero ($g\beta B \gg |\mathbf{D}|$), por lo que Zeeman es la principal interacción del Hamiltoniano de espín y la solución son los bien conocidos niveles de espín para

los cuales las transiciones permitidas son justamente las que se observan. Para la banda superior \mathbf{D}_a , el espectro de RPE se caracteriza por las tres transiciones permitidas, una a campo alto ($B > 6000$ G), la transición central estacionaria y una más en campo cercano a 1000 G, en este intervalo Zeeman es de magnitud similar a campo cero, por lo que no es válida la aproximación usando teoría de perturbaciones, en este caso solo soluciones sin ninguna aproximación son necesarias.

En la banda media \mathbf{D}_m , dos transiciones, una transición permitida (\mathbf{d}) y una prohibida (\mathbf{b}), varían en campos muy cercano a cero postrándose sobre el eje vertical ($|\mathbf{D}| = 0.155 \text{ cm}^{-1} = h\nu/2$) en el límite de $B \rightarrow 0$, estas transiciones a campo magnético externo cero corresponden a las transiciones resonantes $3/2 \leftrightarrow -1/2$ y $-3/2 \leftrightarrow 1/2$ las cuales se encuentran bien documentadas en la literatura y se conocen como transiciones a campo cero entre dobletes de Kramer.

Cuando los cálculos se realizaron considerando el parámetro rómbico distinto de cero e igual a una décima de \mathbf{D} , $\mathbf{E} = 0.1|\mathbf{D}|$, el cambio en las probabilidades de transiciones y en la posición de las transiciones resultantes es drástico sobre todo en las transiciones con $\Delta M_s = \pm 1$ y ± 3 , esto puede observarse en la figura 4.36b donde se muestra la posición de todas las transiciones posibles con la misma nomenclatura, parámetros de calculo y bandas \mathbf{D}_i , \mathbf{D}_m y \mathbf{D}_a .

En estos sistemas rómbicos puede observarse que la transición estacionaria \mathbf{e} se mantiene constante en la banda de \mathbf{D}_i , sin embargo en las bandas \mathbf{D}_m y \mathbf{D}_a el comportamiento no es regular, en estos casos forman lo que en la literatura se conoce como transiciones cerradas o “looping transitions” [116] tales transiciones no son continuas en todo el intervalo de \mathbf{D} y/o campo magnético sino que constituyen curvas cerradas por lo que existen dos valores de campo magnético resonantes para la misma transición, estas transiciones es también posible observarlas cuando se maneja la variación angular de las transiciones como se apreciara más adelante.

Las transiciones $\Delta M_s = \pm 2$ (transiciones \mathbf{b} y \mathbf{c}) se mantienen prohibidas y la transición permitida \mathbf{f} es independiente de \mathbf{E} pero lineal con respecto al parámetro \mathbf{D} en las tres bandas marcadas sobre el eje vertical. En la banda media a campos magnéticos muy cercanos a cero solo la solución general puede dar información correcta y completa.

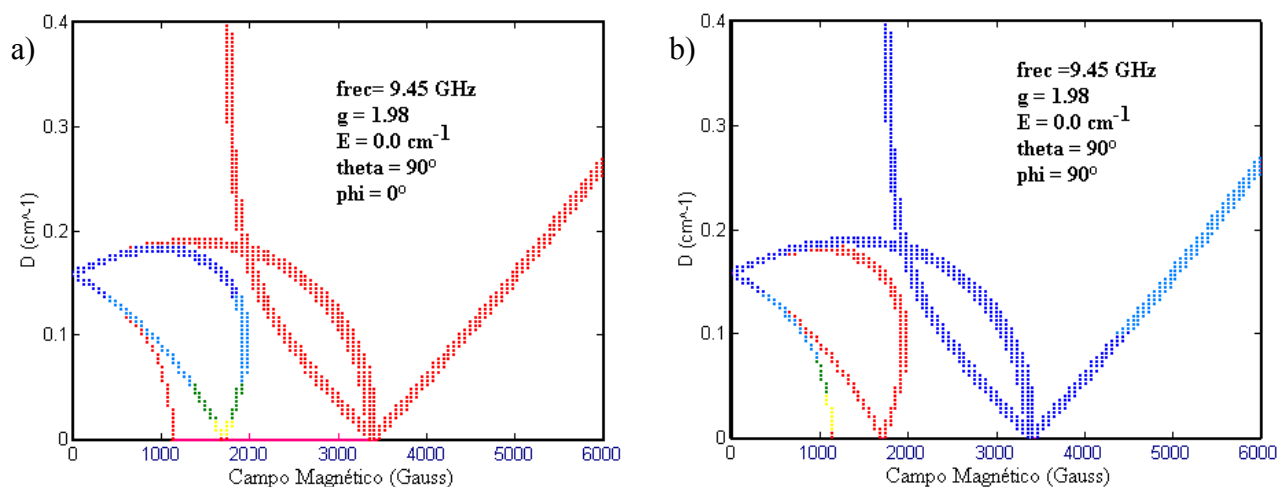


Figura 4.37 Diagrama de variación de las líneas resonantes de un sistema axial en función del ángulo formado: a) $\theta=90^\circ$ y $\phi=0^\circ$, eje x; b) $\theta=90^\circ$ y $\phi=90^\circ$, eje y.

En la figura anterior, se muestra el resultado cuando se tiene el campo magnético B perpendicular al eje magnético z , $B \perp z$, en este caso las transiciones con $\Delta M_s = \pm 2$ presentan probabilidad diferente de cero teniendo su valor máximo en campos cercano a cero y $|\mathbf{D}| \approx hv/2$, ahora $\Delta M_s = \pm 1$ y ± 3 son nulos aun en sistemas de menor simetría ($\mathbf{E} = |\mathbf{D}|/3$), cabe observar que exceptuando las transiciones con $\Delta M_s = \pm 1$ (**d**, **e** y **f**) todas las demás se dirigen hacia el valor de $|\mathbf{D}| \approx hv/2$, este resultado está acorde con lo publicado en la literatura. [102]

Estos resultados son de gran importancia, pues nos indica que cuando el desdoblamiento a campo cero es puramente axial ($\mathbf{E} = 0$) y de magnitud cercana $|\mathbf{D}| = 0.15 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx hv/2$), es posible encontrar transiciones con $\Delta M_s = \pm 2$ generadas en el plano xy . En sistemas de menor simetría un mayor número de señales es esperado dado que como se mencionó anteriormente el parámetro de campo cero \mathbf{E} mezcla el estado basal con niveles excitados, principalmente con transiciones $\Delta M_s = \pm 3$ las cuales se observan principalmente en $B \approx 1100 \text{ G}$ y la cual cambia su probabilidad conforme varía \mathbf{D} , de esto conforme el campo cero va disminuyendo en simetría desplazándose hacia un valor de máxima rombicidad ($\mathbf{E} = |\mathbf{D}|/3$) es posible encontrar que la región de campo medio ($2000 < B < 4000 \text{ G}$) sea una zona “limpia” de señales en el espectro RPE y en la cual solo a valores pequeños de \mathbf{D} ($|\mathbf{D}| < 0.2$) es posible encontrar señales en esta zona.

Para la aplicación del procedimiento se consideró a los ejes magnéticos, tanto del tensor g y como de los parámetros de desdoblamiento a campo cero (\mathbf{D} y \mathbf{E}), ser coincidentes entre sí y a su vez con los ejes moleculares, Esto es necesario porque los ejes magnéticos x , y y z no siempre son coincidentes con los ejes de la molécula, sean a , b y c , por ello el suponer a los ejes magnéticos coincidentes con los ejes de la molécula permite que variaciones en los parámetros

espectroscópicos sean efecto de la fuerza de los ligantes en esas posiciones. Adicionalmente el procedimiento está hecho principalmente a monocristal en la cual todos los centros paramagnéticos, y por ende sus ejes magnéticos, están alineados en la misma orientación, sin embargo es posible aplicarlo a sistemas en polvos en la cual no existe una orientación preferente de los ejes y la respuesta observada es el promedio de todas las posibles orientaciones.

Por ello cotejamos nuestros resultados con diagramas similares presentados en la literatura, uno de estos gráficos es el reportado por Summerville, *et al* [124] el cual corresponde al espectro RPE en solución congelada de $[\text{Cr}(\text{TPP})\text{Cl}(\text{acetona})]$ donde TPP es *meso*-tetrafenilporfinato²⁻, en dicho diagrama se puede observar buena correspondencia con el obtenido mediante nuestro calculo

Una descripción más detallada del procedimiento utilizado para la obtención de los diagramas de variación angular se encuentra en la parte experimental, capítulo 6, del presente trabajo de tesis.

Interpretación de los espectros RPE de los compuestos trans-1, 2 y 3;

Inicialmente un análisis de espectros RPE de compuestos de cromo (III) es hecho por Pedersen & Toftlund [123] en el cual correlacionan el desdoblamiento a campo cero (*zfs*, *zero field splitting*) con cálculos teóricos y parámetros semi-empíricos determinados del espectro UV-Vis, dentro de este mismo contexto el ajuste de los parámetros D y E es hecho sobre la base de características de los espectros RPE en las cuales las señales son originadas por transiciones permitidas en alguna de las componentes espaciales (planos *xy*, *xz*, *yz*, etc.) y considerando válidas las reglas de selección dipolar que originan dichas señales y tomando en cuenta el Hamiltoniano de espín típico para especies de cromo (III), ecuación 2.23.

Los espectros RPE de los compuestos en estudio, figura 4.34, no muestran desdoblamiento hiperfino y consiste básicamente de 3 grupos de señales: el primero con señales a campo menor de 150 mT, campo bajo, el segundo agrupa señales entre 150 y 450 mT, campo medio, y el ultimo grupo presenta una serie de 4 señales a campos mayores de 450 mT.

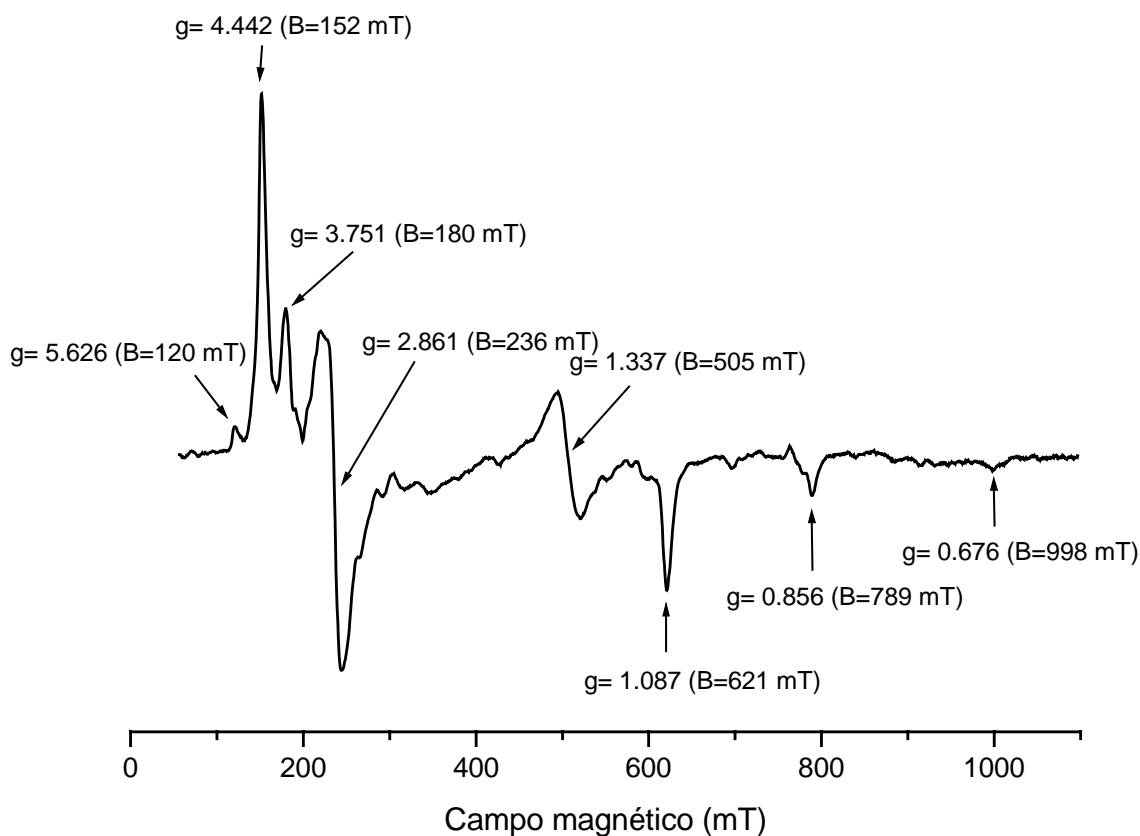


Figura 4.38 Espectro RPE a 9.45 GHz, banda X a 300 K, de una muestra en polvo del compuesto *trans*-[Cr(*cyclam*)Cl₂]Cl, *trans*- **3**.

En el primer intervalo, la señal con $g_{\text{efec}} = 5.6$ (120 mT) ha sido asignada a la transición “prohibida” con $\Delta m_s = \pm 3$ dentro del doblete de Kramer $|\pm 3/2\rangle$. [147 y ref. incluidas] En el segundo intervalo (campo central) no se observa señal apreciable con $g_{\text{efec}} = 2.0$ ($B \approx 336$ mT), en tanto que en el tercer intervalo se observan señales en $B \approx 500, 600, 800$ y 1000 mT.

La ausencia de señal en $g_{\text{efec}} = 2$, proveniente de una transición sobre el eje z (figura 4.38), indica que el valor de E es distinto de cero por lo que se trata de un sistema rómbico. El parámetro de distorsión rómbica E rompe la continuidad de la transición central dado que como se menciona en la literatura [100] mezcla diversos estados energéticos por lo que este mezclado de niveles energéticos favorece un aumento en la probabilidad de transición manifestándose como un aumento en la intensidad de las transiciones prohibidas, señal en $g_{\text{efec}} = 5.6$, tal y como se muestra en la figura 4.38 la cual muestra que en la zona con $0.2 < |D| < 0.35$ cm⁻¹ no se apreciaría señal en $g = 2$ cuando $E \neq 0$ así mismo hay un aumento en la intensidad así como un ligero desplazamiento de la señal asignada a la transición con $\Delta m_s = 3$: $|3/2\rangle \leftrightarrow |-3/2\rangle$.

Estas mismas graficas permiten apreciar que la señal en $B = 180$ mT se puede asignar a la transición entre los niveles energéticos con $\Delta m_s = 2$, $|3/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$, y su mezclado con la transición

$\Delta m_s = 1$ asignada a $|3/2\rangle \leftrightarrow |1/2\rangle$ lo cual le permite obtener una mayor intensidad, esto a su vez indica que D debe tener un valor cercano al quantum de energía utilizado ($h\nu = 0.31 \text{ cm}^{-1}$) que es precisamente donde se cumple ambas condiciones: a) ausencia de señal en campo central por $E \neq 0$ y b) presencia de una señal en $B = 200 \text{ mT}$ asignada a una transiciones con $\Delta M_s = \pm 2$ con probabilidad de transición $P(x) > 0$ debido a su mezclado con una señal con $\Delta M_s = \pm 1$.

La rombicidad antes señalada se ve reflejada por la presencia de diversas señales en campos mayores a 450 mT ($B = 505$ y 789 mT en la figura 4.38) las cuales, acorde con la asignación de Pedersen, [123] corresponden a transiciones en los ejes x y y , siendo así una consecuencia de la rombicidad del sistema dada por la diferencia energética entre los ejes x y y . En forma esquemática, esto se puede apreciar a continuación:

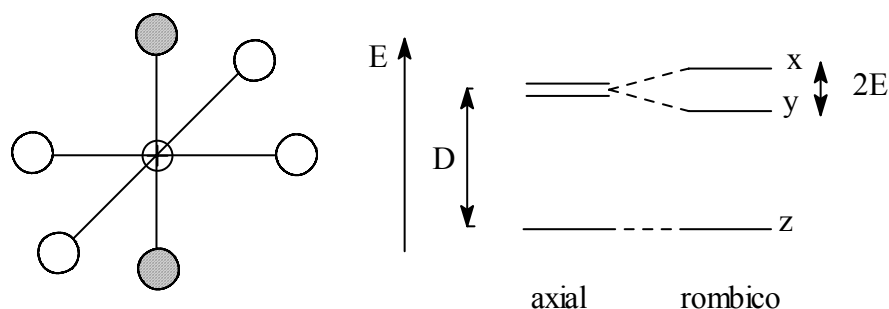


Figura 4.39 Relación entre los distintos ejes en una escala de energía. [63]

La señal en $B \approx 600 \text{ mT}$ hasta el momento no había sido asignada dado que el mismo Pedersen [123] únicamente la asignó a transiciones dadas entre los ejes por lo que su origen es un poco incierto.

La señal a mayor campo ($B \approx 1000 \text{ mT}$), acorde con los espectros RPE dados en la figura 4.34, da indicio de la magnitud del parámetro D, está corresponde a la transición $|-3/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ sobre el eje z, la cual no muestra dependencia con el valor de E , es decir es independiente del parámetro de distorsión rómbica, por lo que la condición de resonancia, ecuación 2.25:

$$\Delta E = E_{-3/2} - E_{-1/2} = h\nu \quad (2.25)$$

y utilizando el Hamiltoniano de espín para un sistema axial ($E = 0$ en la ecuación 2.24) se obtiene

$$|D| = \frac{h\nu - g\beta_e B}{2} \quad (4.8)$$

La cual denota la relación lineal que existe entre D y el campo magnético B, esta señal se asigna a la transición en z entre los niveles energéticos $|-3/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$.

De esta manera, se obtuvo el diagrama de variación angular para los sistemas en estudio con la información obtenida, los resultados se muestran en la figura 4.40 aplicado al sistema *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl, *trans*-3, diluido en un compuesto análogo de Co(III).

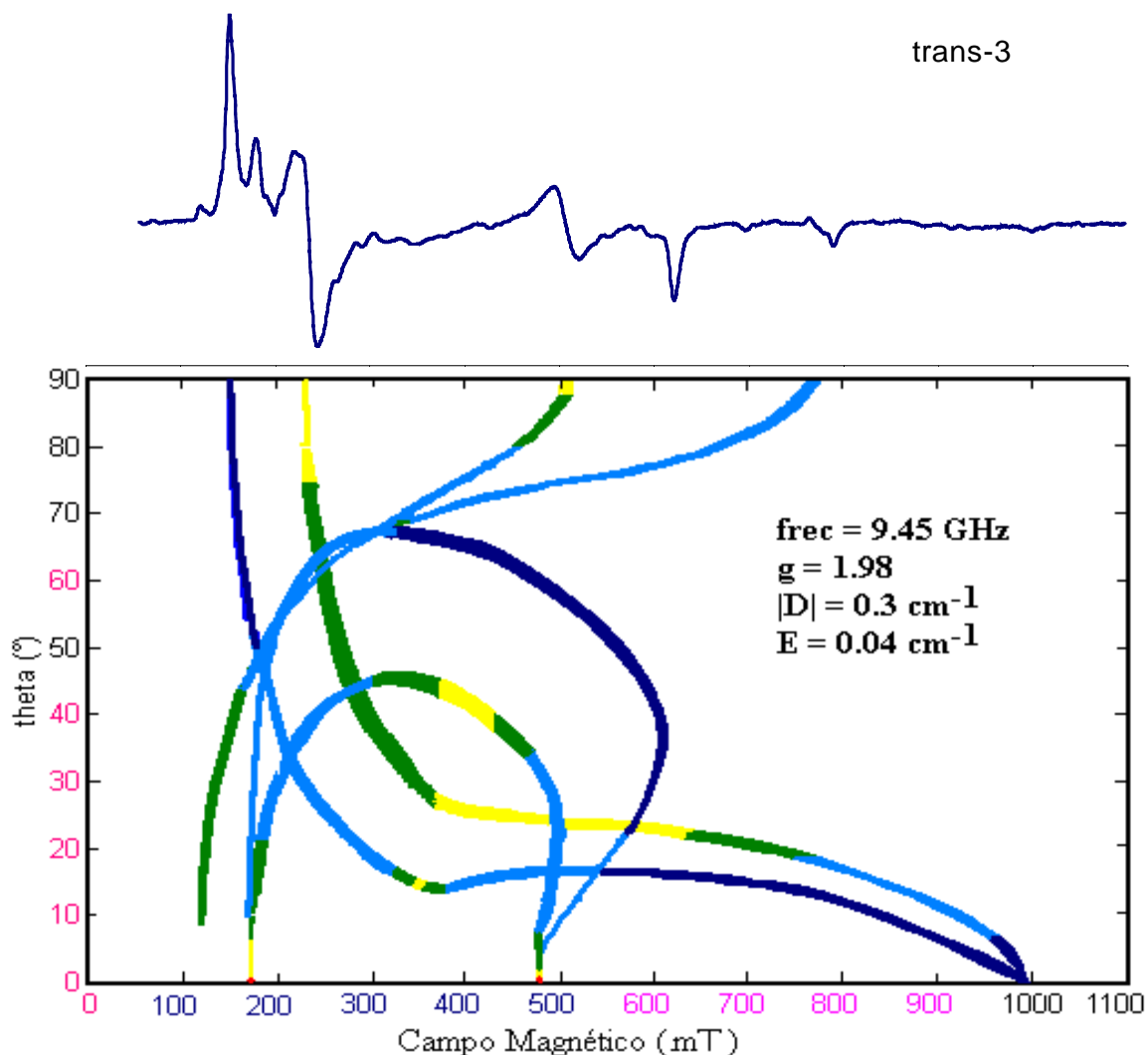


Figura 4.40 Espectro EPR experimental y diagrama de variación angular –desarrollado en este trabajo- del compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl, *trans*-3, diluido en un compuesto análogo de Co(III).

Un aspecto importante de observar en el diagrama de variación angular antes mostrado es la presencia de dos transiciones cerradas, *looping* o *lobe transition*, la cual de acuerdo a Misra [116c] corresponde a cuando dos o más líneas presentan un comportamiento similar y convergen a un mismo valor de campo resonante a una orientación particular, es decir presentan degeneración, es precisamente una de estas transiciones cerradas la que permite explicar la señal en B = 620 mT.

De esta manera, y haciendo un mejor ajuste de las señales obtenidas en los espectros EPR experimentales para los tres compuestos y su correspondiente simulación, los valores de los

parámetros g y de desdoblamiento a campo cero (D y E) de los compuestos en estudios se muestran a continuación:

Tabla 4.24 Parámetros de interacción Zeeman y campo cristalino obtenidos de los espectros RPE en banda X para los compuestos *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂] X

Compuesto	Temperatura (K)	g _{iso}	D (cm ⁻¹)	E (cm ⁻¹)
<i>trans</i> - 1	293	1.991	0.305	0.05
<i>trans</i> - 2	293	1.993	0.305	0.04
<i>trans</i> - 3	293	1.990	0.310	0.05

Los parámetros espectroscópicos (g, D y E) obtenidos son menores a los reportados para los compuestos: *trans*-[Cr(*en*)₂Cl₂]Cl, *trans*-[Cr(*ox*)₂Cl₂] Cl pero mayor a los obtenidos para *trans*-[Cr(NH₃)₄Cl₂]⁺.

Tabla 4.25 Parámetros de interacción Zeeman y campo cristalino reportados para diversos compuestos con Cr(III)

Compuesto	Temp. (K)	g _{iso}	D (cm ⁻¹)	E (cm ⁻¹)	Ref
<i>trans</i> -[Cr(<i>ciclam</i>)Cl ₂] ⁺	77 ^d	1.99	0.407	0.068	148
<i>trans</i> -[Cr(NH ₃) ₄ Cl ₂] ⁺	123*	----	0.160	< 0.002	128
<i>trans</i> -[Cr:Rh(NH ₃) ₄ Cl ₂] Cl		----	0.157	0.150	128
<i>trans</i> -[Cr(<i>py</i>) ₂ Cl ₂] ⁺	123*	----	0.164	< 0.001	128
<i>trans</i> -[Cr:Rh(<i>py</i>) ₂ Cl ₂] Cl		----	0.157	< 0.001	128
<i>trans</i> -[Cr(<i>en</i>) ₂ Cl ₂] Cl	153 ^e	1.99	0.489	0.0481	149
<i>trans</i> -[Cr(<i>ox</i>) ₂ (NH ₃) ₂] Cl	113	1.97	1.03	0.294	150
<i>cis</i> -[Cr(<i>bipy</i>) ₂ Cl ₂] Cl	113*	1.98	0.47	0.107	151
<i>cis</i> -[Cr(<i>phen</i>) ₂ Cl ₂] Cl	113*	1.98	0.33	0.055	151

*solución congelada: a) Metanol- agua (1:1 v/v), a) etanol- metanol (5:2 v/v), c)dmf, d) agua –etilenglicol (1:1 v/v), e) agua, dmf, metanol (1:1:1 v/v/v)

Cabe hacer notar que en el caso de los compuestos, mostrados en la tabla anterior, diluidos en una matriz de rodio (III), los parámetros espectroscópicos son menores a los respectivos parámetros obtenidos de las soluciones congeladas denotando una influencia de la red en la simetría del centro paramagnético. Esto no es de sorprender, dado que como se mencionó anteriormente contribuciones a la rombicidad del sistema puede ser dadas por interacción por puente de hidrógeno, estas interacciones a su vez pueden ser un medio por el cual la red cristalina afecta el ambiente magnético del centro paramagnético reflejándose principalmente en los parámetros de estructura fina. [128, 145, 152]

En la estructura cristalina por difracción de Rayos X se puede apreciar que en el arreglo cristalino de *trans*-**1**, figura 4.5 (pág 62), dos protones de los grupos amino presentan interacción por puente de hidrógeno con el contraión cloruro y que los otros dos con los cloros coordinados en

posición axial. En tanto en el compuesto *trans-3*, figura 4.7 (pág 64), todos los amino- protones presentan la misma interacción con los contraiones, este débil efecto en la segunda esfera de coordinación puede modificar ligeramente el ambiente magnético local del centro paramagnético.

Programa SIM para simulación de espectros RPE

Para la simulación de espectro RPE de polvos, asimismo se utilizó el programa SIM^{*}. En dicho programa es necesario generar los archivos correspondientes a la descripción del Hamiltoniano de espín empleado para un sistema de espín $S = 3/2$.

En la figura 4.40 se muestra el diagrama de variación angular obtenido por el programa desarrollado en nuestro laboratorio para el compuesto *trans-3* así mismo en la figura 4.41 se muestra la simulación del espectro EPR mediante el programa SIM para el mismo sistema, en el se puede apreciar buena correspondencia entre el espectro EPR obtenido experimentalmente (banda X) y el espectro EPR simulado.

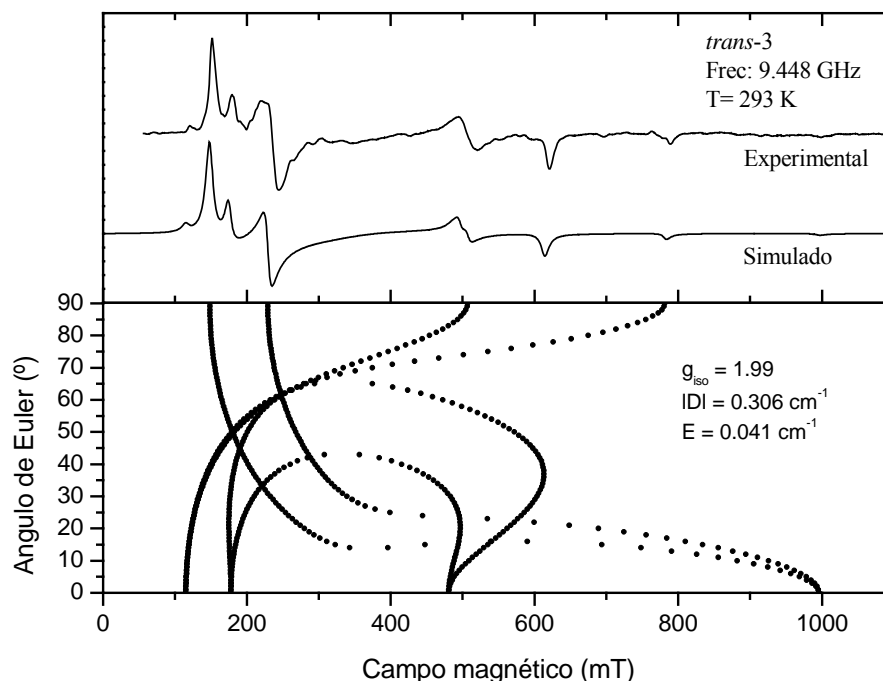


Figura 4.41 (Arriba) Espectros RPE experimental y simulado y (abajo) diagrama de variación angular del compuesto *trans-3* diluido en matriz análoga de Co(III).

En la gráfica anterior se aprecia lo comentado anteriormente, el origen de las señales en $B = 500$ y 800 mT, como consecuencia de la diferencia energética entre los ejes x y y , rombicidad del sistema.

* proporcionado por el Dr Hoegni Weihe del Institute of Chemistry, University of Copenhagen, Dinamarca

Cabe señalar que los parámetros espectroscópicos de mejor ajuste utilizados para la simulación de los espectros RPE en banda X de los compuestos *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]_n \text{X}^n$, $\text{X} = \text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{HCl}$, ZnCl_4^{2-} y Cl^- se presentaron en la tabla 4.24.

4.4.4 Espectroscopia RPE a alta frecuencia, banda W, para los compuestos *trans*-

$[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]_n \text{X}^n$, $\text{X} = \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{HCl}$, ZnCl_4^{2-} y Cl^-

Dada la dificultad para caracterizar completa y satisfactoriamente, los espectros EPR en banda X (9.22 GHz) de los compuestos obtenidos con el ligante *ciclám*, debido a que el parámetro D es de magnitud similar al término Zeeman electrónico y aunado a que el término E es diferente de cero en el Hamiltoniano de espín para sistemas de Cr(III), ecuación 2.24, *no* es posible considerar teoría de perturbaciones a primer orden para una adecuada descripción del espectro RPE. Para lograr esto se requiere hacer un tratamiento completo del Hamiltoniano de espín sin ninguna consideración, esto conlleva un tiempo de computo bastante largo que no muchas veces da resultados correctos.

Además, en sistemas donde el desdoblamiento de campo cero es de magnitud similar al quantum de energía utilizada, $h\nu \approx zfs$, es posible observar una gran cantidad de señales incluso a campo magnético aplicado cercano a cero. Además, existe también el fenómeno de transiciones cerradas o “*looping transition*” las cuales son de particular importancia cuando consideramos espectro de polvos debido a que de acuerdo con Misra [116c] corresponden a transiciones que no son continuas en todo el intervalo de θ y ϕ , es decir son transiciones cerradas y generan señales fuera de los ejes, todo ello hace más complicado el espectro RPE en esta condición.

En nuestro caso al trabajar HF-EPR, con un quantum de energía diez veces mayor al obtenido en banda X, permite interpretar y simular los espectros RPE de estos sistemas más fácilmente dado que es posible utilizar teoría de perturbación a primer ($g\beta H \gg D$) e incluso a segundo orden, y así mismo es posible separar transiciones “prohibidas” ($\Delta M_s = \pm 2$ y ± 3) de transiciones “permitidas” por las reglas de selección de RPE ($\Delta M_s = \pm 1$). Esto se puede apreciar en el diagrama de variación angular* que se muestra en la figura 4.42, en donde la posición de las señales para las distintas transiciones está dada por: [153]

$$B(x, y) = \frac{B_0}{|\Delta M_s|} + \frac{D}{2} \quad \Delta M_s = \pm 2, \pm 3 \quad (4.9)$$

* Los diagramas de variación angular son diagramas utilizado comúnmente para describir el espectro EPR obtenido y describen en forma general la posición de las transiciones EPR conforme varía el ángulo formado por el vector campo magnético y el eje magnético z.

$$B(z) = \frac{B_0}{|\Delta M_s|} + D \quad \Delta M_s = \pm 2, \pm 3 \quad (4.10)$$

donde B_0 es el campo magnético donde aparece la transición central con $\Delta M_s = \pm 1$.

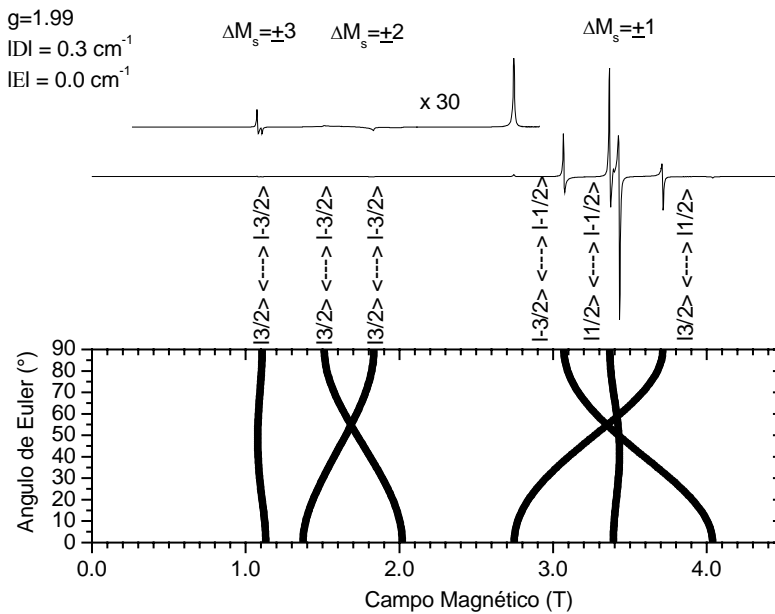


Figura 4.42 Espectro RPE teórico (arriba) y diagrama de variación angular de las transiciones (abajo) con $\Delta M_s = \pm 1, \pm 2$ y ± 3 de moléculas aleatoriamente orientadas en un campo axial ($|D| > 0$ cm^{-1} , $E = 0$ cm^{-1} y frecuencia = 95 GHz).

Así mismo es posible identificar compuestos que tengan valores de g muy cercanos entre si, dado que la separación entre las señales es función de la frecuencia de operación y está dado por la ecuación:

$$\Delta B = \left(\frac{h\nu}{\beta_e} \right) \left(\frac{1}{g_1} - \frac{1}{g_2} \right) \quad (4.11)$$

De esta manera, en el presente caso al trabajar a altas frecuencias la condición $zfs/h\nu \approx 0.1$ se satisface.

Espectros HF-EPR teóricos de especies con espín $S = 3/2$ y simetría axial, $D \neq 0$;

Para el caso de simetría axial, el espectro HF-EPR consiste de tres señales simétricamente espaciadas alrededor de $g \approx 2$, este espaciamiento depende de la magnitud del parámetro de distorsión axial, $|D|$, figura 4.42.

Así, debido a la simplicidad del espectro HF-EPR axial, la estimación $|D|$ puede realizarse directamente del espectro dado que la separación entre las señales exteriores [110] es igual a:

$$\Delta B_z = \left(\frac{4D}{\beta_e} \right) \quad (4.12)$$

Adicionalmente, D también puede causar un desdoblamiento de la transición central $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$. Así cuando D presenta una magnitud apreciable, la señal central es desdoblada en tres debido a la dependencia de los niveles energéticos con D y el ángulo θ definido en la ecuación; [63, 103, 104]

$$E(\pm 1/2) = \pm \frac{1}{2} g\beta_e B - \frac{D(3\cos^2\theta - 1)}{2} \mp \frac{3(D^2 \cdot \sin^2\theta \cdot \cos^2\theta)}{G_0} \pm \frac{3[D \cdot \sin^2\theta]^2}{8G_0} \quad (4.13)$$

observando así la típica señal a 0° (z) y también transiciones a 54.5° y 90° , figura 4.43

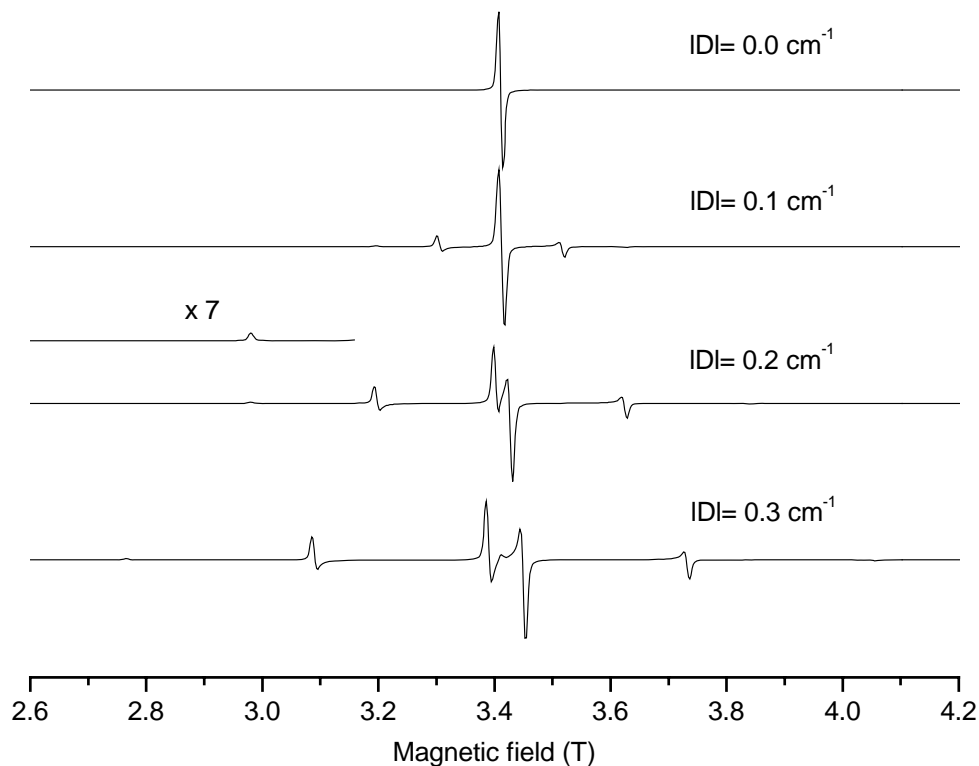


Figura 4.43 Variación la posición de las señales con $\Delta Ms = \pm 1$ en el espectro RPE de moléculas aleatoriamente orientadas en un campo axial, $g = 2.00$, $|D| > 0$ y $E = 0.0 \text{ cm}^{-1}$. (frec = 94.5 GHz)

Espectros HF-EPR teóricos de especies con espín $S = 3/2$ y simetría rómbica;

En el caso rómbico, $|D| > 0$ y $E \neq 0$, donde el desdoblamiento a campo cero es de similar magnitud al quantum de energía utilizado ($zfs \approx h\nu$) la cuantificación del parámetro E no es fácil dado que este parámetro modifica notablemente el espectro RPE obtenido.

En HF-EPR, el parámetro de distorsión rómbica E causa el desdoblamiento de alguna de las transiciones. La señal que proviene de z son insensibles a E y no cambian del caso axial, sin embargo, las señales a una distancia $\pm |D|$ de la transición central, $B \approx 3.1 \text{ T}$, son altamente modificadas por la distorsión rómbica debido a que son transiciones generadas en el plano xy

(véase figure 4.39, $\theta = 90^\circ$), así, la degeneración de estas señales se pierde y la transición en x se mueve hacia la transición exterior proveniente de z , $B \approx 2.7$ T, en tanto que la transición en y se desplaza hacia la transición central y la diferencia en campo entre estas dos nuevas señales indica la magnitud del parámetro E de acuerdo a:

$$\Delta B_{x \rightarrow y} = \left(\frac{6E}{\beta_e} \right) \quad (4.14)$$

Adicionalmente, el parámetro E modifica la transición central dado que ahora al perderse la degeneración entre el eje x y el eje y , cada una de las transiciones sobre estos ejes da lugar al desdoblamiento de dos de las tres señales observadas en el caso axial.

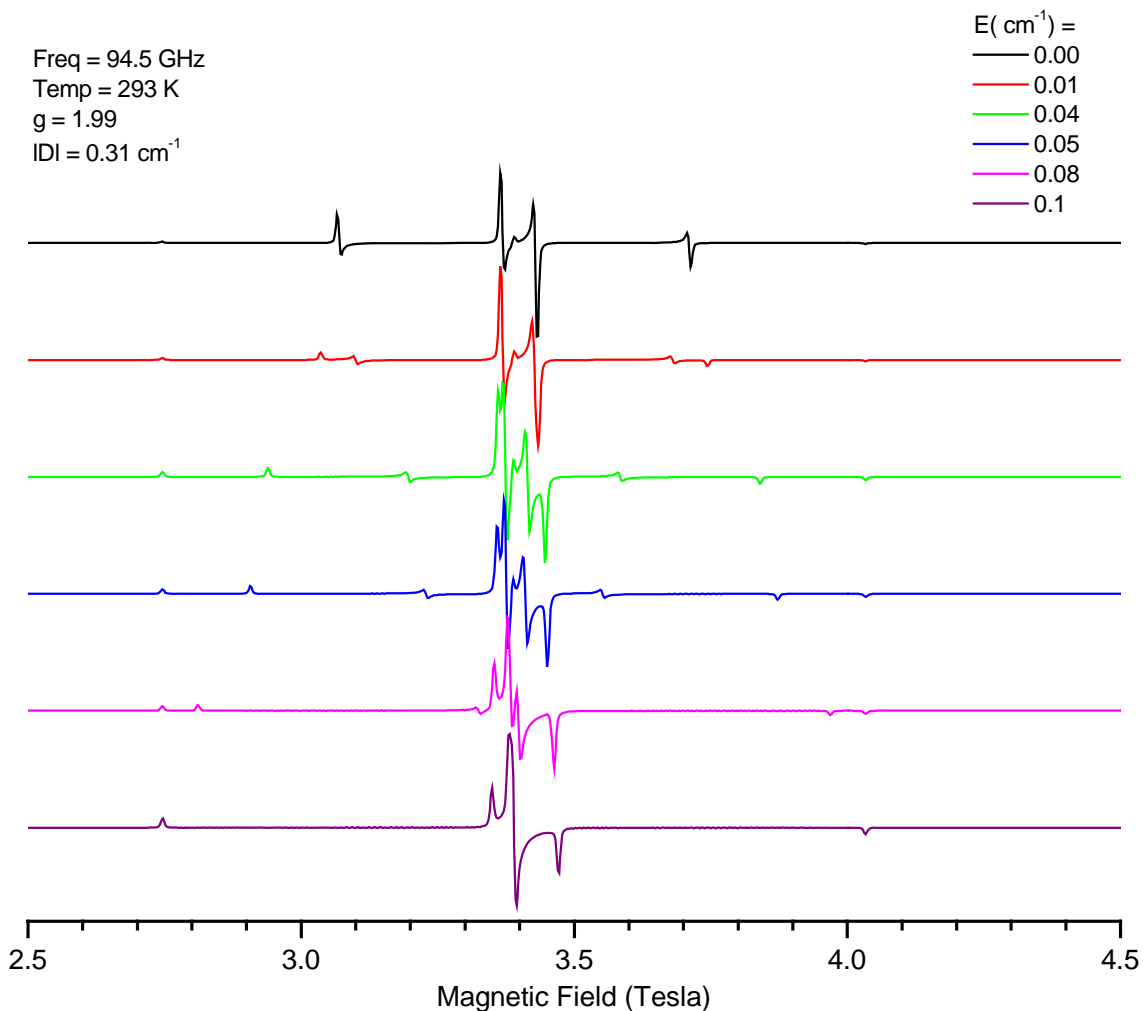


Figura 4.44 Variación en la posición de las señales con $\Delta M_s = \pm 1$ en el espectro HF-EPR de moléculas aleatoriamente orientadas en un campo rómbico ($g = 2.00$ $|D| = 0.31 \text{ cm}^{-1}$, $0 \leq E < 0.1 \text{ cm}^{-1}$ y $\text{frec} = 94.5 \text{ GHz}$)

En el límite de distorsión rómbica completa, $E/D = 1/3$, las señales a $\pm 2|D|$ y la transición en el eje x se unen y solo puede ser observada una señal. En tanto que las señales internas,

transición $|-3/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ en el eje y junto con la transición central $|1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$, también se traslapan

Aquí, de nueva cuenta, las señales externas son independientes del valor del parámetro de distorsión rómbica y únicamente dependen, acorde con la ecuación 4.12, del parámetro de distorsión axial D en tanto que las señales ubicadas a una distancia $\pm |D|$ de la transición central se desdoblan en un campo axial y la diferencia entre dichas nuevas señales dan indicio de la magnitud del parámetro de distorsión rómbica, ecuación 4.14, esta misma pérdida en la degeneración se observa en las señales ubicadas en la parte central del espectro RPE de alta frecuencia observándose ahora 5 señales de las 3 inicialmente observadas para el caso axial. Lo anteriormente expuesto, se presenta en forma gráfica en la figura siguiente:

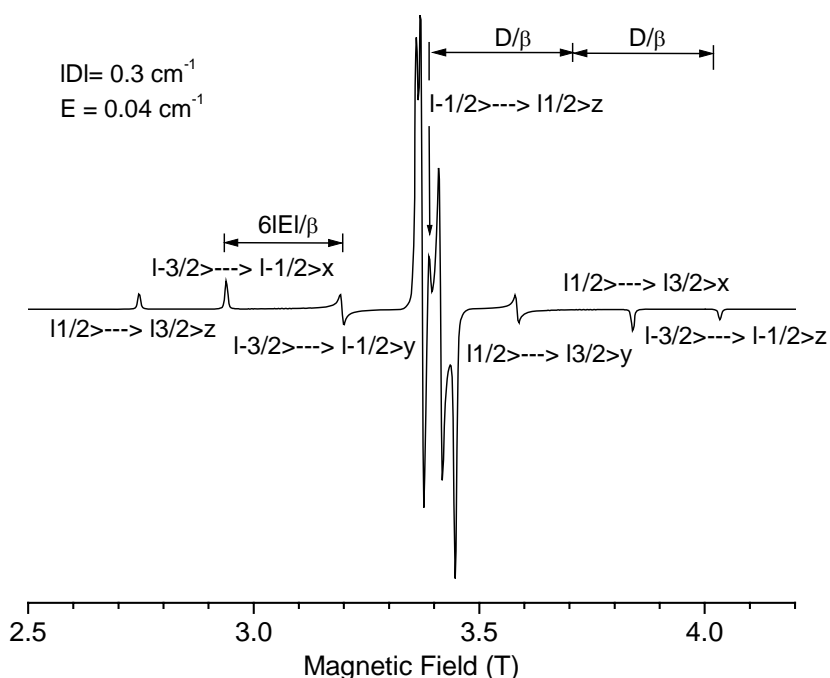


Figura 4.45 Posición de las señales con $\Delta M_s = \pm 1$ en el espectro RPE de moléculas aleatoriamente orientadas en un campo rómbico, $g=2.00$, $|D|=0.3$ y $E = 0.04 \text{ cm}^{-1}$. (frecuencia = 94.5 GHz)

Por tanto, debido a la sensibilidad del espectro HF-EPR, esta técnica permite una manera más fácil y precisa de identificar y cuantificar los parámetros de desdoblamiento a campo cero, D y E.

Espectros HF-EPR de las muestras policristalinas a temperatura ambiente;

De esta forma, de los estudios de HF-EPR a temperatura ambiente (293 K) a las muestras de *trans*-**1**, **2** y **3** diluidas en la matriz de Co(III), se obtienen los siguientes espectros HF-EPR;

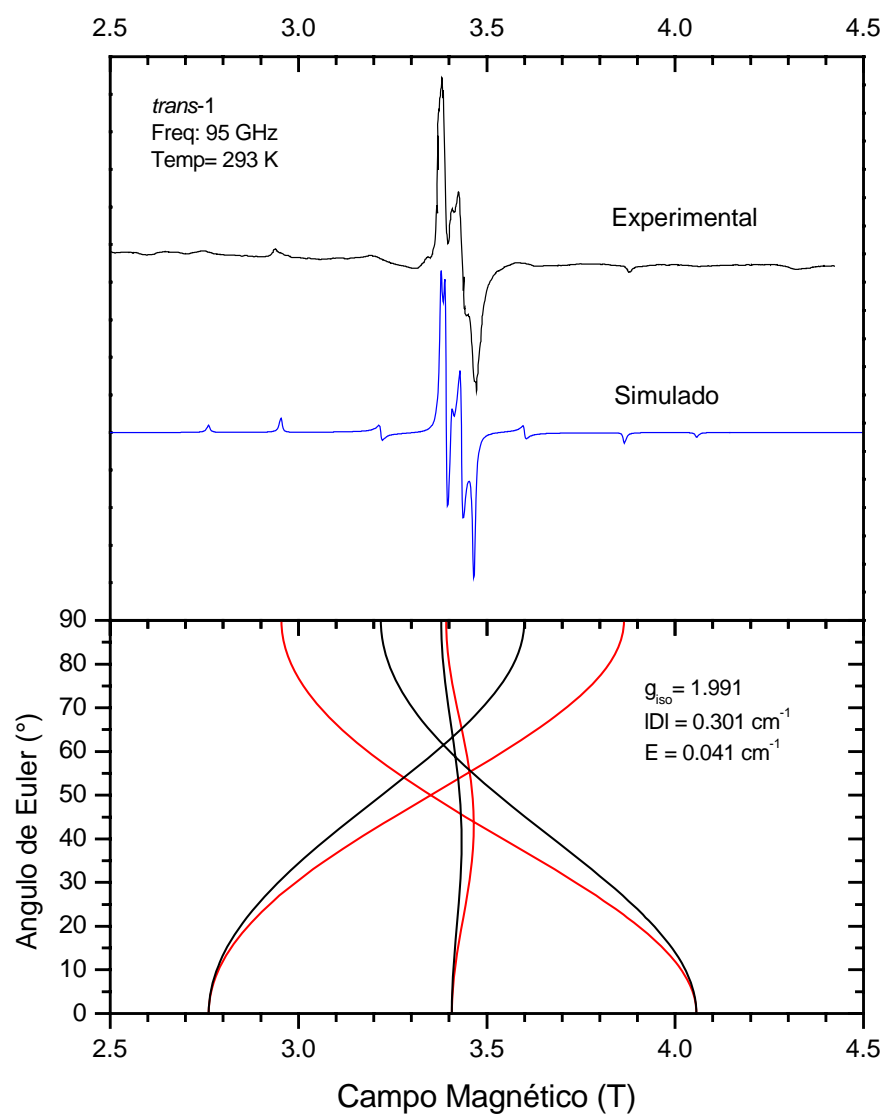


Figura 4.46 Espectros HF-EPR experimental, polvos a 300 K, y simulado del compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂] Cl, *trans*-**1**, diluido en un compuesto análogo (matriz) de Co(III) de bajo espín.

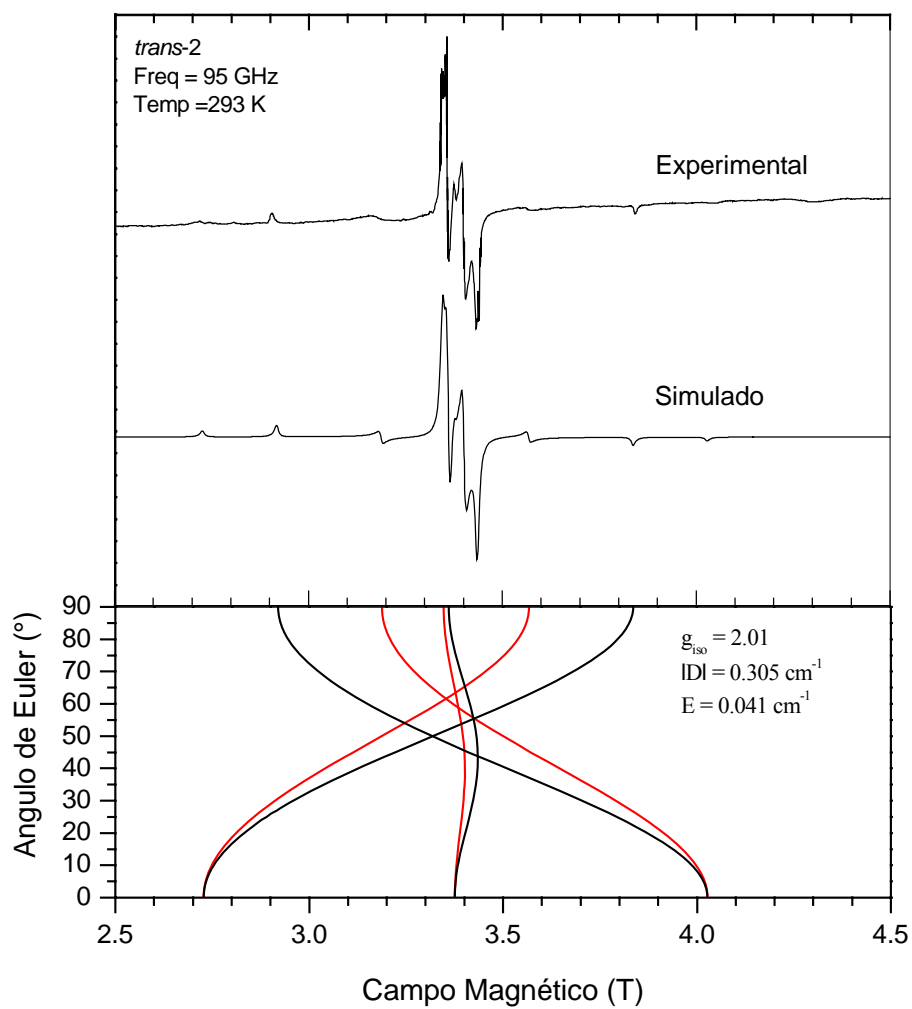


Figura 4.47 Espectros HF-EPR experimental, polvos a 300 K, y simulado del compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]₂ ZnCl₄, *trans-2*, diluido en un compuesto análogo (matriz) de Co(III) de bajo espín.

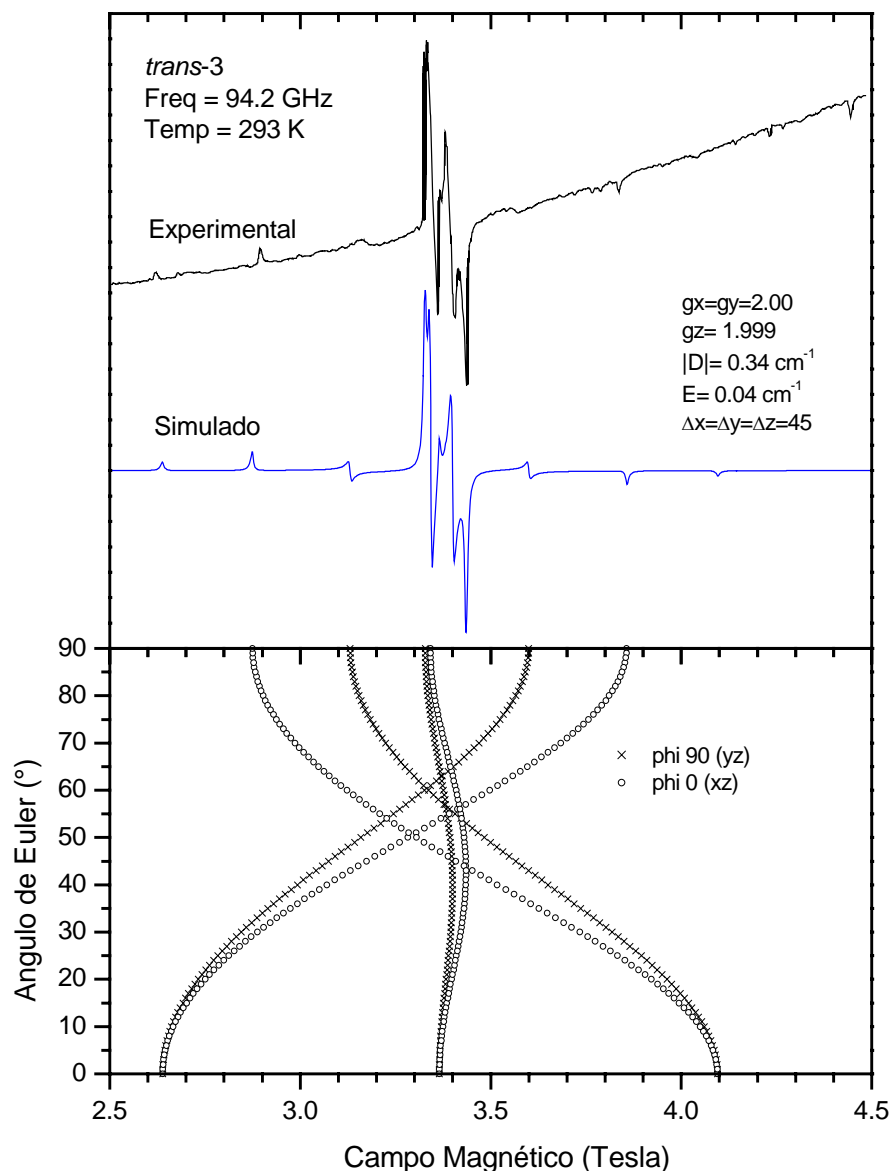


Figura 4.48 Espectros HF-EPR experimental, polvos a 300 K, y simulado del compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl, *trans-3*, diluido en un compuesto análogo (matriz) de Co(III) de bajo espín.

De esta manera y calculando los parámetros espectroscópicos para un mejor ajuste de las señales obtenidas en los espectros RPE experimentales obtenidos a 94.5 GHz (banda W), un resumen de los valores de los parámetros g , D y E (desdoblamiento a campo cero) se muestran en la tabla 4.26.

Espectroscopia RPE a alta frecuencia, HF-EPR, a baja temperatura para los compuestos *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]X;

En general, experimentos a temperatura ambiente solo indican la magnitud de los parámetros de campo cristalino, simulaciones con el mismo valor de D positivos y negativos conducen a espectros idénticos. [101] Mediciones a baja temperatura permite identificar el signo de

D y E, el principio físico es muy sencillo: cuando uno hace mediciones a muy baja temperatura las diferencias entre las poblaciones de Boltzmann de los diversos niveles energéticos son lo suficientemente grandes para mostrar diferencias en la intensidad relativa de las transiciones de estructura fina. A baja temperatura, si D tiene signo positivo, los niveles de energía de menor espín serán el estado base y estarán más poblados generando un distinguible incremento en la intensidad de la transición central en tanto las señales laterales también modifican, aumentan o disminuyen, su intensidad en el espectro dependiendo del nivel de energía de la que surjan, esto ocurre si no hay otro cambio en los procesos de relajación. En el caso donde D tiene valor negativo, el diagrama de energía se invierte siendo ahora los niveles de energía de estado de espín mayor son el estado base por lo que las señales laterales que surgen de estos niveles de energía aumentan su intensidad en tanto aquellas que surgen de los niveles de energía de menor espín disminuyen de intensidad. [63, 94, 101, 104];

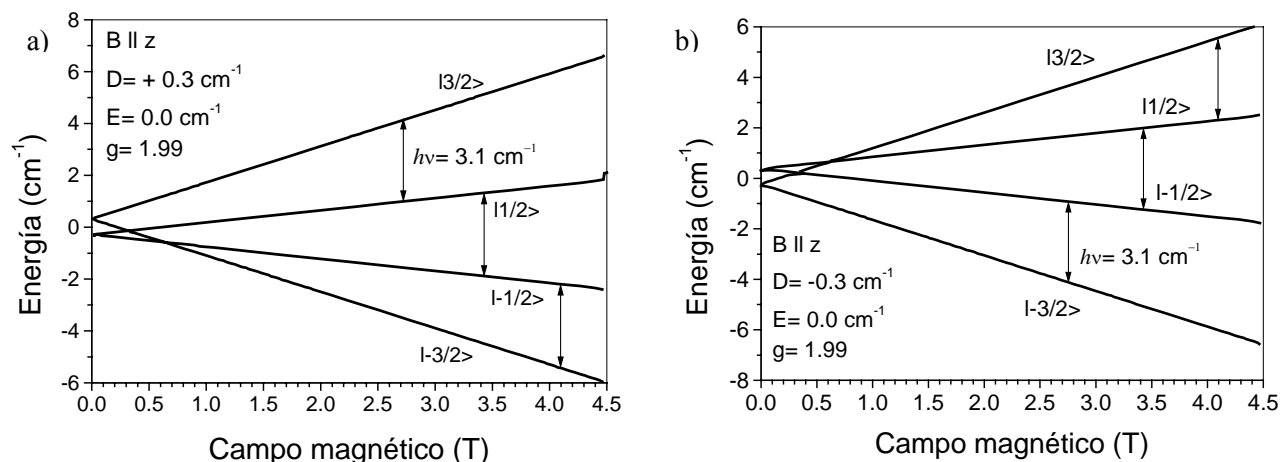


Figura 4.49 Niveles de energía para un sistema de espín $S = 3/2$ con parámetro de distorsión axial a) positivo ($D > 0$) y b) negativo ($D < 0$)

En los espectros HF-EPR simulados a baja temperatura se puede apreciar que las señales asignadas a la transición $|-3/2\rangle \rightarrow |-1/2\rangle$, tanto en el eje z como sus componentes en el plano xy, aumentan al ser D positivo. En contraste, con valores de D negativo el diagrama se invierte y aumentan de intensidad las señales asignadas a la transición $|1/2\rangle \rightarrow |3/2\rangle$. Esto, sin modificar la posición de las señales en el espectro HF-EPR.

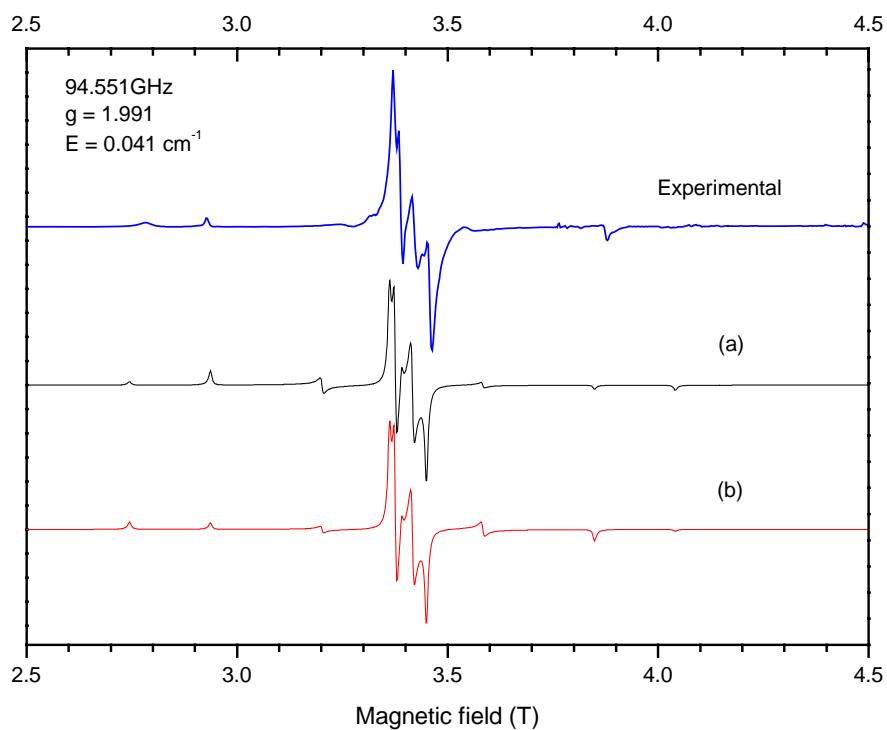


Figura 4.50 Espectros HF-EPR simulados a baja temperatura con valores de D; a) positivo y b) negativo

De esta forma, se procedió a hacer las mediciones de los espectros HF-EPR a baja temperatura a las muestras de *trans*-**1**, **2** y **3** diluidas en la matriz de Co(III), obteniéndose los siguientes espectros HF-EPR;

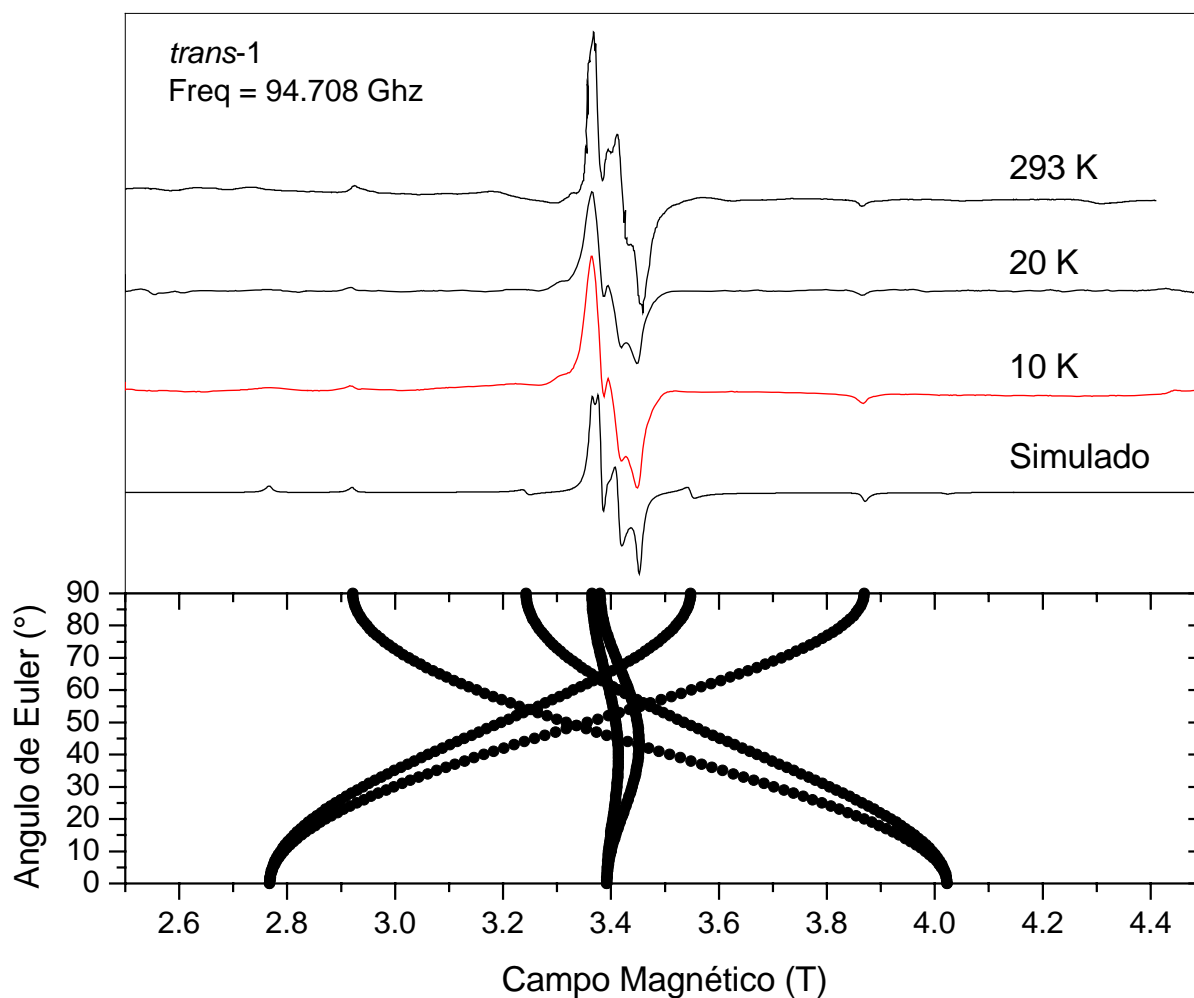


Figura 4.51 Espectros HF-EPR obtenidos a diversas temperaturas para el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂] Cl, *trans-1*, diluido en matriz de Co(III).

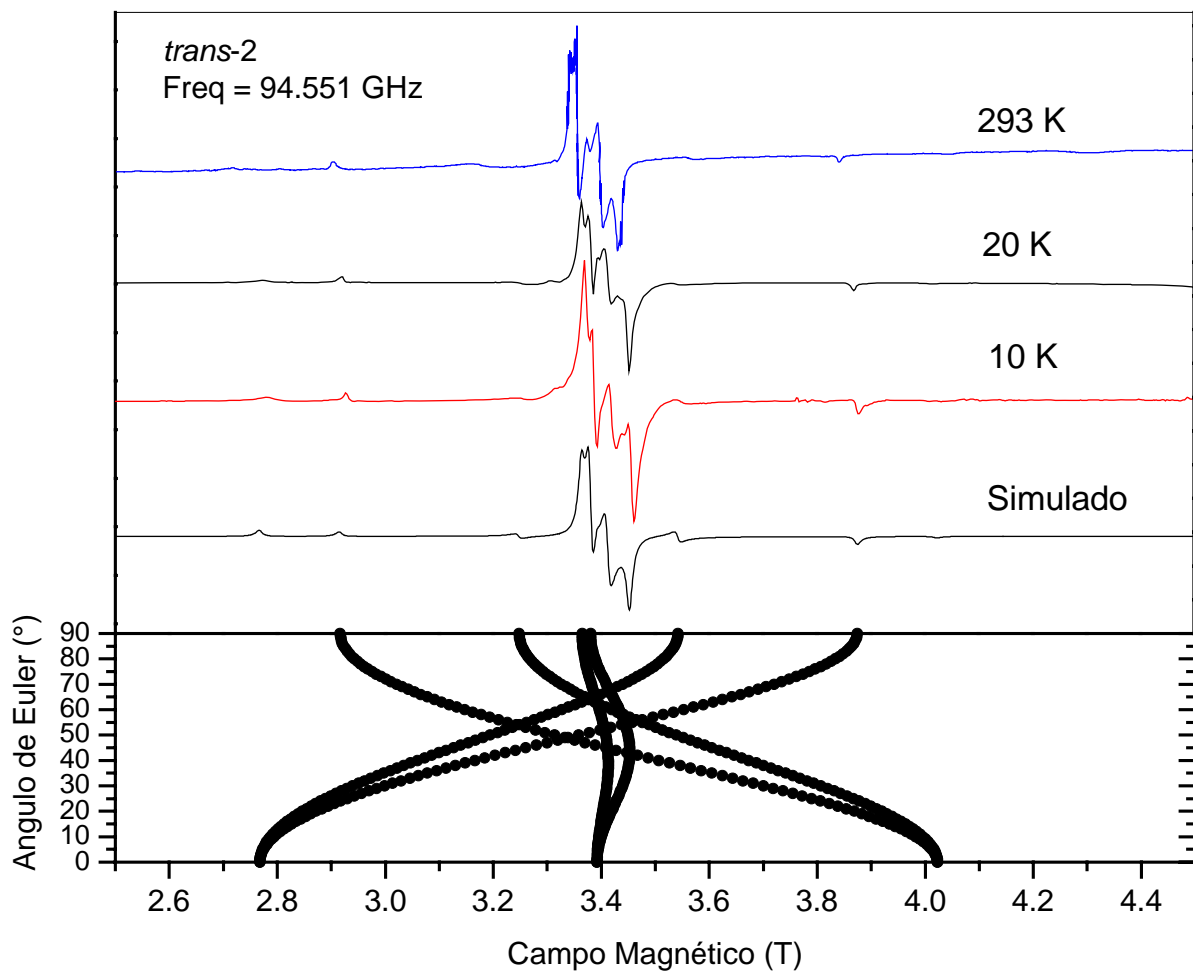


Figura 4.52 Espectros HF-EPR obtenidos a diversas temperaturas para el compuesto *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{Cl}_2]_2 \text{ZnCl}_4$, *trans-2*, diluido en matriz de Co(III).

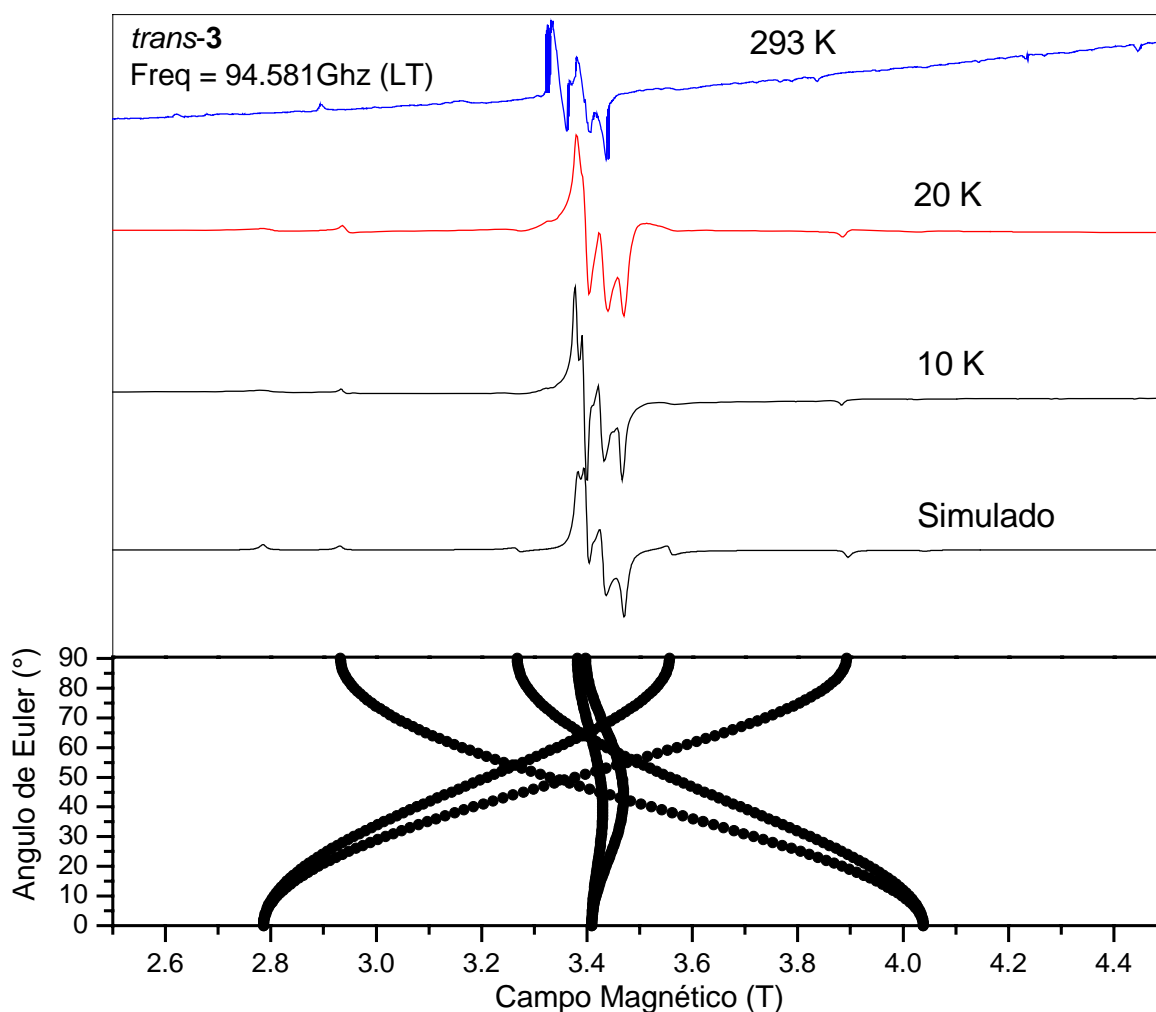


Figura 4.53 Espectros HF-EPR obtenidos a diversas temperaturas para el compuesto *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂] Cl, *trans-3*, diluido en matriz de Co(III).

De los espectros HF-EPR anteriormente mostrados cabe destacar el aumento en intensidad de las señales en $B \approx 2.9$, 3.25 y 4.1 T, y disminución de tres más. Estas señales fueron asignadas a las transiciones $-3/2 \rightarrow -1/2$ en los ejes magnéticos x, y y z, respectivamente. Por lo que de acuerdo a las figuras 4.45 y 4.49 ajusta bien al espectro HF-EPR simulado a baja temperatura con valor de D negativo, figuras 4.50. Así mismo la posición de las señales indicando una variación de los parámetros espectroscópicos al variar la temperatura.

Un resumen de los valores de mejor ajuste de los parámetros espectroscópicos (g, D y E) de los espectros RPE experimentales obtenidos a alta frecuencia (banda W), a las diferentes temperaturas, se muestran también en la tabla 4.27:

Tabla 4.27 Parámetros espectroscópicos de los complejos *trans-RSSR*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]X obtenidos por la simulación de sus espectros RPE en banda X y en banda W.*

	Temp. (°K)	g		D (cm ⁻¹)		E (cm ⁻¹)		λ (E/D)*
1	293	1.99	(1.99)	0.305	(-0.305)	>0.05	(0.0426)	0.1396
	10	-----	(1.993)	-----	(-0.292)	-----	(0.0499)	0.1711
2	293	1.99	(1.991)	0.305	(-0.305)	-----	(0.0427)	0.1396
	10	-----	(1.99)	-----	(-0.292)	-----	(0.0515)	0.1759
3	293	1.99	(2.01)	0.305	(-0.312)	>0.05	(0.0429)	0.1388
	10	-----	(1.982)	-----	(-0.290)	-----	(0.0519)	0.1791

*Parámetros obtenidos a 94.5 GHz están entre paréntesis;

como se puede observar de la tabla anterior, los parámetros obtenidos a baja temperatura (10 K) son menores a los encontrados a temperatura ambiente lo que revela que los espectros HF-EPR son extremadamente sensibles a los parámetros de desdoblamiento a campo cero. Además, Como la temperatura fue decreciendo (10 K), *D* y *E* cambiaron ligeramente revelando que ellos tienen una distorsión rómbica ($\lambda = E/D$) diferente en todos los casos.

Cabe señalar que los valores obtenidos de RPE son similares a los obtenidos mediante el ajuste de los datos de susceptibilidad al planteamiento de Van Vleck.

Capítulo 5. Conclusiones

- ✓ Se sintetizaron, aislaron y caracterizaron la serie de compuestos *trans-RSSR*-[CrCl₂(*ciclam*)]X, donde X = Cl⁻ · 4H₂O · 0.5 HCl (*trans-1*), ZnCl₄⁻² (*trans-2*) y Cl⁻ (*trans-3*) los cuales muestran propiedades físicas diferentes.
- ✓ Se sintetizaron, aislaron y caracterizaron espectroscópicamente los compuestos *trans-RSSR*-[CrCl₂(*macrociclo*)]Cl, donde *macrociclo* = Me₄[14]anoN₄ y [15]anoN₄, en los cuales el fenómeno de fotocromismo observado en *trans-2* no se reproduce.
- ✓ Estudios de comportamiento magnético en función de la temperatura indican que los compuestos siguen un comportamiento Curie-Weiss y muestran que los compuestos estudiados son monoméricos en el estado sólido. Por lo que se concluye que el momento magnético efectivo (5.51 MB) a temperatura ambiente obtenido para *trans-RSSR*-[Cr (*ciclam*) Cl₂]₂ZnCl₄, *trans-2* el cual estructuralmente es muy parecido a *trans-1* y *3*, es consistente con la presencia de dos centros independientes de Cr(III) sin interacción en la molécula.
- ✓ Las diferencias en los valores de g efectivo observados en los espectros RPE de muestras policristalinas permitió la caracterización e identificación de los compuestos *trans-1*, *2* y *3*.
- ✓ Los compuestos *trans-RSSR*-[Cr (*ciclam*) Cl₂]₂X, donde X = Cl⁻ · 4H₂O · 0.5 HCl, ZnCl₄ y Cl⁻ se diluyeron en matriz isomorfa y diamagnética de Co(III) y fueron caracterizados mediante espectroscopia RPE en banda X y a alta frecuencia (HF-EPR).
- ✓ Se desarrolló un procedimiento numérico y computacional que nos permitió entender y explicar los espectros RPE de los compuestos de cromo (III) en estudio, así un completo análisis de los espectros RPE en banda X a temperatura ambiente de muestras diluidas magnéticamente se ultimó.
- ✓ Estudios HF-EPR (banda W, 95 GHz) nos permitió interpretar y simular los espectros HF-EPR de estos sistemas más fácilmente dado que en estos casos fue posible utilizar teoría de perturbaciones a primer orden ($g\beta H \gg D$).
- ✓ Estudios HF-EPR de las muestras diluidas magnéticamente confirman los valores obtenidos a banda X. El análisis completo de los espectros HF-EPR obtenidos para *trans-1*, *2* y *3* a temperatura ambiente muestran claras diferencias en sus parámetros de desdoblamiento a campo cero, revelando una diferencia en la distorsión rómbica.
- ✓ Estudios de HF-EPR indican que los espectros HF-EPR son extremadamente sensibles a los valores de los parámetros de campo cristalino (D y E) dado que conforme la temperatura descendió

(10 K), los parámetros espectroscópicos cambiaron ligeramente generando una mayor rombicidad (λ) en todos los casos.

✓ El estudio mediante espectroscopia HF-EPR a baja temperatura permitió confirmar, de forma inambigua, el signo de D, el cual en todos los casos se encontró negativo.

Todo lo anterior, permitió establecer la importancia de las interacciones intermoleculares, en el estado sólido, así como los diferentes arreglos por puentes de hidrógeno en las propiedades físicas del material por lo que se propone que una importante interacción intermolecular Cr(III)···Cr(III) a través del zinc del contraión es el responsable de la gran diferencia física observada en *trans-2* con respecto a *trans-1* y *trans-3*.

Capítulo 6. Parte Experimental

6.1 Síntesis

6.1.1 Preparación de compuestos *trans*-dicloro, 1, 4, 8, 11 - tetraazaciclotetradecano cromo (III)

Todos los ligandos utilizados en el presente trabajo fueron obtenidos de Aldrich y utilizados sin purificación previa, los disolventes etanol y metanol fueron secados 24 h antes de su uso sobre malla molecular, previamente activada. Los demás reactivos utilizados fueron grado analítico.

trans -*R, S, S, R*- [Cr(*ciclam*)Cl₂] Cl × 4H₂O × 0.5HCl, *trans*-1; se sintetiza de acuerdo al método descrito por Sosa-Torres y Tobe [8b]. Se disuelven 0.4894 g del ligante 1, 4, 8, 11 - tetraazaciclotetradecano (*ciclam*) en 200 ml de etanol absoluto los cuales se vierten en el matraz de tres bocas (véase figura 6.1) el cual está conectado con un sistema de extracción Soxhlet, en un dedal se colocan 0.3570 g de CrCl₃ anhidro junto con 1-2 g de amalgama de zinc recién preparada. [154]. El sistema, se mantiene con agitación constante, en ebullición y bajo atmósfera de nitrógeno a fin de llevar a cabo la extracción de Cr(III) del dedal.

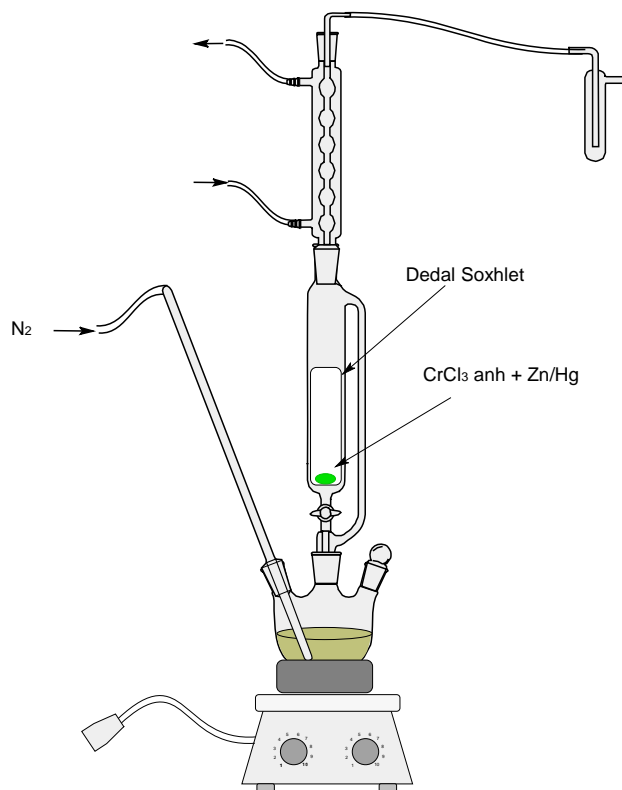


Figura 6.1 Diseño del equipo Soxhlet utilizado para llevar a cabo las reacciones de síntesis

Al momento en que la primera extracción entra en contacto con la solución, que contiene al ligante, cambia de una solución translúcida a una solución púrpura, conforme avanza la reacción se forma un precipitado grisáceo. Una vez concluida la extracción, el sistema se mantiene en agitación 6 h más. El sólido se separa por filtración y se lava con etanol, al menos 3 veces, El producto de color morado (12-17 % rend), corresponde al isómero geométrico *cis*. Análisis elemental Experimental (calculado para $\text{CrC}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$): C; 33.28 (32.94), H; 7.54 (6.82), N; 15.49 (15.36). Al concentrar el filtrado inicial, junto con las aguas de lavado, hasta un cuarto de su volumen inicial, se obtiene un precipitado gris rosáceo, *trans-1*, el cual se separa por filtración y se lava primeramente con 2 fracciones de etanol frío (10-15 ml) y luego con acetona, el sólido se recrystaliza en una solución de ácido clorhídrico 1 M del cual se obtienen cristales en forma de laminas de color gris rosáceo los cuales al secarse completamente pierden la cristalinidad, *trans-1'* por lo que no fue posible determinar su estudio por análisis elemental. Sin embargo, fue posible obtener un cristal el cual estudiado mediante difracción de rayos X del cual se obtiene la estructura del compuesto *trans-R,S,S R-[Cr(ciclam)Cl₂] Cl · 4H₂O · 0.5 HCl*.

Las aguas de lavado se concentran a la quinta parte de su volumen inicial y se obtiene nuevamente por filtración el sólido gris rosáceo (*trans-1*, 70-80 % rendimiento total) el cual se recrystaliza en etanol.

trans-R,S,S,R-[Cr(ciclam)Cl₂] Cl, trans-3; El filtrado del producto anterior, *trans-1*, es ahora de color rojizo, se procede a evaporar por completo el disolvente y se obtiene un sólido gris oscuro, este producto, se recrystaliza en etanol absoluto y se obtienen cristales con forma hexagonal de color rojo, alguno de los cuales presentaron un tamaño adecuado para su estudio por difracción de rayos X. Este compuesto presento el siguiente análisis elemental experimental (calculado para $\text{CrC}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_3$): C; 33.24 (33.49), H; 6.75 (6.74) N; 15.26 (15.62) y Cl; 29.56 (29.61%).

trans-R,S,S,R-[Cr(ciclam)Cl₂]₂(ZnCl₄), trans-2; se obtiene usando la técnica descrita por Flores-Vélez y Sosa-Torres. [8b] Para la obtención del compuesto *trans-2* hay dos formas, la primera es como producto secundario en la reacción de síntesis de *trans-1*, un aumento en su concentración ocurre conforme se aumenta el tiempo de reacción. Su obtención se hace mediante el lavado del sólido con Metanol frío obteniendo un sólido verde el cual se recrystaliza de una solución acuosa de HCl 0.1 M obteniendo agujas de color verde, *trans-2*. Las cuales presentan el siguiente análisis elemental calculado para $\text{Cr}_2\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{Cl}_8\text{Zn}$): C; 28.43 (28.14), H; 6.06 (5.67) y N; 13.16 (13.13)

La segunda forma consiste en disolver una mezcla estequiométrica de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]Cl, *trans*-1, y ZnCl₂ anhidro en metanol, se coloca en agitación por 1 o 2 h y una posterior evaporación lenta del disolvente.

6.1.2 Preparación de compuestos *trans*-dicloro, 1, 4, 8, 11 - tetraazaciclodecaco cobalto (III)

trans-R, S, S, R-[Co(ciclam)Cl₂] Cl · 4H₂O · 0.47HCl; se sintetiza y caracteriza de acuerdo a la metodología descrita por Sosa y Toscano. [128]

A una solución de 0.81 g (3 mmol) del ligante *ciclam* y 150 ml de etanol se le agrega, gota a gota, 0.67 g (3 mmol) de CoCl₂·6H₂O disuelto en 100 ml de etanol, la mezcla se mantiene en agitación constante durante 2 horas, posteriormente se evapora casi a sequedad y se agrega 200 ml de agua destilada, posteriormente se burbujea con aire (u oxígeno molecular) durante 6 h, transcurrido el tiempo se agrega de 3-5 ml de HCl concentrado, el color de la solución cambia de café a un verde “pasto”, se deja de nuevo en agitación y con burbujeo de oxígeno por 2 h más.

Una vez transcurrido este tiempo, se evapora el disolvente hasta dejar una quinta parte del volumen inicial y se deja enfriar lentamente dentro de un desecador a vacío. Los cristales verdes formados (1.2 g) se filtran y se lavan con acetona fría, en este último paso los cristales al lavarlos pierden su cristalinidad (84 % Rend). El compuesto obtenido presenta el siguiente análisis elemental (calculado para CoC₁₀H₁₇N₄Cl₄O₃); C: 26.32 (26.33), H: 7.54 (6.85) y N: 12.34 (12.28)

trans-R, S, S, R-[Co(ciclam)Cl₂]₂(ZnCl₄); se obtiene al disolver cantidades estequiométricas del compuesto *trans*-[Co(ciclam)Cl₂] Cl con ZnCl₂ en etanol absoluto, se agita constantemente hasta disolver completamente las sustancias y se deja evaporar lentamente el disolvente.

La pureza diamagnética de los compuestos de cobalto (III) obtenidos se corrobora mediante resonancia paramagnética electrónica.

6.1.3 Preparación de compuestos *trans*-dicloro, 1, 4, 8, 12-tetraazaciclopentadecano cromo (III)

trans-[Cr([15]anoN₄)Cl₂]Cl; La síntesis se hace de forma análoga a la obtención del compuesto *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]₂ Cl usando en este caso los macrociclos correspondientes y del cual se obtiene un compuesto verde claro (60 % rend). el compuesto obtenido presenta los siguientes valores de análisis elemental (calculado para CrC₁₁H₂₆N₄Cl₃): C; 33.12 (33.05), H; 7.31 (7.31) y N 14.06 (14.02)

trans-[Cr([15]anoN₄)Cl₂]₂ZnCl₄; Este compuesto se obtiene a partir de la reacción de síntesis de *trans*-[Cr([15]anoN₄)Cl₂]Cl, cambiando únicamente el tiempo de reacción a 72 h. A partir del cual se obtiene un sólido verde oscuro y que se recristaliza en etanol, el compuesto presenta el siguiente análisis elemental * (calculado para Cr₂C₂₂H₅₂N₈Cl₈Zn); C; 29.38 (29.97), H; 6.08 (5.94), N; 12.09 (12.71) y Cl; 31.02 (32.17).

6.2 Preparación de los compuestos de *trans*-[Cr(ciclam)Cl₂]X, donde X= Cl- y ZnCl₄²⁻, diluidos en *trans*-[Co(ciclam)Cl₂]X.

A fin de evitar interacción dipolar entre especies paramagnéticas, las muestras con Cr(III) fueron diluidos magnéticamente en los análogos complejos de Co(III), conteniendo cerca de 1 % de la especie de cromo (III).

45–50 mg del compuesto de cobalto (III), previamente comprobada su pureza diamagnética, se coloca en un crisol de porcelana, se le agrega 2 mg del compuesto de Cr (III) correspondiente y se agrega 3-5 ml de disolvente, véase tabla 6.1, se calienta ligeramente la disolución a fin de que se disuelvan perfectamente las sustancias. La solución se deja evaporar lentamente dentro de un desecador con silica como agente desecante.

Tabla 6.1 Compuestos de Co (III) empleados en la dilución magnética de los análogos compuestos de Cr(III) en estudio

Compuesto de Cr(III)	Compuesto de Co (III) empleado	Disolvente empleado	Observaciones
<i>trans</i> -1*	<i>trans</i> -[Co(<i>ciclam</i>)Cl ₂] Cl × 4H ₂ O × 0.5HCl	metanol absoluto	Se obtienen cristales de color verde que al secarse completamente pierden la cristalinidad.
<i>trans</i> -2	<i>trans</i> -[Co(<i>ciclam</i>)Cl ₂] ₂ (ZnCl ₄)	metanol absoluto	
<i>trans</i> -3	<i>trans</i> -[Co(<i>ciclam</i>)Cl ₂] Cl	etanol : metanol (1:1 V: V)	

*En el caso del compuesto *trans*-1, este se disuelve en la menor cantidad de disolvente a temperatura ambiente, al calentar la solución el compuesto cristaliza en la forma de *trans*-3.

En el caso del compuesto *trans*-3 diluido magnéticamente en el análogo complejo de Co(III), y después de una evaporación lenta del disolvente empleado, se obtienen cristales con forma octaédricos de color verde, uno de los cuales presento un tamaño adecuado para su estudio por difracción de rayos X.

* está determinación del análisis elemental se realizó en un micro-analizador elemental en el "University College London", Londres, Inglaterra

Para el compuesto *cis*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]Cl no fue posible obtener su análogo diamagnético debido a reacciones de hidrólisis, cobalto (III), o bien que no se pudo obtener un complejo diamagnético, rodio(III), por lo que se procede a hacer su estudio RPE al compuesto *cis*- en disolución (dmf o dmsó como solvente) al cual se mide su espectro de RPE a baja temperatura, 123 K, formando así soluciones congeladas, “vidrios”.

6.3 Técnicas y Equipo Utilizado

Los estudios de análisis elemental, espectroscopia de Infrarrojo (IR) y de Resonancia magnética nuclear (RMN) se realizaron en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la División de Estudios de Postgrado, Facultad de Química, UNAM.

Análisis elemental; las determinaciones del contenido de C, H y N se realizaron en un micro-analizador elemental Siemens.

Espectroscopia IR; los espectros de infrarrojo (4000- 400 cm⁻¹) de los compuestos se obtuvieron en pastillas de KBr en un equipo Perkin- Elmer modelo 1600 con transformada de Fourier.

Espectroscopia Ultravioleta – Visible (UV-Vis); Los espectros de UV-Vis en disolución se obtuvieron en un espectrofotómetro Hewlett-Packard 8452A con detector de arreglo de diodos y una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Los espectros UV-Vis-NIR en estado sólido (reflectancia difusa) se obtuvieron a 300 K en un equipo Varian Cary 5E del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química, UNAM.

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear; Los espectros RMN de ¹H y ¹³C se obtuvieron en un equipo Varian Unity Inova de la USAI a 300 K en frecuencias de 300 y 75.5 MHz respectivamente y utilizando en todos los casos disolventes deuterados obtenidos de Aldrich Co.

Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).- Las mediciones RPE de las muestras, tanto policristalinas como diluidas magnéticamente, se realizaron en un Espectrómetro JEOL JES serie SX, con dispositivo de temperatura variable y medidor de campo RMN. El equipo se utilizó con una frecuencia de operación de 9.24 GHz (banda X), la frecuencia de modulación fue de 100 KHz y una constante de tiempo de 0.3 s. Las muestras sólidas fueron colocadas para su medición en tubos “Eppendorf”, la pureza diamagnética de los tubos “Eppendorf” empleados se

determinó antes de su uso. Las muestras en solución se midieron en tubos de cuarzo de alta pureza de 4mm de diámetro exterior, Wildmad 702 PQ-7''.

Este equipo se ubica en el laboratorio de Resonancia Paramagnética Electrónica del Instituto de Química, UNAM. En tanto, las mediciones de Resonancia Paramagnética Electrónica a alta frecuencia, HF-EPR, a 94 GHz se realizaron en un espectrómetro construido en el School of Physics and Astronomy, University of St. Andrews, Scotland, UK. a cargo del Dr. Graham M. Smith.

Medidas de comportamiento magnético en función de la temperatura.- El valor de momento magnético efectivo a temperatura ambiente para cada una de las muestras se obtuvo en una balanza de Gouy modificada por Evans, Johnson- Matthey, utilizando como estándar de calibración acetato de cobre (II) monohidratado, $[\text{Cu}(\text{AcO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, cuyo momento magnético efectivo a temperatura ambiente es de 1.39 MB. Las correcciones diamagnéticas fueron calculadas usando valores reportados, tablas de Pascal. [60]

Medidas de comportamiento magnético en función de la temperatura (2-300 K) se realizaron en un susceptómetro MPMS-5 con Dispositivo de Interferencia Cuántica Superconductor (SQUID) como detector y un campo magnético de 1000 G.

Las mediciones de muestras irradiadas fueron llevadas a cabo con un láser de Ar^+ ($\lambda=514.5$ nm) guiado a través de una fibra óptica.

Todas las mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura se realizaron en el Instituto de Investigación en Materiales a cargo del Dr. Roberto Escudero Derat.

Estudios de Difracción de Rayos X; La determinación de las estructuras cristalinas a temperatura ambiente se realiza en un difractor Siemens del Instituto de Química, UNAM, a cargo del Dr. Alfredo Toscano.

Un cristal único de *trans*- **1** fue sellado en un tubo capilar Lindmann junto con una solución de HCl/H₂O. La colección de datos de rayos X y el refinamiento de la estructura sigue el procedimiento descrito en la literatura [20]. Una corrección en la absorción empírica basada en barridos de ψ se aplicó. El átomo de cromo del complejo se ubica en un centro de inversión, esto hace que el contraion cloruro deba tener una ocupación de 0.5 a fin de preservar el balance de carga. Dado que el anion cloruro está localizado en una posición general, su ocupación y factores de desplazamiento anisotrópico fueron refinados y mantenidos constantes de forma alternada.

En una etapa avanzada del refinamiento anisotrópico, tres picos bien definidos con densidades electrónicas aproximadamente iguales fueron localizadas alrededor de los átomos O1 de agua. Aplicando las mismas restricciones de refinamiento usadas para el ion cloruro [distancias O-H 0.85(1)], los factores de ocupación para los átomos de H, adicionando 2.24, dan valores razonables para los parámetros térmicos (0.06 a 0.12 Å²). En el modelo final, un factor de ocupación fijo de 0.748 y un factor de temperatura isotrópico de 1.2 U_{eq} relativo a los átomos de O considerados inicialmente fueron incluidos para cada átomo de H en la molécula de agua parcialmente protonada. La decisión en favor de una molécula de agua parcialmente protonada en vez de una molécula de agua orientacionalmente desordenada fue tomada en base el contenido de Cl.

Un cristal único del compuesto *trans*-**3** fue colocado sobre una fibra delgada de vidrio usando una resina epóxica. En ambos casos, La colección de datos y el refinamiento de la estructura sigue el procedimiento rutinario. La estructura de *trans*- **3** fue resuelta usando el programa SIR97 [155] y refinada con SHELXL97. [156] detalles adicionales en los datos del cristal y condiciones experimentales se presentan en la tabla 6.2

Tabla 6.2 Datos cristalográficos y condiciones experimentales para *trans*- **1** y **3**.

Formula	C ₁₀ H ₂₄ Cl ₃ CrN ₄ • 4H ₂ O • 0.5 HCl, <i>trans</i> - 1	C ₁₀ H ₂₄ Cl ₃ CrN ₄ , <i>trans</i> - 3
Peso Formula	447.15	358.68
Forma y color	prisma rectangular rojo-púrpura	prisma hexagonal rojo-púrpura
Tamaño del cristal (mm)	0.48 x 0.42 x 0.30	0.60 x 0.32 x 0.24
Sistema cristalino	Monoclínico	Tetragonal
Grupo espacial	P2 ₁ /n	P4 ₂ /m
Z	2	2
Temp (K)	293(2)	293(2)
A (Å)	6.470(2)	7.6245(7)
B (Å)	7.479(2)	7.6245(7)
C (Å)	21.079(4)	13.623(1)
β (deg)	90.67(2)	90.00
V (Å ³)	1019.9(5)	791.95(12)
F(000)	470	374
Dx (g/cm ³)	1.456	1.504
Radiación	Mo-Kα	Mo-Kα
λ (Å)	0.71073	0.71073
μ (mm ⁻¹)	1.032	1.218
Factor abs. min/max	0.613 / 0.670	0.637 / 0.747
Variación Std (%)	5.6	2.8
(sinθ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.7035	0.7035
R final (on F)	0.054	0.0311
wR final (on F ₂)	0.1070	0.0701
Datos / parámetros	2969 / 184	1199 / 72
Residuos min/max(eÅ ⁻³)	-0.49 / 0.52	-0.25 / 0.32
número de referencia CCDC	195378	195379

Un cristal único del compuesto *trans*-[CoCl₂(*ciclam*)]Cl impurificado con *trans*- **3** fue colocado sobre una fibra delgada de vidrio usando una resina epóxica. La colección de datos y el refinamiento de la estructura sigue el procedimiento rutinario. La estructura del compuesto de Co(III) impurificado con el análogo de Cr(III) fue resuelta usando el programa SIR97 [155] y refinada con SHELXL97. [156] detalles adicionales en los datos del cristal y condiciones experimentales se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 6.3 Datos cristalográficos y condiciones experimentales para *trans*-[CoCl₂(*ciclam*)]Cl impurificado con *trans*- **3**.

Formula	C ₁₀ H ₂₄ Cl ₃ CoN ₄
Peso Formula	365.61
forma y color	octaedro verde
tamaño del cristal (mm)	0.48 x 0.40 x 0.38
Sistema cristalino	Tetragonal
grupo espacial	P4 ₂ /m
Z	2
Temp (K)	293(2)
a (Å)	7.5836(6)
b (Å)	7.5836(6)
c (Å)	13.443(2)
β (deg)	90.00
V (Å ³)	773.12(14)
F(000)	380
Dx (g/cm ³)	1.571
Radiación	Mo-Kα
λ (Å)	0.71073
R final (on F)	0.0402
wR final (on F ₂)	0.0590
Datos / parámetros	1177 / 73
Residuos min/max(eÅ ⁻³)	-0.599 / 0.476
Código de información	s379

6.4 Programas utilizados para la simulación de espectros RPE

A fin de poder comprender y entender con mayor claridad los espectros RPE obtenidos y los efectos observados en los compuestos de cromo (III), se desarrollo un programa para simular los espectros RPE para monocristales de sistemas de espín S = 3/2. El procedimiento está basado en el cálculo numérico desarrollado por E. Basurto [9] aplicado a sistemas con iones de lantánidos.

Los espectros obtenidos son interpretados en términos del Hamiltoniano de espín isotrópico típico para las especies de cromo (III)

$$\hat{H} = g \cdot \beta_e \cdot \vec{S} \cdot \vec{H} + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E \left(S_x^2 - S_y^2 \right) \quad (2.30)$$

donde g = factor de desdoblamiento electrónico, en tanto D y E son parámetro espectroscópicos de distorsión axial y rómbica, respectivamente. Adicionalmente se trabajó con el programa SIM

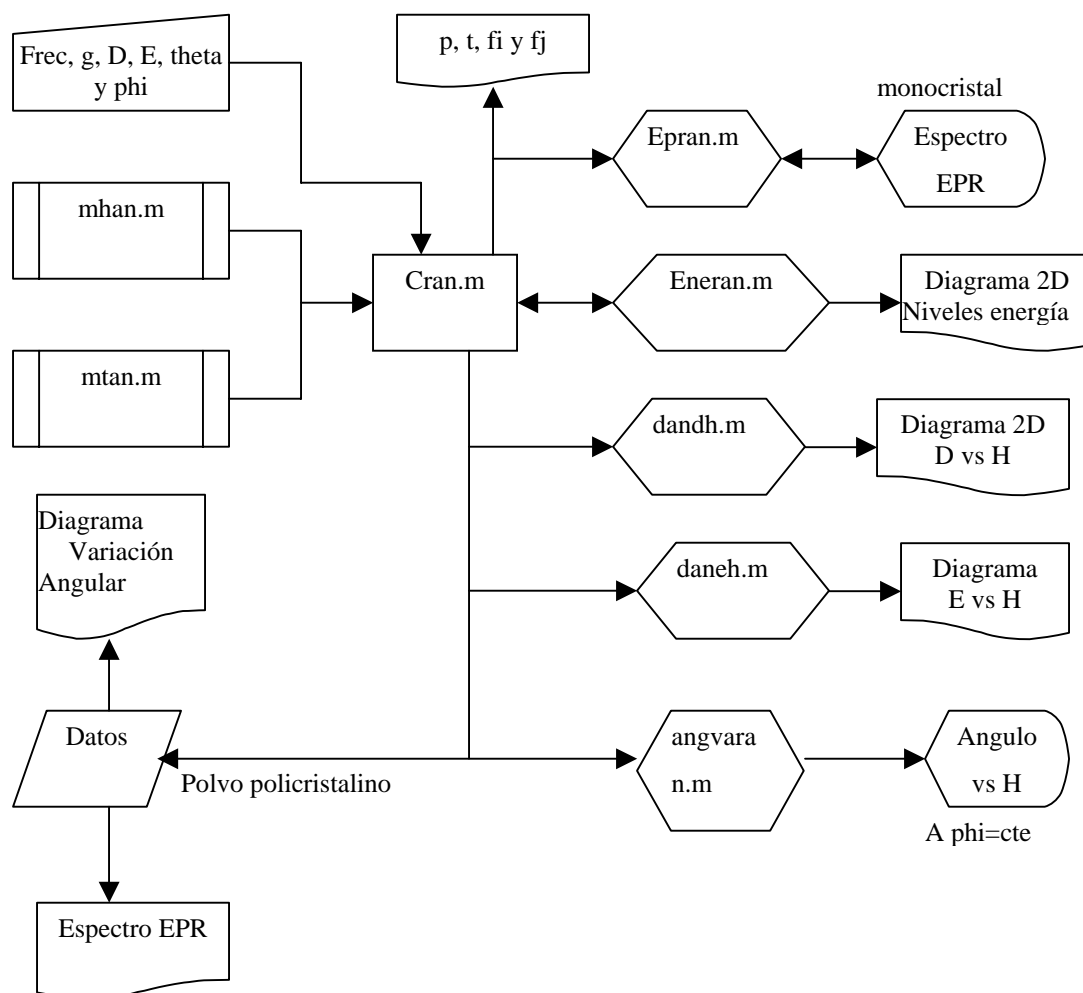
desarrollado por el Dr. Hoegni Weihe del Institute of Chemistry, University of Copenhagen, Dinamarca.

Programa de simulación de espectros RPE para sistemas de espín $S = 3/2$;

En la teoría cuántica, las energías y funciones propias de un sistema cuántico se pueden obtener mediante el desarrollo de cálculos ya sea en forma analítica o bien numérica. En la primera es necesario considerar todos los factores o variables involucradas y hacer arreglos matemáticos, consideraciones, de tal forma que den lugar a ecuaciones lo más simple posibles.

La resolución en forma numérica introduce valores a ciertos parámetros y permite obtener ecuaciones de una forma simple, Esto no siempre es plausible dado que hay ocasiones que existen términos que por consideraciones del experimento no se pueden eliminar y por tal hay que considerarlas en la expresión que describa al experimento elevando de está forma el número de expresiones matemáticas a resolver.

Por tal, el presente programa trata de obtener, primeramente en forma analítica y después en forma numérica, las probabilidades de transición y la variación angular de las transiciones medibles por RPE de sistemas de espín $S = 3/2$. A continuación se presenta el diagrama de flujo del programa



Desarrollo de la matriz Hamiltoniana en MATHEMATICA

Para el desarrollo del programa se necesito primeramente formular la matriz Hamiltoniana para dichos sistemas considerando solamente interacción Zeeman y campo cristalino, dicho programa está basado en el dado por Basurto, para su utilización en *Mathematica*

```
dc[m1_,m2_]:=If[m1==m2,1,0];
jx[j_,m1_,m2_]:=dc[m1,m2+1] 1/2 Sqrt[(j-m2) (j+m2+1)]+
dc[m1,m2-1] 1/2 Sqrt[(j+m2) (j-m2+1)];

jy[j_,m1_,m2_]:=-dc[m1,m2+1] 1/2 Sqrt[(j-m2) (j+m2+1)]+
dc[m1,m2-1] 1/2 Sqrt[(j+m2) (j-m2+1)];

mx[j_]:=Table[Table[jx[j,j-n1,j-n2],{n2,0,2 j}],
{n1,0,2 j}];

my[j_]:=Table[Table[jy[j,j-n1,j-n2],{n2,0,2 j}],
{n1,0,2 j}];

mz[j_]:=Table[Table[dc[j-n1,j-n2] (j-n1),{n2,0,2 j}],
{n1,0,2 j}];

m1[j_]:=Table[Table[dc[j-n1,j-n2],{n2,0,2 j}],
{n1,0,2 j}];

m2[j_]:=Table[Table[dc[j-n1,j-n2] j (j+1),{n2,0,2 j}],
{n1,0,2 j}];

t[m_]:=Conjugate[Transpose[m]];

pe[ma_,mb_]:=Do[
ta=Dimensions[ma];
tb=Dimensions[mb];
matriz=Table[Table[0,{j,1,ta[[2]] tb[[2]]}],
{i,1,ta[[1]] tb[[1]]}];
Do[
Do[
Do[
cj=N[(ja-1) tb[[2]]+jb,0];
ci=N[(ia-1) tb[[1]]+ib,0];
matriz[[ci,cj]]=ma[[ia,ja]] mb[[ib,jb]];
,{jb,1,tb[[2]]},
{ib,1,tb[[1]]},
{ja,1,ta[[2]]},
{ia,1,ta[[1]]};
Return[matriz],{1};
```

En el caso que nos interesa, Cr (III) sistema de espín $S = 3/2$, se considerará solamente interacción Zeeman y campo cristalino, dado por el siguiente Hamiltoniano de espín

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \beta_e \cdot \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \hat{H} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} \\ \hat{H} &= \beta_e \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \cdot \vec{H} + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E \left[(S_x^2 - S_y^2) \right] \end{aligned} \quad (2.30)$$

De esta manera, se formula el siguiente archivo;

```
S=3/2;
mh=gs Bs H (Cos[theta] mz[s]+ Sin[theta] mx[s])+
DD (t[mz[s]].mz[s]- 1/3 s (s+1) m1[s])+ EE (t[mx[s]].mx[s]- t[my[s]].my[s])
```

de la cual, mediante *Mathematica*, se obtiene la matriz Hamiltoniana:

```
function m=mhcrfull(gs,H,theta,phi,DD,EE)
% mhcrfull m=mhcrfull(gs,H,theta,phi,DD,EE)
% Es la matriz hamiltoniana para especies de espin 3/2
% conteniendo efectos de campo cristalino
Bs=4.669e-5; (B = βe)

m(1,1)= DD + 3*Bs*gs*H*cos(theta)/2;
m(1,2)= Bs*gs*H*(sqrt(3)*cos(phi)*(sin(theta)/2) -
1/2*i*sqrt(3)*sin(phi)*sin(theta));
m(1,3)= sqrt(3)*EE;
m(1,4)= 0;
m(2,1)= Bs*gs*H*(sqrt(3)*cos(phi)*sin(theta)/2 +
1/2*i*sqrt(3)*sin(phi)*sin(theta));
m(2,2)= -DD + Bs*gs*H*cos(theta)/2;
m(2,3)= Bs*gs*H*(cos(phi)*sin(theta)- i* sin(phi)*sin(theta));
m(2,4)= sqrt(3)*EE;
m(3,1)= sqrt(3)*EE;
m(3,2)= Bs*gs*H*(cos(phi)*sin(theta) + i*sin(phi)*sin(theta));
m(3,3)= -DD - Bs*gs*H*cos(theta)/2;
m(3,4)= Bs*gs*H*(sqrt(3)*cos(phi)*sin(theta)/2 -
1/2*i*sqrt(3)*sin(phi)*sin(theta));
m(4,1)= 0;
m(4,2)= sqrt(3)*EE;
m(4,3)= Bs*gs*H*(sqrt(3)*cos(phi)*sin(theta)/2 +
1/2*i*sqrt(3)*sin(phi)*sin(theta));
m(4,4)= DD - 3*Bs*gs*H*cos(theta)/2;

end
```

que en forma matricial corresponde a

	3/2	1/2	-1/2	-3/2
3/2	DD + 3*Bs*gs*H* cos(θ)/2	Bs*gs*H*[sqrt(3)* cos(φ)*(sin(θ)/2) - 1/2*i*sqrt(3)* sin(φ)*sin(θ)]	sqrt(3)*EE	0
1/2	Bs*gs*H*[sqrt(3)* cos(φ)*sin(θ)/2 + 1/2*i*sqrt(3)* sin(φ)*sin(θ)]	-DD + Bs*gs*H*cos(θ)/2	Bs*gs*H* [cos(φ)* sin(θ)- i*sin(φ)*sin(θ)]	sqrt(3)*EE
-1/2	sqrt(3)*EE	Bs*gs*H*[cos(φ)* sin(θ) + i*sin(φ)* sin(θ)]	-DD - Bs*gs*H*cos(θ)/2	Bs*gs*H*[sqrt(3)* cos(φ)*sin(θ)/2 - 1/2*i*sqrt(3)* sin(φ)*sin(θ)]
-3/2	0	sqrt(3)*EE	Bs*gs*H*[sqrt(3)* cos(φ)*sin(θ)/2 + 1/2*i*sqrt(3)* sin(φ)*sin(θ)]	DD - 3*Bs*gs*H* cos(θ)/2

y la matriz de transición en la cual solo se considera la componente x de la matriz Hamiltoniana, dado que las líneas de absorbancia generadas por la absorción de radiofrecuencia están

perpendicular al campo magnético, y la cual se utiliza en *matlab* para la obtención de las probabilidades de cada transición posible.

function m=mtan(gs)

```
m(1,1)=0;
m(1,2)=sqrt(3)/2;
m(1,3)=0;
m(1,4)=0;
m(2,1)=sqrt(3)/2;
m(2,2)=0;
m(2,3)=1;
m(2,4)=0;
m(3,1)=0;
m(3,2)=1;
m(3,3)=0;
m(3,4)=sqrt(3)/2;
m(4,1)=0;
m(4,2)=0;
m(4,3)=sqrt(3)/2;
m(4,4)=0;
end;
```

Desarrollo del programa en MATLAB.-

Con las matrices anteriores se propone una función la cual calcula, en forma numérica, la probabilidad de transición(p), campo a la que ocurre dicha transición (t), función de onda inicial (fi) y función de onda final (fj), de una señal de resonancia para lo cual los datos de entrada son;

frec; frecuencia (dado en GHz)

gs; constante espectroscópica isotrópica

theta; ángulo que forma el eje magnético z con las líneas de campo magnético externo

phi; ángulo que forma las líneas de campo magnético externo con el eje magnético x

hi es el campo inicial en el cual se empieza el barrido de campo magnético

hf es el campo magnético final

deltah es el incremento de campo magnético sobre el cual se hace el cálculo

DD es el parámetro de campo cristalino D

EE es el parámetro de distorsión ecuatorial E

err es el error o ancho de banda en la cual es considerado ocurre una transición (dado en Teslas que para presente caso se tomo como 2×10^{-3} T), así la función que se maneja es;

```
function [p,t,fi,fj]=cran(frec,gs,theta,phi,hi,hf,deltah,DD,EE,err)
%cran [p,t,fi,fj]=cran(frec,gs,theta,phi,hi,hf,deltah,DD,EE,err)
% Calcula las transiciones y su respectiva probabilidad de transicion.
```

```
i=1;
```

```
nt=0;
```

```
hp=6.6256e-27*0.5035e16;
```

```
hnu=hp*frec*1e9;
```

```
%           para todo el campo calcula las energias E
%           y las eigenfunciones correspondientes    V
```

```
s=1.5;
```

```
nen=(2*s+1);
```

```

for h=hi:deltah:hf
    [v,e]=eig(mhcrfull(gs,h,theta,phi,DD,EE));
    for i=1:nen
        for j=i+1:nen
            if(abs(abs(e(i,i)-e(j,j))-hnu)<err)
                nt=nt+1;
                t(nt)=h;
                pt=v'*mtcran(gs)*v;
                for k=1:nen
                    fi(nt,k)=v(k,i);
                    fj(nt,k)=v(k,j);
                end;
                p(nt)=abs(pt(i,j));
            end;
        end;
    end;
end;

```

de está se obtiene la siguiente salida de la computadora

```

[p,t,fi,fj]=cran(9.45,1.987,0,0,0,6000,100,0.1,0,7e-3)
p =
    0  0.8660  0.8660    0  1.0000  0.8660  0.8660
t =
    600    1200    1300    2800    3400    5500    5600
fi =
    1     0     0     0
    1     0     0     0
    1     0     0     0
    0     1     0     0
    0     1     0     0
    0     0     1     0
    0     0     1     0
fj =
    0     0     1     0
    0     1     0     0
    0     1     0     0
    0     0     0     1
    0     0     1     0
    0     0     0     1
    0     0     0     1

```

Desarrollo del programa para generación de diagramas de energía en MATLAB-

De los cálculos obtenidos se gráfica los valores propios de dicha función la cual corresponde a la energía del sistema, así obtenemos la siguiente función

```

function [x,y]=eneran(gs,theta,phi,hi,hf,deltah,DD,EE)
%eneran [x,y]=eneran(gs,theta,phi,hi,hf,deltah,DD,EE)
% s= el espín del sistema, en este caso s=3/2

i=1;
nt=0;
hnu=0.3136;
s=3/2;

% para todo el campo calcula las energias e
% y las eigenfunciones correspondientes v
for h=hi:deltah:hf

```

```
[v,e]=eig(mhcrfull(gs,h,theta,phi,DD,EE));
    for j=1:(2*s+1)
        x(i)=h;
        y(i)=e(j,j);
        i=i+1;
    end;
end;

plot(x,y,'.');
title('Diagrama de energía para sistemas de espín S=3/2');
xlabel('Campo (Gauss)');
ylabel('Energia (cm^-1)');
end;
```

de este calculo se obtienen los siguientes diagramas;

```
[x,y]=eneran(2,0,0,0,6000,80,DD,0)
```

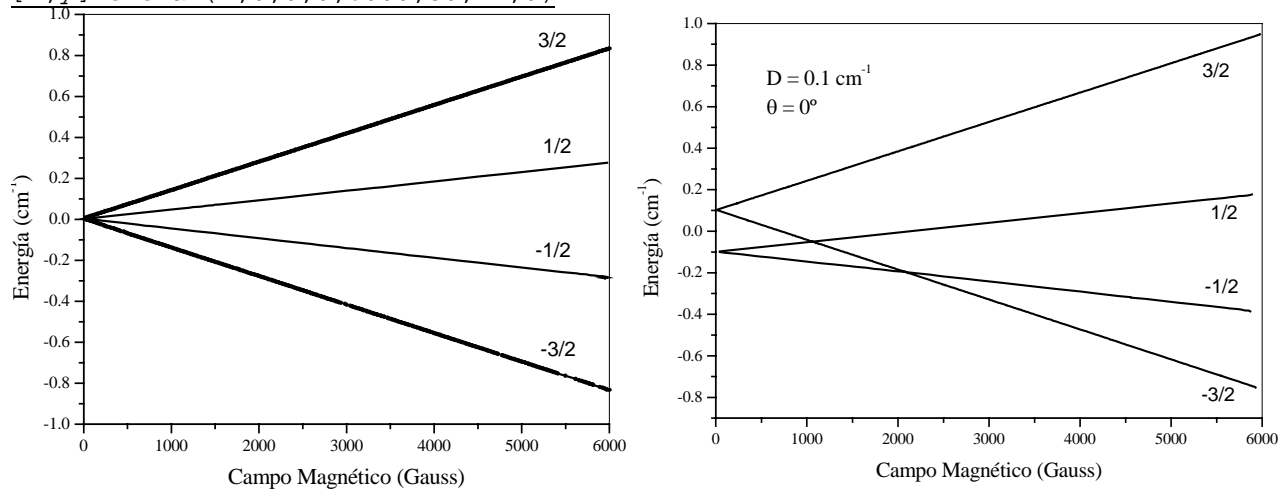


Figura 6.2 desdoblamiento de los niveles electrónicos para un sistema de espín $S=3/2$ en presencia de un campo magnético en (izquierda) un sistema isotrópico y (derecha) en un campo axial, $D \neq 0$ y $E = 0.0 \text{ cm}^{-1}$

Diagramas de posición de líneas de resonancia en función del parámetro D manteniendo E constante;

Uno de los gráficos comunes en la literatura son los gráficos de la posición de líneas resonantes en función de D , a fin de visualizar en forma compacta el posible comportamiento de las señales conforme varía la componente de distorsión axial manteniendo constante la componente ecuatorial del campo cristalino. Por tal se desarrolló la siguiente función en *matlab* para obtener la posición de señal en función de D

Function $[x,y,z]=gcrandh(\text{frec},g,\text{theta}, \text{phi},\text{ee},\text{ddi},\text{ddf},\text{np},\text{hi},\text{hf},\text{dh})$

```
% graf-cr [x,y,z]=gcrandh(theta,phi,ee,ddi,ddf,np,hi,hf,dh)
% Grafica la posición de líneas de resonancia en función de D para
% valores de theta, phi y E constante
%
ddd=(ddf-ddi)/np;
dato1=0;
dato2=0;
```



```

dato3=0;
dato4=0;
dato5=0;
dd=ddi;

for i=1:np
%ee=(3*dd)/10;
[p,t,fi,fj]=cran(frec,g,theta,phi,hi,hf,dh,dd,ee,8e-3);

[m,n]=size(p);
if (m>n)
    n=m
end;
    for j=1:n
        if p(j)<=0.001
            datol=datol+1;
            x1(datol)=t(j);
            z1(datol)=p(j);
            y1(datol)=dd;
        else if p(j)<=0.09
            dato2=dato2+1;
            x2(dato2)=t(j);
            z2(dato2)=p(j);
            y2(dato2)=dd;
        else if p(j)<=0.29
            dato3=dato3+1;
            x3(dato3)=t(j);
            z3(dato3)=p(j);
            y3(dato3)=dd;
        else if p(j)<=0.75
            dato4=dato4+1;
            x4(dato4)=t(j);
            z4(dato4)=p(j);
            y4(dato4)=dd;
        else
            dato5=dato5+1;
            x5(dato5)=t(j);
            z5(dato5)=p(j);
            y5(dato5)=dd;
        end
    end
end
end;
end;

dd=dd+ddd;
end;

plot(x1,y1,'r. ');
hold on
plot(x2,y2,'y. ');
plot(x3,y3,'g. ');
plot(x4,y4,'c. ');
plot(x5,y5,'b. ');
hold on

title('Posición de líneas de resonancia en función de D para sistemas de
S=3/2');
xlabel('Campo Magnético(Gauss)');
ylabel('D (cm^-1)');
end;

```

donde ddi es el parámetro D inicial, ddf es el parámetro D final, np es el número de puntos en la cual se dividirá dicho intervalo de valores de D (ddd).

Aquí que se coloca un código de colores a fin de representar la probabilidad que presenta cada señal conforme se varia el parámetro D, así tenemos que para una probabilidad nula o $P(x) \leq 0.001$ está dada por el color rojo, para una $0.001 \leq P(x) \leq 0.09$ tenemos amarillo, para una $0.1 \leq P(x) \leq 0.29$ tenemos verde, para una $0.30 \leq P(x) \leq 0.75$ tenemos azul claro (cían) y azul intenso para una $P(x) > 0.75$. Para el caso de $0 \leq D \leq 0.4$ se obtienen los siguientes diagramas;

`[x,y,z]=gcrandh(9.45,1.987,0,0,0,0,0.4,100,0,6000,80)`

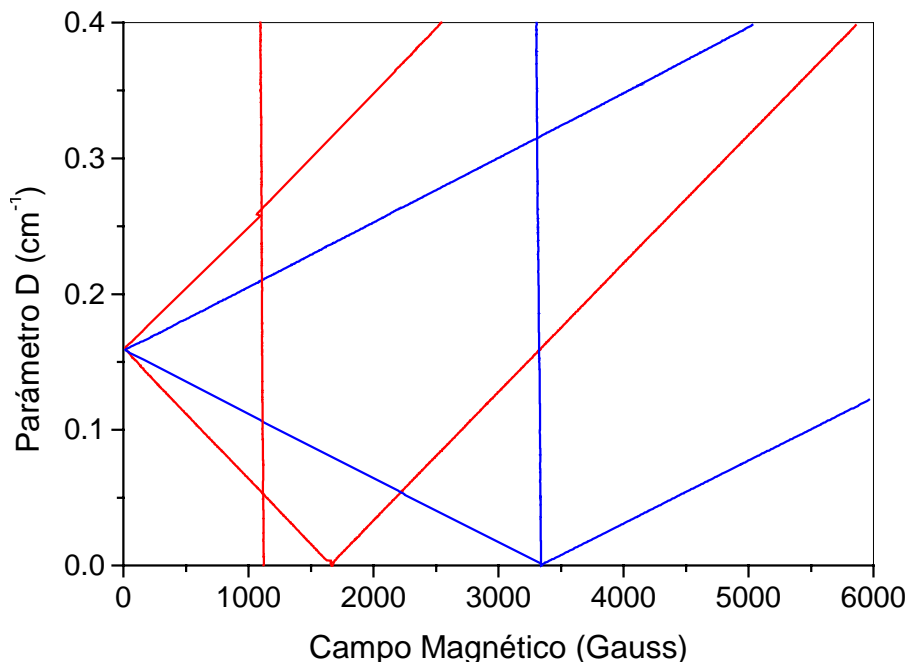


Figura 4.36a Diagrama de variación de la líneas resonantes $\text{frec} = 9.45 \text{ GHz}$ (banda X), $g = 1.987$

donde la línea etiquetada con a se asigna a la transición entre los estados con $m_s=3/2$ y $-3/2$ ($\Delta m_s=\pm 3$), las líneas b y c corresponden a las transiciones entre los estados con $\Delta m_s=\pm 2$, por ultimo las señales d, e y f se asignaron a las transiciones entre los estados con $\Delta m_s=\pm 1$ ($3/2 \leftrightarrow 1/2$, $1/2 \leftrightarrow -1/2$, y $-1/2 \leftrightarrow -3/2$). Todas correspondientes a $\theta = 0$ (eje z). En el caso de $E = 0 \text{ cm}^{-1}$ o

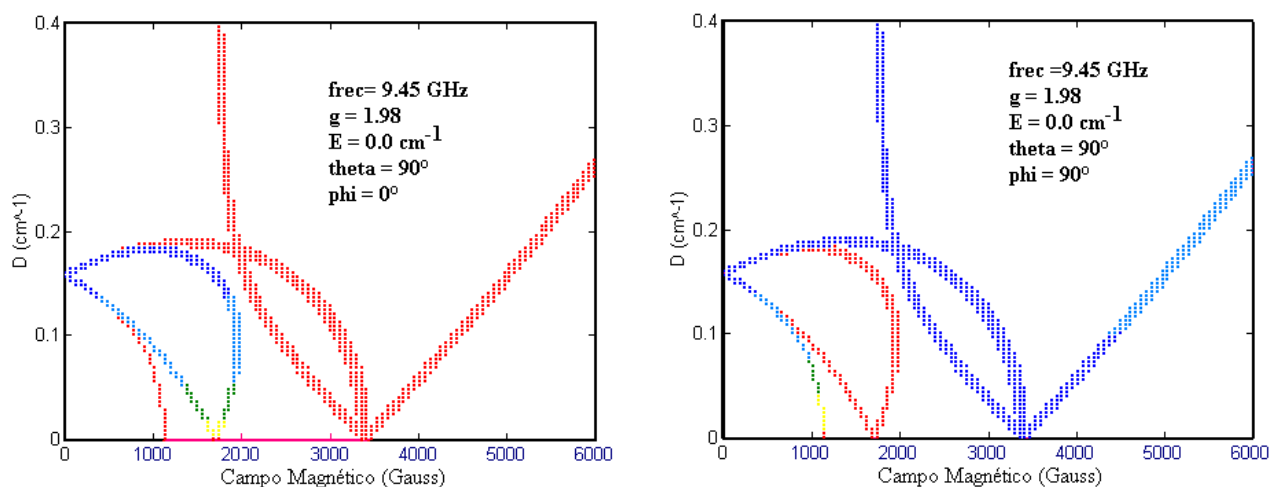


Figura 4.37 Diagrama de variación de las líneas resonantes de un sistema axial en función del ángulo formado: a) $\theta = 90^\circ$ ($\pi/2$ rad) y $\phi = 0^\circ$, eje x; b) $\theta = 90^\circ$ ($\pi/2$ rad) y $\phi = 90^\circ$ ($\pi/2$ rad), eje y.

Diagramas de posición de líneas de resonancia en función del ángulo θ a D y E constantes;

A fin de observar como cambia la posición de las líneas resonantes conforme se va variando el ángulo θ , el ángulo formado por el eje magnético z y el vector campo magnético B, se modifica la variable conservando el mismo código de colores, así tenemos

```
function [x,y,z]=varangan(freq,gs,DD,EE,phi,hi,hf,deltah,err)
% varangan [x,y,z]=varangan(freq,gs,DD,EE,phi,hi,hf,deltah,err)
disp(' Calcula las transiciones y gráfica el diagrama de variacion angular');
disp(' (posición de líneas resonantes) en función de theta a phi cte ');

np=90;
ttt=((pi/2)-0)/np;
dato1=0;
dato2=0;
dato3=0;
dato4=0;
dato5=0;
theta=0;

for i=1:np;
[p,t,fi,fj]=cran(freq,gs,theta,phi,hi,hf,deltah,DD,EE,err);

[m,n]=size(p);
if (m>n)
    n=m;
end;

for j=1:n
    if p(j)<=0.001
        dato1=dato1+1;
        x1(dato1)=t(j);
        z1(dato1)=p(j);
        y1(dato1)=(theta*90)/(pi/2);
    else if p(j)<=0.09
        dato2=dato2+1;
        x2(dato2)=t(j);
```

```

        z2(dato2)=p(j);
        y2(dato2)=(theta*90)/(pi/2);
    else if p(j)<=0.29
        dato3=dato3+1;
        x3(dato3)=t(j);
        z3(dato3)=p(j);
        y3(dato3)=(theta*90)/(pi/2);
    else if p(j)<=0.75
        dato4=dato4+1;
        x4(dato4)=t(j);
        z4(dato4)=p(j);
        y4(dato4)=(theta*90)/(pi/2);
    else
        dato5=dato5+1;
        x5(dato5)=t(j);
        z5(dato5)=p(j);
        y5(dato5)=(theta*90)/(pi/2);
    end
end
end
end;
end;
theta=theta+ttt;
end;

plot(x1,y1,'r. ');
hold on
plot(x2,y2,'y. ');
plot(x3,y3,'g. ');
plot(x4,y4,'c. ');
plot(x5,y5,'b. ');
hold off
title(['Diagrama de variación angular de las líneas resonantes theta
,D=',num2str(DD),';E=',num2str(EE),';phi=',num2str(phi)]);
xlabel('Campo (Gauss)');
ylabel('theta (°)');
end;

```

En este caso, es posible analizar espectros de polvos dado que permite visualizar a grandes rasgos los espectros RPE de muestras policristalinas.

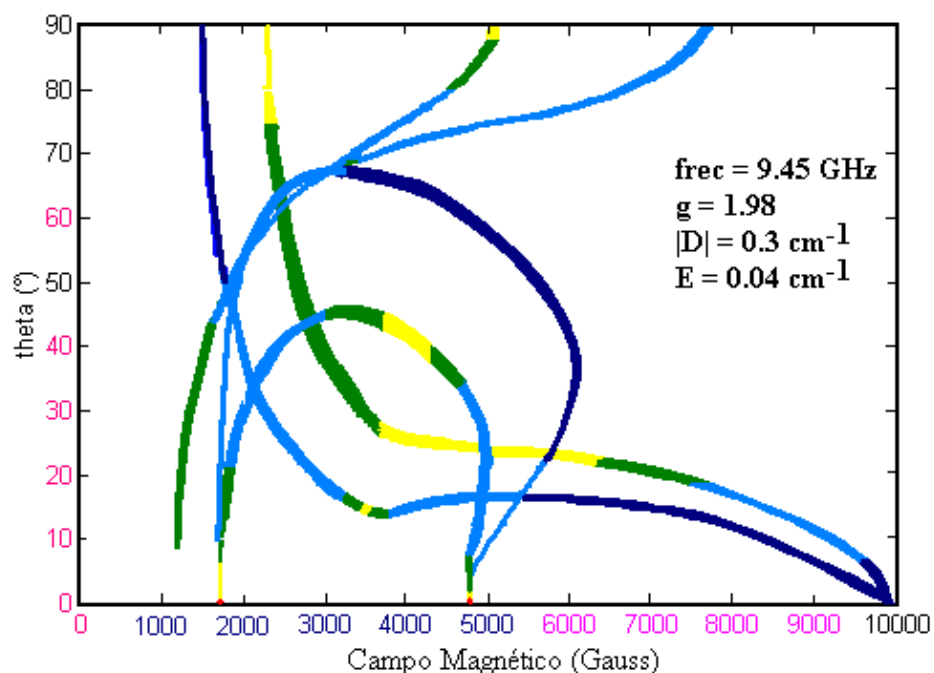


Figura 6.3 Diagrama de variación angular de las líneas resonantes para un sistema de espín $S = 3/2$

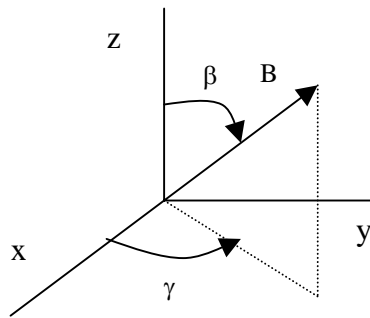
a partir de esta última gráfica y analizando los espectros obtenidos experimentalmente se consiguen los valores de los parámetros y cuyo análisis se discute en la sección 4.5.3

A fin de comprobar la validez de los diagramas obtenidos, se comparan con gráficos presentados en la literatura. Los resultados obtenidos en este paso se enviaron para su publicación.

Programa SIM para simulación de espectros RPE;

El programa puede ser usado para calcular los niveles de energía, las probabilidades de transición, los *eigenvalores* y las *eigenfunciones*. Los campos resonantes son determinados por las diferencias de energía entre los niveles electrónicos. El programa también toma en cuenta un factor de distribución de Boltzmann al calcular la probabilidad de transición y la intensidad de la señal. Una descripción del programa está dada en la referencia. [157]

Para la simulación de los espectros RPE de los compuestos en polvo obtenidos en el presente trabajo se considera $g_{\parallel} = g_{\perp} = 1.99$ y anchos de línea de 60 G. La orientación del vector campo magnético con respecto a los ejes magnéticos es especificada por dos ángulos de Euler β y γ los cuales se variaron de 0.5 - 2° y 1 - 5° respectivamente. Los cálculos se desarrollaron en una computadora con procesador Pentium (S) a 100 MHz y co-procesador matemático instalado.



Es necesario señalar que se considera coincidentes los ejes del tensor g con los de D y a su vez con los ejes moleculares.

Capítulo 7. Material publicado

Como producto de este trabajo de investigación, se publicaron los siguientes artículos:

Alejandro Solano Peralta & Martha E. Sosa Torres, Aplicación de un modelo para la interpretación de espectros de resonancia paramagnética electrónica de sistemas de cromo (III), *Rev. Soc. Quím. Mex.* **44**, 168 (2000)

Alejandro Solano-Peralta, Martha E. Sosa-Torres, Marcos Flores-Alamo, Hassane El-Mkami, Graham M. Smith, Rubén A. Toscano & Takato Nakamura, High-field EPR study and crystal and molecular structure of *trans*-RSSR-[CrCl₂(cyclam)]_nX (X = ZnCl₄²⁻, Cl⁻ and Cl⁻·4H₂O·0.5HCl), *Dalton Trans.*, 2004, 2444 – 2449

Marcos Flores-Alamo, Martha E. Sosa-Torres, **Alejandro Solano-Peralta**, Roberto Escudero, Rubén A. Toscano, Miguel Castro, Enrique Camarillo, José M. Hernández & Hector Murrieta, Magnetic and optical properties of *trans*-RSSR-[CrCl₂(cyclam)]₂ZnCl₄ (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclo-tetradecane) attributed to counterion via hydrogen bonding, *Inorganica Chimica Acta*, **357**, 4596 (2004)

Bibliografía

1. Choi, J. H. & Hoggard, P. E., *Polyhedron*, **11**, 2399 (1992)
2. Bakac, A. & Espenson, J.H., *Inorg. Chem.*, **31**, 1108 (1992)
3. Forsellini, E., Parasassi, T., Bombiere, G., Tobe, M. L. & Sosa, M. E., *Acta Cryst.*, **C42**, 563 (1986)
- 4.a) Irwin, G. & Kirk, A. D., *Coord. Chem. Rev.*, **211**, 25 (2001); b) Sosa-Torres, M. E., “**Memorias de la II Escuela Latinoamericana de Química Inorgánica**”, Mérida, Venezuela, 1991
- 5.a) Kirk, A. D., *Chem. Rev.*, **99**, 1607 (1999); b) Foster, L. S., *Chem. Rev.*, **90** (2), 331 (1990); c) Foster, L. S., *Trans. Metal Chem.*, **3**, 1 (1969).
- 6.a) Vincent, J. B., *Polyhedron*, **20**, 1 (2001); b) Levina, A. & Lay, P. A. *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 281 (2005).
- 7.a) Poon, C. K. & Pun, K. C., *Inorg. Chem.*, **19**, 568 (1980); b) Ferguson, J. & Tobe, M. L., *Inorg. Chim. Acta*, **4**, 109 (1970).
- 8.a) Sosa Torres M. E. & Tobe, M. L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 427 (1986); b) Flores -Velez, L.M., Sosa- Rivadeneyra, J., Sosa-Torres, M. E. & Toscano, R. A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3243 (1991)
9. Basurto, E., “**Simulación de Espectros RPE de Compuestos Lantánidos**”, Tesis de Maestría, IPN, México, 1995
10. a) Mathematica for Windows, Ver. 2.6, Wolfram Research Inc., 1993; b) Matlab for Windows Ver. 4.0, the Mathworks Inc. 1984-1993.
11. Greenwood, N. N. & Earnshaw, A., “**Chemistry of the Elements**”, Pergamon Press, 1990, p 1168
12. “**Handbook of Chemistry and Physics**”, 72nd. ed., Edit in chief David R. Lide, CRC Press, 1992
13. Larkworthy, L. F., Nolan, K.B. & O’Brien, P., en “**Comprehensive Co-ordination Chemistry**”, Edit by G. Wilkinson, R. D. Gillard & J. A. McCleverty, Pergamon press, 1987, Vol. 3, Cap. 35.
14. a) Lever, A.B.P., “**Inorganic Electronic Spectroscopy**”, Elsevier (Studies in physical and theoretical Chemistry, Vol 33), 1984; b) Nassau, K., *Scientific American*, vers. español, 1981
15. a) Kimura, E. in “**Crown Ethers and Analogous Compounds**”, Edit by M. Hiraoka Elsevier Sci. Pub. (Studies in Organic Chemistry, Vol. 45), 1992, Cap. 8; b) Dietrich, B., Viout, P. & Lehn, L. M., “**Macrocyclic Chemistry: Aspects of organic and supramolecular chemistry**”, VCH, 1993; c) Costamagna, J., Ferraudi, G., Canales, J. & Vargas, J., *Coord. Chem. Rev.*, **148**, 221 (1996).
16. Izzat, R. M., Pawlak, K., Bradshaw, J. H. & Bruening, R. L., *Chem. Rev.*, **95**, 2529 (1995)
17. a) Kaden, T. A. en “**Crown compounds toward future applications**”, Edit by S. R. Cooper,

- VCH, 1992, Cap 8; b) Katsumoto, K. Fukuyama, K., Lida, H., Toda, M. & Lown, J.W., *Heterocycles*, **41**, 237 (1995).
18. Van Vieggen, F. C. J. M., Verboom, W. & Reinho, *Chem. Rev.*, **94**, 279 (1994)
 19. Bunzli, J. C. G. & Wessner D., *Coord. Chem. Rev.*, **60**, 191 (1984).
 20. a) Ramírez, F. de M., “**Noveles compuestos de lantánidos con ligantes macrocíclicos**”, Tesis Doctoral, UNAM, México, 1996; b) Alexander, V., *Chem. Rev.*, **95**, 273 (1995)
 21. Bertini, I. & Luchinat, C., *Coord. Chem. Rev.*, **150**, 29 (1996)
 22. De Santis, Fabbrizzi, L., Licchelli, M. & Pallavicini, P., *Coord. Chem. Rev.*, **120**, 237 (1992)
 23. a) Chantson, T. E. & Hancock, R.D., *Inorg. Chim. Acta*, **230**, 165 (1995); b) Hancock, R.D., *Acc. Chem. Res.*, **23**, 257 (1990)
 24. Itoh, E., Yamamoto, K., Funato, M., Suzuki, M. & Uehara, A., *Thermochim. Acta*, **195**, 51 (1992).
 25. Mani, F., *Inorg. Chim. Acta*, **60**, 181 (1982).
 26. Guldi, D., Wasgestein, F., Ziegerson & Meyerstein, D., *Inor. Chim. Acta.*, **182** 131 (1991)
 27. Barefield, E.K. & Wagner, F., *Inorg. Chem.*, **12**, 2435 (1973)
 28. Hambley, T. W., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 565 (1986)
 29. Schrodt, A. & Van Eldik, R., *Inorg. Reactions Mech.*, **1**, 57 (1998)
 30. Ito, T., Kato, M. & Ito, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2641 (1984)
 31. Li, H., Zang, B., Ma, L., Wu, L. Chambers, J. Q., *Transition Met. Chem.*, **20**, 552 (1995)
 32. Hay, R. W. & Frase, I., *Polyhedron*, **16**, 2223 (1997).
 33. Clegg, W., Leupin, P., Richens, D. T., Sykes, A.G. & Raper, E.S., *Acta Cryst.*, **C41**, 530 (1985)
 34. a) Samuels, G. J. & Espenson, J. H., *Inorg. Chem.*, **18**, 2587 (1979); b) Espenson, J. H., *Prog. Inorg. Chem.*, **30**, 189 (1983); c) Shi, S., *Trans. Met. Chem (London)*, **19**, 299 (1994).
 35. Shahan, N., Cohen, H., Meyerstein, D. & Bill, E., *J. Chem Soc. Dalton Trans*, 3082 (2000)
 36. Eriksen, J. & Monsted, O., *Acta Chem. Scand.*, **A38**, 775 (1984).
 37. Hung, y., Martin, L.Y., Jackels, S.C., Tait, A.M. & Busch, D.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4029 (1977)
 38. Luckay, R., Chantson, T. E. Reibenspies, J.H. & Hancock, R.D., *J. Chem. Soc. Dalton trans.*, 1363 (1995)
 39. Alcock, N. T., Curzon, E.H. & Moore, P., *J. Chem. Soc. Dalton trans.*, 2813 (1984)
 40. a) Hay, R. & Tarafder, T. H., *Transition metal chem.*, (1993); b) Hay, R. & Tarafder, T. H., *J. Chem. Soc. Dalton trans.*, 823 (1991)
 41. Hancock, R.D., Patrick, G., Wade, P. W. & Hosken, G.D., *Pure Appl. Chem.*, **65**, 473

- (1993)
42. Bianchi, A., Micheloni, M. & Palleoti, P., *Coord. Chem. Rev.*, **110**, 17 (1991)
 43. Hemming, A.M. Listarten, J.N., Palmer, R.A., & Gazi, D. M., *Acta Cryst.*, **C46**, 205 (1990)
 44. Bang, E. & Monsted, O., *Acta Chem. Scand.*, **A36**, 353 (1982)
 45. Bang, E. & Pedersen, E., *Acta Chem. Scand.*, **A32**, 833 (1978)
 46. Dealwis, C.G., Janes, R.W., Palmer, R.A., Listarten, J.N., Maes, D., Flint, C. D. & Gazi, D. M., *Acta Cryst.*, **C48**, 1754 (1992)
 47. Bang, E. & Pedersen, E., *Acta Chem. Scand.*, **A 32**, 833 (1978)
 48. Listarten, J.N., Palmer, R.A., Hemming, A.M. & Gazi, D. M., *Acta Cryst.*, **C46**, 396 (1990)
 49. Chattopadhyay, T.K., Palmer, R.A., Listarten, J.N., Wyns, L. & Gazi, D. M., *Acta Cryst.*, **C48**, 1756 (1992)
 50. House, D.A., Hay, R. W. & M.A. Ali, *Inorg. Chim. Acta.*, **72**, 239 (1983)
 51. Gerda, V.I., Yashina, N.I. & Shevchenko, Y.N., *Koord. Khim.*, **18**, 252 (1992).
 52. Bernhardt, P.V. & Comba P., *Inorg. Chem.*, **32**, 2798 (1993).
 53. Para lo referente a los cianoammin complejos de Cr (III) véase a) Zinato, E., *Coord. Chem. Rev.*, **129**, 195(1994); b) Kane-Maguire, N.A.P., Bennett, J.A. & Miller, P.K., *Inorg. Chim. Acta.*, **76**, L123 (1983)
 54. Watzky, M.A., Endicott, J.F., Song, X., Lei, Y. & Macatangay, A., *Inorg. Chem.*, **35**, 3463 (1996).
 55. House, D. A. & McKee, V., *Inorg. Chem.*, **23**, 4237 (1984).
 56. Bodreaux, E. A. & Mulay, L. N., **“Theory and Applications of Molecular Paramagnetism”**, John Wiley & Sons, 1976.
 57. Orchard, A. F., **“Magnetochemistry”**, Oxford Uni. Press (Oxford Chemistry Primer 75), 2003
 58. Bowman-James, K. en **“Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Vol. 4”**, Edit by Bruce King, John Wiley & Sons, 1994, p 1999-2016.
 59. Khan, O., **“Molecular magnetism”**, VCH Pub., 1993
 60. Hatfield, W., Magnetism in transition metal complexes in **“Encyclopedia of Inorganic Chemistry”**, Edit by Bruce King, John Wiley & Sons, Vol. 4, 1994, pag 2070.
 61. O’Connor, C. J., *Prog Inorg. Chem.*, **29**, 203 (1982)
 62. Buttzlaff Ch., Trautwein, A.X. Winkler, H., “magnetic susceptibilty” in **Methods in enzymology**, Vol 227, pags 412 (1993).
 63. Weltner Jr., W., **“Magnetic Atoms and Molecules”**, Dover Pub., N.Y., 1983.
 64. Bencini, A. & Gatteschi, D, **“Electrón paramagnetic resonance of exchange coupled system”**, 1990, Springer- Verlag
 65. Weil, J. A., Bolton, J. R. & Wertz, J. E., **“Electron Paramagnetic Resonance; elementary**

- theory and practical applications**", John Wiley & Sons, 1994
66. Chandramouli, G.V.R., Balagopalakrishna, C., Rajasekharan, M. V., Manoharan, P.T., *Computer Chem.*, **20**, 353 (1996)
67. Van Vleck, J. H., "**The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities**", Oxford Univ Press, London, 1932.
68. Carlin R. L., "**Magnetochemistry**", Springer-Verlag, 1986.
69. Muñoz, M. C., Julve, M., Lloret, F., Faus, J. & Andruh, M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3125 (1998).
70. Burdinski, D., Bill E., Birkelbach F., Wiegardt K. & Chaudhuri P., *Inorg. Chem.*, **40**, 1160-1166 (2001)
71. Corbin, K. M, Glerup, J., Hodgson, D. J., Lynn, M. L., Michelsen, K. & Nielsen, M., *Inorg. Chem.*, **32**, 18 (1993)
72. Pederson, E., *Acta Chem. Scand.*, **26**, 333 (1972)
73. Bossek, U., Wiegardt, K., Nuber, B. & Weiss, J., *J. Angew. Chem. Int. Ed.*, **29**, 1055 (1990)
74. Glerup, J., Larsen, S. & Weihe, H., *Acta Chem Scand.*, **47**, 1154 (1993)
75. Bang, E., Eriksen, J., Glerup, J., Monsted, L., Monsted, O. & Weihe, H., *Acta Chem. Scand.*, **45**, 367 (1991)
76. Glerup, J. & Weihe, H., *Acta Chem. Scand.*, **45**, 444 (1991)
77. Goodson, P. A., Glerup, J., Hodgson, M. L., Michelsen, K. & Rychlewska, U., *Inorg. Chem.*, **33**, 359 (1994)
78. Daugherty, P., Glerup, J., Goodson, P.A., Hodgson, D. & Michelsen, K., *Acta Chem. Scand.*, **45**, 244 (1991)
79. Kuroda R. *Inorg. Chem.*, **30**, 4954 (1991)
80. a) Verdaguer, M., *Science*, **272**, 698 (1996); b) Yoshizawa, K., Morí, F., Nuspl, G. & Yamabe, T., *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5432 (1998)
81. Sato, O., Iyoda, T, Fujishima, A. & Hashimoto, K., *Science*, **272**, 704 (1996)
82. Adamson, A. W. en "**Concepts of Inorganic Photochemistry**", Edit by Arthur W. Adamson & Paul D. Fleischauer, Wiley & Sons, 1975, Cap. 10.
83. Kutal, C. & Adamson, A.W., en "**Comprehensive in Coordination Chemistry**", Edit by G. Wilkinson, R.D. Gillard & J.A McCleverty, Wiley, New York, Vol 1, Cap. 7.3.
84. Halepoto, D.M., Holt, D. G. L., Larkworthy, L. F., Leigh, G. J., Povey D. C., Smith, G. W., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1322 (1989)
85. a) DeCurtins, S., Gütlich, P., Köhler, C. P., Spiering, H. & Hauser, A., *Chem. Phys. Lett.*, **105**, 1 (1984); b) Gütlich, P., Hauser, A. & Spiering, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 2024 (1984)
86. Renz, F., Oshio, H., Ksenofontov, V., Waldeck, M., Spiering, H., Gütlich, P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, **39**, 3699 (2000)
87. a) Gütlich, P., Garcia, Y. & Woike, T., *Coord. Chem. Rev.*, **219–221**, 839 (2001); b)

- Gütlich, P., Garcia, Y. & Goodwin, H., *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 419 (2000)
88. Boillot, M. L., Chantraine, S., Zarenbowitch, J., Lallemand, J. Y. & Prunet, J., *New. J. Chem.*, 179 (1999)
89. García-Montalvo, V., Sosa-Torres, M.E. & Zamorano-Ulloa, R., *Molec. Phys. Rep.*, **5**, 170 (1994)
90. Bunzli, J. C. & Chopin, G. H., “**Lanthanide Probes In Life, Chemical And Earth Science**”, Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, 1989.
91. Abragam, A. & Bleaney, B., “**Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions**”, Oxford Univ. Press, 1970.
92. Sosa-Torres, M. E., Zamorano-Ulloa, R., Gleason, R. & Muños-Picone, E., *Molec. Phys. Rep.*, **5**, 261 (1994)
93. a) Palmer, G., Electron paramagnetic resonance of metalloproteins, Cap. 3 in “**Physical Methods in Bioinorganic Chemistry: spectroscopy and magnetism**” by Lawrence Que (Editor), University Sci. Books, 2000; b) Bencini A. & Gatteschi, D., Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy in “**Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy**”, Vol. I, Edited by E. I. Solomon & A. B. P. Lever, John Wiley & Sons, 1999; c) More, C., Rie Belle, V., Asso, M., Fournel, A., Roger, G., Guigliarelli, B. & Bertrand, P., *Biospectroscopy*, **5**, S3 (1999)
94. a) Neese, F., Zero-field splitting, cap. 34; b) Neese, F., Application to EPR in Bioinorganic chemistry, cap. 36 in “**Calculation of NMR and EPR parameters: theory and applications**”, edit by Kaupp, M., Bühl, M & Malkin, V., Wiley-VCH, 2004
95. Zavoiski, E., *J.Phys. U.S.S.R.*, **9**, 221 (1945)
96. Bleaney, B. & Ingram, D. J. E., *Proc. Phys.Soc.*, **63**, 408 (1950); b) Bleaney, B. & Bowers, K.D., *Proc. Phys.Soc.*, **65**, 667 (1952)
97. a) Pryce, M.H.L., *Proc. Phys. Soc.* **A63**, 25 (1950); b) Abragam, A. & Pryce, M. H. L., *Proc. Phys.Soc.*, **A63**, 409 (1950)
98. Commoner, Kohl & Townsend, *Proc. Nat.Acad. Sci. (U:S.)*, **42**, 710 (1956)
99. Rudowicz, C. & Misra, S. K., *Applied Spectroscopy Reviews*, **36**, 11 (2001)
100. Pilbrow, J. R., “**Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance**”, Oxford Sci. Pub., 1990
101. Mabbs, F. E. & Collison, D., “**Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds**”, Elsevier (Studies in Inorganic Chemistry 16), Amsterdam, 1992.
102. Graybeal, D., “**Molecular Spectroscopy**”, VCH, 1992
103. Drago, R. S., “**Physical Methods in Chemistry**”, Saunders College Pub. (Saunders Golden Sunburst Series), 1990.
104. Atherton, N. M., “**Principles of Electron Spin Resonance**”, Ellis Horwood PTR Prentice Hall (Physical chemistry series), 1993
105. a) Eaton, G. R., Eaton, S. S., High-field and High-frequency EPR in “**Handbook of Electron Paramagnetic Resonance**”, edit by Poole Jr., C. & Farach, H., Vol. II,

- Springer-Verlag, 1999; b) Eaton, G. R., Eaton, S. S., *Appl. Mag. Reson.*, **16**, 161 (1999).
- 106.a) Maccagnano, S., Achey, R., Negusse, E., Lussier, A., Mola, M.M., Hill, S., Dalal, N. S. *Polyhedron*, **20**, 1441 (2001); b) Mabbs, F. E., McInnes, E. J. L., Murrie, M., Parsons, S., Smith, G. M., Wilson, Ch. C. & Winpenny, R. E., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 643 (1999); c) David, L., Craciun, C., Chis, V. Tetean, R., *Solid state commun.*, **121**, 675 (2002).
107. Tesler, J., Pardi, L., Krzystek, J., Brunel, L. C., *Inorg. Chem*, **37**, 5769 (1998)
- 108.a) Goldberg, D. P., Tesler, J., Krzystek, J., Motalban, A. G., Brunel, L. C., Barrett, A. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8722 (1997); b) Barra, A. L., Gatteschi, D., Sessoli, R., Abatí, G. L., Cornia, A., Fabretti, A. C., Uytterhoeven, M. N., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2329 (1997); c) Krzystek, J., Pardi, L. A., Brunel, L. C., Goldberg, D. P., Hoffman, B. M., Licoccia, S., Telser, J., *Spectrochimica Acta Part A*, **58**, 1113 (2002)
109. Knapp, M., Krzystek, J., Brunel, L. C., Hendrickson, D. N., *Inorg. Chem*, **39**, 281 (2000)
- 110.a) Krzystek, J., Park, J. H., Meisel, M. W., Hitchman, M. A., Stratemeier, H., Brunel, L. C., Tesler, J., *Inorg. Chem*, **41**, 4478 (2002); b) Mroziński, J., Skorupa, A., Pochaba, A., Dromzé, Y., Verdaguer, M., Goovaerts, E., Varcammen, H., Korybut-Daszkiwicz, B., *J. Molecular Struct.*, **559**, 107 (2001).
- 111.a) Wang, W., Belford, R.L., Clarkson, R.B., Davis, P.H., Forrer, J., Nilges, M.J., Timken, M.D., Walczak, T., Thurnauer, M.C., Norris, J.R., Morris, A.L. & Zhang, Y., *Appl. Magn. Reson.*, **6**, 195 (1994); b) Möbius, K., *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 129 (2000).
- 112.a) Hagen, W. R., *Coord. Chem. Rev.*, **190-192**, 209 (1999); b) Segre, U., Brustolon, M., Brunel, L. C., Maniero, A. L., *Chem. Phys. Lett.* **308** 408 (1999); c) Andersson, K. K., Barra, A. L., *Spectrochimica Acta Part A* **58**, 1101 (2002); d) Van der Horst, E., van Bentum, P. J. M., *Physica B* **294**, 87 (2001)
- 113.a) Isber, S., Christidis, T., Tabbal, M., Charar, S., Goiran, M., *Physica B*, **293**, 304 (2001); b) Gerfen G. J., Bellew, B. F., Griffin, Singel, D. L., Eckberg, C. A., Whittaker, J. W., *J. Chem. Phys.*, **100**, 16739 (1996); c) Möbius, K., *Appl. Magn. Reson.*, **9**, 389 (1995); d) Smirnova, T. I., Smirnov, A. I., Clarkson, R. B. & Belford, R. L., *J. Chem. Phys.*, **99**, 9008 (1995); e) Fleischhauer, P., Gehring, S., Haase, W., *J. Inorg. Biochem.*, **59**, 681 (1995); f) Coremans, J. W. A., Poluektov, O. G., Groenen, E. J. J., Canters, G. W., Nar. H., Messerschmidt, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3097 (1994); g) Lebedev, Y. S., *Appl. Magn. Reson.*, **7**, 339 (1994)
114. Tasarov, V. F., Shakurov, G. S. & Gavrilenko, A. N., *Phys. Solid State*, **37**, 270 (1995)
115. Krzystek, J., Zvyagin, S. A., Ozarowski, A., Fiedler, A. T., Brunold, T. C & Telser, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2148 (2004)
116. a) Misra, S. K., *J. Mag. Reson.*, **137**, 83 (1999); b) Misra, S. K., *J. Mag. Reson.*, **137**, 179 (1999); c) Misra, S. K. & Vasilopoulos, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **13**, 1083 (1980); d) Lynch, W. B., Boorse, R. S., Freed, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10909 (1993).
117. Goodgame, D. M. L., El-Mkami, H., Smith, G. M., Zhao J. P. & McInnes, E. J. L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 34 (2003)
- 118.a) Ferretti, A. M., Barra, A. L., Forni, L., Oliva, C., Schweiger A. & Ponti A., *J. Phys.*

- Chem. B*, **108**, 1999 (2004); b) Barra, A. L., Brunel, L. C., Gatteschi, D., Pardi, L., Sessoli, R., *Acc. Chem. Res.*, **31**, 460 (1998)
- 119.a) Brickmann, J. & Kothe, G., *J. Chem. Phys.*, **59**, 2807 (1973); b) Weissman, S.I., & Kothe, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2537 (1975).
120. Konstantin P. Bryliakov, Maria V. Lobanova & Evgenii P. Talsi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2263 (2002).
121. McGarvey, B. R., *Transition metal Chem.*, **3**, 89 (1966).
- 122.a) Schoulz-Du Bois, E.O. *Bell System Tech. J.*, **38**, 271 (1959); b) McGarvey, B.R., *J. Chem. Phys.*, **41**, 3743 (1964); c) Mohrmann, L.E., Garret, B. B., Lewis, B., *J. Chem. Phys.*, **52**, 535 (1970); d) Pedersen, E. & Kallesoe, S., *Inorg. Chem.*, **14**, 85 (1975); e) Bonomo, R.P., Dibilio, A.J., Riggi, F., *Chem. Phys.*, **151**, 323 (1991), [erratum; *Chem. Phys.*, **167**, 385(1992)]
123. Pedersen, E. & Toftlund, H., *Inorg. Chem.*, **13**, 1603 (1974)
124. Summerville, D. A., Jones, R. D., Hoffmann, B. M. & Basolo, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8195 (1977).
125. Casellato, U., Graziani, R., Bonono, R.P. & DiBilio, A.J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 23 (1991)
126. a) Glerup, J., Goodson, P. A., Hodgson, D. J., Masood, M.A., Michelsen, K., *Inorg. Chim. Acta*, In press (2005); b) Kremer, S., *Inorg. Chem.*, **24**, 887 (1985).
127. Bruker Almanac 2003, publicado por Bruker Biospin
128. Sosa- Torres, M. E. & Toscano, R.A., *Acta Cryst.* **C53**, 1585 (1997)
129. Walker, D. D. & Taube, H., *Inorg. Chem.*, **20**, 2828 (1981)
130. Dealwis, C. G., Janes, R. W., Palmer, R. A., Lisgarten, J. N., Maes, D., Flint, C. D., Gazi, D. M. M., *Acta Cryst.*, **C48**, 1754 (1992)
131. Boeyens, J. C. A., Dobson, S.M., “**Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds**”, Ed. I. Bernal, Elsevier, 1987, Vol. 2
- 132.a) Ardon, M., Bino, A., Michelsen, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1986 (1987); b) Larsen, S., Nielsen, K. B., Trabjerg, I., *Acta Chem. Scand.*, A37, 833 (1983); c) Ardon, M., Bino, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 774 (1983).
133. Steiner, T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 48 (2002)
134. a) Akashi, H., Nishiura, M., Mori, Masayasu, Shibahara, T., *Inorg. Chim. Acta*, **331**, 290, (2002); b) Akashi, H., Yamauchi, T. & Shibahara, T., *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 325, (2004)
135. Gatteschi, D., Sessoli, R., Cornia, A., en “**Comprehensive Co-ordination Chemistry II**”, Edit by J.A McCleverty & T. Meyer, Elsevier - Pergamon, 2004, Vol. 2, Cap. 35
136. Boca, R., *Coord. Chem. Rev.*, **173**, 167 (1998).
137. Hurd, C. M., *Contemp. Phys.*, **23**, 469 (1982)
138. Goujon, A., Varret, F., Escax, V., Bleuzun, A. & Verdaguer, M., *Polyhedron*, **20**, 1339 (2001)
139. Ohkoshi, S-I., Hashimoto, K., *J. Photochem. Photobio. C: Photochem Rev.*, **2**, 71 (2001)

140. De la fuente, M., Cozac, O., David, L., Navarro, R., Hernanz, A. & Bratu, I., *Spectrochim. Acta*, **A53**, 637 (1997).
141. Vicens, M., Fiol, J. J., Terron, A., Moreno, V., Goodgame, D. M. L., Sheppard, R. M., *Inorg. Chim. Acta*, **192**, 139 (1992)
142. Griffith, J. S., “**The Theory of Transition Metal Ions**”, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1971.
143. Cozar, O., Mico-Semeniuc, R., David, L. & Haudic, I, *Mod. Phys. Lett. B*, **16**,401 (2002)
144. Weckhuysen, B.M., Schoonheydt, R.A., Mabbs, F. E., Collison, D., *J. Chem. Soc. Faraday trans.*, **92**, 2431 (1996)
145. Mohrmann, L.E. & Garret, B. B., *Inorg. Chem.*, **13**, 357 (1974)
146. Selwood, P. W., “**Introduction to Magnetochemistry**”, Interscience Publ., New York (1956).
147. Konstantin P. Bryliakov, Maria V. Lobanova & Evgenii P. Talsi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2263 (2002).
148. Ueki, S. & Yamauchi, J., *Inorg. Chim. Acta*, **338**, 13 (2002)
149. Hempel, J.C., Morgan, L.O., Lewis, B., *Inorg. Chem.*, **9**, 2064 (1970)
150. Andriessen, W.T.M., *Inorg. Chem.*, **14**, 792 (1975)
151. Andriessen, W.T.M. & Groenewege, M.P., *Inorg. Chem.*, **15**, 621 (1976)
152. Holbrook, M. T. & Garret, B. B., *Inorg. Chem.*, **15**, 150 (1976)
153. a) Brickmann, J. & Kothe, G., *J. Chem. Phys.*, **59**, 2807 (1973); b) Weissman, S.I. & Kothe, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2537 (1975).
154. “**Vogel’s Textbooks of quantitative chemical analysis**” 5th edic., Longman Sci. & techn., 1989, pag. 412-3
155. a) Altomare, G., Cascarano, C. Giacobvazzo, A., Guagliardi, M. C., Burla, G., Polidori, Camalli, *J. Appl. Cryst*, **27**, 435 (1994); b) North, A. C. T., Phillips, D. C., Mathews, F. S., *Acta Cryst*, **A24**, 351 (1968); c) Godbout, N., Salahub, D. R., Andselm, J., Wimmer, E., *Can. J. Chem.*, **70**, 560 (1992).
156. Sheldrick, G. M., SHELXL97, Program for Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, 1997.
157. Jacobsen, C. J. H., Pedersen, E., Villadsen, J. & Weihe, H., *Inorg. Chem.*, **32**, 1216 (1993).
El programa (software) SIM para la simulación de espectros RPE es distribuido libremente por el autor, Dr. H. Weihe; para mas información visitar la página web;
<http://sophus.kiku.dk/software/epr/epr.html>