

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas



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

**ESTRUCTURA ELECTRÓNICA E INTERACCIONES
MAGNÉTICAS EN COMPLEJOS DE METALES DE
TRANSICIÓN CON LIGANDOS DE INTERÉS BIOLÓGICO**

Rosana P. Sartoris

Director de Tesis: Dr. Rafael Calvo

Co-director de Tesis: Dra Mireille Perec

Lugar de realización: Departamento de Física -
Facultad de bioquímica y Ciencias Biológicas - U.N.L

- 2015 -

*A mis ahijados Mauricio, Tadeo y Micaela,
a mis familiares y amigos.*

*La mayor parte de nuestros logros en ciencia, son los carbones que extraemos
en la búsqueda de diamantes*

Paul D. Boyer

Premio Nobel de Química (1997)

Agradecimientos

A mis directores, el Dr. Rafael Calvo y la Dra. Mireille Perec, por su enorme paciencia y dedicación, porque me dieron siempre su confianza, su apoyo y sus consejos.

Al Dr. Ricardo Baggio (CONEA) que determinó las estructuras cristalinas, al Dr. Ricardo Santana (Instituto de Física - Universidad Federal de Goiás, Brasil) y al Dr. Otaciro Nascimento (USP, Brasil) que colaboraron conmigo en las mediciones de RPE de los compuestos estudiados en este trabajo.

A la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas por proporcionarme el espacio e instrumental y a la Universidad Nacional del Litoral por otorgarnos los fondos para realizar este trabajo de tesis.

A la Asociación de Universidades Grupo Montevideo que, a través del Programa de Movilidad de Estudiantes de Posgrado, posibilitó mi viaje a Brasil durante el cual realicé una parte importante de las mediciones de RPE.

A mis familiares y mis amigos por su comprensión y apoyo incondicional.

A mis compañeros del Departamento de Física de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas por facilitarme las tareas docentes en la última parte de este trabajo.

Publicaciones

Los resultados del trabajo desarrollado en esta tesis dieron lugar a las siguientes publicaciones en revistas internacionales con referato:

- ***Two dinuclear pyrophosphate-bridged copper(II) complexes displaying unusually strong OHO interactions.*** Perec, M., Sartoris, R.P., Calvo, R., and Baggio, R.F.. *Inorganic Chemistry Communications* (2012) **22**, 141–145.
- ***Structural and EPR studies of pyrophosphate-bridged dinuclear Cu^{II} complexes.*** Sartoris, R.P., Calvo, R., Santana, R.C., Nascimento, O.R., Perec, M., and Baggio, R.F. *Polyhedron* (2014), **79**, 178–185.
- ***Structure and magnetism of a binuclear Cu(II) pyrophosphate: transition to a 3D magnetic behaviour studied by single crystal EPR.*** Sartoris, R.P., Nascimento, O.R., Santana, R.C., Perec, M., Baggio, R.F., and Calvo, R. *Dalton Transactions* (2015), **44**, 4732–4743.
- ***Pyrophosphate-bridged Cu(II) chain magnet: {[Na₃Cu(P₂O₇)(NO₃)]₃H₂O}_n.*** Sartoris, R.P., Santana, R.C., Baggio, R.F., Peña, O., Perec, M., and Calvo, R.. *Inorganic Chemistry* (2010), **49**, 5650–5657.

Otras publicaciones realizadas durante la ejecución de la tesis son:

- ***1-D Polymers with Alternate Cu₂ and Ln₂ Units (Ln =Gd, Er, Y) and Carboxylate Linkages,*** Calvo, R; Rapp, R; Chagas, E; Sartoris, R. P.; Baggio, R; Garland, M. T.; Perec, M. *Inorganic Chemistry* (2008), **47**, 10389-10397.
- ***New copper(II)-radical one dimensional chain: Synthesis, crystal structure, EPR, magnetic properties and DFT calculations,*** Souza, D. A.; Florencio, A. S.; Soriano, S.; Calvo, R.; Sartoris, R. P.; Carneiro, J. W. M.; Sangregorio, C.; Novak, M. A; Vaz, M. G. F. *Dalton Transactions* (2009), 6816-6824.
- ***"Alternate Cu₂ and Er₂ spin carriers in a carboxylate bridged chain: EPR study",*** Rafael Calvo, Raul E. Rapp, Rosana P. Sartoris, Ricardo C. Santana, Mireille Perec, *Journal of Physical Chemistry A, Letters*, (2009), **113**, 8830-8833.
- ***Magnetism and Structure in Chains of Copper Dinuclear Paddlewheel Units,*** Perec; M.; Baggio, R.; Sartoris, R. P.; Peña, O.; Calvo, R. *Inorganic Chemistry*, (2010), **49**, 695-703.

- *Collapse of the EPR fine structure of a one-dimensional array of weakly interacting binuclear units: a dimensional quantum phase transition.* Calvo, R., Abud, J. E., Sartoris, R. P., and Santana, R. C.. *Physical Review B* (2011), **84**, 104433.
- *(μ 2-Acetato)-(μ 2-aqua)-(μ 2-hydroxo)-bis(1,10-phenanthroline-copper(II)-nitrate).hydrate..* Abud, J. E; Sartoris, R. P.; Calvo, R. and Baggio, R.. *Acta Cryst. C* (2011), **67**, m130–m133.

Resumen

Reportamos un estudio magneto estructural de cinco compuestos dinucleares de Cu^{II} unidos por puentes pirofosfatos. Tres de ellos, $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{HP}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$, **1**, ($\text{terpy} = 2,2':6',2''\text{-terpiridina}$, $\text{bpa} = 2,2'\text{-bipiridilamina}$ and $\text{bipy} = 2,2'\text{-bipiridina}$), $[\text{Cu}_2(\text{bpa})_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, **2** y $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2$, son nuevos; fueron sintetizados y su estructura cristalina determinada por difracción de rayos X en monocristal. Otros dos, previamente reportados: $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$, **4**, cuya estructura cristalina fue refinada, y $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2$, **5**, $\text{bipy} = 2,2'\text{-bipiridina}$, fueron añadidos a los anteriores. Los cinco compuestos son triclinicos, grupo espacial $\text{P}\bar{1}$, y contienen unidades dinucleares de Cu^{II} unidos por aniones pirofosfatos. Espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE) fueron estudiados en muestras de monocristal con el campo magnético \mathbf{B}_0 en tres planos perpendiculares, en función de la orientación de \mathbf{B}_0 a 293 K, para los compuestos **1**, **3**, **4** y **5**, y a $T = 4.7, 50$ y 293 K para el compuesto **2**. También fueron estudiados los espectros en función de la temperatura (T) entre ~ 4 y 293 K para una orientación fija de \mathbf{B}_0 en cada uno de los cinco compuestos. En los compuestos **1**, **3**, **4**, y **5** los espectros muestran una única resonancia para toda orientación del campo y a temperaturas T entre 4 y 293 K, como en un sistema mononuclear de espines, sin estructura hiperfina. Las matrices \mathbf{g} calculadas son discutidas en términos de las estructuras moleculares. La dependencia con la temperatura de la intensidad de la señal de RPE observada por encima de 4 K muestra un comportamiento de Curie (paramagnético) indicando que $|J_0| < 2$ K (definiendo $\mathcal{H}_{\text{ex}} = -J_0 \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$), sin estructuras derivadas de acoplamientos hiperfinos o interacciones de intercambio intradinuclear. La ausencia de estructura hiperfina y splitting dinuclear de las unidades se explica considerando procesos de angostamiento por intercambio, donde la interacción de intercambio interdinuclear destruye las interacciones dipolares y de intercambio anisotrópico intradinuclear. El modelo usado permite establecer un límite inferior de las interacciones entre unidades dinucleares vecinas. Los espectros de RPE observados en el compuesto **2** muestran una rica estructura dependiente de T . Por debajo de ~ 8 K los espectros se asignan a dos tipos de defectos cristalinos mononucleares de cobre acoplados a dos núcleos de nitrógeno. Las matrices \mathbf{g} y los acoplamientos hiperfinos observados a esa T proporcionan información acerca de las estructuras de los defectos. Por encima de 10 K los espectros están dominados por la respuesta dinuclear del material, mostrando interacciones hiperfinas con dos núcleos de cobre. La estructura de los espectros colapsa a un solo pico por encima de 18 K cuando las unidades están

magnéticamente conectadas, y el comportamiento magnético se convierte en 3D. Los resultados obtenidos por encima de 10 K en el compuesto **2** se atribuyen a una interacción de intercambio intradinuclear AFM ($J_0 = -28(3) \text{ cm}^{-1}$), y a un acoplamiento de intercambio tres órdenes de magnitud más débil $|J_1| \sim 0.022 \text{ cm}^{-1}$ entre iones Cu^{II} de unidades dinucleares vecinas. Se discuten las interrelaciones entre la estructura, el acoplamiento de intercambio, la dimensión magnética y la dinámica de espines. Se observa y se explica una situación no reportada previamente, donde la estructura del espectro que surge de la interacción spin-spin anisotrópica (término D) en la unidad dinuclear es promediada a cero, pero se observa la transición prohibida de campo mitad.

Abstract

We report a magneto-structural study using X-ray diffraction and electron paramagnetic resonance (EPR) of three new pyrophosphate-bridged Cu^{II} complexes, $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{HP}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$, **1**, $\text{terpy} = 2,2':6',2''\text{-terpyridine}$, $[\text{Cu}_2(\text{bpa})_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, **2**, and $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2$, **3**, $\text{bpa} = 2,2'\text{-bipyridylamine}$, were synthesized and their crystal structures determined by single-crystal X-ray diffraction. Two other copper pyrophosphate compounds already reported, $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{cis-H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$, **4**, whose crystal structure was refined along this work, and $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{trans-H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2$, **5**, $\text{bipy} = 2,2'\text{-bipyridine}$, were added to the previous ones. The five compounds are triclinic, space group $\text{P}\bar{1}$, and contain dinuclear copper^{II} units bridged by pyrophosphate anions.

EPR spectra were collected in three planes of single crystal samples as a function of the orientation of the magnetic field \mathbf{B}_0 at 293 K for compounds **1**, **3**, **4** and **5**, and at $T = 4.7$, 50 and 293 K for **2**. Also, the spectra of the five compounds were studied as a function of temperature (T) between ~ 4 and 293 K for fixed orientations of \mathbf{B}_0 . In the compounds **1**, **3**, **4** y **5** the EPR spectra display a single resonance for any field orientation and temperature T between 4 and 293 K, as in mononuclear spin systems, without hyperfine structure. The calculated g -matrices are discussed in terms of the molecular structures and of the results for Cu^{II} ions in related compounds. In compounds **1**, **3**, **4** y **5** the temperature dependences of the intensity of the EPR signals observed above 4 K display a paramagnetic Curie behavior, indicating that $|J_0| < 2$ K (defined as $\mathcal{H}_{\text{ex}} = -J_0 \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$), with no structure arising from hyperfine coupling or intradinuclear exchange interactions. The absence of hyperfine structure and dinuclear splitting of the units is explained considering exchange narrowing processes where interdinuclear exchange interaction average out the intradinuclear interactions, a model that allows setting a lower limit of the interactions between neighbor dinuclear units. Mean while, the EPR signals observed in compound **2** display a rich T -dependent structure. Below ~ 8 K the spectra are assigned to two types of mononuclear crystal defects hyperfine-coupled to one copper and two nitrogen nuclei. The g -matrices and hyperfine couplings at these T provide information about the structures of the defects. Above 10 K the spectra are dominated by the response of the bulk binuclear Cu^{II} material, showing hyperfine interactions with two copper nuclei, collapsing to a single peak above 18 K when the units are magnetically connected, and

the magnetic behavior becomes 3D. We attribute the results above 10 K to the interplay of an AFM intradinuclear exchange interaction $J_0 = -28(3) \text{ cm}^{-1}$, and a three orders of magnitude weaker exchange coupling with average magnitude $|J_1| \sim 0.022 \text{ cm}^{-1}$ between Cu^{II} ions in neighbor dinuclear units. The interplays between structure, exchange couplings, magnetic dimension and spin dynamics in the dinuclear compound are discussed. A previously unreported situation where the structure of the spectra arising from the anisotropic spin-spin interaction term (D) within the dinuclear unit is averaged out, but the forbidden half field transition is not, is observed and explained.

Índice de contenidos

Abreviaturas	XI
Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Aspectos relevantes de los pirofosfatos	2
1.2 Compuestos estudiados y técnicas utilizadas	6
1.3 Organización de la tesis	7
Capítulo 2: Detalles experimentales	9
2.1 Síntesis y cristalización	10
2.1.1 $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{HP}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (1):	10
2.1.2 $[\text{Cu}_2(\text{bpa})_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2]2.5\text{H}_2\text{O}$ (2) y $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2$ (3)	10
2.1.3 $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{cis-H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2.3(\text{H}_2\text{O})$ (4) y $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{trans-H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2$ (5)	10
2.2 Caracterización estructural: difracción de rayos X	11
2.3 Caracterización morfológica: determinación del hábito de crecimiento de los cristales	12
2.4 Resonancia paramagnética electrónica (RPE)	13
2.4.1 Descripción del espectrómetro	13
2.4.2 Mediciones de RPE en muestras de monocristal	15
Capítulo 3: Teoría	17
3.1 Fundamentos teóricos de la espectroscopia de RPE	18
3.2 Hamiltoniano de espín	19
3.2.1 Interacción Zeeman	19
3.2.2 Interacción de intercambio entre electrones	21
3.2.3 Origen microscópico de la interacción por intercambio	24
3.2.4 Interacción dipolar magnética	26
3.2.5 Interacción hiperfina	27
3.2.6 Hamiltoniano de espín de los sistemas dinucleares estudiados	28
3.3. Propiedades magnéticas de los materiales	29
3.3.1 Propiedades magnéticas de los metales de transición	30
Capítulo 4: Estructuras cristalinas	33
4.1 Estructura cristalina de los compuestos estudiados	34
4.1.1 $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{HP}_2\text{O}_7).(\text{H}_2\text{PO}_4).(\text{H}_3\text{PO}_4).(\text{H}_2\text{O})]$ (1)	36
4.1.2 $[\text{Cu}_2(\text{bpa})_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2]2.5\text{H}_2\text{O}$ (2)	38
4.1.3. $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2$ (3)	40
4.1.4 $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{cis-H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2.3(\text{H}_2\text{O})(4)$ y $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{trans-H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2$ (5)	41

Apéndices del Capítulo 4: Datos estructurales de los compuestos	45
A4.1 Compuesto 1	45
A4.2 Compuesto 2	46
A4.3 Compuesto 3	47
A4.4 Compuesto 4	47
A4.5 Compuesto 5	48
Capítulo 5: Resultados de resonancia paramagnética electrónica (RPE)	49
5.1 Mediciones de RPE en monocristales de 1, 3, 4 y 5.	50
5.1.1 Variación de los espectros en función de la orientación del campo magnético a 297 K	50
5.1.2 Variación de los espectros con la temperatura	52
5.2 Mediciones de RPE en monocristales del compuesto 2	54
5.2.1 Variación de los espectros con la temperatura	54
5.2.2 Variación de espectros con la orientación del campo magnético a 4.7K	57
5.2.3 Variación de los espectros con la orientación del campo magnético a 50 K y 293 K	61
5.2.4 Señal de campo mitad	63
5.2.5 Determinación de la constante de intercambio isotrópica J_0	65
Apéndice del capítulo 5: Espectros de RPE	67
Capítulo 6: Análisis y discusión de los resultados de RPE	69
6.1 Matrices g moleculares de las unidades dinucleares	70
6.2. Dependencia con la temperatura de las intensidades de las señales de RPE	72
6.2.1 Resultados de RPE en los compuestos 1, 3, 4 y 5	73
6.2.2 Resultados de RPE en el compuesto 2	73
6.2.2.1 Especies mononucleares	74
6.2.2.2 Unidad dinuclear	76
6.2.2.3 Interacción entre unidades dinucleares	77
6.3 Correlaciones magneto-estructurales en los cinco compuestos estudiados	78
6.4 Comparación de los resultados de RPE con mediciones de susceptibilidad magnética	81
Capítulo 7: Conclusiones	83
7.1 Conclusiones	84
7.2 Perspectivas futuras	86
Capítulo 8: Bibliografía	87

Abreviaturas utilizadas

AFC: *control automático de frecuencia*

AFM: *antiferromagnético*

AMP: *monofosfato de adenosina*

ATP: *trifosfato de adenosina*

CCDC: *Cambridge Crystallographic Data Centre*

cif: *crystallographic information file*

CNEA: *Comisión Nacional de Energía Atómica*

bipy*: *2,2'-bipiridina*

DNA: *ácido desoxirribonucleico*

bpa*: *2.2'-bipiridilamina*

FM: *ferromagnético*

PPi: *pirofosfato inorgánico*

RNA: *ácido ribonucleico*

RPE: *resonancia paramagnética electrónica*

terpy*: *2.2': 6',2''-terpiridina*

A lo largo del trabajo usamos como unidad de energía el cm^{-1} , la clásica unidad espectroscópica. La conversión a otras unidades energéticas relacionadas son las siguientes:

$$1 \text{ cm}^{-1} = 1.9864 \cdot 10^{-23} \text{ J} = 2.9979 \cdot 10^4 \text{ MHz} = 1.2398 \cdot 10^{-4} \text{ eV} = 1.4388 \text{ K}$$

*A *Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds Recommendations* (1993), Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1993. (ISBN 3-540-41138-0)

Introducción

1.1 Aspectos relevantes de los pirofosfatos

El ion pirofosfato $P_2O_7^{4-}$ (PPi) pertenece a la familia de los polifosfatos inorgánicos de fórmula general $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$ conteniendo más de un átomo de P y uniones P-O-P. Son importantes en el área de la ciencia de los materiales por sus numerosas aplicaciones electrolíticas, magnéticas y catalíticas. En sistemas biológicos, la presencia de pirofosfato fue reportada por Cori y col. en 1941 (Cori y col., 1951), quienes observaron su acumulación en extracto de hígado de rata incubado aeróbicamente en presencia de fructuosa y succinato. Se conoce ahora que, los PPi participan en más de 200 procesos biológicos tales como el metabolismo de las grasas, síntesis de proteínas, de macromoléculas biológicas, de nucleósidos, de DNA y RNA y la regulación de la actividad enzimática, entre otros procesos bioquímicos (figura 1) (Baltscheffsky y Nyrén, 1984; Baltscheffsky y Baltscheffsky, 1992; Heinonen, 2001; Berg y col., 2007; Lehninger y col., 2009; Crichton, 2012).



Figura 1.1. Esquema de las vías metabólicas en las que participa el pirofosfato como reactivo o producto. Esta imagen es una adaptación de la figura 1 de Ikotun y col. (Ikotun y col., 2010).

La estructura $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}- \\ | \quad | \end{array}$ desempeña un rol fundamental en los procesos bioenergéticos, la ruptura del enlace -P-O- produce liberación de energía que es aprovechada para desarrollar procesos que requieren energía tales como reacciones de síntesis, transporte activo, transmisión del impulso nervioso, contracción muscular, etc. En las células eucariotas el nucleótido trifosfato de adenosina (ATP) es la principal forma química en que circula la energía en los seres vivos (Berg y col., 2007). El ATP puede hidrolizarse de manera directa a AMP (monofosfato de adenosina) y PPi liberando 45.6 KJ/mol en condiciones estándar de temperatura y presión ($\Delta G'^0$ a 25° C y 1 atm.), como ocurre por ejemplo en la activación de ácidos grasos de cadena larga. El PPi también puede ser hidrolizado generando 19.2 KJ/mol. Las plantas y algunas bacterias utilizan como principales fuentes de energía al PPi y a otros

polifosfatos (Segal y Boyer, 1953; Siu y Wood, 1962; Baltscheffsky, 1967; Keister y Minton, 1969; Kulaev y col., 2004).

La hidrólisis de los PPI es catalizada por enzimas llamadas pirofosfatasas (PPasas) que están presentes en todos los seres vivos (Knowles, 1980). Muchas de ellas tienen dos iones metálicos divalentes como Mg^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , Mn^{II} en su sitio activo (Cooperman, 1982; Wilcox, 1996; Heikinheimo y col., 1996; Heikinheimo y col., 2001), que se coordinan a grupos fosfato/difosfato para facilitar la ruptura del enlace P-O. Esos iones también son necesarios para la activación de enzimas que catalizan la transferencia de unidades fosfato de oligofosfatos, un ejemplo de ello son las ATPasas y fosfoquinasas (Herschlag y Jencks, 1990; Wilcox, 1996; Lipscomb and Sträter, 1996).

La función de los pirofosfatos en los sistemas biológicos ha sido de interés para químicos y biólogos durante mucho tiempo. Las primeras investigaciones sobre polifosfatos metálicos fueron realizadas en la década del 70 en complejos metálicos de ATP y estaban dirigidas a entender las funciones de los metales en la hidrólisis del enlace P-O catalizada por enzimas (Gallo y col., 1972; Sigel, 1976; Chaudhuri y Sigel, 1977; Aoki y Yamazaki, 1980). Ainscough y col. (Ainscough y col., 1992) sintetizaron el primer compuesto en que iones metálicos están unidos por grupos pirofosfatos $(P_2O_7)^{4-}$, y mostraron la capacidad del ion pirofosfato para transmitir las interacciones magnéticas entre centros metálicos. Otras contribuciones importantes al conocimiento de la química de coordinación del grupo $(P_2O_7)^{4-}$ fueron realizadas por Doyle y col. (Kruger y col., 2001; Doyle y col., 2003; Doyle y col., 2005; Doyle y col., 2007; Ikotun y col., 2007; Ikotun y col., 2008; Ikotun y col., 2010; Marino y col., 2011; Hoffman y col., 2012; Marino y col., 2012) quienes sintetizaron y estudiaron las propiedades químicas y magnéticas de complejos de pirofosfato con metales de transición.

En la última década las investigaciones se focalizaron en el posible uso de los derivados metálicos de $(P_2O_7)^{4-}$ como fármaco anticancerígeno. Bose y col., (Bose y col., 2008) sintetizaron y cristalizaron complejos de pirofosfato de platino (II) y platino (IV) que exhiben citotoxicidad comparable al cisplatino y carboplatino. En particular, Ikotun y col., (Ikotun y col., 2010) y Marino y col., (Marino y col., 2010) demostraron que pirofosfatos de Co^{II} / Ni^{II} / Cu^{II} mononucleares y dinucleares son tóxicos para líneas de células cancerosas resistentes al cisplatino.

Desde el punto de vista tecnológico, hay un creciente interés en la síntesis y caracterización de fosfatos y pirofosfatos de metales alcalinos debido a sus potenciales aplicaciones en catálisis,

conductores iónicos (Dridi, 2000), materiales ópticos no lineales (Hagerman y Poeppelmeier, 1995) y en cátodos de baterías de litio (Nishimura y col., 2010; Zhou y col., 2011; Kim y col., 2011; Shakoor y col., 2012). Actualmente, muchas investigaciones están dedicadas a la síntesis y estudio de las propiedades fisicoquímicas de complejos metal-orgánicos de Zn y Cu que puedan ser utilizados en el desarrollo de sensores fluorescentes y colorimétricos para la detección de pirofosfatos (Lee y col., 2015). Yu y col. (Yu y col., 2014) sintetizaron dos complejos dinucleares de Cu que muestran una elevada afinidad y selectividad de unión al pirofosfato y que podrían ser utilizados en la fabricación de sensores químicos para el seguimiento de la actividad de la pirofosfatasa. Park y col. (Park y col., 2014) y Xu y col. (Xu y col., 2015) desarrollaron métodos basados en la capacidad del Cu de formar complejos con pirofosfatos que pueden ser aplicados al diagnóstico de enfermedades relacionadas con la fosfatasa alcalina.

Un aspecto importante del conocimiento de un compuesto o familia de compuestos, es su estructura electrónica, es decir sus propiedades cuánticas, considerando entre ellas las energías y funciones de onda de sus estados. Esas propiedades cuánticas dan origen al comportamiento químico y, en casos que estén presentes espines desapareados, a las interacciones magnéticas entre los iones metálicos. El análisis conjunto de la estructura cristalina, estructura electrónica e interacciones magnéticas da entonces una visión importante para el conocimiento de las propiedades químicas y biológicas de compuestos.

Nuestro grupo de investigación está dedicado a estudiar las interacciones magnéticas en complejos metálicos de iones Cu^{II} y Co^{II} con moléculas de bajo peso molecular como aminoácidos y pequeños péptidos. Si bien durante los últimos años aumentó el número de pirofosfatos metálicos sintetizados, los estudios magneto estructurales de complejos metálicos con puentes pirofosfato son aún escasos, y poco se sabe acerca de la capacidad de esos puentes para transmitir interacciones de intercambio. En este trabajo nos interesa estudiar las estructuras electrónicas y cristalinas y las interacciones magnéticas en pirofosfatos de Cu^{II} .

La interacción de intercambio isotrópica J entre los espines de iones metálicos con electrones desapareados conectados a través de caminos poliatómicos de átomos no magnéticos se origina en la repulsión electrostática entre los electrones, como consecuencia del principio de exclusión de Pauli; frecuentemente se la denomina también interacción de superintercambio. Los valores de J permiten obtener información sobre las funciones de onda electrónicas de los caminos químicos que conectan los iones metálicos.

Muchas proteínas y enzimas tienen en su estructura iones metálicos con espines desapareados o cofactores radicales que son esenciales para desarrollar su función biológica. Esos espines interactúan a través de largos caminos químicos cuyas características determinan la magnitud de J y se ha demostrado que los valores de J se relacionan con los elementos de la matriz de transferencia electrónica a través de caminos químicos entre centros redox (Okamura y col., 1979; Bominaar y col., 1997; Calvo y col., 2000; Calvo y col., 2001; Chen y Solomon, 2004). En consecuencia, J es un parámetro útil para caracterizar propiedades de los caminos químicos.

Las interacciones de intercambio se evalúan generalmente utilizando técnicas termodinámicas que miden la magnetización, la susceptibilidad magnética o el calor específico. Sin embargo, éstas técnicas son poco apropiadas para determinar interacciones pequeñas ($J < 1 \text{ cm}^{-1}$) asociadas a caminos químicos largos y complejos, que requerirían mediciones sofisticadas a temperaturas del orden de las interacciones evaluadas ($T < 1 \text{ K}$). En contraste, la resonancia paramagnética electrónica (RPE) permite evaluar acoplamientos pequeños en el rango $\sim 0.0001 < |J| < 1 \text{ cm}^{-1}$, transmitidos a través de caminos de $\sim 2.0 \text{ nm}$ formados por hasta más de 14 átomos diamagnéticos (Vieira y col., 2006) aún en experimentos realizados a temperatura ambiente. La sensibilidad y selectividad de RPE permiten también diferenciar acoplamientos entre un ion paramagnético y diferentes tipos de vecinos no equivalentes en la red cristalina del compuesto, a diferencia de las mediciones termodinámicas en las que sólo se puede obtener un promedio estadístico de esos acoplamientos. Los experimentos de RPE en muestras monocristalinas (*sistemas concentrados*) permiten obtener información sobre la estructura molecular y la configuración electrónica del ion paramagnético a partir de los valores de la matriz g . Del análisis de la forma de los espectros, su variación con la orientación del campo magnético B_0 y la temperatura T se puede obtener información acerca de las interacciones magnéticas y evaluar la constante de intercambio J entre los iones paramagnéticos.

El objetivo de este trabajo de tesis fue estudiar mediante la técnica de RPE las propiedades electrónicas y magnéticas de pirofosfatos de Cu dinucleares. Para ello nos propusimos:

- Sintetizar y cristalizar complejos dinucleares de iones Cu^{II} unidos por aniones pirofosfatos.
- Caracterizar su estructura cristalina y molecular mediante técnicas de rayos X en monocristal.
- Estudiar las propiedades magnéticas y electrónicas de los iones Cu^{II} utilizando técnicas espectroscópicas.

- Analizar las interacciones magnéticas entre iones Cu^{II} en los compuestos sintetizados y relacionar la magnitud de la interacción de intercambio J entre iones con las características estructurales de los caminos químicos que las transmiten.

1.2 Compuestos estudiados y técnicas utilizadas

Desde el punto de vista químico y por su naturaleza multidentada, el anión pirofosfato se coordina con iones metálicos adoptando diferentes configuraciones según el ligando presente y las condiciones de pH, originando estructuras mono, dí, tetra y hexanucleares (Ikotun y col., 2010; Xu y col., 2008). El aislamiento y la reproducibilidad de los pirofosfatos de cobre es dificultosa debido a la susceptibilidad del $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ a la hidrólisis, especialmente en medio ácido y en presencia de cationes divalentes, incluso utilizando ligandos y condiciones similares (Ikotun y col., 2010; Heikinheimo y col., 1996; Heikinheimo y col., 2001; Xu y col., 2008). Sin embargo, usando ligandos quelantes tales como iminas heteronucleares y mediante el control preciso de las condiciones experimentales se posibilita la síntesis y cristalización de pirofosfatos metal-orgánicos. Combinando 2,2'-bipiridilamina (bpa), 2,2'-bipiridina (bipy) y 2,2':6',2''-terpiridina (terpy) con sales de Cu y de pirofosfatos en condiciones experimentales adecuadas se sintetizaron y cristalizaron tres nuevos complejos Cu-Pirofosfato: $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{HP}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (**1**) (Sartoris y col., 2014), $[\text{Cu}_2(\text{bpa})_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (Sartoris y col., 2015) y $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2$ (**3**) (Sartoris y col., 2014). Esa familia de compuestos se completó con otros dos pirofosfatos dinucleares previamente reportados por Marino y col. $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{cis-H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (**4**) (Marino y col., 2011; Perek y col., 2012) y $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{trans-H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2$ (**5**) (Marino y col., 2011). Las estructuras cristalinas y moleculares de todos los compuestos fueron determinadas utilizando la técnica de rayos X en monocristales. Los experimentos de EPR realizados en muestras monocristalinas de los compuestos **1** a **5** en función de la orientación del campo magnético y de la temperatura T entre ~ 4 y 293 K permitieron obtener información sobre las propiedades electrónicas de los iones Cu, evaluar las magnitudes de las interacciones de intercambio entre iones Cu^{II} dinucleares (J_0) y entre unidades dinucleares vecinas (J') y correlacionarlas con las características estructurales de los compuestos.

Durante el desarrollo de este trabajo se sintetizó, cristalizó y determinó por difracción de rayos X la estructura de un pirofosfato inorgánico, $[\text{Na}_3\text{CuP}_2\text{O}_7\text{NO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sartoris y col., 2010) y se estudiaron sus propiedades magnéticas y electrónicas utilizando mediciones de

susceptibilidad magnética, magnetización y de RPE en monocristales. Sin embargo, los resultados de esas mediciones en esa sal inorgánica pura (no es metal - orgánica) no se incluyen en esta tesis.

1.3 Organización de la tesis

El texto de esta tesis está formado por siete capítulos. Este *Capítulo 1* incluye una breve descripción de antecedentes del tema en estudio y de los objetivos planteados.

En el *Capítulo 2* se detalla la metodología utilizada en la síntesis y cristalización de los cinco compuestos estudiados (llamados **1-5**), su caracterización estructural y la identificación de sus hábitos de crecimiento cristalino. Se describen las componentes básicas del espectrómetro de resonancia paramagnética electrónica de los espectrómetros comerciales utilizados en el desarrollo de este trabajo. Finalmente, se detallan los procedimientos experimentales utilizados en las mediciones de RPE en muestras de monocristal.

En el *Capítulo 3* se discuten los fundamentos teóricos de la RPE y su aplicación a los sistemas estudiados. Luego, se describen las propiedades magnéticas de los materiales y su dependencia con la temperatura.

En el *Capítulo 4* se describen las estructuras cristalinas y moleculares de los compuestos **1-5** estudiados en este trabajo, discutiendo las similitudes y las diferencias existentes entre ellos. El análisis estructural de los compuestos es importante para entender los resultados de RPE y correlacionarlos con las propiedades electrónicas y magnéticas de las moléculas.

En el *Capítulo 5* se presentan los resultados obtenidos de los experimentos de RPE en monocristales orientados. En la primera parte se muestran los resultados obtenidos para los compuestos **1, 3, 4 y 5** y en la segunda los del compuesto **2** que presenta importantes diferencias.

En el *Capítulo 6* se discuten los resultados de RPE del capítulo **5**. Se analizan las matrices g moleculares y sus orientaciones calculadas en cada uno de los compuestos y las correlaciones con sus estructuras moleculares. A partir de los datos de RPE se determinan las magnitudes de las interacciones por intercambio que se comparan con valores reportados en compuestos con características similares.

En el *Capítulo 7* se resumen las conclusiones más relevantes de este trabajo.

Al final de este manuscrito se incluye la bibliografía ordenada alfabéticamente por autor.

Cabe aclarar que el texto de esta tesis, el material suplementario, así como copias de las publicaciones que se originaron durante este trabajo se incluyen en formato digital en un CD que se adjunta a este volumen impreso.

Detalles experimentales

En este capítulo se describen los materiales y las técnicas experimentales utilizadas. Primero se detallan los procedimientos realizados para la síntesis, cristalización, morfología de los cristales y caracterización estructural de los compuestos por difracción de rayos X. Monocristales fueron necesarios para las determinaciones estructurales con técnicas de rayos-X y para las mediciones de los espectros de resonancia paramagnética electrónica. Luego, se describen las características generales del espectrómetro de RPE. Finalmente, se detalla la metodología utilizada para la identificación de los hábitos cristalinos de las muestras y para obtener los espectros de RPE.

2.1 Síntesis y cristalización

2.1.1 $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{HP}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (1):

Cristales de este compuesto fueron preparados por la Dra. Mireille Perec, de INQUIMAE, UBA y su estructura fue reportada recientemente (Sartoris y col., 2014). El compuesto se sintetizó disolviendo 1 mmol de pirofosfato de Cu (0.3010 g) y 1 mmol (0.2330 g) de 2,2':6',2"-terpiridina en 100 ml de solución etanol/agua (1:1, v/v), la solución fue mantenida en agitación a temperatura ambiente y luego de una semana se agregó ácido perclórico hasta alcanzar pH ~ 1.5. Se filtró la suspensión y el filtrado se dejó en reposo a temperatura ambiente, obteniendo después de un mes cristales pequeños de color turquesa (esquema 2.1a).

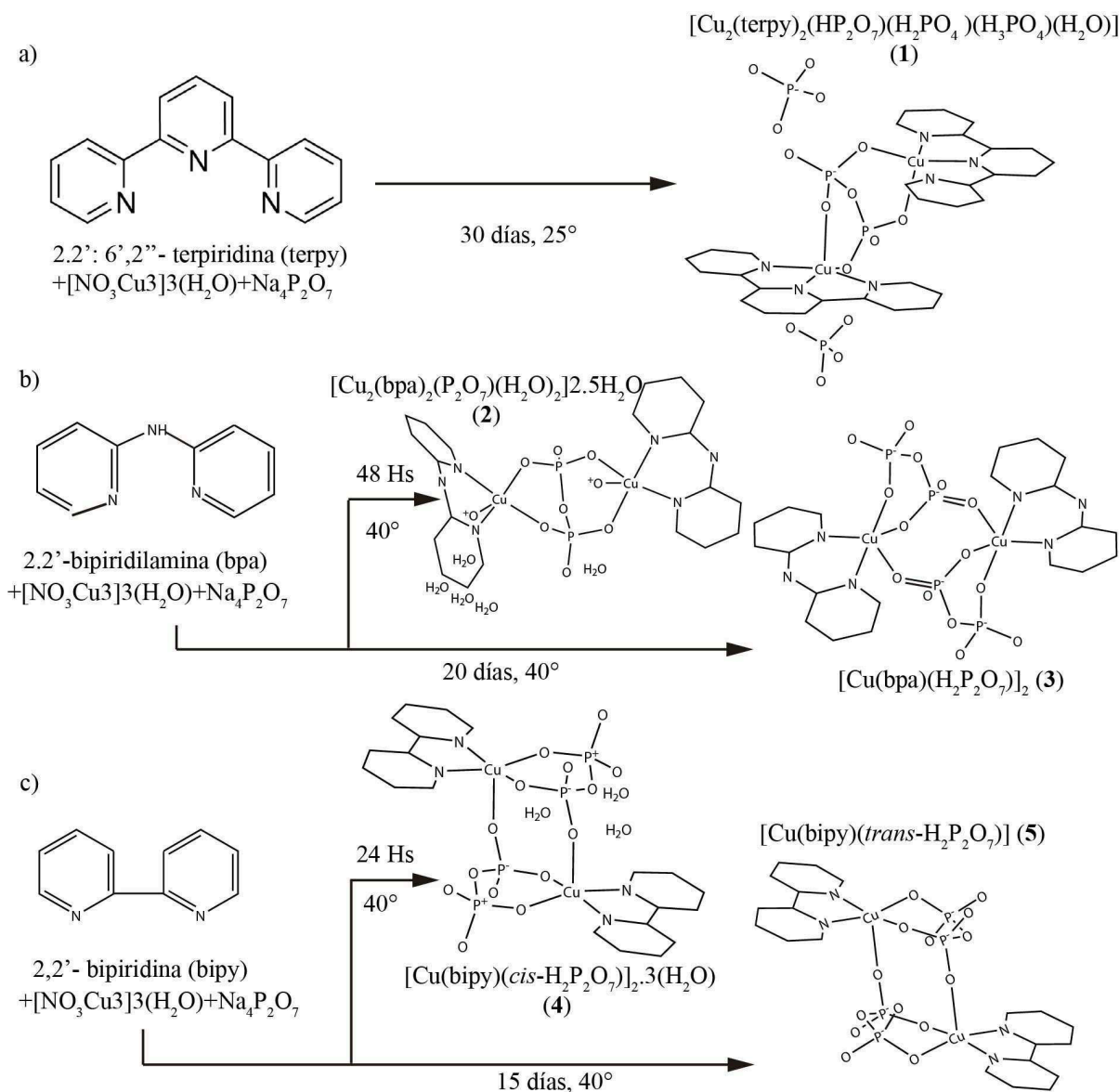
2.1.2 $[\text{Cu}_2(\text{bpa})_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2]2.5\text{H}_2\text{O}$ (2) y $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2$ (3)

Se disolvió 1 mmol (0.171 g) de 2-2' biperidilamina (bpa) y 1 mmol de nitrato de Cu trihidrato (0.2411 g) en 40 ml de agua destilada. La mezcla se agitó a 60 °C hasta lograr la disolución parcial de los reactivos. Luego, se agregó 1 mmol (0.265 g) de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ sólido, se ajustó el pH a 2.5 con HNO_3 al 10% y se mantuvo en agitación durante 30 minutos. La solución resultante se filtró utilizando membranas Millipore de 0.22 μm de tamaño de poro. El filtrado se mantuvo en estufa a 40° C, luego de dos días se obtuvieron pequeños cristales de $[\text{Cu}_2(\text{bpa})_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2]2.5\text{H}_2\text{O}$ (2) con forma de paralelepípedos de color verde claro, que se extrajeron por filtración y dejó secar a temperatura ambiente. El sobrenadante se dejó en estufa a 40 C y ~20 días después se obtuvo de la misma solución, cristales de $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2$ (3) (esquema 2.1b), de características morfológicas similares a los primeros, de color verde intenso y de mayor tamaño.

2.1.3 $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{cis-H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2.3(\text{H}_2\text{O})$ (4) y $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{trans-H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2$ (5)

Los compuestos 4 y 5 se cristalizaron siguiendo la técnica descrita por Marino y col. (Marino y col., 2011), disolviendo cantidades iguales de nitrato de cobre (1 mmol, 0.2411 g) y biperidina (bipy) (0.1563 g) en 40 ml de agua destilada. La solución se agitó hasta dilución completa de la bipy, luego se agregó 1 mmol (0.2659 g) de pirofosfato de sodio disuelto previamente en 10 ml de agua. Se ajustó el pH de la solución a 1.5 con ácido perclórico, se filtró y se dejó el sobrenadante en estufa a 40 °C. Luego de un día se separaron por filtración cristales de color celeste claro de $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{cis-H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2.3(\text{H}_2\text{O})$ (4), se lavaron con una mezcla agua-alcohol y se dejaron secar a temperatura ambiente. La solución filtrada se mantuvo en estufa a 40 °C y

luego de dos semanas se obtuvieron cristales azules de forma alargada de $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{trans-H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2$ (**5**) (esquema 2.1c).



Esquema 2.1: Caminos de síntesis de los compuestos estudiados. En los casos a) y c) se obtuvieron dos compuestos, uno hidratado y un segundo compuesto anhidro.

2.2 Caracterización estructural: difracción de rayos X

Los datos de difracción de rayos X en monocristales de todos los compuestos fueron obtenidos con un difractómetro Oxford Diffraction Gemini CCD S Ultra (Oxford Diffraction, 2009) utilizando un monocromador de grafito $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). El software CrysAlisPro fue utilizado para coleccionar, integrar, reducir datos y para la corrección semi-empírica de la absorción de equivalentes. Todos los cálculos para resolver las estructuras, refinamiento de los

modelos y obtención de resultados fueron realizados con los programas SHELXS97, SHELXL97 y SHELXTL (Sheldrick, 1997; Sheldrick, 2008). El conjunto de programas de CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre) (Macrae y col., 2008) fue utilizado para la búsqueda en la base de datos cristalográfica y la visualización de las estructuras cristalinas.

En el capítulo 4 se describen y discuten los resultados estructurales obtenidos. Esos estudios cristalográficos fueron realizados por el Dr. Ricardo Baggio en la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA, Buenos Aires) y la información estructural completa se incluye en el material suplementario que adjunto a esta tesis en formato electrónico (CD).

2.3 Caracterización morfológica: determinación del hábito de crecimiento de los cristales

La baja simetría espacial que presentan las estructuras cristalinas triclinicas de los cinco compuestos estudiados en este trabajo introdujo dificultades en la colecta e interpretación de las mediciones de RPE en muestras de monocristal, que requirieron el uso de técnicas especiales. Para poder relacionar los resultados de RPE en monocristales con la estructura molecular es necesario conocer el hábito de crecimiento de los cristales. Ellos fueron identificados midiendo los ángulos formados entre las aristas de cada cara del cristal con un microscopio óptico Carl Zeiss Axilab provisto de una platina goniométrica con una precisión de 0.1° y comparando los resultados obtenidos con la información cristalográfica. En la Tabla 2.1 se describen esos hábitos, el plano sobre el cual fue apoyado cada monocristal sobre portamuestras monocristalinos de KCl y la relación entre los ejes cristalinos y el sistema de referencia (sistema de laboratorio) utilizado en las mediciones de RPE.

Tabla 2.1: a) Cara cristalina apoyada sobre el portamuestra y su eje perpendicular, b) Dirección cristalina alineada paralela a la arista del portamuestra, c) Ejes del sistema cristalino expresados en términos de un sistema ortogonal.

	1	2	3	4	5
a) Cara de apoyo	ab (c*)	ab (c*)	bc (a*)	ac (b*)	ab (c*)
b) Arista	$y \equiv b$	$x \equiv -a$	$y \equiv -c$	$y \equiv c$	$x \equiv -a$
c) Ejes del sistema cristalino expresado en una terna ortogonal	a^*bc^*	ab^*c^*	a^*b^*c	a^*b^*c	ab^*c^*

2.4 Resonancia paramagnética electrónica (RPE)

2.4.1 Descripción del espectrómetro

La espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (RPE) consiste en inducir transiciones entre los subniveles Zeeman electrónicos de un sistema paramagnético (ion, radical, electrón libre, etc.) aplicando un campo electromagnético de frecuencia, polarización e intensidad adecuados (Weil y Bolton, 2007).

Un espectrómetro de RPE básico consta de tres partes esenciales: una *fente de radiación electromagnética* en el rango de las microondas, una *cavidad resonante*, donde se ubica la muestra y un *detector* de la absorción de radiación electromagnética. La figura 2.1 muestra un esquema simplificado de un espectrómetro.

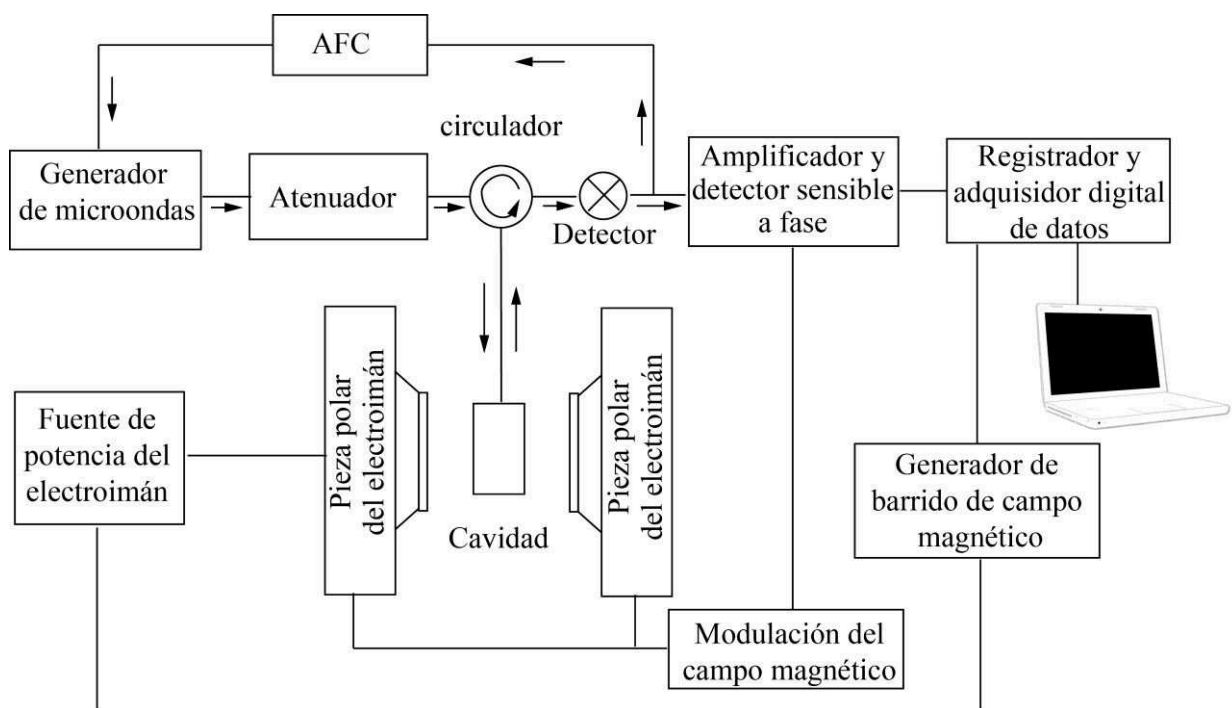


Figura 2.1. Esquema básico de un espectrómetro de RPE.

La fuente de radiación contiene un diodo tipo Gunn que genera radiación de microondas de frecuencia fija ν ($\nu \sim 9$ GHz para banda X y $\nu \sim 34$ GHz para banda Q) que se transmite a través de una *guía de ondas* a la *cavidad resonante* donde se coloca la muestra. Para que toda la potencia de la microonda llegue a la cavidad y la que allí se refleja vaya hacia al *detector*, se coloca una componente de microondas llamada *circulador*, que orienta la radiación que llega del generador hacia la cavidad y la reflejada por la cavidad para que vaya hacia el detector y

no vuelva al generador. El detector es un diodo de Schottky que, a niveles bajos de potencia de microonda, genera una corriente eléctrica proporcional a la potencia de microondas recibida. La cavidad se acopla con la guía de ondas a través de una abertura pequeña llamada *iris*, cuyo diámetro se puede regular con un tornillo de punta metálica que adapta las impedancias del sistema generador y de la cavidad, optimizando el acoplamiento entre ellos para lograr la máxima transferencia de energía. Cuando la frecuencia de resonancia de la cavidad coincide con la frecuencia de microondas incidente y las dimensiones del iris son tales que toda la potencia de microonda es absorbida por la cavidad se dice que la cavidad está acoplada. Durante el proceso de medición, la frecuencia del generador debe coincidir con la frecuencia de resonancia de la cavidad, lo que se logra mediante un dispositivo electrónico llamado *control automático de frecuencia* (AFC) que corrige cualquier desviación de la frecuencia del generador respecto de la frecuencia de resonancia de la cavidad. Cuando la muestra absorbe energía de microondas, la cavidad modifica la impedancia, el acoplamiento cambia y la cavidad vuelve a reflejar microondas y la intensidad de la señal que llega al detector varía, proporcionalmente a la absorción.

Para detectar la resonancia con mejor relación señal/ruido (máxima sensibilidad) y atenuar el ruido electrónico aleatorio, se modula la intensidad del campo magnético estático con una componente oscilante a una frecuencia de 100 KHz, generado por bobinas adosadas a la cavidad. La potencia reflejada por la cavidad, que es proporcional a la potencia absorbida por la muestra y modulada con los 100 kHz, incide sobre el detector y el *detector sensible a fase* amplifica la señal modulada, eliminando ruido electrónico a otras frecuencias. La salida del detector sensible a fase es proporcional a la primera derivada de la energía absorbida por la muestra respecto del campo magnético estático. Esta señal es capturada por un conversor analógico digital y procesada digitalmente. En los espectrómetros empleados en este trabajo, el campo magnético estático es producido por electroimanes con piezas polares de 12 pulgadas de diámetro de cara. La intensidad del campo $\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H}$ (μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío, y entonces la unidad de \mathbf{B}_0 es el Tesla) que se mide y controla con una probeta de efecto Hall colocada entre las piezas polares del imán, cercana a la muestra a medir.

Para realizar mediciones en función de la temperatura se utiliza un criostato que cuenta con un tubo de cuarzo de doble pared (Dewar) dentro del cual se introduce el tubo de cuarzo con la muestra. A través del Dewar circulan vapores de helio que permiten enfriar la muestra hasta temperaturas mínimas de ~ 4 K. El criostato está conectado a un controlador que regula y

mantiene la temperatura estable durante el tiempo necesario para la obtención de cada espectro. Este método permite realizar mediciones entre 4 K y la temperatura ambiente.

Durante el desarrollo de este trabajo se usaron tres espectrómetros comerciales diferentes. Para las mediciones a 293 K y banda X (~9 GHz) se utilizó el espectrómetro Bruker EMX-Plus del laboratorio de Física de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas (UNL). Por otro lado, las mediciones de RPE a 293 K en banda Q (~34 GHz) fueron realizadas usando un espectrómetro Varian E110 en el laboratorio de EPR del Instituto de Física de la Universidade Federal de Goiás (Goiania, Brasil) con la ayuda del Dr. Ricardo Costa Santana durante mi estadía en Brasil como parte del programa de intercambio para alumnos de doctorado de AUGM. Así mismo, las mediciones en función de la temperatura entre 4 K y 293 K en banda X fueron realizadas en un espectrómetro Bruker Elexsys E580 equipado con un criostato Oxford Instruments ESR900, en el laboratorio de Biofísica Molecular Sergio Mascarenhas (Instituto de Física de São Carlos, Universidad de San Pablo) con la colaboración del Dr. Otaciro R. Nascimento.

2.4.2 Mediciones de RPE en muestras de monocristal

Para las mediciones de EPR en monocristales, fueron utilizados portamuestras cúbicos obtenidos por clivaje de cristales de KCl que permiten definir para cada muestra un sistema ortogonal de referencia (*sistema de laboratorio*) “*xyz*”. La cara de crecimiento de los cristales de mayor dimensión fue pegada con grasa de vacío sobre el plano *xy* del portamuestra (figura 2.2a), con una de sus aristas paralela a uno de los lados del portamuestra (tabla 2.1b) permitiendo obtener las relaciones entre los ejes del sistema laboratorio y del cristal que se resume en la Tabla 2.1 y se muestra en las figuras 2.2b-f. Esos portamuestras permiten obtener una orientación cuidadosa de las muestras en el campo magnético y proporcionan una base que les da la solidez mecánica necesaria.

Una de las caras del cubo de KCl fue fijada sobre la superficie de un pedestal de rexolite (figura 2.3a), que se introdujo dentro de un tubo de cuarzo en la cavidad de microondas con la cara (*xy*, *yz* ó *xz*) del cristal paralela al plano horizontal de rotación del imán. El pedestal fue orientado haciendo coincidir uno de los ejes del cristal con el cero del goniómetro del espectrómetro (figura 2.3b). Los espectros fueron obtenidos en forma digital a intervalos de 10° rotando el portamuestra dentro de la cavidad con un goniómetro que se encuentra en su parte superior (~9 GHz) o rotando el imán a intervalos de 5° (~ 34 GHz).

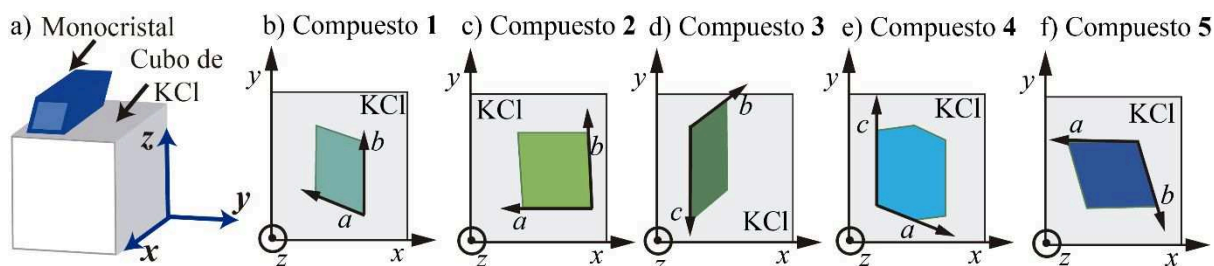


Figura 2.2. Esquema de los cristales de los compuestos **1-5** adosados sobre el portamuestra de KCl. Las flechas indican las direcciones de los ejes del sistema de coordenadas de laboratorio (xyz) y del sistema cristalino (abc).

Cambiando el plano de apoyo del KCl sobre el pedestal permitió medir espectros en tres planos perpendiculares, xy , yz y zx . La posición de los ejes x , y , z en los planos de rotación xy , yz y xz fueron determinados con un error de $\sim 1^\circ$ comparando los resultados obtenidos en esos tres planos.

Las mediciones de los espectros de RPE en función de la temperatura entre 4 y 293 K fueron realizadas en monocristales manteniendo el campo magnético B_0 orientado a un ángulo ϕ con el eje x , en el plano xy y enfriando la muestra con gas He.

En los cálculos realizados en esta tesis se utilizó el entorno de Matlab (Matlab, 2012) y en las simulaciones de los espectros de RPE se empleó EasySpin (Stoll y Schweiger, 2006), un conjunto de programas que trabajan bajo el entorno de Matlab.

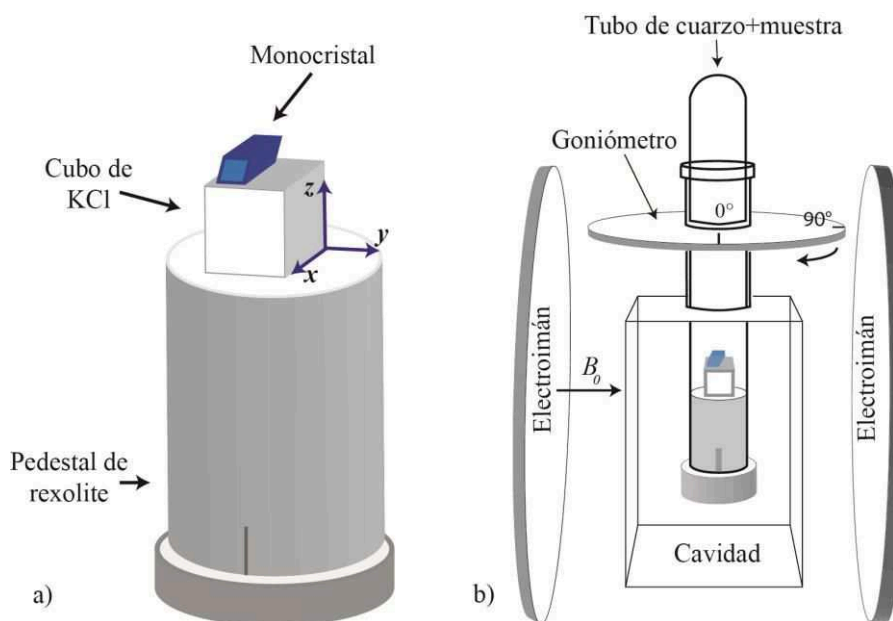


Figura 2.3: a) Esquema del montaje del cristal sobre el pedestal. b) Esquema de la ubicación de la muestra dentro del espectrómetro.

Teoría

En este capítulo se describen los conceptos en los que se basa la espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica y su aplicación a sistemas de espines en materiales. Luego se detalla el hamiltoniano de espín que permite interpretar los resultados de los experimentos de RPE en los sistemas dinucleares. Finalmente se discuten conceptos fundamentales del magnetismo.

3.1 Fundamentos teóricos de la espectroscopia de RPE

RPE es una técnica espectroscópica que consiste en desdoblar los niveles de espín de un átomo o molécula paramagnética con un campo magnético estático e inducir transiciones entre esos niveles mediante la aplicación de radiación electromagnética resonante (microonda, $\nu \sim 10^{10}$ Hz) (Weil y Bolton, 2007).

El ion Cu^{II} tiene una configuración electrónica $3[\text{Ar}]d^9$, con un solo electrón desapareado cuyo espín efectivo es $S = 1/2$ y en consecuencia el nivel más bajo en energía es un doblete de Kramers (Carlin, 2011). El campo magnético \mathbf{B}_0 aplicado desdobla ese doblete en dos niveles que corresponden a las proyecciones de espín $m_s = \pm 1/2$, (figura 3.1) separados en energía ΔE (Weil y Bolton, 2007). Una transición dipolar magnética entre esos dos estados de espín se produce cuando la energía de la microonda $h\nu$ iguala su diferencia de energía, y es absorbida, cumpliéndose:

$$h\nu = \Delta E = \mu_B g \mathbf{B}_0 \quad 3.1$$

donde h es la constante de Planck, μ_B es el magnetón de Bohr, g es el factor giromagnético del electrón y B_0 es el campo magnético en el cual se produce la transición.

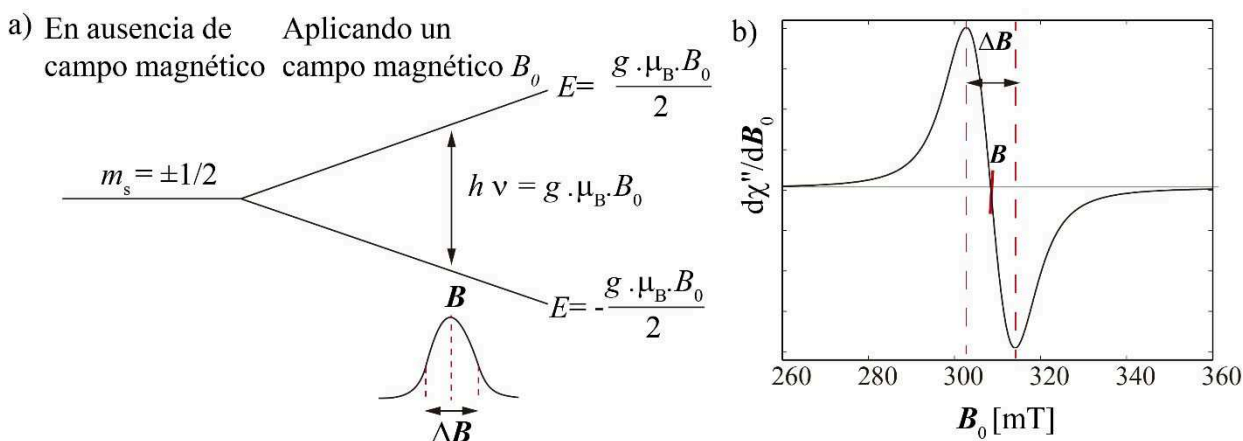


Figura 3.1. a) Separación de los niveles de energía del doblete de Kramers en presencia de un campo magnético creciente. b) Espectro típico obtenido en los experimentos de RPE correspondientes a la derivada de la intensidad de la energía absorbida por la muestra en función de B_0 , B indica el centro de la resonancia y ΔB el ancho de la línea pico a pico.

En los experimentos de EPR, la frecuencia de microonda se mantiene fija, se varía el módulo del campo magnético aplicado y se registra la derivada de la intensidad de la energía de microondas absorbida por la muestra en función de B_0 . Del espectro medido se determina el campo central B de cada resonancia y el ancho ΔB . En los sistemas estudiados esos parámetros

están determinados por la interacción del sistema de espines con el campo magnético \mathbf{B}_0 y las interacciones entre espines de la red, que se describen en secciones siguientes.

3.2 Hamiltoniano de espín

Las propiedades magnéticas de un ion paramagnético en un campo magnético están determinadas por varios tipos de interacciones y la energía se expresa con el hamiltoniano de espín suma de todas ellas.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{\text{in}} + \mathcal{H}_{\text{D}} + \mathcal{H}_{\text{HF}} \quad 3.2$$

\mathcal{H}_z es la contribución Zeeman que resulta de la interacción entre espines desapareados y el campo aplicado \mathbf{B}_0 , \mathcal{H}_{in} es la interacción de intercambio entre centros paramagnéticos, \mathcal{H}_{D} es la interacción dipolar entre espines, \mathcal{H}_{HF} es la interacción hiperfina entre los espines electrónicos y nucleares de los iones paramagnéticos.

3.2.1 Interacción Zeeman

Los iones, por poseer carga y espín tienen un momento dipolar magnético $\boldsymbol{\mu}$, proporcional los operadores momento angular orbital \mathbf{L} y de espín \mathbf{S}_i

$$\boldsymbol{\mu} = -\mu_{\text{B}} (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}_i) \quad 3.3$$

donde g_e es factor giromagnético asociado al espín del electrón, que equivale a escribir:

$$\boldsymbol{\mu} = -\mu_{\text{B}} \mathbf{g} \mathbf{S}_{\text{ef}} \quad 3.4$$

\mathbf{S}_{ef} es el espín efectivo y que de ahora en adelante se llamará \mathbf{S} , \mathbf{g} es una matriz que depende de los niveles de energía del electrón desapareado del ion Cu^{II} y de la interacción entre el momento angular orbital y el de espín (acoplamiento espín-orbita) (Carrington y McLachlan, 1967). Las componentes de la matriz \mathbf{g} dependen de la estructura electrónica de cada ion y describen al momento magnético como una propiedad anisotrópica. El estado fundamental de muchas moléculas tiene momento angular orbital $\mathbf{L} = 0$, en esos casos el valor del factor \mathbf{g} debería ser el de un electrón libre $g_e = 2.0023$. Sin embargo, la interacción espín-orbita mezcla el estado orbital fundamental con estados excitados y una pequeña cantidad de momento orbital aparece en el estado fundamental. Esta mezcla produce la anisotropía de \mathbf{g} (Weil y Bolton, 2007).

Los elementos de la matriz \mathbf{g} se calculan con la expresión (Hitchman y col., 1987; Garribba y Micera, 2006; Solomon y col., 2014):

$$g_i = g_e - 2\lambda k_i^2 \sum_n \left(\frac{\langle \varphi_0 | \mathbf{L}_i | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \mathbf{L}_i | \varphi_0 \rangle}{E_n - E_0} \right) \quad 3.5$$

Donde $i = x, y$ o z $|\varphi_0\rangle$ es el estado fundamental y $|\varphi_n\rangle$ un estado excitado, \mathbf{L}_i es el operador momento angular orbital, λ es la constante de acoplamiento espín-orbita, k_i^2 es el factor de reducción orbital de Stevens, E_0 y E_n son las energías del estado fundamental y de los estados excitados, respectivamente. La suma es sobre todos los estados excitados. La constante espín-orbita λ es mayor que cero para configuraciones electrónicas d^1 - d^4 y menor a 0 para las configuraciones d^6 - d^9 ; para el ion Cu^{II} $\lambda_{3d} = -830 \text{ cm}^{-1}$. Por ello, en los complejos de Cu^{II} (configuración electrónica $3d^9$) g es siempre mayor a 2.0023 (Weil y Bolton, 2007).

En complejos de Cu, cuando el orbital fundamental del ion es $d(x^2-y^2)$ o $d(z^2)$, la matriz \mathbf{g} molecular tiene simetría axial y $g_x = g_y = g_{\perp}$ y $g_z = g_{\parallel}$. Si el ion está en un entorno con simetría octaédrica elongada, cuadrado planar o cuadrado piramidal, el orbital fundamental del ion Cu es $d(x^2-y^2)$ y $g_{\parallel} > g_{\perp}$. Cuando la geometría es octaédrica comprimida o trigonal bipyramidal, el orbital fundamental del ion metálico es $d(z^2)$, en esa situación es $g_{\parallel} < g_{\perp}$. En algunos sistemas metálicos la geometría de coordinación del metal es intermedia entre cuadrado planar y trigonal bipyramidal, en ese caso el orbital fundamental es una combinación lineal de los orbitales $d(x^2-y^2)$ y $d(z^2)$:

$$\varphi = a d(x^2-y^2) + b d(z^2) \quad 3.6$$

Donde a y b son coeficientes de la combinación lineal. Cuando la mayor contribución al estado fundamental es del orbital $d(x^2-y^2)$, $g_z > g_y > g_x$, por el contrario, si predomina la contribución del orbital $d(z^2)$ la relación entre las componentes de la matriz- \mathbf{g} se invierte.

En sistemas magnéticos formados por un conjunto de iones como por ejemplo una red cristalina, el momento magnético total \mathcal{M} , es la suma de los momentos magnéticos individuales:

$$\mathcal{M} = - \sum_i \mu_B \mathbf{g}_i \mathbf{S}_i \quad 3.7$$

donde la suma es sobre todos los iones del sistema. En presencia de un campo magnético estático \mathbf{B}_0 , el momento magnético interactúa con el campo y produce el desdoblamiento de los niveles energéticos. Esta es la llamada interacción Zeeman y la energía de cada nivel se

describe a través del Hamiltoniano \mathcal{H}_z que determina la diferencia de energía observada en los espectros de RPE.

$$\mathcal{H}_z = -\mathcal{M} \cdot \mathbf{B}_0 = \mu_B \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{B}_0 \quad 3.8$$

En los materiales sólidos, puede haber dentro de la celda cristalina más de un ion paramagnético con diferentes orientaciones respecto de los ejes cristalinos; por ello, las matrices \mathbf{g} moleculares correspondientes a esos sitios difieren en la orientación de sus ejes principales respecto de la terna cristalina abc y, en consecuencia, estos sitios son magnéticamente no equivalentes. En esa situación, las proyecciones de las matrices \mathbf{g} moleculares de cada sitio pueden ser diferentes y se debería observar una resonancia por cada sitio no equivalente. Sin embargo, puede ocurrir que la interacción de intercambio entre iones vecinos rotados colapse las resonancias individuales de los iones magnéticamente no equivalentes en una sola línea de resonancia como se explica en la sección 3.2.2.

3.2.2 Interacción de intercambio entre electrones

La interacción de intercambio entre dos iones con espines \mathbf{S}_i y \mathbf{S}_j , se produce cuando existe entre ellos una unión química débil, como ocurre en las unidades dinucleares. Cuando dos espines $S = 1/2$ interactúan, hay 4 estados de espín: un singlete y un triplete separados en energía por la interacción de intercambio, representados por el Hamiltoniano (Bencini y Gatteschi, 1990):

$$\mathcal{H}_{in} = -\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{J}_{ij} \cdot \mathbf{S}_j \quad 3.9$$

Donde \mathbf{J}_{ij} es la matriz de 3×3 que contiene los parámetros del intercambio y se puede escribir como la suma de una matriz simétrica $(\mathbf{J}_{ij} + \mathbf{J}_{ji})/2$ y otra antisimétrica $(\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{J}_{ji})/2$. La matriz simétrica puede descomponerse en dos términos: $J_0 \mathbf{I} + \mathbf{D}_{ex}$, donde $J_0 = \text{traza}(\mathbf{J}_{ij})/3$, \mathbf{I} es la matriz identidad y \mathbf{D}_{ex} es una matriz simétrica de traza nula. El Hamiltoniano de espín que representa la interacción entre espines puede reescribirse como:

$$\mathcal{H}_{in} = -J_0 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{D}_{ex} \cdot \mathbf{S}_j + \mathbf{d}_{ij} \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j \quad 3.10$$

Donde \mathbf{d}_{ij} es un pseudovector cuya orientación está determinada por el par de espines ij . El primer término de la ecuación 3.10 es el Hamiltoniano de intercambio isotrópico o de Heisenberg, el segundo es el anisotrópico y el tercero es el antisimétrico. El Hamiltoniano de intercambio isotrópico \mathcal{H}_{ex} describe la interacción más importante entre espines y la constante

de intercambio isotrópico o de Heisenberg, J_0 , se asocia al camino químico que une dos iones y su magnitud es igual a la energía que separa los estados singlete y triplete en el caso de dos espines $1/2$. Si el estado de menor energía es el singlete, el acoplamiento es *antiferromagnético* ($J_0 < 0$), en cambio, si el estado fundamental es el triplete, el acoplamiento es *ferromagnético* ($J_0 > 0$). Es importante remarcar que las interacciones de intercambio son funciones de las variables espaciales de los electrones y de la repulsión culombiana entre ellos. El valor de J_0 depende del solapamiento de las funciones de onda moleculares y su magnitud es inversamente proporcional a la distancia que separa los electrones (Kahn, 1985; Kahn, 1993). Su cálculo a partir de resultados de RPE ha sido descrito para diferentes situaciones en muchos trabajos. (Hoffmann y col., 1994; Passeggi y Calvo, 1995; Martino y col., 1995; Calvo, 2007).

La variación de la intensidad de la señal de RPE con la temperatura, que surge de los cambios de las poblaciones de los estados singlete y triplete es uno de los métodos que permiten evaluar la magnitud de J_0 .

Las interacciones anisotrópica y antisimétrica están determinadas por contribuciones relativistas del acoplamiento espín - orbita. (Bencini y Gatteschi, 1990). Sus órdenes de magnitud se pueden estimar utilizando las expresiones (Moriya, 1960):

$$d_{ij} \sim \left(\frac{\Delta g}{g_e} \right) J_0 \quad 3.11$$

y

$$|D_{\text{exl}}| \sim \left(\frac{\Delta g}{g_e} \right)^2 J_0 \quad 3.12$$

Donde Δg mide la desviación del factor g respecto del valor para el electrón libre y g_e es el factor g del electrón libre. Sin embargo, la contribución antisimétrica es nula (Moriya, 1960) cuando los espines interactuantes están relacionados por un centro de simetría de inversión. Estas expresiones son sólo una primera aproximación al problema. En los sistemas estudiados en esta tesis, los términos del Hamiltoniano antisimétrico y anisotrópico son pequeños y sus contribuciones al intercambio son mucho menores que la interacción isotrópica.

Para entender el efecto del intercambio en los espectros de RPE de los sistemas estudiados se considera un ejemplo simple formado por dos espines en sitios con factores g diferentes que resuenan a frecuencias ω_1 y ω_2 ($\omega = 2 \pi \nu$) respectivamente. El modelo consiste en suponer

que la interacción produce un salto aleatorio entre ω_1 y ω_2 a una frecuencia definida como frecuencia de intercambio, $\omega_{\text{ex}} \approx J_0/\hbar$ (Anderson y Weiss, 1953; Anderson, 1954). Cuando $\omega_{\text{ex}} \ll |\omega_1 - \omega_2|$ o sea $|J_0| \ll \Delta g\mu_B B_0$ (figura 3.2a), se observan dos resonancias separadas, situación que se denomina **régimen de resonancias separadas**. A medida que aumenta la frecuencia de intercambio ω_{ex} , las dos líneas de resonancia se ensanchan y acercan hasta colapsar en una única línea de resonancia como se muestra en la figura 3.2d, esta situación se denomina **régimen de resonancias colapsada** y se produce cuando $\omega_{\text{ex}} > |\omega_1 - \omega_2|$, es decir $|J_0| > \Delta g\mu_B B_0$. Este modelo simple se usará a lo largo de este trabajo para la evaluación de acoplamientos de intercambio.

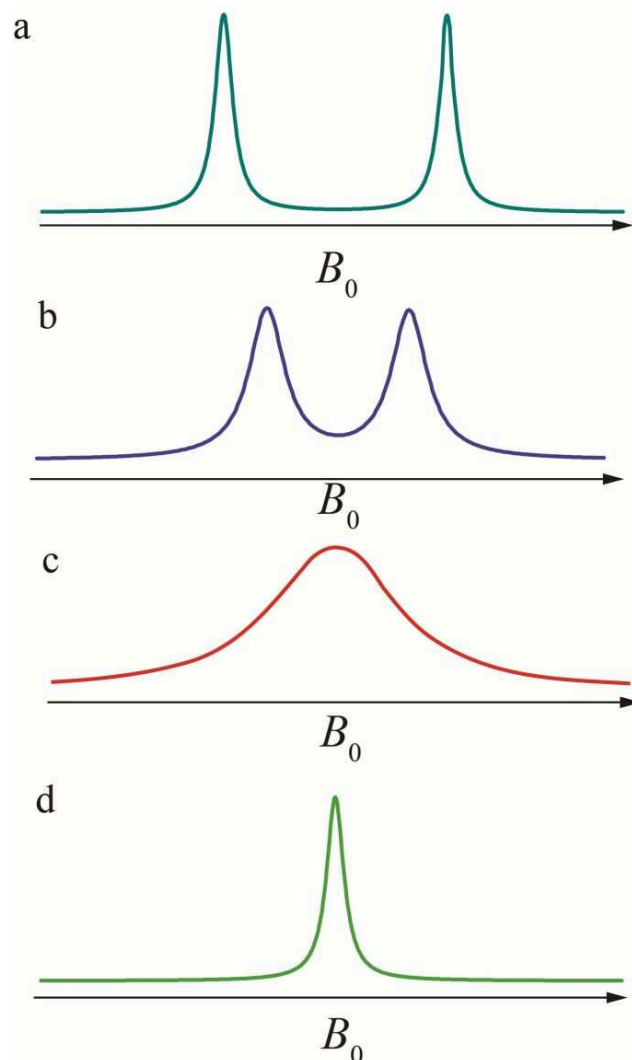


Figura 3.2. Esquema de las intensidades de las líneas de resonancia en función de B_0 correspondientes a dos espines $S = 1/2$ con factores g diferentes a) en ausencia de intercambio: $\omega_{\text{ex}} \ll |\omega_1 - \omega_2|$, b) Intercambio débil $\omega_{\text{ex}} < |\omega_1 - \omega_2|$, c) intercambio moderado, $\omega_{\text{ex}} \approx |\omega_1 - \omega_2|$ y d) intercambio fuerte, $\omega_{\text{ex}} > |\omega_1 - \omega_2|$.

3.2.3 Origen microscópico de la interacción por intercambio

En este trabajo interesan las interacciones entre iones metálicos denominadas de *superintercambio*, transmitidas a través de uniones químicas formadas por un número variable de átomos diamagnéticos. En la sección anterior se discutió el efecto que produce la interacción de intercambio J_0 en los espectros de EPR cuando dos iones paramagnéticos interactúan a través de una unión química, pero nada se dijo sobre los mecanismos que la generan. El primer modelo que explica el origen microscópico de J_0 fue desarrollado por Anderson (Anderson, 1959; Bencini y Gatteschi, 1990), si bien este modelo dio las bases teóricas sobre la interacción por intercambio, su aplicación es complicada y no siempre da resultados satisfactorios en casos de moléculas de baja simetría y puentes poliatómicos extendidos. Esos problemas fueron solucionados, en parte, por teorías basadas en combinaciones de orbitales moleculares. La primera de ellas desarrollada en 1975 por Hay, Thibeault y Hoffmann (Hay y col., 1975) y se basa en un esquema de orbitales moleculares ortogonales. Luego, Kahn (Kahn, 1985; Kahn, 1993) propuso un modelo que se basa en superposición de orbitales moleculares no ortogonales y permite visualizar mejor cómo se transmite el intercambio a través de las uniones químicas. Las ideas principales de ese modelo se utilizan para explicar los resultados obtenidos en este trabajo y se resumen en los párrafos siguientes. Kahn (Kahn, 1985) considera un complejo dinuclear AB de Cu donde A (o B) simboliza uno de los iones metálicos rodeado por sus ligandos. Los ligandos que forman el puente que une los dos átomos metálicos son comunes a A y B. Por lo tanto, A y B son fragmentos monoméricos cuyos orbitales moleculares de más alta energía (orbital magnético) tienen el electrón desapareado y se identifican como Φ_A y Φ_B respectivamente. En Φ_A y en Φ_B intervienen el orbital del metal que ocupa el electrón desapareado y las funciones atómicas de los ligandos (normalmente funciones s o p). A partir del estado fundamental $\Phi_A \Phi_B$ con un electrón centrado en A y otro en B se originan un estado singlete y un triplete separados en energía J , además de dos estados en la configuración excitada con dos electrones localizados en A ($\Phi_A \Phi_A$) o en B ($\Phi_B \Phi_B$) separados en energía (U) del estado fundamental.

En una aproximación de primer orden, la parte orbital de la función de onda es:

$$\psi_{\text{S}} = [2(1 \pm S)]^{-1/2} [\Phi_A(1)\Phi_B(2) \pm \Phi_A(2)\Phi_B(1)] \quad 3.13$$

Donde el signo + en ambos factores representa el estado singlete, el signo – el estado triplete y S es la integral de la densidad de *superposición* (overlap) entre los orbitales magnéticos:

$$S = \int_{\text{espacio}} \rho_i dV \quad 3.14$$

donde $\rho_i = \Phi_A(i) \Phi_B(i)$, se define como la densidad de superposición.

El Hamiltoniano de este sistema de dos electrones es:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + e^2 / r_{12} \quad 3.15$$

donde \mathcal{H}_i ($i = 1$ o 2) es el Hamiltoniano de un solo electrón que contiene la energía cinética del electrón i y la energía potencial ejercida por el núcleo y los otros electrones en AB, e^2/r_{12} es la repulsión coulombiana entre los dos electrones desapareados separados una distancia r_{12} . Trabajando con ese Hamiltoniano y las funciones de onda de la ecuación 3.13 y asumiendo que la constante de acoplamiento de intercambio J es pequeña comparada con la separación en energía entre la configuración fundamental y la configuración excitada ($J \ll U$), su valor puede ser expresado como la suma de las contribuciones ferromagnética (J_F) y antiferromagnética (J_{AF}):

$$J = 2 J_F + J_{AF} \quad 3.16$$

Donde

$$J_F = \int_{\text{espacio}} \frac{\rho_1 \rho_2 dV}{r_{12}} \quad 3.17$$

y

$$J_{AF} \propto S^2 \quad 3.18$$

J_F es proporcional a la repulsión coulombiana entre las densidades de overlap en la zona del puente que une los centros paramagnéticos y J_{AF} es proporcional al cuadrado de la integral de superposición (S) entre los orbitales magnéticos y puede ser negativa o cero. Ambas contribuciones dependen de la densidad de superposición en la zona del puente que une los iones metálicos. Una densidad de superposición grande en las zonas del puente que une los átomos, independientemente del signo origina una contribución importante a J_F . Por el contrario, el valor de J_{AF} depende del balance entre las zonas positivas y negativas de la densidad de superposición, así, cuando zonas positivas y negativas se compensan exactamente ($S=0$) se dice que los orbitales magnéticos $\Phi_A(i)$ y $\Phi_B(i)$ son ortogonales y la interacción es *ferromagnética*.

En el caso que los iones metálicos estén conectados por puentes formados por varios átomos diamagnéticos, como ocurre en los compuestos estudiados en este trabajo, cada orbital magnético está deslocalizado sobre todos los átomos del puente y la contribución ferromagnética tiende a cero. Sin embargo, si los orbitales magnéticos están orientados convenientemente para dar una densidad de superposición S del mismo signo en el puente que uno los iones magnéticos, pueden originar una contribución antiferromagnética grande. En conclusión, el principal factor que gobierna la magnitud del intercambio en puentes extendidos es la superposición de los orbitales magnéticos, que favorece la interacción *antiferromagnética*.

3.2.4 Interacción dipolar magnética

La interacción dipolar magnética entre iones paramagnéticos (\mathbf{A} , \mathbf{B}) separados una distancia r , es análoga a la interacción entre dos dipolos clásicos y se puede describir con el Hamiltoniano de espín (Weil y Bolton, 2007):

$$\mathcal{H}_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_1^T \cdot \boldsymbol{\mu}_2}{r^3} - 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_1^T \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right] \quad 3.19$$

Donde \mathbf{r} es un vector unitario en la dirección $\mathbf{A}-\mathbf{B}$, r es la distancia entre los iones, $\boldsymbol{\mu}_1$ y $\boldsymbol{\mu}_2$ ($\boldsymbol{\mu}_i = \mu_B g \mathbf{S}_i$) son los momentos dipolares magnéticos de cada ion.

Reemplazado $\boldsymbol{\mu}_1$ y $\boldsymbol{\mu}_2$ en la ecuación 3.19 y asumiendo que g es isotrópico:

$$\mathcal{H}_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \mu_B^2 g_1 g_2 \left(\frac{\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2}{r^3} - 3 \frac{(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right) \quad 3.20$$

\mathbf{S}_1 , \mathbf{S}_2 , g_1 y g_2 son los espines y los factores g de los iones 1 y 2; por simplicidad se considerará que $g_1 = g_2 = g$. Como los dos espines están acoplados es más conveniente expresar el hamiltoniano dipolar en términos del operador de espín total que se define como:

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 \quad 3.21$$

Así:

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 \quad 3.22$$

Operando matemáticamente con las ecuaciones 3.20 y 3.22, el hamiltoniano dipolar puede reescribirse como:

$$\mathcal{H}_D = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g^2}{8\pi r^3} [S_x S_y S_z] \cdot \begin{pmatrix} 1 - \frac{3x}{r^2} & -\frac{3xy}{r^2} & -\frac{3xz}{r^2} \\ & 1 - \frac{3y}{r^2} & -\frac{3yz}{r^2} \\ & & 1 - \frac{3z}{r^2} \end{pmatrix} \cdot \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D}_{dp} \cdot \mathbf{S} = 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{D}_{dp} \cdot \mathbf{S}_2 \quad 3.23$$

\mathbf{D}_{dp} es una matriz de traza nula y cuyos elementos son los valores medios de las densidades de espín desapareado. En primera aproximación, se puede considerar que las densidades de los espines desapareados \mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2 están centradas en los núcleos atómicos y el vector dipolo-dipolo \mathbf{r} se puede calcular a partir de las posiciones que ocupan esos iones en la red cristalina. Si además, la anisotropía de \mathbf{g} es pequeña, la magnitud del acoplamiento dipolar \mathbf{D}_{dp} se puede estimar con un modelo de dipolos puntuales que resulta en (Bencini y Gatteschi, 1990):

$$\mathbf{D}_{dp} = \frac{3g^2 \mu_B^2}{2r^3} \quad 3.24$$

Donde $g^2 = \text{tr}(\mathbf{g}^2)/3$ o valor cuadrático medio de la matriz \mathbf{g} . En el caso general, los elementos de la matriz \mathbf{D}_{dp} deben promediarse sobre la densidad de espín desapareado.

3.2.5 Interacción hiperfina

Esta interacción se origina a partir del acoplamiento entre un espín nuclear \mathbf{I} y el espín electrónico \mathbf{S} de un átomo o ion. Posee dos contribuciones: isotrópica o de contacto y anisotrópica. La interacción hiperfina isotrópica se produce cuando el electrón tiene una densidad de espín finita sobre el núcleo, mientras que la anisotrópica se debe a la interacción dipolar entre los momentos magnéticos del electrón y del núcleo (Weil y Bolton, 2007). La contribución al Hamiltoniano de espín hiperfino se puede escribir:

$$\mathcal{H}_{\text{HF}} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \quad 3.25$$

donde \mathbf{I} es el espín nuclear, \mathbf{A} es la matriz de acoplamiento hiperfino, que se expresa en unidades de energía (cm^{-1}) o frecuencia (MHz). La interacción hiperfina es la responsable de la separación de los $2\mathbf{I} + 1$ niveles de energía para diferentes orientaciones del espín nuclear. En la figura 3.3 se muestra el desdoblamiento de niveles que se produce cuando se aplica un campo magnético \mathbf{B}_0 en la dirección z a un ion Cu^{II} ($\mathbf{S}=1/2$, $\mathbf{I}=3/2$), en presencia de la interacción hiperfina. En términos de energía, la interacción hiperfina es mucho menor que la contribución Zeeman.

Cuando el espín electrónico de un ion interactúa con los espines nucleares de N ligandos equivalentes se produce el desdoblamiento de cada línea de la estructura hiperfina en $2N I_L + 1$ líneas (I_L = espín nuclear de cada uno de los ligandos), esa interacción se denomina superhiperfina. En RPE, para cada orientación de \mathbf{B}_0 se observarán $(2 I_L + 1) (2N I_L + 1)$.

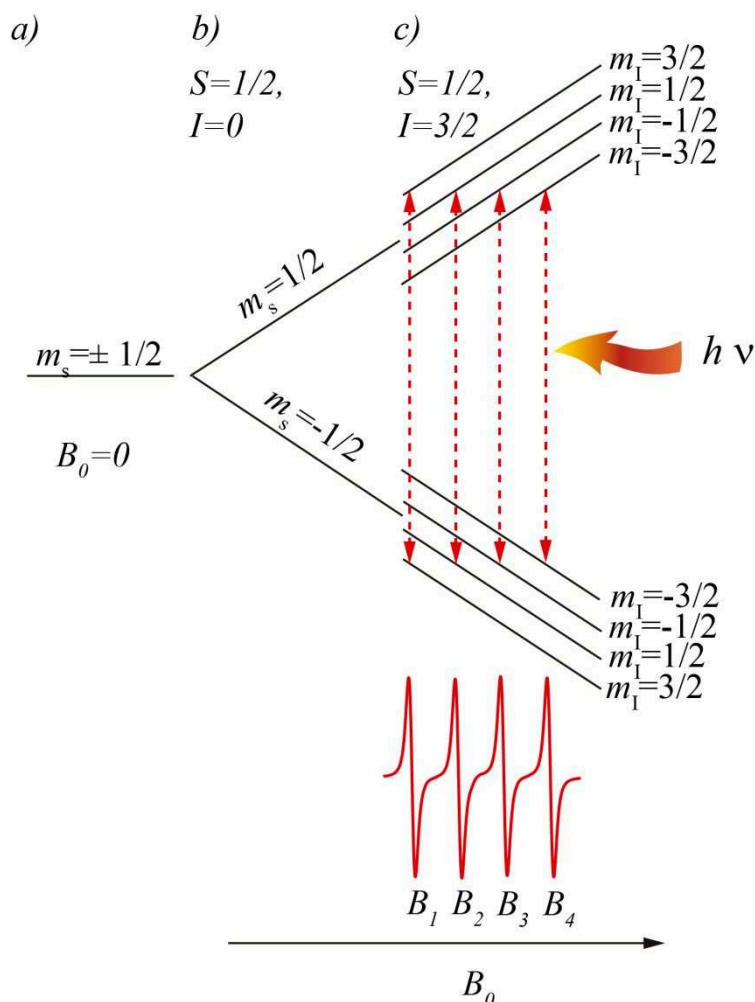


Figura 3.3 Esquema de energías de un espín $S = 1/2$ a) en ausencia de campo magnético, b) en un campo magnético creciente sin acoplamiento hiperfino y c) desdoblamiento de los niveles de energía que surge de la interacción de un espín electrónico $S = 1/2$ con un espín nuclear $I=3/2$ en un campo magnético creciente B_0 . En líneas sólidas rojas se muestra el espectro de RPE que resulta de esa interacción.

3.2.6 Hamiltoniano de espín de los sistemas dinucleares estudiados

Los cinco compuestos estudiados en este trabajo son moléculas dinucleares de iones Cu^{II} cuyos niveles de energía pueden describirse con el Hamiltoniano de espín:

$$\mathcal{H}_{\text{u}} = -J_0 \mathbf{S}_{\text{Cu}1} \cdot \mathbf{S}_{\text{Cu}2} + \mathbf{S}_{\text{Cu}1} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}_{\text{Cu}2} + \sum_j (\mu_B \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{g}_{\text{Cu}j} \cdot \mathbf{S}_{\text{Cu}j} + \mathbf{S}_{\text{Cu}j} \cdot \mathbf{A}_{\text{Cu}j} \cdot \mathbf{I}_{\text{Cu}j}) + \sum_j (\mathbf{S}_{\text{Cu}j} \cdot \mathbf{A}_{\text{N}1j} \cdot \mathbf{I}_{\text{N}1j} + \mathbf{S}_{\text{Cu}j} \cdot \mathbf{A}_{\text{N}2j} \cdot \mathbf{I}_{\text{N}2j}) \quad 3.26$$

donde S_{Cu_j} ($j = 1,2$) son los espines efectivos de los iones de Cu^{II} ($S = 1/2$) y g_{Cu_j} sus matrices g , J_0 es la constante de intercambio isotrópico de la unidad dinuclear; I_{Cu_j} y I_{N_j} son los espines nucleares de los iones Cu y de sus ligandos N y A_{Cu_j} y A_{N_j} sus correspondientes matrices hiperfinas. La matriz D resulta de las interacciones espín–espín anisotrópicas: dipolar magnética e intercambio anisotrópico. Ellas producen la separación en energía del estado triplete en un singlete y un doblete en ausencia de campo magnético, efecto se denomina separación a campo cero (zero-field splitting). En consecuencia, el espectro de EPR esperado para un sistema descrito por la ecuación 3.26 es similar al de un espín efectivo $S = 1$, con dos transiciones permitidas $S_z = \pm 1 \leftrightarrow 0$ y en algunos casos es posible observar una transición prohibida $S_z = \pm 1 \leftrightarrow \mp 1$ a campo mitad que surge de la mezcla de estados producida por el término D . Esta transición es una huella digital del comportamiento dinuclear de unidades con espines $1/2$. Las matrices g y D pueden ser evaluadas a partir de la variación con la orientación del campo magnético de las posiciones de las resonancias.

De la misma manera, los acoplamientos hiperfinos con cada espín nuclear dividen cada transición en $2I + 1$ componentes, y la variación de ese desdoblamiento con la orientación de B_0 permite la evaluación de la matriz A . El número de componentes depende del spin nuclear total $I_{Cu1} + I_{Cu2}$, cuyos valores pueden ser 3, 2, 1 o 0, originando siete picos con intensidades relativas 1: 2: 3: 4: 3: 2: 1 y la mitad del parámetro hiperfino A del cobre mononuclear.

3.3. Propiedades magnéticas de los materiales

Cuando un material con espines desapareados se coloca en un campo magnético B_0 , adquiere un momento magnético molar M que depende de B_0 (Kahn, 1993; Carlin, 2011) y la susceptibilidad magnética molar χ_m se define como:

$$\chi_m = \lim_{B_0 \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial B_0} \quad 3.27$$

La susceptibilidad magnética es la medida cuantitativa de la respuesta del material al campo magnético aplicado.

Cuando se introduce un material *Diamagnético* en un campo magnético, este experimenta una repulsión, es decir, aparece una fuerza que tiende a sacarlo del campo magnético. En términos moleculares, el comportamiento diamagnético surge de la interacción del campo magnético aplicado con los electrones apareados de los átomos y moléculas (capas cerradas de electrones).

La susceptibilidad diamagnética no depende de la magnitud del campo y es independiente de la temperatura. El diamagnetismo es el dominante en materiales que tienen capas electrónicas completas, donde las otras contribuciones se anulan. Sin embargo, en mediciones cuidadosas debe descontarse de las susceptibilidades medidas, especialmente cuando la contribución paramagnética es pequeña.

Los materiales **Paramagnéticos** son atraídos por un campo magnético (su energía es menor en el interior de un campo magnético). Ese comportamiento es característico de los átomos y moléculas que tienen electrones desapareados como los metales de transición, las tierras raras y los radicales orgánicos. Cada electrón tiene un momento magnético asociado a su espín S . En una sustancia paramagnética y en ausencia de campo magnético externo, esos dipolos no interactúan entre sí y están orientados al azar. Sin embargo, cuando al material se le aplica un campo magnético, estos dipolos tienden a alinearse paralelamente al campo, pero esta alineación está contrarrestada por la tendencia que tienen los momentos magnéticos a orientarse aleatoriamente debido al movimiento térmico. Por esta razón, la susceptibilidad magnética es dependiente de la temperatura y en algunos casos del campo magnético aplicado (Carlin, 2011).

3.3.1 Propiedades magnéticas de los metales de transición

En el magnetismo molecular, la situación más simple es aquella en que los espines desapareados de las moléculas no interactúan entre ellos (paramagnetos ideales), en los que el estado fundamental no tiene momento angular y la separación de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado es grande, de manera de poder despreciar cualquier acoplamiento entre estados (Kahn, 1993). En ese caso la susceptibilidad magnética molar χ_m cumple la **Ley de Curie**:

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad 3.28$$

Donde C es la constante de Curie

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3k_B} S(S+1) \quad 3.29$$

T es la temperatura, N es el número de Avogadro, μ_B es el magnetón de Bohr y k_B es la constante de Boltzman. La constante de Curie se determina experimentalmente a partir de una gráfica de

χ_m^{-1} vs T . La ley de Curie muestra la dependencia de la susceptibilidad con la temperatura y es válida a temperaturas altas ($\mu B_0/k_B T$ pequeño).

Cuando existen interacciones entre iones paramagnéticos, no se cumple estrictamente la ley de Curie. En lo que se denomina teoría del campo molecular o campo efectivo, su comportamiento se expresa por una modificación a la ley de Curie, la **ley de Curie-Weiss** (Carlin, 2011):

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta} \quad 3.30$$

donde

$$\theta = \frac{zJ_0 S(S+1)}{3k_B} \quad 3.31$$

θ es la constante de Weiss. El valor de θ se obtiene empíricamente de la gráfica de χ_m^{-1} en función de T (figura 3.4b) y es equivalente al valor de la temperatura a la cual la recta intercepta al eje de las abscisas. Si θ es negativo indica que la interacción entre las moléculas o iones es *antiferromagnética*, mientras que θ es positivo cuando la interacción es *ferromagnética*. A partir de θ obtenido de las mediciones de susceptibilidad se puede estimar el valor de J_0 .

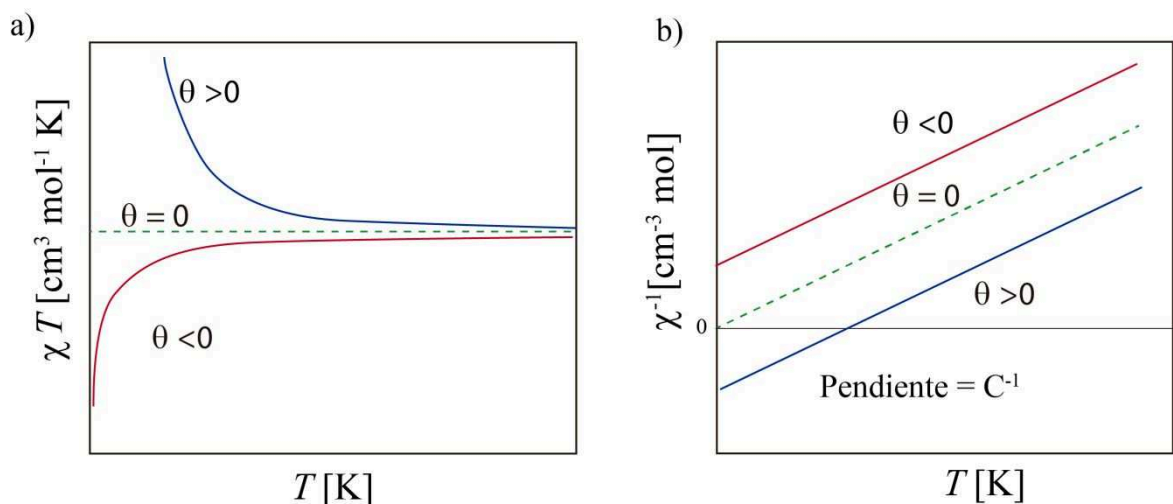


Figura 3.4: Ley de Curie y Curie-Weiss: gráfica a) $\chi_m T$ vs T y b) χ_m^{-1} vs T .

En el caso particular de dos iones con espín $S_1 = S_2 = 1/2$ acoplados por una interacción de intercambio J_0 , como ocurre en los sistemas dinucleares de Cu^{II} , la susceptibilidad magnética se calcula utilizando la ecuación de Bleaney y Bowers (Bleaney y Bowers, 1952):

$$\chi = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{k_B T(3 + e^{-J_0/k_B T})} \quad 3.32$$

que considera los factores de Boltzman de los estados singlete y triplete.

Cuando los iones están acoplados antiferromagnéticamente, la curva de susceptibilidad en función de la temperatura (figura 3.5a) muestra un máximo y luego tiende a cero cuando T se aproxima a cero porque sólo el estado fundamental (singlete) está térmicamente poblado. Cuando $J_0 > 0$ (acoplamiento ferromagnético), a medida que disminuye la temperatura, mayor es la susceptibilidad, solo limitado por la posibilidad de una saturación magnética cuando no hay nuevos espines que se puedan orientar.

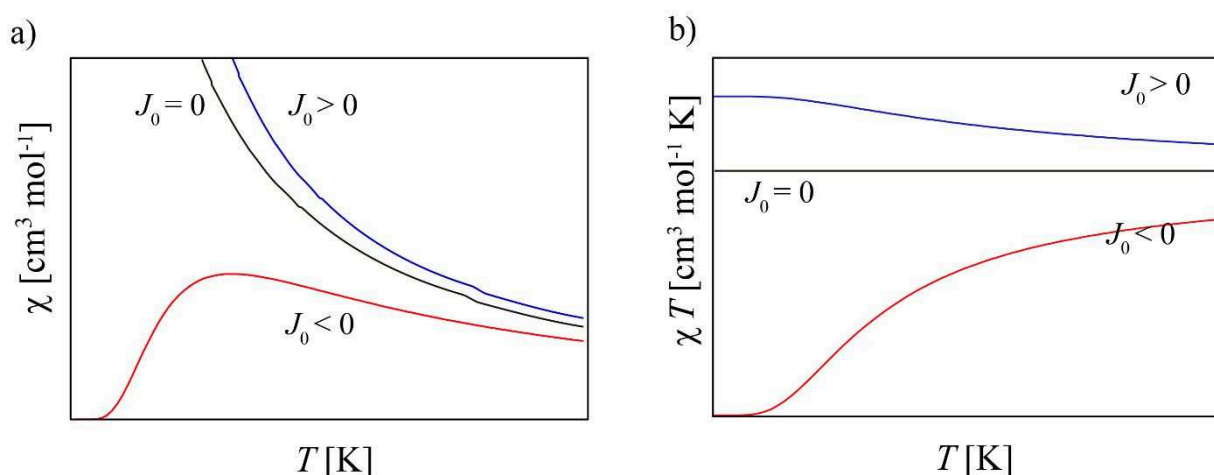


Figura 3.5. a) χ versus temperatura y b) χT versus T para un compuesto dinuclear de Cu sin acoplamiento magnético ($J_0 = 0$), acoplada ferromagnéticamente (azul) y con acoplamiento antiferromagnético (rojo).

La intensidad de la señal de EPR es proporcional a la susceptibilidad magnética, por lo tanto, la dependencia de la intensidad de la señal con la temperatura brinda información sobre J_0 (Weil y Bolton, 2007). La variación de la temperatura produce cambios en las poblaciones de los niveles y en sistemas AFM, a T cercanas a cero sólo el singlete está poblado y la intensidad de la señal es nula. A medida que la temperatura aumenta, la población del triplete y la intensidad de la señal de EPR crecen hasta llegar a un máximo para luego decrecer a T mayores. En sistemas FM, el estado fundamental es el triplete, así la población y la intensidad de la señal de RPE son máximas a $T \sim 0$ y decrecen a T mayores.

En este trabajo de tesis no se incluyen mediciones de susceptibilidad magnética, sin embargo, los conceptos discutidos en los párrafos anteriores son útiles para entender los resultados de las mediciones de RPE realizadas en función de la temperatura.

Estructuras cristalinas

En este capítulo se describen las características estructurales y moleculares de los cinco pirofosfatos de Cu^{II} con aminas heteronucleares (bipiridina, bipiridilamina y terpiridina) estudiados en esta tesis. Los compuestos $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{HP}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (**1**) (Sartoris y col., 2014), $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (Sartoris y col., 2015) y $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2$ (**3**) (Sartoris y col., 2014) son nuevos y sus estructuras fueron reportadas como partes de este trabajo, mientras que los pirofosfatos $\text{Cu}(\text{bipy})(\text{cis-H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (**4**) y $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{trans-H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2$ (**5**) fueron previamente reportados por Marino y col (Marino y col., 2011), aunque la estructura **4** debió ser revisada durante el desarrollo de esta tesis (Perec y col., 2012). En la primera sección se resumen las propiedades estructurales más relevantes de estos pirofosfatos. En las siguientes, se describen las moléculas y se analizan las similitudes y las diferencias entre ellos. Finalmente se detallan los caminos químicos que pueden transmitir el acoplamiento de superintercambio entre átomos de Cu^{II} de unidades dinucleares vecinas. Al final del capítulo, en el anexo 4, se incluye la información completa sobre distancias interatómicas, ángulos intermoleculares e interacciones de puentes de hidrógeno. Los datos cristalográficos completos en formato cif (“crystallographic information file”) se incluyen en el CD que se adjunta a esta tesis y que fueron depositados en la Base de Datos de Cambridge (CCDC 973088 (1), 1004333 (2), 973087 (3) y 864787 (4)).

4.1 Estructura cristalina de los compuestos estudiados

La tabla 4.1 resume los principales datos cristalográficos de los compuestos estudiados. Las figuras 4.1a-e muestran las moléculas de los compuestos **1** a **5**, identificando cada átomo de la unidad asimétrica.

Tabla 4.1: Resumen de datos cristalográficos y características estructurales de los compuestos **1-5**. Todos los compuestos son triclinicos y pertenecen al grupo espacial *P*-1.

	1	2	3	4	5,
Fórmula química	$\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{HP}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})$	$[\text{Cu}_2(\text{bpa})_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2$	$[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{cis-H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	$[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{trans-H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2$
Referencias	(Sartoris y col., 2014)	(Sartoris y col., 2015)	(Sartoris y col., 2014)	(Marino y col., 2011; Perec y col., 2012)	(Marino y col., 2011)
Fórmula condensada	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{16}\text{P}_4$	$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{11.5}\text{P}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{14}\text{P}_4$	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{17}\text{P}_4$	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{P}_4$
Código CCDC	973088	1004333	973087	864787	796400
Masa molar	981.56	724.50	821.40	845.41	791.36
<i>a</i> / Å	10.3843(5)	7.6495(17)	8.023(2)	8.4836(16)	8.7298(9)
<i>b</i> / Å	14.3361(7)	9.511(2)	9.345(2)	9.7152(18)	9.0086(9)
<i>c</i> / Å	14.4160(8)	18.497(4)	10.868(2)	9.8740(18)	10.0823(10)
α	60.569(5)	82.343(4)	109.67(2)	93.326(4)	110.133(2)
β	88.835(4)	87.017(4)	104.98(2)	110.790(3)	110.318(2)
γ	73.705(4)	84.233(4)	103.19(2)	104.275(3)	98.579
Z	2	2	1	1	1
Puente pirofosfato	Simple	Simple	Doble	Doble	Doble
Tipo de unión Cu-Cu	ecuatorial-apical	ecuatorial-ecuatorial	ecuatorial-apical	ecuatorial-apical	ecuatorial-apical
Distancia Cu-Cu (Å)	4.898 (1)	4.983 Å	4.548	5.024	5.362

Las distancias interatómicas, los ángulos intermoleculares y los detalles de todas las interacciones de puentes de hidrógeno de los compuestos **1-5** están incluidos en las tablas S4.1 a S4.10 del apéndice 4.

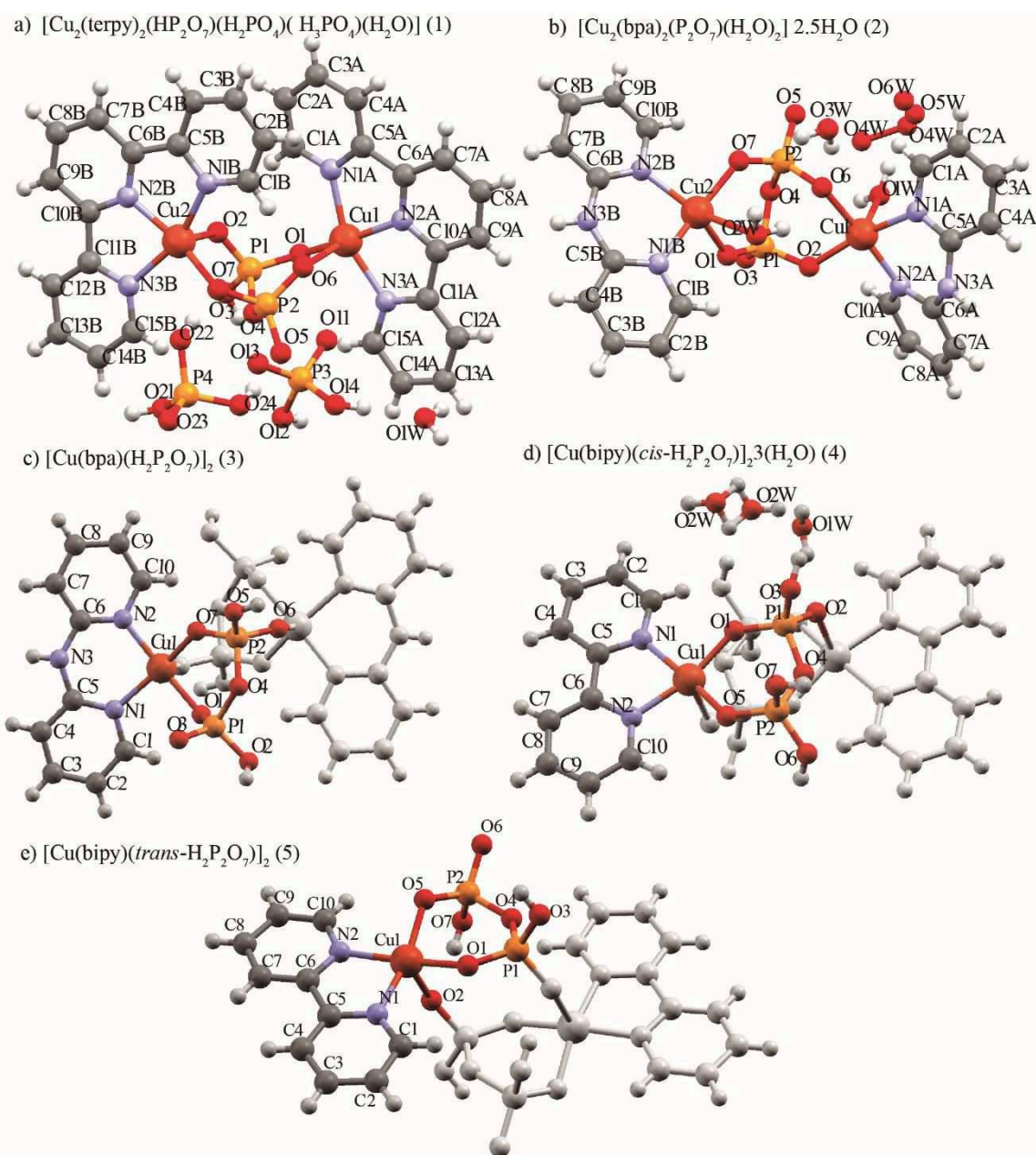


Figura 4.1: Esquema de las moléculas de los compuestos **1** (a), **2** (b), **3** (c), **4** (d) y **5** (e) realizado con el programa Mercury (Macrae y col., 2008). Los símbolos oscuros identifican los átomos de la unidad asimétrica.

Los cinco compuestos son dinucleares pero difieren en la forma en que los iones Cu se coordinan al grupo pirofosfato. En los compuestos **1** y **2** los iones Cu están unidos por un único puente $\mu_2\kappa^4\text{-P}_2\text{O}_7^{4-}$ mientras que en los compuestos **3**, **4** y **5** lo hacen a través de dos puentes pirofosfato como muestra la figura 4.2.

Las estructuras de los compuestos **1** a **5** pertenecen al grupo espaciales P-1 (triclínico) que tiene un centro de inversión como única operación de simetría. Sin embargo, esos centros de inversión pueden estar dentro de la unidad dinuclear dando origen a dos iones Cu químicamente iguales relacionados por simetría, como ocurre en los compuestos **3**, **4** y **5** (figura 4.2), o bien, entre las unidades dinucleares, caso en que los dos iones Cu de la unidad dinuclear son químicamente diferentes como ocurre en los compuestos **1** y **2**. Esa diferencia es importante para interpretar los resultados de RPE. En los párrafos siguientes se describen con mayor detalle las estructuras moleculares y cristalinas de los compuestos.

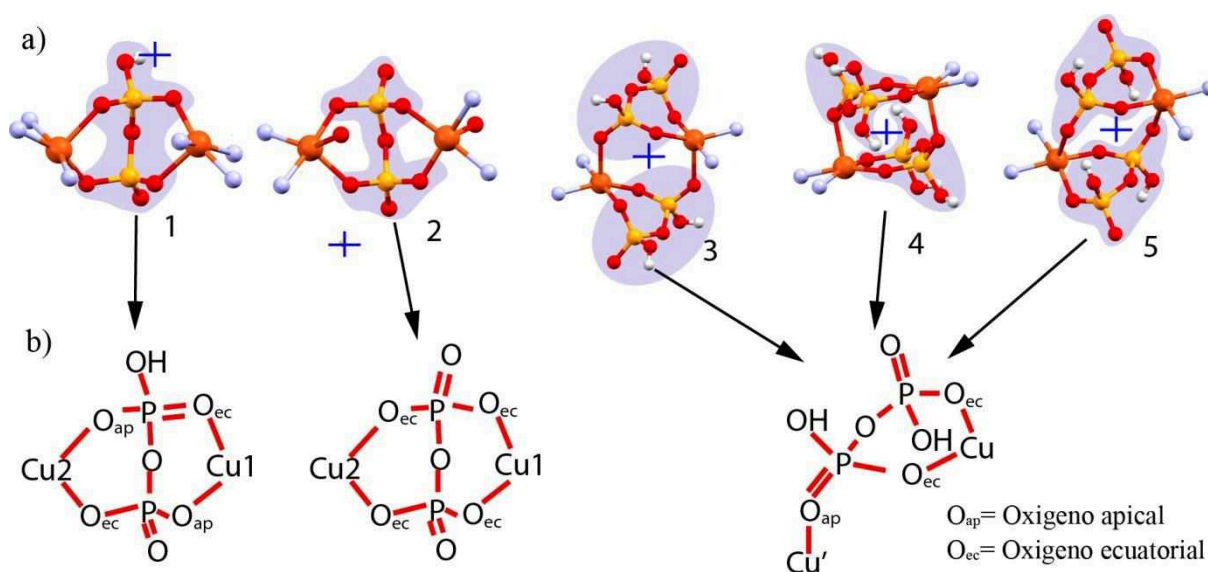


Figura 4.2. a) Sitios de Cu^{II} en los compuestos **1** a **5**. Las cruces azules indican los centros de inversión. b) esquema de los modos en que se coordinan los $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ a los iones Cu^{II} en esos compuestos.

4.1.1 $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{HP}_2\text{O}_7) \cdot (\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot (\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ (**1**)

Como muestra la figura 4.1a, el compuesto **1** (Sartoris y col., 2014) está formado por una única unidad dinuclear $\text{Cu}_2(\text{terpy})_2\text{HP}_2\text{O}_7$ en la cual dos iones Cu (llamados Cu1 y Cu2) separados 4.898 Å (tabla 4.1) están unidos por un grupo $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$. Cada ion Cu^{II} está penta coordinado con el plano ecuatorial formado por tres átomos de N de una molécula de terpy y un O (O1 ligado al Cu1 y O7 al Cu2) del anión $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$, mientras que la posición apical está ocupada por otro O (O2 ligado al Cu1 y O6 al Cu2) de ese mismo grupo $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$. El entorno de coordinación de los iones Cu1 y Cu2 es cuadrado planar ligeramente distorsionado. El ángulo formado entre las normales al plano de los ligandos de los iones Cu1 y Cu2 es de 8.9°. La unidad dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2\text{HP}_2\text{O}_7]$ posee una carga neta positiva (+1), que está compensada con un contraanión H_2PO_4^- . La estructura se completa con una molécula de H_3PO_4 y una de H_2O .

Cada celda unidad contiene dos moléculas dinucleares relacionadas por una operación de inversión y separadas una distancia de $7.480(1) \text{ \AA}$. Cada una se conecta con su molécula vecina por interacción del tipo π -catión entre el Cu1 y uno de los anillos de la terpy (distancia Cu1-Cu1 = 5.352 \AA) de la unidad dinuclear cercana a lo largo del eje **b** (figuras 4.3a,b).

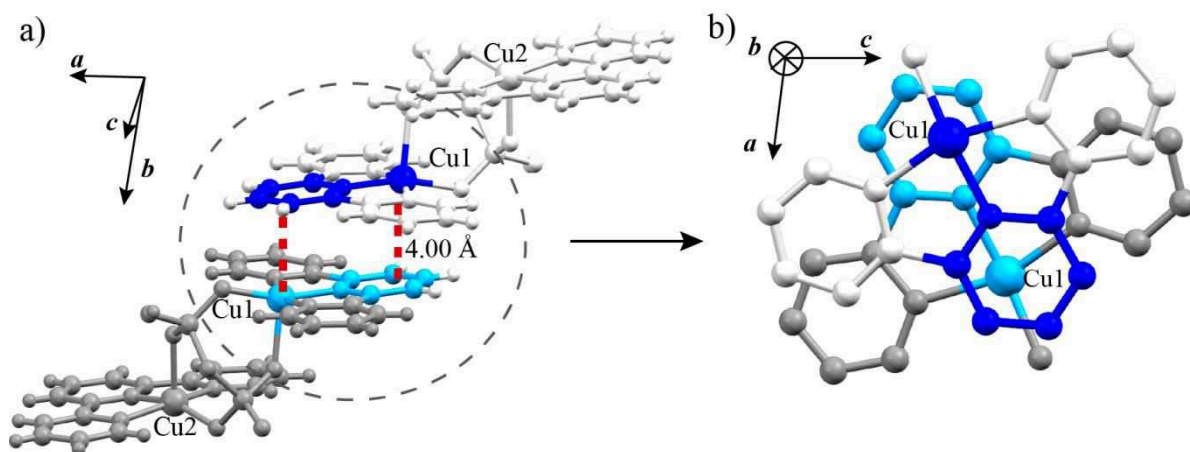


Figura 4.3. Esquema de dos moléculas vecinas del compuesto **1** que se conectan por interacción π -catión, a) vista en la dirección del eje c' . b) Proyección a lo largo del eje **b** de los sitios de Cu1 y las terpy que forman parte de la conexión π -catión.

Esos bloques se conectan a través de una red de moléculas de PO_4H_3 unidos por puentes de hidrógeno formando planos paralelos a **ab** como se muestra en las figuras 4.4a,b.

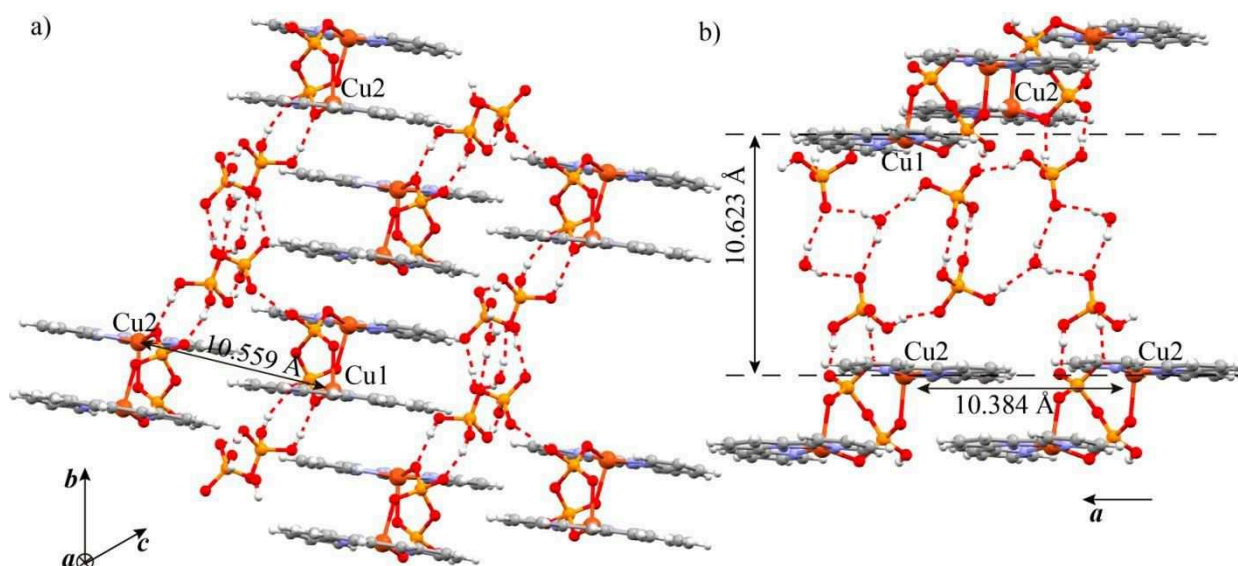


Figura 4.4. Red de puentes de H entre PO_4H_3 que conectan moléculas del compuesto **1**. a) Proyección de las moléculas a lo largo del eje cristalográfico **a** y b) proyección a lo largo del eje c' .

Si bien esos caminos químicos, involucran más de 10 átomos diamagnéticos esto no implica necesariamente baja dimensionalidad magnética de la red de acoplamientos de intercambio, que depende básicamente de la eficacia de los caminos químicos y no sólo de las distancias interatómicas. Planos paralelos se conectan por un único tipo de camino formado por uniones de puente de hidrogeno entre grupos H_3PO_4 y anillos de terpy completando la estructura 3D como muestra la figura 4.4b.

4.1.2 $[\text{Cu}_2(\text{bpa})_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2]2.5\text{H}_2\text{O}$ (2)

La molécula **2** está formada por dos iones Cu^{II} centrales (llamados Cu1 y Cu2) unidos por un anión $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (figura 4.1b). El entorno de coordinación de cada cobre se completa con una molécula de bpa ecuatorial y una de agua en la posición apical. La estructura tridimensional se completa con 2.5 moléculas de agua, una de ellas (O3W) ocupa una posición bien definida, mientras que 1.5 aguas restantes se explican por tres restos desordenados de media ocupación (O4W, O5W, O6W).

Las geometrías de los dos sitios de Cu^{II} son claramente diferentes, el del Cu1 es cuadrado piramidal, con la base formada por los ligandos ecuatoriales: N1A, N2A, O2 y O6 mientras que la posición apical está ocupada por el oxígeno O1W del agua y el Cu1 está desplazado 0.1803(4) Å hacia el ápice. El sitio del Cu2 es muy distorsionado, con una geometría que puede describirse como cuadrado planar, donde los dos nitrógenos de la bpa y los dos oxígenos del $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ definen una base distorsionada, con una desviación promedio de 0.51 Å del plano obtenido por cuadrados mínimos (0.52 Å para N2B. Cu2: 0.30 Å, ángulo entre la dirección del O2w y la normal al plano 153.7°), mientras que el vértice está ocupado por el O2W del agua. Los iones cobres en la unidad dinuclear no están relacionados por operaciones de simetría, por lo tanto, son diferentes desde el punto de vista magnético. El ángulo entre las normales a los planos de los ligandos es 49.6°.

En la unidad dinuclear, los iones Cu1 y Cu2 están separados por una distancia de 4.983 Å (tabla 4.1) y se conectan ecuatorialmente por dos puentes O-P-O (O1-P1-O2, $d_{\text{Cu1-Cu2}} = 6.982$ Å, O6-P2-O7, $d_{\text{Cu1-Cu2}} = 6.981$ Å) y por un puente de hidrogeno débil (ecuatorial-apical) entre el H_2O_w y el O6 ($\text{H}\cdots\text{A} = 2.29(2)$, $\text{D}\cdots\text{A} = 3.049(4)$, $\text{D-H}\cdots\text{A} = 150(4)^\circ$). El principal camino para la transmisión del intercambio es el puente pirofosfato.

En este compuesto cada celda unidad contiene dos moléculas dinucleares relacionadas por un centro de inversión. Cada una se conecta con 8 unidades dinucleares vecinas a través de puentes

de H entre grupos pirofosfatos y moléculas de agua, e interacciones $\pi\cdot\pi$ entre los anillos de las bpa formando una estructura tridimensional. Dicha estructura provee varios caminos de superintercambio que conectan Cu de unidades dinucleares vecinas como muestran la figura 4.5; cada uno de ellos está identificado con una letra, con sus características estructurales descritas en la tabla 4.2a. La descripción completa de todas las interacciones está incluida en las tablas S4.3 y S4.4 (anexo A4.2).

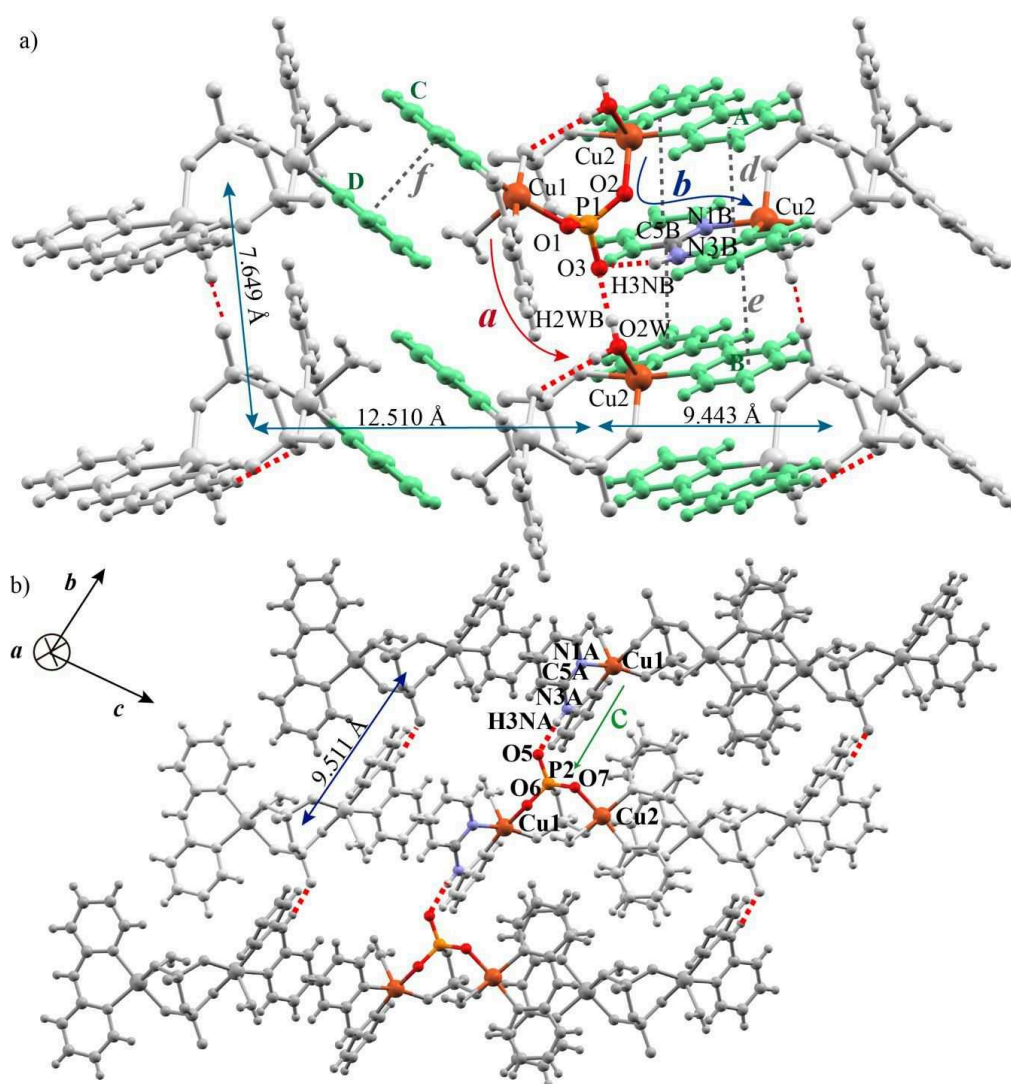


Figura 4.5. Caminos químicos que conectan moléculas vecinas en el compuesto **2**. a) Proyección de las moléculas a lo largo del eje **b**. La flecha roja indica el camino identificado como “a” en la tabla 4.2a, la azul el “b”, las líneas de puntos grises indican las interacciones de apilamiento π - π (π -stacking) entre anillos de bpa de unidades dinucleares próximas. b) Proyección a lo largo del eje **a**. La flecha verde indica el camino identificado como “c” en la tabla 4.2a.

4.1.3. [Cu(bpa) (H₂P₂O₇)]₂ (3)

Como muestra la figura 4.1c, las unidades dinucleares del compuesto **3** se construyen alrededor del centro de inversión, con una única subunidad Cu(bpa) independiente y su imagen invertida, ligadas por dos aniones H₂P₂O₇²⁻ relacionados por simetría. Cada ion Cu^{II} está penta coordinado en un entorno cuadrado piramidal. En el plano ecuatorial se une a dos nitrógenos (N1, N2) de la bpa y a dos oxígenos (O1, O7) provistos por un grupo H₂P₂O₇²⁻. La posición apical está ocupada por el O6 del grupo H₂P₂O₇²⁻ de la otra subunidad relacionados por simetría, quedando ligado de una manera mono coordinada a su imagen invertida. Los iones Cu^{II} de una misma molécula, se conectan por un doble puente O6–P2–O7 que es ecuatorial–apical con una distancia entre Cu de 4.548 Å y la longitud total del camino entre ellos de 7.219 Å. Cada celda unidad contiene una única molécula dinuclear conectada a seis de sus vecinas a través de puentes de hidrógeno, como muestra la figura 4.6a. Cada ion Cu^{II} de una subunidad Cu(bpa)H₂P₂O₇ interactúa con iones Cu^{II} de unidades dinucleares próximas por tres tipos de caminos identificados como g, h y i en la figura 4.6b; las características geométricas de esas uniones químicas se detallan en la tabla 4.2b.

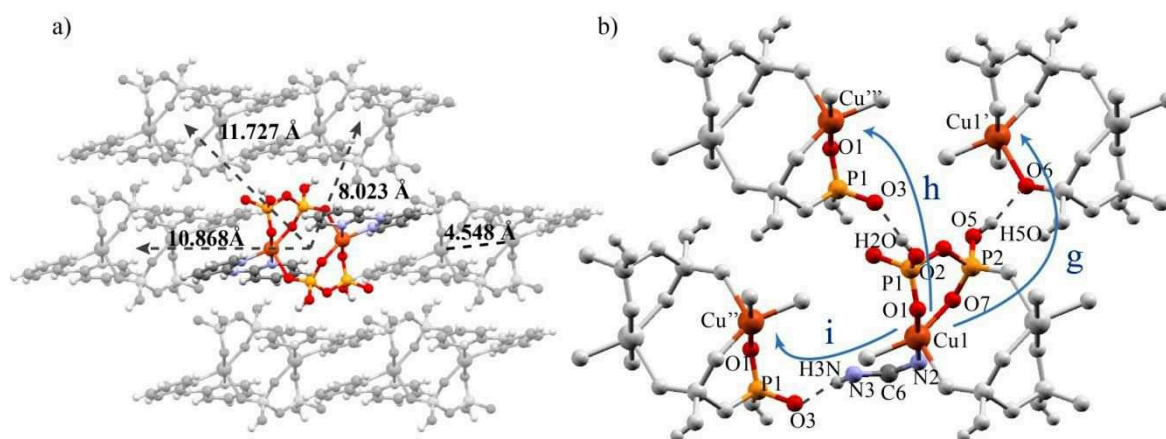


Figura 4.6 a) Dibujo de la unidad dinuclear (color) y las moléculas vecinas próximas (gris) del compuesto **3**. Las líneas punteadas indican la distancia entre los centros de los dímeros. b) Proyección de los sitios de cobre sobre el plano *ac*. Las letras g, h y i (ver tabla 4.2b) indican caminos que conectan las subunidades de Cu(bpa)(H₂P₂O₇) con sus vecinos próximos.

En esta estructura los puentes de hidrógeno son los únicos caminos para transmitir el intercambio.

4.1.4 [Cu(bipy)(*cis*-H₂P₂O₇)]₂·3(H₂O) (**4**) y [Cu(bipy)(*trans*-H₂P₂O₇)₂] (**5**)

Los compuestos **4** y **5** fueron reportadas previamente por Marino y col (Marino y col., 2011); sin embargo, la estructura del compuesto **4** fue refinada por el Dr. Ricardo Baggio y esos resultados publicados durante el desarrollo de este trabajo (Perec y col., 2012). Están formados por dos subunidades [Cu(bipy)(H₂P₂O₇)] idénticas relacionadas por simetría y conectadas por un doble puente O-P-O como muestra las figuras 4.1d-e. Cada ion Cu^{II} se encuentra en un entorno de coordinación cuadrado planar en el cual las posiciones ecuatoriales están ocupadas por dos átomos de N (N1, N2) de la bipy y dos átomos de O (O1, O5) de un grupo H₂P₂O₇²⁻. La posición apical está ocupada por un oxígeno del grupo H₂P₂O₇²⁻ de la otra subunidad relacionados por una inversión. Los iones Cu^{II} de la unidad dinuclear, están unidos por un puente O1-P2-O2 ecuatorial-apical siendo la distancia entre ellos 5.024 Å para el compuesto **4** y 5.362 Å para el compuesto **5** (tabla 4.1). En este último la unión entre iones Cu^{II} se refuerza con un puente de H (H...A = 1.880(2), D...A = 2.70(4), D-H...A = 160(1)°) entre el H7A del anión HP₂O₇²⁻ y el O2 del otro anión HP₂O₇²⁻ de la subunidad relacionada por simetría. La estructura cristalina de **4** se completa con tres moléculas de agua de hidratación.

En las estructuras de **4** y **5** cada celda unidad está ocupada por una única molécula dinuclear. En el compuesto **4** ellas se ubican formando cadenas a lo largo del eje *a* unidas por dos puentes de hidrógeno idénticos que se identifican con la letra “a” en la figura 4.7a. A lo largo del eje *b*, estas cadenas se unen con sus vecinas mediante interacciones π...π entre bipy (distancias interplanares 3.5 Å - 3.6 Å), formando capas paralelas al plano cristalino *ab* (figura 4.7a). Pirofosfatos de capas próximas se conectan por puentes de hidrógeno como muestra la figura 4.7b y se identifican con la letra “b”. La unión entre las capas se completa a través de una red de puentes de H que forman caminos largos que involucran más de 12 átomos diamagnéticos (ver círculo verde en la figura 4.7b) y una longitud total mayor a 15 Å. En este compuesto, estos caminos químicos se consideran poco relevantes desde el punto de vista de la interacción por intercambio. Las características geométricas de los caminos de superintercambio descritos en el párrafo anterior y que se identifican en las figuras 4.7ab con las letras a, b, c y d se detallan en la tabla 4.3a.

El compuesto **5** muestra una estructura cristalina similar a la del compuesto **4** aunque sin aguas de hidratación. Las unidades dinucleares se acomodan formando capas unidas por interacciones de apilamiento (π-stacking) entre los anillos de bipy vecinas separadas una distancia promedio de 3.5 Å como muestra la figura 4.8a. Pirofosfatos de capas próximas se

conectan a través de uniones de puente de hidrógeno como muestra la figura 4.8b. Los átomos que forman esos caminos y sus características geométricas se incluyen en la tabla 4.3b.

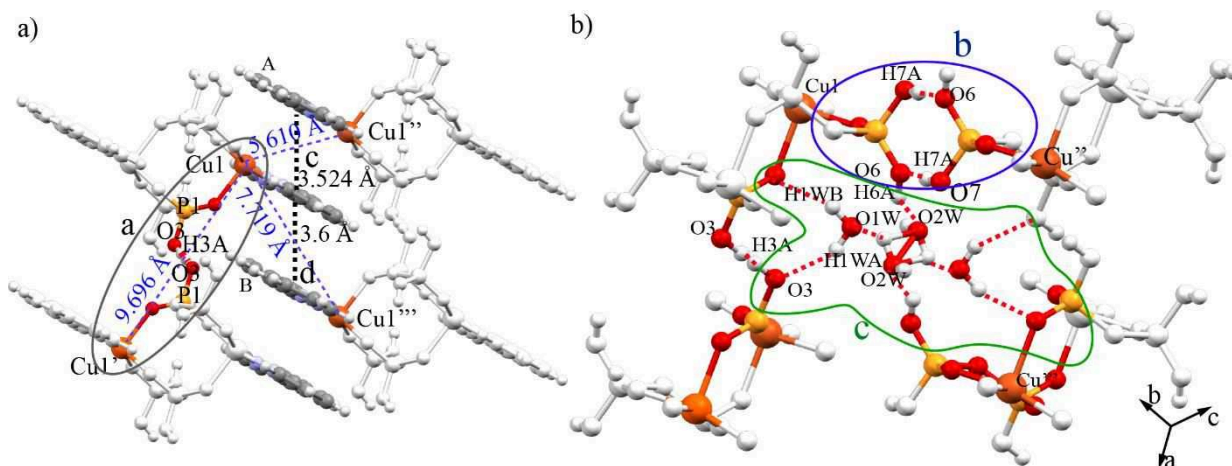


Figura 4.7. a) Caminos y distancias entre moléculas vecinas del compuesto **4** dentro de un mismo plano. b) Conexiones entre cadenas vecinas. El círculo gris encierra el camino identificado como a en la tabla 4.2a, el azul el b y el verde la red de puentes de hidrógeno que conecta planos vecinos.

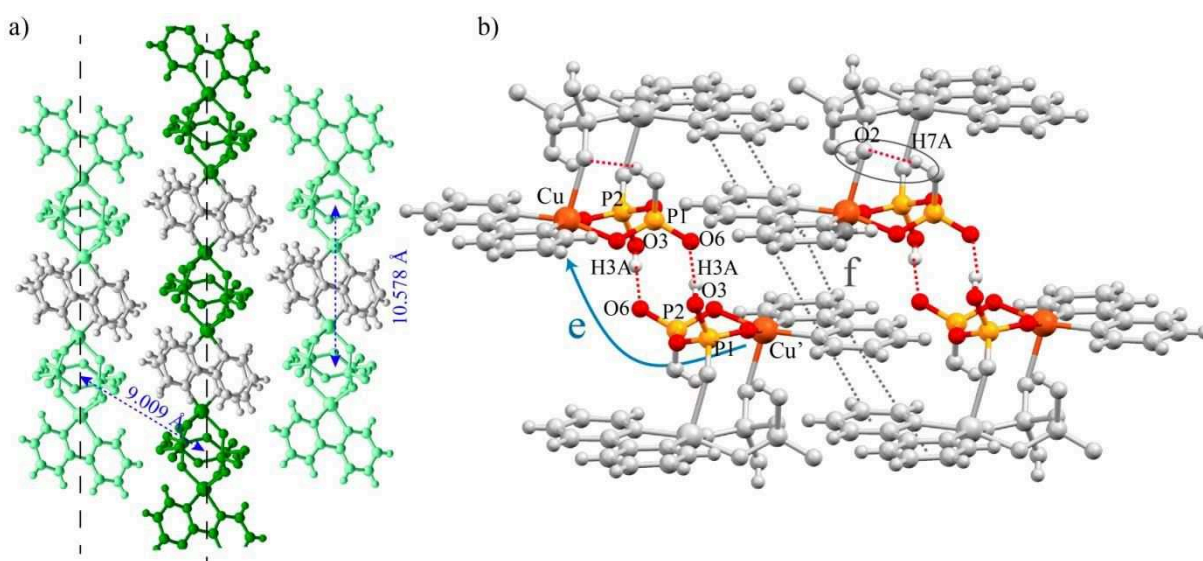


Figura 4.8. Estructura macromolecular del compuesto **5**. a) Proyección a lo largo del eje cristalino a mostrando las interacciones de apilamiento (π -stacking) entre las moléculas de bipy que forman capas paralelas al plano (0, 1, -1), indicando la distancia entre capas vecinas. b) Estructura supramolecular proyectada sobre el plano ac que muestra los caminos químicos que conectan unidades dinucleares vecinas a lo largo del eje b. Los puentes de H se indican con líneas de puntos rojos. El círculo gris indica un puente H intramolecular y la línea de puntos grises las interacciones π -stacking.

Tabla 4.2: Caminos que conectan iones Cu^{II} en los compuestos 2 y 3, distancia del puente de hidrógeno (H...A), distancia Donor-Aceptor (D...A), el ángulo D-H...O, longitud total del camino químico calculada como la suma de la distancia entre los átomos (L), distancia entre moléculas (M1...M2) distancia entre Cu próximos (Cu...Cu), número de átomos diamagnéticos (N) y tipo de unión entre los sitios de Cu de molécula vecinas.




a) Compuesto 2								
Camino	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A(°)	L (Å)	M1...M2 (Å)	Cu...Cu (Å)	N	Tipo de unión
a) 	1.821(1)	2.274(1)	175.25(1)	10.016	7.649(1)	Cu1-Cu1 = 7.650(1)	5	ecuatorial / apical
b) 	2.012(1)	2.852(1)	169.82(1)	12.550	9.443(1)	Cu2-Cu2 = 5.513(1)	7	ecuatorial- ecuatorial
c) 	1.976(1)	2.827(1)	170.20(1)	11.289	9.511(1)	Cu1-Cu2 = 7.699(1)	7	ecuatorial- ecuatorial
Camino que incluyen π -stacking	Distancia interplanar (Å)			M1...M2 (Å)		Cu...Cu (Å)	Tipo de unión	
d) bpa...bpa(A)	3.74(3)			9.443(1)		Cu2-Cu2 = 5.513(1)	ecuatorial / ecuatorial	
e) bpa...bpa(B)	3.54(1)			7.649(1)		Cu2-Cu2 = 6.535(1)	ecuatorial / ecuatorial	
f) bpa(C)...bpa(D)	3.420(2)			12.510(1)		Cu1-Cu1 = 8.003(1)	ecuatorial / ecuatorial	
b) Compuesto 3								
Camino	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)	L (Å)	M1...M2(Å)	Cu...Cu (Å)	N	Tipo de unión
g) Cu1-O7-P2-O5-H5O...O6-Cu1'	1.842(1)	2.652(1)	169.67(1)	9.913(3)	8.023	8.230(1)	6	ecuatorial / apical
h) Cu1-O1-P1-O2-H2O...O3-P1-O-Cu1''	1.763(1)	2.572(1)	171.85(1)	12.550(3)	11.727	9.938(1)	7	ecuatorial / ecuatorial
i) Cu1-N2-C6-N3-H3N...O3-P1-O-Cu1'''	2.042(1)	2.863(1)	175.97(1)	12.521(3)	10.868	6.381(1)	7	ecuatorial / ecuatorial

Tabla 4.3: Caminos que conectan iones Cu^{II} en los compuestos **4** y **5**, distancia del puente de hidrógeno (H...A), distancia Donor-Aceptor (D...A), el ángulo D-H...O, longitud total del camino químico calculada como la suma de la distancia entre los átomos (L), distancia entre moléculas (M1...M2), distancia entre Cu próximos (Cu...Cu), número de átomos diamagnéticos (N) y tipo de unión entre los sitios de Cu de molécula vecinas.

a) Compuesto 4								
Caminos	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)	L (Å)	M1...M2 (Å)	Cu...Cu (Å)	N	Tipo de unión
a) Cu1-O2-P1-O3...H3...O3-P1-O2-Cu1'	1.221(1)	2.443 (1)	179.86 (1)	12.643 (3)	8.484(1)	8.230(1)	7	apical / apical
b) Cu1-O5-P2-O7-H7...O6-P2-O5-Cu1''	1.732(1)	2.579 (1)	179.24 (1)	12.643 (3)	11.727(1)	9.938(1)	7	ecuatorial / ecuatorial
Caminos que incluyen π-stacking	Distancia interplanar(Å)				M1...M2 (Å)	Cu...Cu (Å)		Tipo de unión
c) bipy...bipy (A)	3.5(1)				9.715(1)	5.610(1)		ecuatorial / ecuatorial
d) bipy...bipy (B)	3.6(2)				11.212(1)	7.717(1)		ecuatorial / ecuatorial
b) Compuesto 5								
Caminos	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)	L (Å)	M1...M2 (Å)	Cu...Cu (Å)	N	Tipo de unión
e) Cu-O1-P1-O2- H3A...O6-P2-O5-Cu'	1.710(1)	2.520(1)	171.66	12.633(2)	8.730(1)	7.993(1)	7	ecuatorial / ecuatorial
Caminos que incluyen πstacking	Distancia interplanar(Å)				M1...M2 (Å)	Cu...Cu (Å)		Tipo de unión
f) bipy...bipy'	3.5(1)				10.967(1)	5.617(1)		ecuatorial / ecuatorial

Apéndices del Capítulo 4: Datos estructurales de los compuestos

Este apéndice contiene los parámetros geométricos estructurales de los compuestos 1-5 que completan la información incluida en las descripciones de dichas estructuras.

A4.1 Compuesto 1

Tabla S4.1 : Parámetros geométricos de los sitios de Cu1 y Cu2 (Å) en 1.

Poliedro de coordinación para Cu1 (SP)		Poliedro de coordinación para Cu2	
Cu1—O 1	1.9 18(2)	Cu2—N2B	1.923 (3)
Cu1—N2A	1.932 (3)	Cu2—O7	1.923 (2)
Cu1—N1A	2.046 (3)	Cu2—N1B	2.054 (3)
Cu1—N3A	2.054 (3)	Cu2—N3B	2.064 (3)
Cu1—O6	2.190 (3)	Cu2—O2	2.190 (2)

Tabla S4.2: Geometría de los puentes de Hidrógeno (Å, °) del compuesto 1.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1W—H1WA...O23 ⁱ	0.84 (4)	2.01 (4)	2.837 (5)	166 (6)
O1W—H1WB...O23 ⁱⁱ	0.84 (5)	1.92 (5)	2.734 (6)	164 (4)
O3—H3...O13	0.84 (4)	1.69 (4)	2.513 (4)	168 (5)
O12—H12...O11 ⁱⁱⁱ	0.86 (2)	1.65 (2)	2.507 (4)	175 (4)
O14—H14...O1W	0.84 (6)	1.81 (6)	2.644 (6)	173 (6)
O21—H21...O13 ^{iv}	0.86 (4)	1.73 (4)	2.540 (5)	158 (5)
O22—H22...O7	0.85 (8)	1.77 (8)	2.618 (4)	174 (7)
O24—H24...O5	0.85 (7)	1.64 (6)	2.474 (6)	169 (6)

Códigos de simetría: (i) $-x+2, -y+1, -z$; (ii) $x, y+1, z$; (iii) $-x+1, -y+2, -z$;

(iv) $-x+1, -y+1, -z$;

A4.2 Compuesto 2

Tabla S.4.3: *Parámetros geométricos (Å, °) de los sitios de Cu1 y Cu2 del compuesto 2.*

Poliedro de coordinación para Cu1 (SP)		Poliedro de coordinación para Cu2	
Cu1-O 2	1.9 4 (2)	Cu2-O1	2.013 (2)
Cu1-O6	1.989 (2)	Cu2-N2B	2.014 (3)
Cu1-N1A	1.990 (3)	Cu2-O2W	2.342 (3)
Cu1-N2A	1.998 (3)	Cu2-O7	1.929 (2)
Cu1-O1W	2.266 (3)	Cu2-N1B	1.974 (3)

Tabla S4.4: *Geometría de los puentes de Hidrógeno (Å, °) del compuesto 2.*

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O2W—H2WA...O6	0.85 (1)	2.26 (2)	3.050 (3)	154 (4)
O2W—H2WB...O3 ⁱ	0.85 (1)	1.82 (1)	2.672 (3)	177 (4)
N3B—H3NB...O3 ⁱⁱ	0.85 (1)	2.01 (1)	2.851 (4)	171 (4)
N3A—H3NA...O5 ⁱⁱⁱ	0.85 (1)	1.97 (1)	2.818 (4)	172 (4)
C3B—H3B...Cg3 ^{iv}	0.93	2.70	3.496 (4)	144
O1W—H1WA...O3W ^v	0.85 (1)	1.96 (1)	2.802 (4)	172 (3)
O1W—H1WB...O5W	0.85 (1)	1.97 (2)	2.771 (6)	159 (4)
O1W—H1WB...O6W ^{vi}	0.85 (1)	2.03 (1)	2.866 (6)	170 (4)
O3W—H3WA...O6	0.85 (1)	2.05 (1)	2.884 (3)	168 (3)
O3W—H3WB...O3 ⁱ	0.85 (1)	2.10 (2)	2.912 (3)	162 (4)
C4A—H4A...O5W ^{vii}	0.93	2.49	3.412 (7)	172
O4W—H4WA...O3W ^v	0.85 (1)	2.06 (2)	2.905 (6)	173 (8)
O5W—H5WA...O5 ^{vi}	0.85 (1)	1.90 (3)	2.680 (6)	153 (7)
O6W—H6WA...O5	0.85 (1)	1.84 (2)	2.675 (6)	169 (8)

Códigos de simetría: (i) $x, y+1, z$; (ii) $-x+1, -y, 1-z$; (iii) $x-1, y, z$; (iv) $x+1, y, z$; (v) $-x+1, -y+1, -z+2$; (vi) $-x+1, -y+1, -z$; Códigos de centroides Cg3: N2A, C6A, C7A, C8A, C9A, 10A

Tabla 4.5: Geometría de las interacciones $\pi \cdots \pi$ (Å, °) para el compuesto 2.

C ··· Cg	dec (Å)	ad°	dmip (Å)
Cg2 ··· Cg4 ^{iv}	3.80(2)	6.8(2)	3.74(3)
Cg2 ··· Cg4 ^{vii}	3.782(2)	6.8(2)	3.54(1)
Cg1 ··· Cg1 ^v	3.561(2)	0	3.420(2)

dec: distancia entre centros; ad: ángulo diedro; dmip: distancia interplanar principal, o distancia promedio desde un centro al del plano opuesto. Códigos de simetría: (viii) $-x+1, -y, -z$; (ix) $-x+1, -y+1, -z+1$; (x) $-x+2, -y, 1-z$; Códigos de centroides: Cg1: N1A, C1A, C2A, C3A, C4A, C5A; Cg2: N1B, C1B, C2B, C3B, C4B, C5B; Cg4: N2B, C6B, C7B, C8B, C9B, C10B.

A4.3 Compuesto 3

Tabla S4.6: Distancias de coordinación (Å) del sitio de Cu para el compuesto 3.

Cu1—O1	1.9626 (18)	Cu1—N1	2.0056 (19)
Cu1—O7	1.9719 (17)	Cu1—O6 ⁱ	2.2601 (17)
Cu1—N2	1.980 (2)	Cu1···Cu1 ⁱ	4.5482 (14)

Códigos de simetría (i) $-x+1, -y+1, -z+2$.

Tabla S4.7: Geometría de los puentes de Hidrógeno (Å, °) para el compuesto 3

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O5—H5O···O6 ⁱⁱ	0.82 (1)	1.85 (1)	2.652 (2)	170 (4)
O2—H2O···O3 ⁱⁱⁱ	0.81 (1)	1.77 (1)	2.571 (3)	172 (4)
N3—H3N···O3 ⁱ	0.82 (1)	2.04 (1)	2.863 (3)	176 (3)

Códigos de simetría: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x, -y+1, -z+2$; (iii) $-x, -y, -z+1$.

A4.4 Compuesto 4

Tabla S4.8: Distancias de coordinación (Å) del sitio de Cu para el compuesto 4

Cu(1)—O(1)	1.922(2)	Cu(1)—N(2)	2.002(2)
Cu(1)—O(5)	1.975(2)	Cu(1)—O(2a)	2.175(2)
Cu(1)—N(1)	2.008(2)	Cu(1)···Cu(1a)	5.024 (2)

Tabla S4.9: Geometría de los puentes de Hidrógeno (Å, °) para el compuesto 4

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O7—H4...O6	0.85 (1)	1.73 (1)	2.579 (2)	178 (3)
O3—H3A...O3 ⁱⁱⁱ	0.92	1.52	2.443 (3)	180
O2W—H2WA...O1W ^{iv}	0.85	1.73	2.359 (7)	129
O2W—H2WB...O6	0.85	2.29	2.958 (6)	136
O6—H6A...O2W ^{iv}	0.85	1.74	2.514 (6)	151
O1W—H1WA...O3 ^v	0.85 (1)	2.05 (2)	2.822 (3)	150 (4)
O1W—H1WB...O2 ⁱ	0.85 (1)	1.98 (1)	2.802 (3)	162 (4)

Códigos de simetría: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (iii) $-x, -y+1, -z+1$; (iv) $-x+2, -y+1, -z+2$; (v) $x+1, y, z$.

A4.5 Compuesto 5

Tabla S4.10: Distancias de coordinación (Å) del sitio de Cu para el compuesto 5

Cu(1)-O(1)	1.944(2)	Cu(1)-N(2)	1.990(2)
Cu(1)-O(5)	1.951(2)	Cu(1)-O(2a)	2.273(2)
Cu(1)-N(1)	1.991(2)	Cu(1)...Cu(1a)	5.362 (2)

Resultados de resonancia paramagnética electrónica (RPE)

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en las mediciones de RPE. Espectros en muestras de polvo no fueron suficientes para caracterizar los compuestos, por lo que se decidió realizar la mucho más compleja tarea de los experimentos en muestras monocristalinas orientadas. En los compuestos **1** a **5** se hicieron mediciones a ~ 9 GHz en monocristal orientando con el campo magnético aplicado en una posición particular y variando la temperatura entre ~ 4 y 293 K. También se tomaron espectros en función de la orientación del campo magnético en tres planos perpendiculares a ~ 34 GHz y $T = 293$ K en los cinco compuestos y a $T = 4.7, 50$ y 9.26 GHz, y 293 K y 9.8 GHz en el compuesto **2**. No existen para los compuestos **1** a **5** datos previos obtenidos por la técnica de RPE ni en muestras de polvo ni de monocristal, entonces, no se puede realizar comparaciones con resultados de otros autores. Los resultados obtenidos en este trabajo fueron publicados en las referencias Perea y col., 2012, Sartoris y col., 2014 y Sartoris y col., 2015. Los espectros de RPE medidos en los compuestos **1, 3, 4** y **5** muestran características similares, muy diferentes a las que se observan en el compuesto **2**. Por esta razón, los resultados de las mediciones realizadas en monocristales de los compuestos **1, 3, 4** y **5** se presentan juntos en la primera parte de este capítulo y en la segunda, se detallan los resultados obtenidos para el compuesto **2**.

5.1 Mediciones de RPE en monocristales de 1, 3, 4 y 5.

5.1.1 Variación de los espectros en función de la orientación del campo magnético a 297 K

Se realizaron mediciones de RPE en muestras de monocristales orientados de **1, 3, 4 y 5** en los tres planos ortogonales del sistema de laboratorio, identificados como xy , zx y zy a 297 K y frecuencias 9.4 GHz y 33.8 GHz entre 0 y 180° como se describió en el capítulo 2. Esos espectros muestran una sola resonancia sin desdoblamiento dinuclear ni hiperfino para todas las orientaciones de \mathbf{B}_0 y cualquier temperatura, como ocurre en un sistema mononuclear de espines. Para cada una de las orientaciones de \mathbf{B}_0 , se obtuvo la posición central (B_i) y el ancho de la línea pico a pico ΔB_{pp} de la resonancia por ajuste de cuadrados mínimos de una función que es derivada de una lorentziana al espectro observado.

Los espectros que muestran una única resonancia, como ocurre en los compuestos **1, 3, 4 y 5**, se describen por el hamiltoniano de espín efectivo con $S_{Cu} = 1/2$ (Weil y Bolton, 2007):

$$\mathcal{H}_I = \mu_B \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{g}_{Cu} S_{Cu} \quad 5.1$$

μ_B es el magnetón de Bohr, \mathbf{g}_{Cu} es la matriz \mathbf{g} y \mathbf{B}_0 es el campo magnético aplicado a lo largo de una dirección (θ, ϕ) del sistema de coordenadas de laboratorio. La posición en campo de la resonancia observada para cada orientación de \mathbf{B}_0 permitió obtener $g^2(\theta, \phi)$ y las componentes de la matriz \mathbf{g}^2 a partir de la ecuación (Calvo y Mesa, 1983; Santana y col., 2012):

$$g^2(\theta, \phi) = g_{xx}^2 \sin(\theta) \cos(\phi) + g_{yy}^2 \sin(\theta) \sin(\phi) + g_{zz}^2 \cos^2(\theta) + 2g_{xy} \sin^2(\theta) \sin(\theta) \cos(\phi) + 2g_{xz} \sin(\theta) \cos(\theta) \cos(\phi) + 2g_{yz} \sin(\theta) \cos(\theta) \sin(\phi) \quad 5.2$$

donde θ y ϕ son los ángulos polar y azimutal, respectivamente, en el sistema de referencia de laboratorio xyz . Las figuras 5.1a-d muestran las variaciones angulares de los factores g^2 en función de la orientación del campo magnético para los compuestos **1, 3, 4 y 5** a 33.8 GHz y a 293 K en tres planos perpendiculares en el sistema de referencia de laboratorio xyz . En la tabla 5.1 se detallan las componentes de las matrices \mathbf{g} cristalinas, sus autovectores y autovalores, obtenidos para cada uno de los compuestos por ajustes de cuadrados mínimos de la ecuación 5.2 a los datos de las figuras 5.1a-d, las líneas sólidas de esas figuras fueron calculadas con esos valores.

Tabla 5.1: Componentes (a), autovalores (b) y autovectores (c) de las matrices g^2 , calculados por técnicas de cuadrados mínimos a partir de los datos de las mediciones de RPE en monocristal a 293 K y 33.8 GHz en 1, 3, 4 y 5. Los autovectores están expresados en el sistema de referencia de laboratorio xyz .

Compuesto	1	3	4	5
a				
$(g^2)_{xx}$	4.409(1)	4.431(1)	4.688(1)	4.741(1)
$(g^2)_{yy}$	4.952(1)	4.684 (1)	4.590(1)	4.319(1)
$(g^2)_{zz}$	4.264(1)	4.745 (1)	4.614(1)	4.677(1)
$(g^2)_{xy}$	-0.351(1)	-0.162(1)	-0.318(1)	0.172(1)
$(g^2)_{xz}$	-0.026(1)	0.205(1)	-0.383(1)	-0.441(1)
$(g^2)_{yz}$	-0.064(1)	-0.512 (1)	0.294(1)	-0.161(1)
b				
$(g^2)_1$	4.195(1)	4.199 (6)	4.266(1)	4.257(1)
$(g^2)_2$	4.303(1)	4.357 (1)	4.325(1)	4.267(1)
$(g^2)_3$	5.127(1)	5.306 (1)	5.300(1)	5.213(1)
c				
	-0.692(1)	-0.134(9)	0.42(1)	0.14(9)
a_1	-0.373(1)	0.697(2)	0.852(7)	-0.96(1)
	-0.617(1)	0.704(1)	-0.30(1)	-0.2(1)
a_2	0.574(1)	0.948(1)	0.648(1)	0.69(3)
	0.232(1)	0.295(7)	-0.05(1)	-0.0(1)
	-0.784(1)	-0.111(6)	0.75(1)	0.72(3)
a_3	-0.437(1)	0.286(1)	0.630(1)	-0.709(1)
	0.897(1)	-0.653(1)	-0.520(1)	-0.254(1)
	-0.053(1)	0.701 (1)	-0.570(1)	0.659(1)

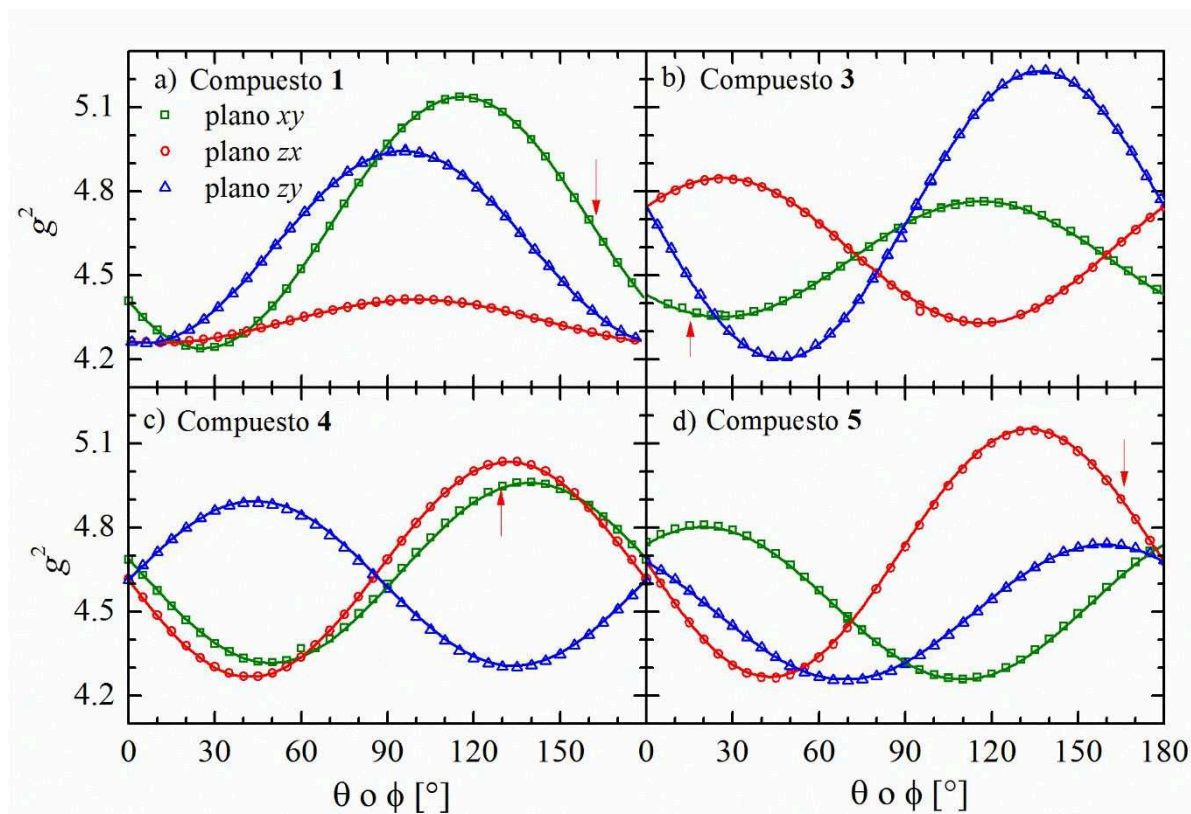


Figura 5.1. Variación angular del factor g^2 para los compuestos **1**, **3**, **4** y **5** a 33.8 GHz y 293 K. Las líneas sólidas fueron calculadas con las componentes de las matrices g^2 listadas en la tabla 5.1. Las flechas indican la orientación de la muestra en la cual se obtuvieron los espectros variando la temperatura entre 4 y 293 K.

Los resultados obtenidos a 9.4 GHz no aportan nueva información y no se describen en detalle.

5.1.2 Variación de los espectros con la temperatura

Se midieron espectros de RPE a 9.4 GHz variando la temperatura T entre 4 K y 273 K en monocristales de **1**, **3**, **4** y **5** con B_0 orientado en el plano xy en la dirección en que se observa el mayor ancho de línea y se indican con flechas en la figura 5.1. Los espectros de RPE medidos en esos compuestos muestran una única línea de resonancia para todo el rango de temperaturas como se observa en las figuras 5.2a-d. Los resultados obtenidos indican que no se produjeron cambios irreversibles con los ciclos térmicos entre 4 y 293 K, mostrando para diferentes ciclos el mismo espectro a igual temperatura T .

Para cada uno de los espectros que muestra la figura 5.2a-d se calcularon las áreas de las señales de resonancia y se estudió su dependencia con la temperatura (Wasson y col., 1968; Weil y Bolton, 2007).

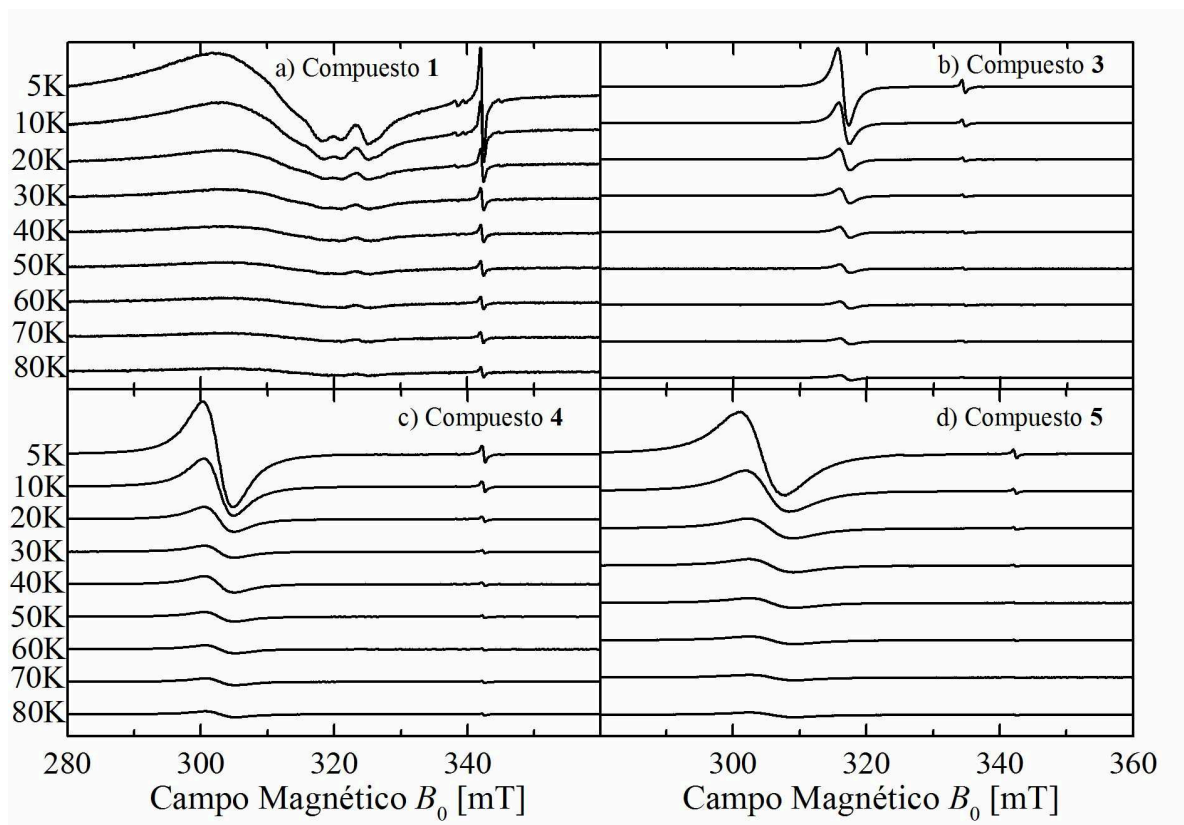


Figura 5.2. Espectros de RPE de monocristal de los compuestos **1**, **3**, **4** y **5** medidos a 9.4 GHz entre $5\text{ K} \leq T \leq 80\text{ K}$ con el campo magnético B_0 en el plano xy en las direcciones que se indican con una flecha en la figura 5.1.

Las figuras 5.3a-d muestran las variaciones de las áreas de las señales (normalizadas al área calculada a $T = 293\text{ K}$) en función de la temperatura para los compuestos **1**, **3**, **4** y **5**. Se observa que a medida que aumenta la temperatura la intensidad de la señal disminuye como predice la ley de Curie (Weil y Bolton, 2007; Carlin, 2011). Las intensidades se calcularon integrando dos veces cada línea de resonancia respecto del campo. Para descartar las contribuciones debidas a los cambios de la configuración experimental con T que afecta la validez de estos resultados, también se calculó el área de la señal del marcador para cada temperatura y compuesto ($\text{MgO: Cr}^{\text{III}}$ es paramagnético en el intervalo paramagnética estudiado), observando el mismo comportamiento de Curie. Los datos de las figuras 5.3a-d fueron ajustados por cuadrados mínimos con una función lineal de $1/T$. Los resultados se discuten en detalle en el capítulo 6.

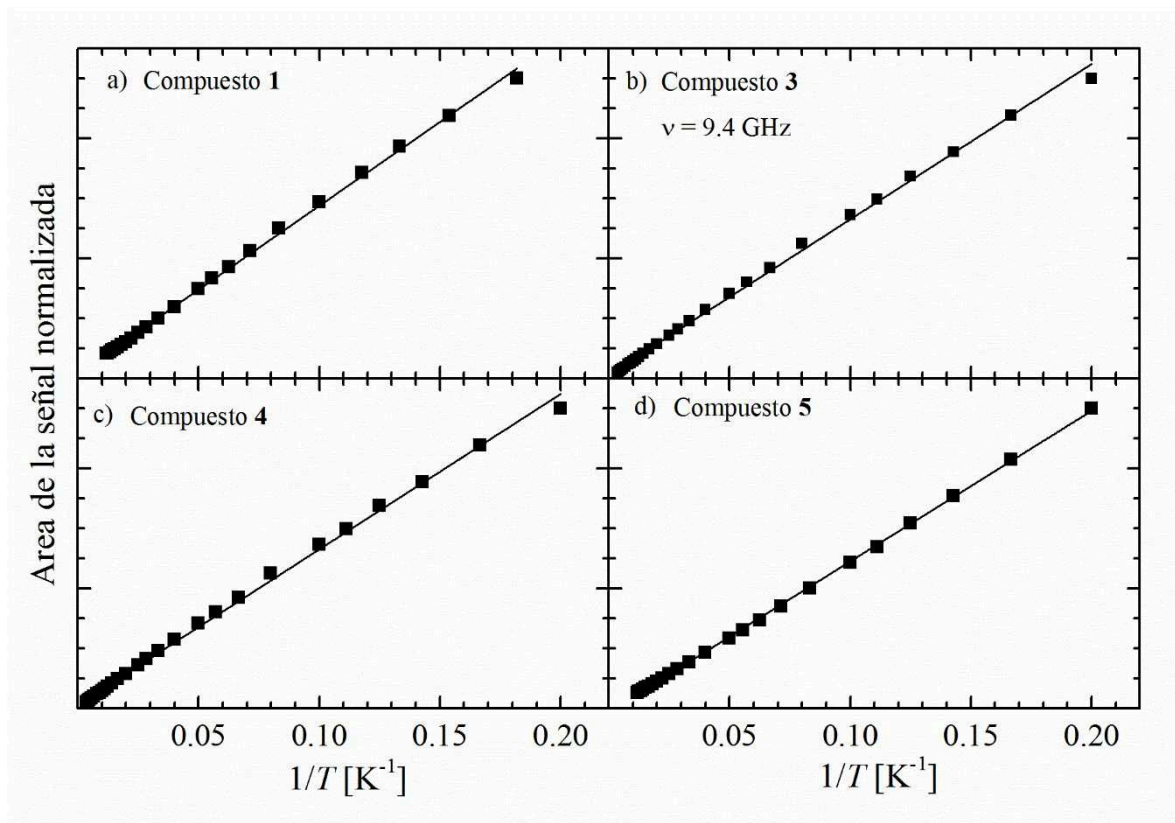


Figura 5.3: Variación del área de las señales de resonancia de los espectros correspondientes a los compuestos **1**, **3**, **4** y **5** con la temperatura. En todos los casos los resultados se normalizaron considerando el área a 293 K igual a uno. Las líneas sólidas fueron obtenidas por ajuste de cuadrados mínimos a los datos experimentales con una función proporcional a $1/T$.

5.2 Mediciones de RPE en monocristales del compuesto 2

5.2.1 Variación de los espectros con la temperatura

La figura 5.4 muestra algunos espectros de RPE medidos en función de T entre 4 K y 50 K con el campo magnético B_0 orientado a $\phi = 132^\circ$ del eje x en el plano xy . Según mediciones preliminares, en esa orientación del campo magnético B_0 los espectros presentan la mayor resolución en todo el rango de T . El conjunto completo de los espectros medidos entre $4 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$ se muestra en la figura S5.1 del apéndice 5. A $T = 4.7 \text{ K}$ (figuras 5.4a y S5.2) el espectro corresponde a un $S = 1/2$, con cuatro conjuntos de líneas debidas al desdoblamiento hiperfino que surge de la interacción entre el espín electrónico y nuclear del ion Cu. Cada grupo está desdoblado en varias líneas que se atribuye al acoplamiento superhiperfino entre el S del ion Cu^{II} y sus dos ligandos ^{14}N ($I_{\text{N}} = 1$). La existencia de dos isótopos naturales de cobre ($^{63}\text{Cu} \sim 70\%$ y el $^{65}\text{Cu} \sim 30\%$) con espines $^{63}I_{\text{Cu}} = ^{65}I_{\text{Cu}} = 3/2$, y momentos magnéticos que difieren en aproximadamente 7%, reduce la resolución de la estructura hiperfina.

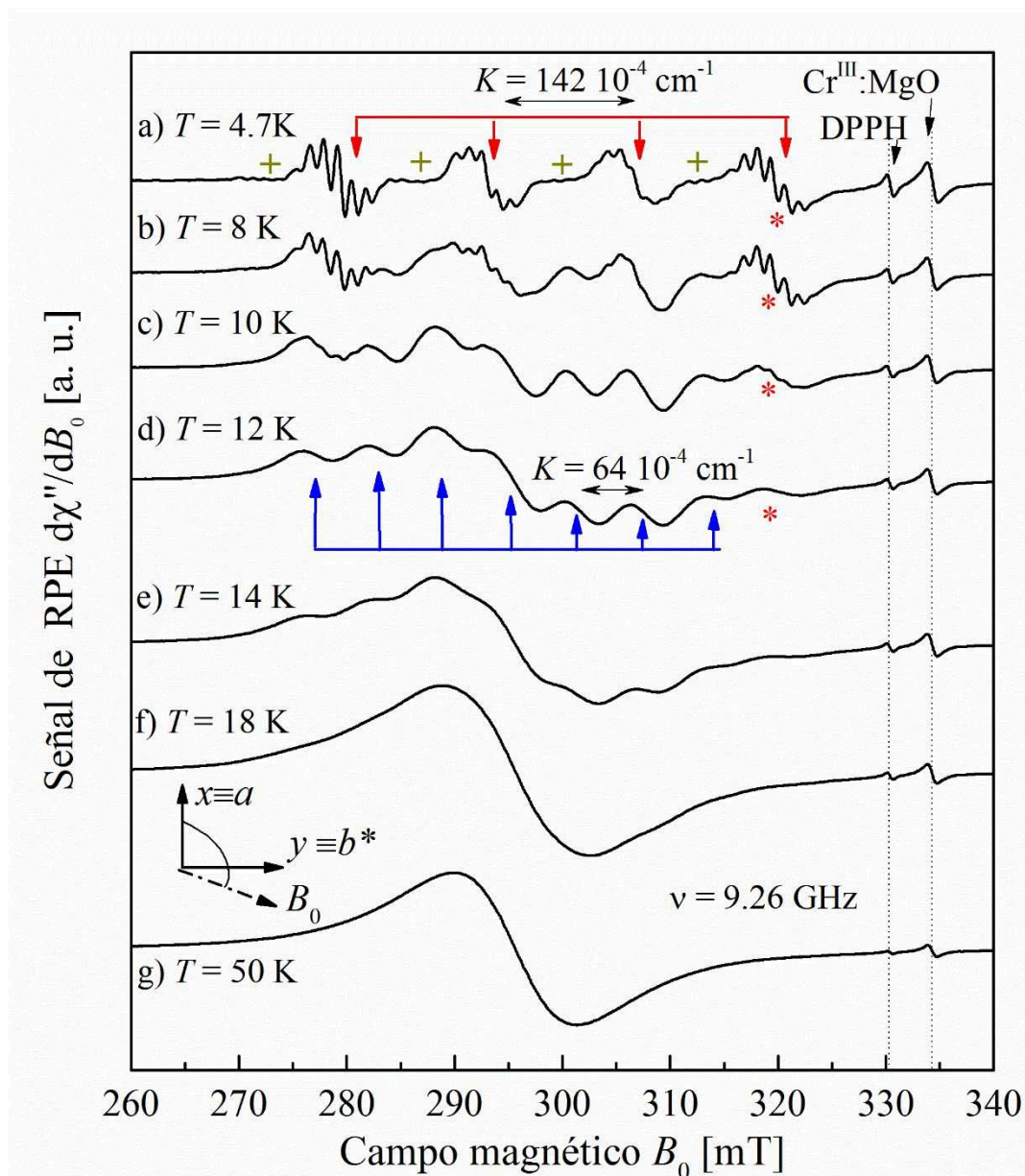


Figura 5.4. Espectros de RPE de un monocristal del compuesto **2** medidos a 9.26 GHz entre 4.7 K < T < 50 K con el campo magnético B_0 en $\phi = 132^\circ$, $\theta = 90^\circ$ como se indica en el esquema insertado en la figura.

En la figura 5.5, que muestra el espectro medido en el plano zy con el B_0 orientado en el ángulo de 55° respecto del eje z (ver el esquema insertado), se observa la contribución al espectro de dos tipos de defectos cristalinos que llamamos M_1 y M_2 , que contienen Cu^{II} mononuclear y muestran desdoblamiento superhiperfino con dos ligandos nitrógenos. La menor intensidad de uno de los grupos indica que la población de la especie M_2 es menor que la de la especie M_1 . Lo mismo muestra el espectro de la figura 5.4a (señalado con símbolos verdes) pero en menor proporción. Se observó que la intensidad de los espectros de M_1 y M_2 y la resolución de la estructura superhiperfina debida a los N disminuyen con el aumento de la temperatura.

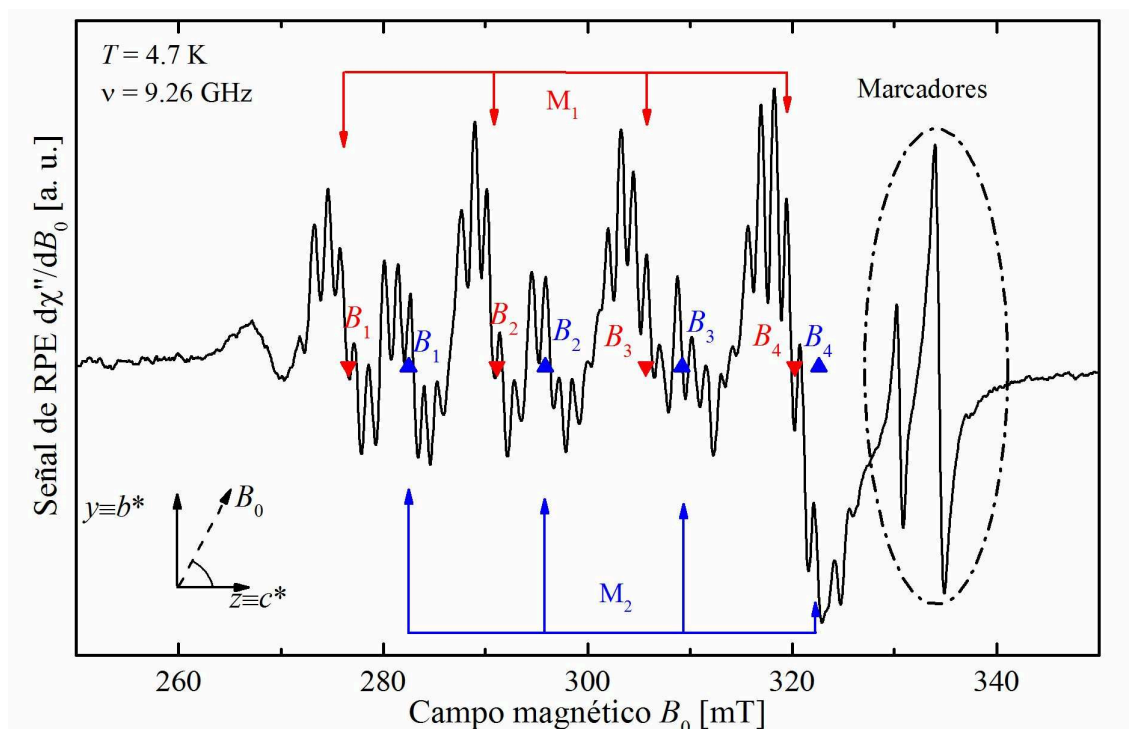


Figura 5.5. Espectro de RPE del compuesto **2** obtenido a 9.26 GHz y 4.7 K para un B_0 orientado a $\theta = 55^\circ$ y $\phi = 90^\circ$ en el sistema coordenado del laboratorio como se indica en el esquema insertado en la figura. Se observa un conjunto de 4 grupos de líneas intensas (identificadas como M_1) y un segundo conjunto menos intenso identificado como M_2 . Cada grupo muestra parcialmente la estructura superhiperfina que resulta de la interacción de un Cu^{II} con los dos ligandos N ($I = 1$). Las flechas y los triángulos indican los campos centrales (B_i) de los grupos hiperfinos de los defectos M_1 (color rojo) y M_2 (color azul) de cobre mononuclear.

A 8 K y 10 K (figuras 5.4b, c) los espectros muestran un ensanchamiento y debilitamiento de las líneas hiperfinas de las señales de los defectos, y el crecimiento simultáneo de la intensidad de otro espectro que se observa claramente a 12 K (figuras 5.4d y S5.3 incluida en el anexo 5), que muestra ocho líneas hiperfinas, las primeras siete (indicadas con flechas en la figura 5.4d) con amplitudes aproximadamente proporcionales a la secuencia de 1: 2: 3: 4: 3: 2: 1 y con una separación $K = 64 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, mitad de la separación entre los grupos de resonancia de las figuras 5.4a-b ($K = 142 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Esa estructura hiperfina es atribuida a una unidad dinuclear con dos espines $S = 1/2$, cada uno acoplado con su espín nuclear $I_{\text{Cu}} = 3/2$ (Bleaney y Bowers, 1952; Abragam y Bleaney, 1970; Weil y Bolton, 2007). La octava línea de resonancia (indicada con un símbolo rojo en las figuras 5.4 a-d) corresponde al cuarto grupo de resonancias de M_1 . A 12 K no se observa la estructura fina (termino D) de la unidad dinuclear ni estructura superhiperfina con los nitrógenos resuelta. A 14 K se observa una sola línea de resonancia y la estructura hiperfina está parcialmente colapsada. A temperaturas mayores a 14 K (figuras 5.4e-g) la estructura hiperfina se ensancha y colapsa, terminando en un solo pico ancho que aumenta

de intensidad al aumentar la temperatura, alcanzando un máximo alrededor de $T \sim 30$ K (figura S5.1 incluida en el anexo del capítulo 5), y luego disminuye, como ocurre en un sistema dinuclear antiferromagnético (AFM) (Weil y Bolton, 2007; Napolitano y col., 2008; Wasson y col., 1968). Entre 50 y 293 K se observa una única resonancia sin desdoblamiento hiperfino ni estructura dinuclear. Las mediciones muestran que la cantidad y propiedades de los defectos no cambian cualitativamente o cuantitativamente con el ciclado de T . Los resultados de EPR no muestran transiciones estructurales.

5.2.2 Variación de espectros con la orientación del campo magnético a 4.7K

La figura 5.6 muestra los espectros de RPE medidos a 4.7 K y 9.26 GHz variando la dirección de \mathbf{B}_0 a intervalos de 5° entre 0 y 180° en los planos xy , zx y zy como se explica en el capítulo 2. Para todas las orientaciones de \mathbf{B}_0 se observan grupos de resonancias con desdoblamiento superhiperfino debido a la interacción espín-núcleo de cada una de los defectos de Cu^{II} (M_1 y M_2), con sus dos ligandos N. Sin embargo, la resolución de los picos de las componentes hiperfinas del N ($I = 1$) es pobre para la mayoría de las orientaciones de \mathbf{B}_0 .

Las posiciones centrales en campos (B_i) de los conjuntos de resonancias atribuidas a los defectos M_1 y M_2 (figura 5.5) se calcularon por ajuste de cuadrados mínimos a los datos de la figura 5.6 de una función que es suma de derivadas lorentzianas. Para las orientaciones de \mathbf{B}_0 en que las líneas de resonancia de M_2 son muy débiles, sólo se calcularon las posiciones centrales de los grupos de mayor intensidad (M_1), utilizando un conjunto de cuatro derivadas lorentzianas equiespaciadas, con la misma amplitud. Para aquellas orientaciones de \mathbf{B}_0 en las que la separación de los grupos de líneas de mayor intensidad es grande, también se determinaron las posiciones centrales del segundo grupo de líneas, ajustando los espectros con una función que es la suma de las derivadas de ocho lorentzianas; cuatro ajustan el grupo de líneas más intensas (defecto M_1) y las otras cuatro el segundo grupo de resonancias de menor intensidad (defecto M_2).

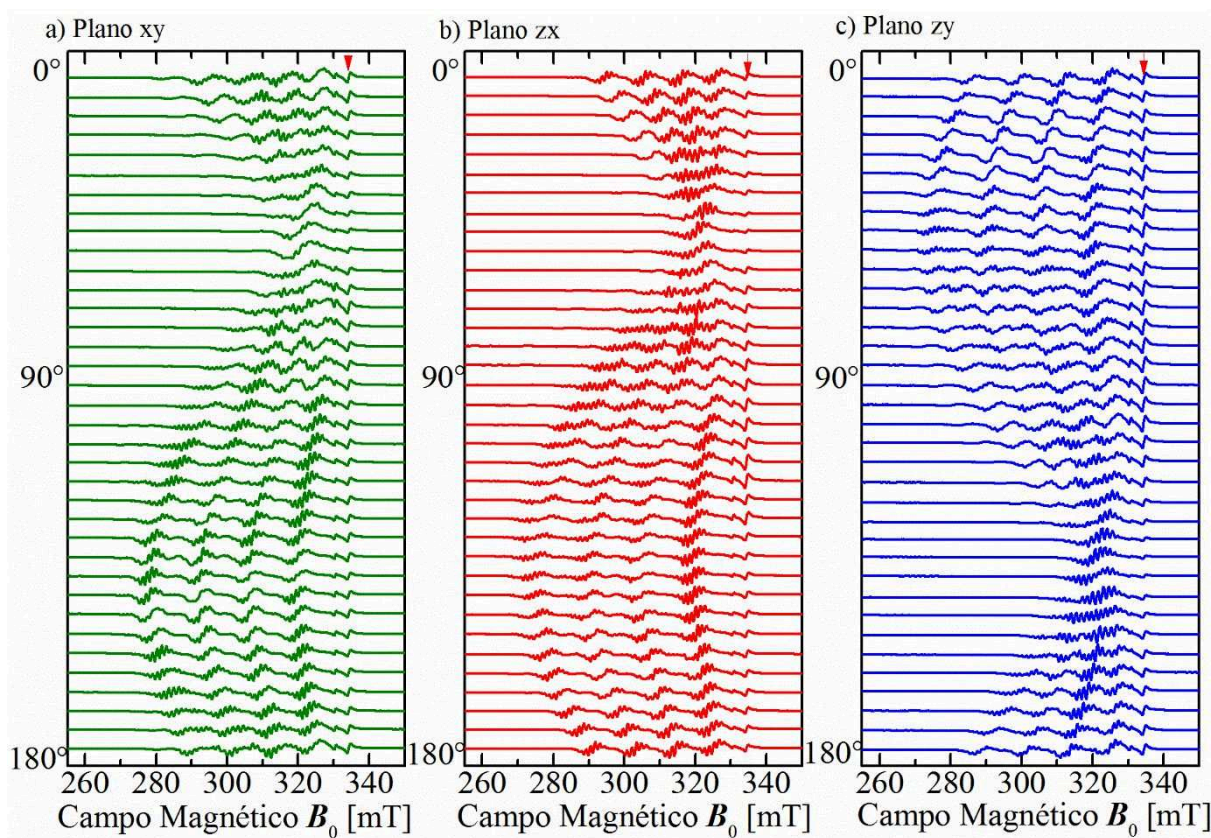


Figura 5.6. Variación angular de los espectros de RPE medidos en muestras de monocristal del compuesto **2** a 9.26 GHz y 4.7 K en los planos **xy**, **zx** y **zy** de laboratorio. Las flechas rojas indican las líneas de resonancias de los marcadores $\text{Cr}^{3+}:\text{MgO}$ y DPPH.

La figura 5.7 muestra los resultados obtenidos para M_1 (paneles de la izquierda) y M_2 (paneles de la derecha) en función de la orientación del campo magnético \mathbf{B}_0 en los tres planos cristalinos **xy**, **zx** y **zy**. La variación angular de las posiciones de las resonancias de M_1 y M_2 es similar, sin embargo, la separación entre los grupos de líneas de M_2 es menor que para M_1 , esto indicaría que los valores de las componentes de la matriz hiperfina de M_2 (A_{M_2}) son menores que las componentes de la matriz hiperfina de M_1 (A_{M_1}).

Los espectros de RPE que se muestran en la figura 5.6 se analizaron a partir del hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \sum_i \mu_B \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{S}_i + \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{I}_i \quad 5.3$$

$i = 1$ o 2 según se trate de M_1 o M_2 (ver figura 5.5), \mathbf{g}_i es la matriz- \mathbf{g} , $\mathbf{S}_i = 1/2$, $\mathbf{I}_i = 3/2$ es el espín nuclear del defecto M_i , \mathbf{A}_i es la matriz hiperfina del defecto M_i .

En ese Hamiltoniano no se incluyeron las interacciones superhiperfinas con los núcleos de ligandos N debido a que esta interacción solo está resuelta en algunas orientaciones de \mathbf{B}_0 .

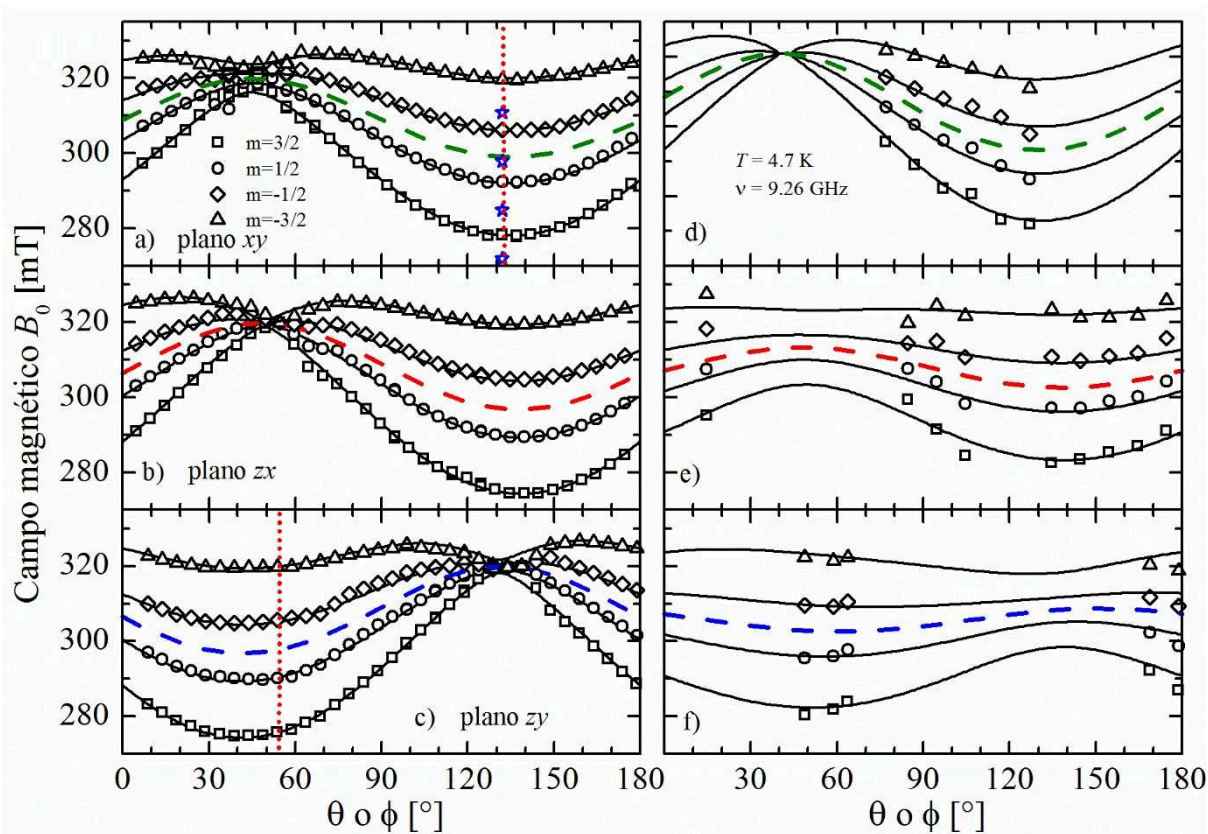


Figura 5.7. Variación angular de los baricentros de los grupos de resonancias de los defectos M_1 (paneles a, b y c) y M_2 (paneles d, e y f) determinadas a $T = 4.7$ K y 9.26 GHz, para B_0 , aplicado en los planos xy , zx y zy del laboratorio. Las líneas sólidas se calcularon utilizando la ecuación 5.4 y los autovalores y autovectores de las matrices \mathbf{g} y \mathbf{A} listados en la tabla 5.2. Las líneas de puntos rojos en a) indican la orientación del campo en que fueron obtenidos los espectros que se muestran en la figura 5.4, en c) indican la orientación en que fue obtenido el espectro de la figura 5.5. Las estrellas azules en la a) indican la posición de los campos centrales (B_i) de los grupos de resonancias de los defectos M_2

Cuando la interacción Zeeman es mucho mayor que la interacción hiperfina, como ocurre en este compuesto, las posiciones de las resonancias en campo de cada defecto (M_1 y M_2) se pueden calcular mediante teoría de perturbaciones de primer orden utilizando la ecuación (Weil, 1975; Brondino y col., 1993; Weil y Bolton, 2007):

$$B_i = \frac{\hbar \nu_0}{g \mu_B} - \frac{K m_i}{g \mu_B} \quad 5.4$$

Donde:

$$K^2(\theta, \phi) = \frac{\mathbf{h}^T \mathbf{g} \mathbf{A}^T \mathbf{A} \mathbf{g}^T \mathbf{h}}{g^2(\theta, \phi)} \quad 5.5$$

m_i son las proyecciones del espín nuclear \mathbf{I} en la dirección del campo magnético B_0 , $\mathbf{h} = B_0/B_0 = [\text{sen}\theta \cos\phi, \text{sen}\theta \text{sen}\phi, \cos\theta]$, \mathbf{A} es la matriz hiperfina, \mathbf{g} es la matriz- \mathbf{g} y $g^2(\theta, \phi)$ está dado por

la ecuación 5.2. Utilizando los datos de la figura 5.7 se determinaron los valores $g(\theta, \phi)$ y $K(\theta, \phi)$ correspondientes a M_1 y M_2 ; $g(\theta, \phi)$ se calculó a partir de los baricentros de las posiciones de las resonancias (líneas segmentadas) utilizando la fórmula $g = h\nu/\mu_B B_0$, mientras que $K(\theta, \phi)$ es la separación $\langle \Delta B_{\text{Hip}} \rangle$ entre las líneas de cada grupo multiplicado por $g\mu_B$, para cada orientación de B_0 . Las variaciones angulares de g^2 y g^2K^2 calculadas en los planos xy , zx y zy para M_1 y M_2 se muestran en la figura 5.8. Por ajuste de cuadrados mínimos de la ecuación 5.2 a esos datos se calcularon las componentes de las matrices g^2 de cada defecto (tabla 5.2). La variación angular de g^2K^2 (figuras 5.8b,d) se ajustó con una ecuación similar a la ecuación 5.2 para obtener las componentes del producto de matrices $g \cdot A \cdot A \cdot g$. A partir de esa matriz y la matriz- g^2 se calcularon los elementos de la matriz A^2 y luego sus autovalores y autovectores que se incluyen en la tabla 5.2.

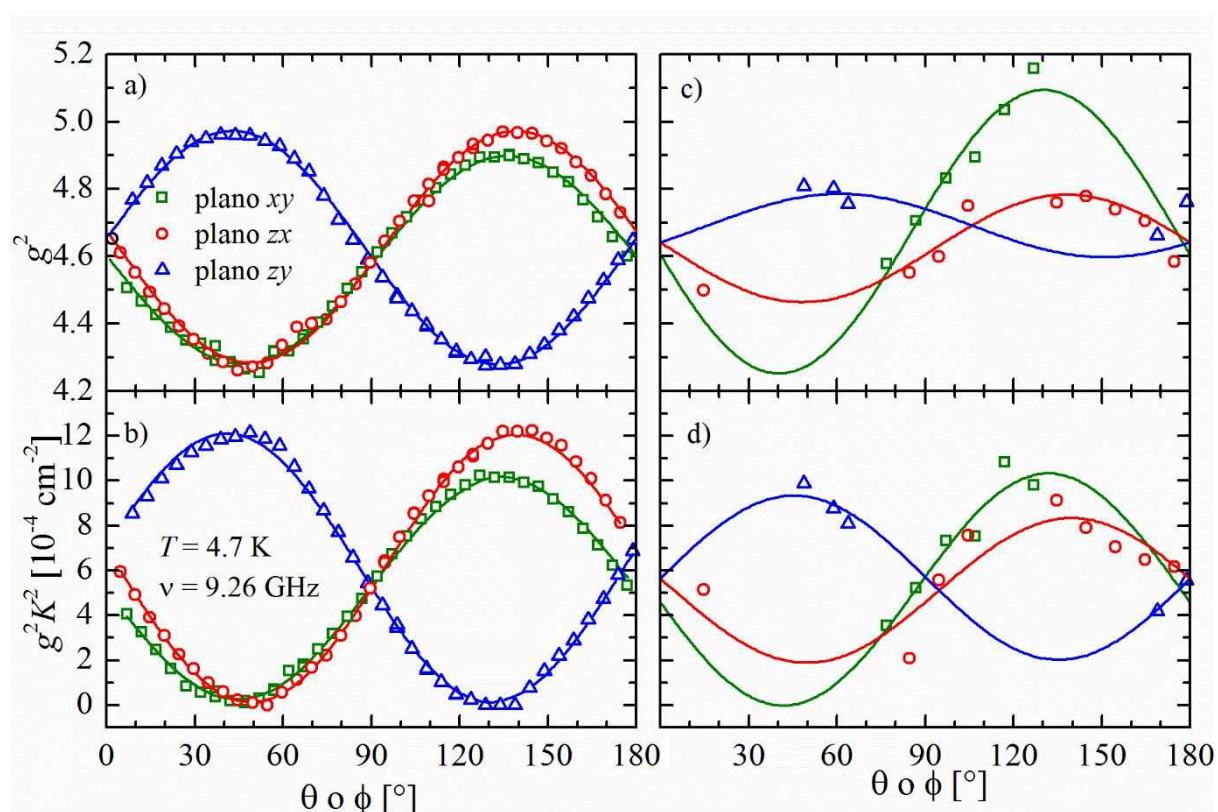


Figura 5.8. Variación angular de g^2 y g^2K^2 a 4.7 K y 9.26 GHz correspondientes a las resonancias de los defectos M_1 (paneles a y b) y M_2 (paneles c y d) obtenidas en muestras de monocristal de **2** en los planos xy , zx y zy del laboratorio. Las líneas sólidas se calcularon con las componentes de las matrices g^2 de los defectos M_1 y M_2 dadas en la tabla 5.2.

Las líneas sólidas de la figura 5.8, que se obtuvieron utilizando los datos de la tabla 5.2, indican un buen acuerdo entre la variación angular experimental y la calculada. Sin embargo, debido a

la complejidad y baja resolución de los espectros, los resultados obtenidos para el grupo de resonancias de M_2 son menos precisos que los obtenidos para M_1 .

La resolución de los espectros permite evaluar la posición de los picos debidos a la interacción superhiperfina con los N solo para unas pocas orientaciones de \mathbf{B}_0 , por lo tanto, la información obtenida es insuficiente para determinar las matrices hiperfinas de cada uno de los N ligados a los iones Cu^{II} .

Todos los cálculos descriptos previamente se realizaron utilizando un conjunto de scripts desarrollados con el programa Matlab (Matlab, 2012).

Tabla 5.2: Autovalores y autovectores de las matrices \mathbf{g} y \mathbf{A} de los defectos de $\text{Cu}(\text{II})$ mononuclear M_1 y M_2 , obtenidos a partir de los datos que se muestran en la figura 5.8.

a)		M 1		
	Autovalores	Autovectores		
g_1	2.068(1)	-0.3(5)	-0.8(5)	0.5(5)
g_2	2.069(5)	0.8(5)	0.0(5)	0.6(5)
g_3	2.298(1)	-0.557(3)	0.556(2)	0.618(1)
A_1	$1(1) 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	-0.50(5)	0.39(5)	-0.76(1)
A_2	$25(1) 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	0.66(3)	0.73(3)	-0.06(5)
A_3	$181(1) 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	-0.542(1)	0.546(1)	0.638(1)
b)		M2		
g_1	2.06(8)	0.77(1)	0.60(4)	0.18(8)
g_2	2.014(5)	-0.06(8)	0.36(4)	-0.93(1)
g_3	2.269(4)	-0.63(1)	0.71(1)	0.31(1)
A_1	$80(10) 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	0.73(5)	0.67(5)	-0.0(1)
A_2	$0(20) 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	-0.4(1)	0.4(1)	-0.84(2)
A_3	$160(10) 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	-0.56(2)	0.63(2)	0.53(2)

5.2.3 Variación de los espectros con la orientación del campo magnético a 50 K y 293 K

La posición B_i y el ancho pico a pico ΔB_{pp} de la única línea de resonancia observada a $T = 50 \text{ K}$ (figura 5.4g) y 293 K para cada una de las orientaciones de \mathbf{B}_0 fueron calculadas por ajuste de cuadrados mínimos a los espectros de RPE con una función derivada de una lorentziana.

La figura 5.9 muestra la variación angular de los factores $g^2(\varphi, \theta)$ calculados a partir de los espectros de RPE obtenidos a 33.4 GHz y $T = 293\text{ K}$ (a), a 9.8 GHz y $T = 293\text{ K}$ (b), y a 9.26 GHz y $T = 50\text{ K}$ (c) variando la orientación \mathbf{B}_0 en intervalos de 5° o 10° en los planos cristalinos xy , zx y zy de laboratorio. Los autovalores y autovectores de las matrices \mathbf{g}^2 que se detallan en la tabla 5.3 se obtuvieron por ajuste de cuadrados mínimos de la ecuación 5.2 a los valores de $g^2(\varphi, \theta)$ de las figuras 5.9a-c. Las líneas sólidas de esas figuras se calcularon reemplazando las componentes de las matrices \mathbf{g}^2 (tabla 5.3) en la ecuación 5.2. Los valores de $(g^2)_1$, $(g^2)_2$ y $(g^2)_3$ obtenidos a 293K y a las frecuencias de 33.4 GHz y 9.8 GHz, y a 9.26 GHz y 50 K difieren aproximadamente en un 1%, esas diferencias se deben a incertezas en la alineación de los cristales utilizados en cada medición.

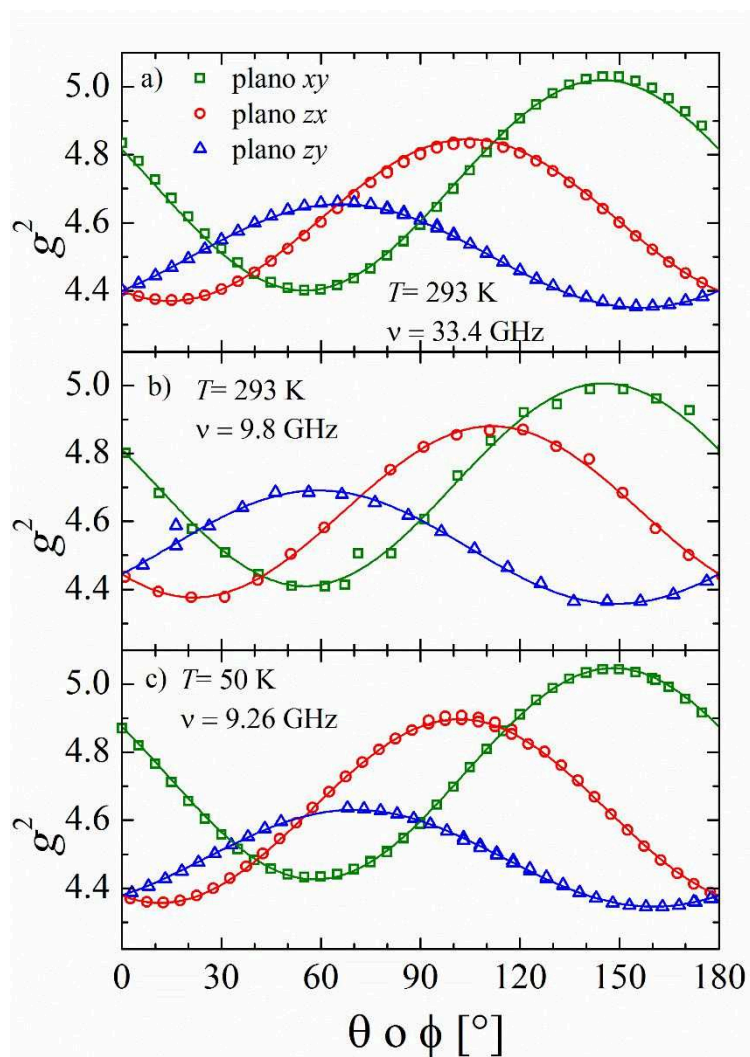


Figura 5.9. Variación angular del factor g^2 del compuesto **2** en función de la orientación de \mathbf{B}_0 en los tres planos del laboratorio, obtenidos a a) 293 K y 33.4 GHz; b) 293 K y 9.8 GHz y c) 50 K y 9.26 GHz. Las líneas sólidas fueron calculadas con las componentes de las matrices \mathbf{g}^2 listadas en la tabla 5.3.

Tabla 5.3: componentes (a), autovalores (b) y autovectores (c) de las matrices g^2 , calculados a partir de los datos de las mediciones de RPE en monocristales del compuesto **2** obtenidos a 293 K, a las frecuencias de 33.4 GHz y 9.8 GHz, y a 9.26 GHz y 50 K.

v	33.4 GHz	9.8 GHz	9.26 GHz
T	293K	293K	50 K
a			
$(g^2)_{xx}$	4.816(1)	4.811(3)	4.875(1)
$(g^2)_{yy}$	4.604(1)	4.603(3)	4.598(1)
$(g^2)_{zz}$	4.399(1)	4.445(3)	4.378(1)
$(g^2)_{xz}$	-0.291(1)	-0.279(4)	-0.278(1)
$(g^2)_{zx}$	-0.116(1)	-0.173(4)	-0.107(1)
$(g^2)_{zy}$	0.112(1)	0.146(4)	0.090(1)
b			
$(g^2)_1$	4.349(1)	4.357(2)	4.345(1)
$(g^2)_2$	4.412(1)	4.416(3)	4.430(1)
$(g^2)_3$	5.059(1)	5.085(2)	5.075(1)
$\langle g_p \rangle = \{1/3[(g^2)_1+(g^2)_2+(g^2)_3]\}^{1/2}$	2.146(2)	2.149(3)	2.149(2)
c			
a_1	-0.08(1)	-0.05(4)	0.03(1)
	-0.47(1)	0.46(4)	-0.31(1)
	0.87(1)	-0.88(2)	0.950(1)
a_2	0.607(1)	0.63(1)	0.556(1)
	0.67(1)	0.69(3)	0.795(1)
	0.42(1)	0.32(5)	0.24(1)
a_3	-0.790(1)	-0.767(1)	-0.830(1)
	0.565(1)	0.546(1)	0.521(1)
	0.235(1)	0.333(1)	0.195(1)

5.2.4 Señal de campo mitad

La figura 5.10 muestra espectros de RPE medidos en función de la temperatura entre 4 K y 30 K con el campo magnético B_0 orientado a $\phi=70^\circ$ del eje x en el plano xy . Se eligió esa orientación porque allí los factores $g^2(\phi,\theta)$ y $A^2(\phi,\theta)$ son mínimos y el splitting hiperfino es pequeño. Para mejorar la relación señal/ruido de la línea de campo mitad, se colectaron y promediaron 9 espectros para cada temperatura. En la parte izquierda de la figura 5.10 se muestran las señales observadas alrededor de 160 mT amplificadas verticalmente 1000 veces,

que son atribuidas a la transición prohibida ($\Delta M_s = \pm 2$). Eaton y col. (Eaton y col., 1983) demostraron que a partir de la medida de la intensidad de la línea de campo mitad es posible calcular la distancia entre espines y la magnitud del acoplamiento anisotrópico espín-espín D . En sistemas dinucleares la relación de intensidades (R) entre la resonancia prohibida ($\Delta M_s = \pm 2$) observada a campo mitad y la permitida ($\Delta M_s = \pm 1$) sólo depende de la distancia entre los espines y se puede calcular utilizando la ecuación:

$$R_{EA} = \frac{\text{intensidad de la transición prohibida } (\Delta M_s = \pm 2)}{\text{intensidad de la transición permitida } (\Delta M_s = \pm 1)} = \frac{2I}{r^6} \cdot \left(\frac{9I}{\nu} \right) \quad 5.6$$

donde r (Å) = distancia espín-espín intramolecular y ν (MHz) es la frecuencia de microonda.

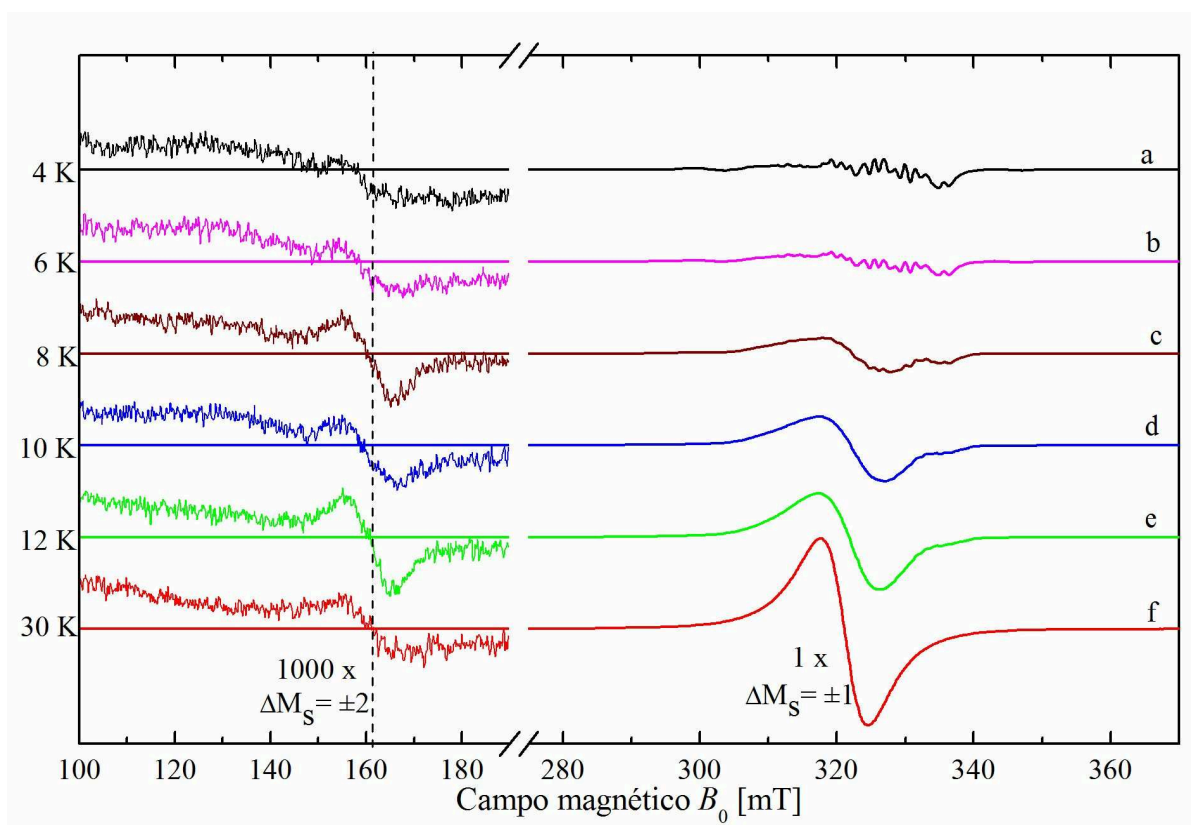


Figura 5.10. Espectros de RPE medidos a 9.26 GHz entre $4 \text{ K} \leq T \leq 30 \text{ K}$ en el compuesto **2** con el campo magnético B_0 orientado a 70° del eje x en el plano xy . En la parte izquierda de la figura, se insertaron las señales observadas alrededor de 160 mT ampliadas 1000 veces.

Con los datos de la figura 5.10e (12 K) se determinó la intensidad de cada transición integrando dos veces las señales y se calculó el cociente entre las intensidades de la transición prohibida ($\Delta M_s = \pm 2$) y permitida ($\Delta M_s = \pm 1$) obteniendo un valor $R_{EA} = 10^{-3}$. Reemplazando el valor del coeficiente R_{EA} calculado en la ecuación 5.6 se obtuvo el valor de $r = 5.22 \text{ Å}$, similar al que se

determina a partir de los datos cristalográficos ($r_c = 4.983(5) \text{ \AA}$) siendo la diferencia entre ambos de 5%. Asumiendo que el término D se debe solamente a la interacción dipolar entre espines y no hay contribución del intercambio anisotrópico, reemplazando el valor de r calculado con la ecuación 5.6 en la ecuación 3.24 se estimó el valor de $D \sim 0.022 \text{ cm}^{-1}$.

5.2.5 Determinación de la constante de intercambio isotrópica J_0

Para analizar la dependencia de la intensidad de la línea de resonancia con la temperatura (Wasson y col., 1968; Weil y Bolton, 2007; Perek y col., 2010), se calculó el cociente $R(T)$ entre la intensidad de la señal (transición permitida) atribuida al compuesto **2** y la de la señal del $\text{Cr}^{\text{III}}:\text{MgO}$ (marcador) para cada uno de los espectros medidos entre $4.7 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$, los resultados se muestran en la figura 5.11 como $T \times R(T)$ vs T . Esos valores decrecen con la disminución de la temperatura como se espera para un sistema dinuclear acoplado antiferromagnéticamente. No se observan diferencia con los valores obtenidos utilizando DPPH como marcador.

La dependencia de la intensidad de la señal con la temperatura sigue el comportamiento descrito por la ecuación de Bleaney–Bowers (ecuación 3.32) (Bleaney y Bowers, 1952; Napolitano y col., 2008; Calvo y col., 2011):

$$T \times R(T) \propto \frac{4}{3 + \exp(-J_0 / k_{\text{B}}T)} \quad 5.7$$

Esta función está normalizada a 1 para $T \rightarrow \infty$. Por ajuste de cuadrados mínimos de la ecuación 5.7 a los datos que muestra la figura 5.11 se obtuvo $J_0 = -28(3) \text{ cm}^{-1}$. También se determinó la variación de la intensidad de la línea de campo mitad con la temperatura, los resultados obtenidos son similares a los calculados a partir de la transición permitida, pero con un error mayor ($\sim 20\%$) debido a la línea de base (ver figura 5.10).

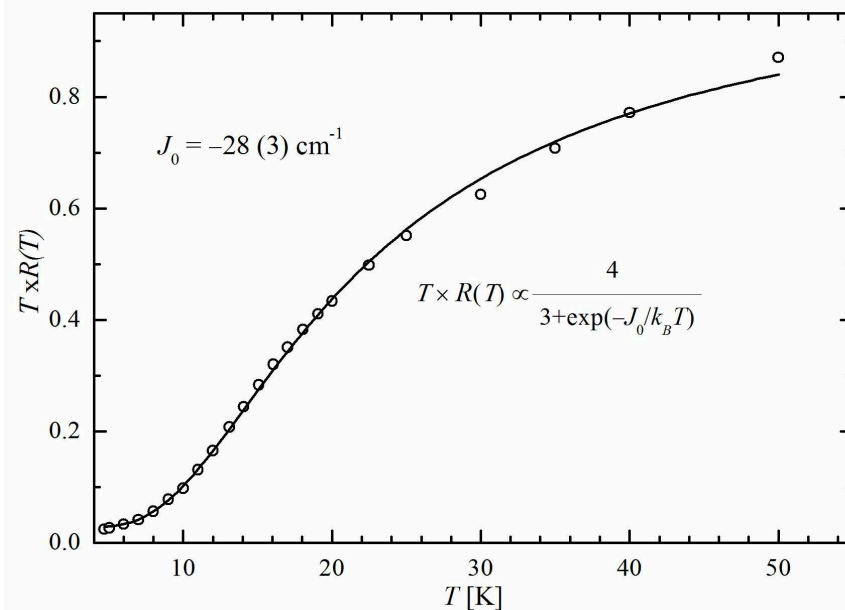


Figura 5.11. Variación $T \times R(T)$ en función de la temperatura calculada para los espectros medidos un monocristal orientado del compuesto **2** entre 4.7 K y 293 K. El término $R(T)$ es el cociente entre la integral del área de la señal atribuida a la unidad dinuclear y la señal del marcador ($\text{Cr}^{\text{III}}:\text{MgO}$) indicado en la figura 5.4 con una línea de puntos. La línea sólida fue obtenida por ajuste de cuadrados mínimos de la ecuación 5.7 a los resultados experimentales, de dicho ajuste se obtuvo el valor del acoplamiento de intercambio $J_0 = -28 \text{ cm}^{-1}$ intradinuclear.

Apéndice del capítulo 5: Espectros de RPE

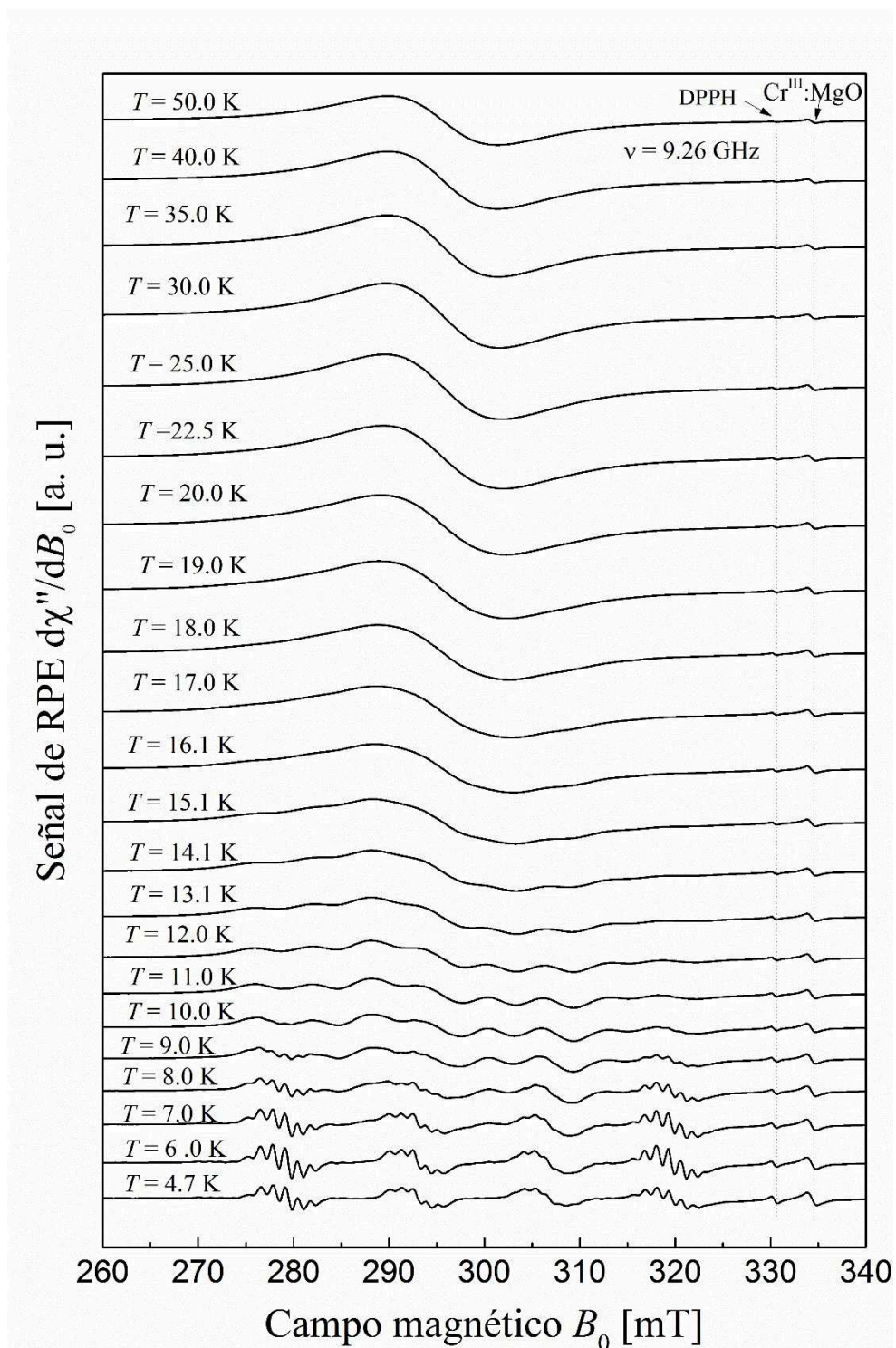


Figura S5.1: Espectros medidos en un monocristal del compuesto **2** entre 4,7 y 50 K para el campo magnético orientado a 132° del eje x en el plano xy del sistema de laboratorio, como se muestra en la inserción de la figura 5.4.

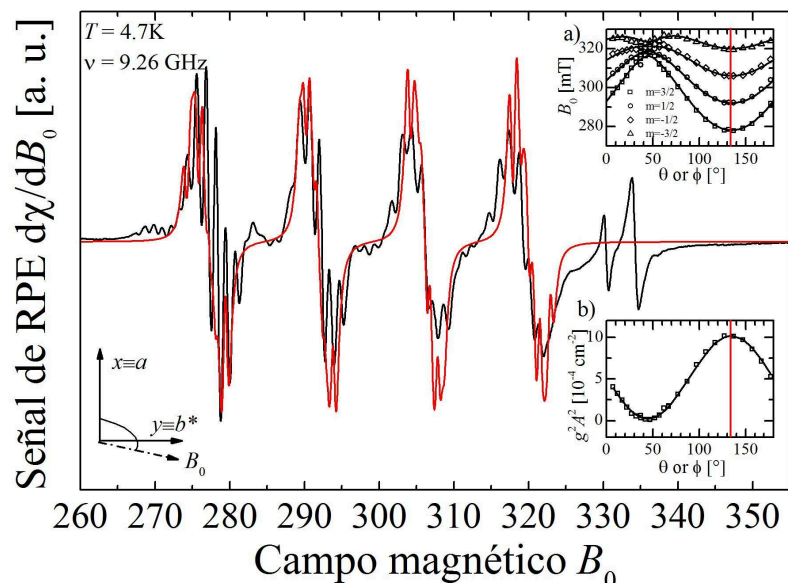


Figura S5.2: Vista ampliada de la figura 5.5a que muestra el desdoblamiento hiperfino de las resonancias de M1 y M2 observadas a 4,7 K (línea de color negro) con \mathbf{B}_0 orientado a 132° del eje x en el plano xy . Las líneas rojas fueron simuladas con las componentes de las matrices \mathbf{g}_{M1} y \mathbf{A}_{M1} dados en la tabla 5.2 y asumiendo $A_{N1} = 8.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ y $A_{N2} = 12 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. La línea vertical azul en el recuadro a) y b) indica la orientación del campo en la cual se obtuvieron los datos.

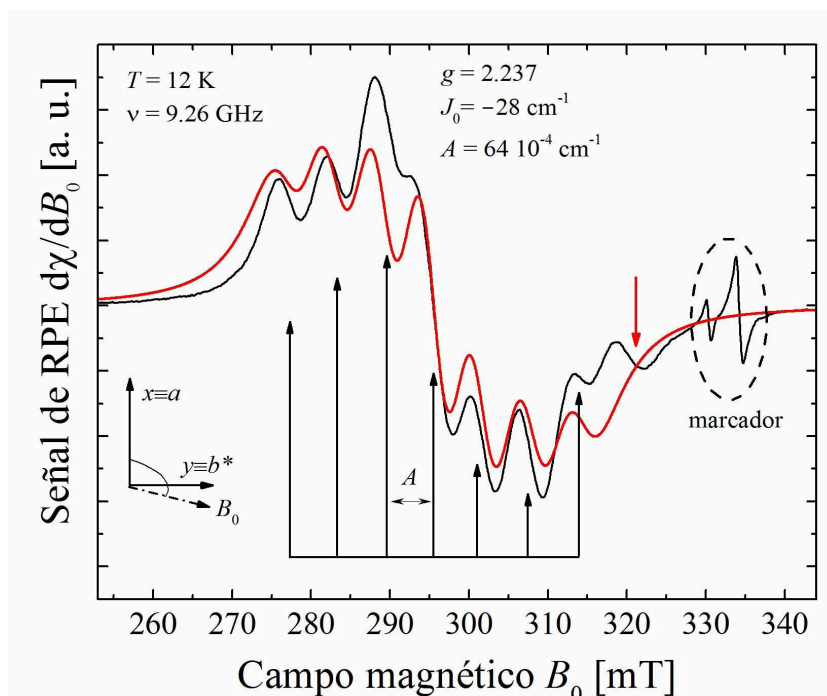


Figura S5.3 Vista ampliada de la figura 5.4d que muestra el desdoblamiento dinuclear hiperfino de la resonancia de los cobres observada en el compuesto **2** a 12 K para la orientación del campo magnético que se describe en el recuadro de la figura 5.4. La resolución es más pobre para otras orientaciones de \mathbf{B}_0 . El espectro dinuclear (línea roja) se simuló usando EasySpin. El pico indicado con una flecha roja corresponde a la resonancia de campo alto del defecto mononuclear M1.

Análisis y discusión de los resultados de RPE

En este capítulo se analizan los resultados de RPE todos los compuestos; se estudian las orientaciones de las matrices g de los iones Cu que se relacionan con la estructura molecular de cada compuesto. Se discute la dependencia de la intensidad de la señal de RPE con la temperatura y se la vincula con población de los niveles de energía. Se analizan las matrices g y A de los defectos cristalinos de Cu mononuclear observadas en el compuesto **2** y se la relaciona con los sitios de Cu de la unidad dinuclear. Luego, se discuten los resultados obtenidos para J y J' en función de las características estructurales de las uniones químicas que conectan los iones Cu. Finalmente se comparan los resultados de los experimentos de RPE con mediciones de susceptibilidad magnética obtenida por otros autores.

Es importante destacar que no existen referencias bibliográficas reportando la compleja estructura hiperfina de impurezas paramagnéticas presentes en un sistema concentrado como el que se estudia en este trabajo. La obtención del valor de D en un compuesto que no muestra el desdoblamiento de las líneas de resonancias que surge de la interacción anisotrópica espín-espín es otro aporte relevante de este trabajo.

6.1 Matrices g moleculares de las unidades dinucleares

Según los resultados cristalográficos, las matrices g_{Cu1} y g_{Cu2} de los iones Cu^{II} en la unidad dinuclear definidas en la ecuación 3.26 en los compuestos **1** y **2** deben tener direcciones principales diferentes, por lo que se observarían dos resonancias. Sin embargo, se observa una única línea para $T \geq 4$ K en **1** y para $T \geq 18$ K en **2**, para todas las orientaciones del campo, indicando que las resonancias de los dos sitios de cobre colapsan debido a la interacción de intercambio entre Cu^{II} en unidades dinucleares vecinas. La matriz g obtenida de los experimentos es el promedio de las matrices g (ver tablas 5.1 y 5.3) de los sitios individuales: $\langle g \rangle = (g_{\text{Cu1}} + g_{\text{Cu2}})/2$ (Calvo y col., 1980; Calvo y Mesa, 1983; Gennaro y col., 1987) y en consecuencia no se puede obtener información acerca de las matrices g individuales en la unidad dinuclear.

Por el contrario, los compuestos **3**, **4** y **5** están formados por dos subunidades $[\text{Cu}(\text{L})\text{P}_2\text{O}_7]$ ($\text{L} = \text{bpa}$, bipy) relacionadas por una operación de inversión, en consecuencia, g_{Cu1} y g_{Cu2} son iguales para los dos cobres y sólo debe observarse una resonancia, como muestran los resultados experimentales (figura 5.3), correspondiendo la matriz g obtenida (ver tabla 5.1) a los dos sitios moleculares indistinguibles.

Las variaciones angulares de las posiciones de la línea de resonancia observada en los tres planos estudiados a 33.8 GHz y $T = 293$ K en los compuestos **1**, **3**, **4** y **5** y a 33.4 GHz y 9.26 GHz a $T \geq 50$ K en **2** permitieron calcular los valores de $g^2(\varphi, \theta)$ (figuras 5.2 y 5.10, respectivamente) y los autovalores y autovectores de las matrices g^2 (tablas 5.1 y 5.3). La tabla 6.1 muestra los valores de las componentes principales de las matrices g de los compuestos **1** a **5**. En todos ellos la componente axial g_3 se elige como la mayor y g_1 es la menor. Esos valores indican que el orbital fundamental es predominantemente el $d(x^2-y^2)$ (Weil y Bolton, 2007; Abragam y Bleaney, 1970), como se discutió en la sección 3.2.1.

Tabla 6.1: componentes principales de las matrices g obtenidas a partir de los datos de las mediciones de RPE en monocristales a 293 K y banda Q para los compuestos **1** a **5**

Compuesto	1	2	3	4	5
g_1	2.048	2.085	2.05	2.065	2.063
g_2	2.074	2.100	2.087	2.080	2.066
g_3	2.264	2.250	2.303	2.302	2.283

Las diferencias observadas entre las componentes g_1 y g_2 en los compuestos **3** y **4** se deben a una pequeña mezcla entre el orbital $d(x^2-y^2)$ y el dz^2 debido al acoplamiento espín-órbita (Hitchman y col., 1987). Para visualizar la información obtenida a partir de las direcciones principales de las matrices g , la figura 6.1 muestra un esquema de las moléculas de los compuestos **1** a **5** y las direcciones de los autovectores correspondientes a los autovalores $(g^2)_3$ (ver tablas 5.1 y 5.3) expresados en los ejes xyz utilizados en los experimentos de RPE y los ejes cristalinos expresados en las bases ortogonales ab^*c^* , a^*bc^* o a^*b^*c (Giacovazzo y col., 2011) y que se describen en la tabla 2.1. Usando los datos cristalográficos y el programa Mercury (Macrae y col., 2006) se calcularon las direcciones de las normales n al plano de los ligandos de los iones Cu^{II} en los compuestos **3**, **4** y **5** y el promedio de las normales a los sitios de Cu1 y Cu2, $\langle n \rangle = (n_1 + n_2)/2$ en los compuestos **1** y **2** en la terna xyz de laboratorio así como los ángulos entre esas normales y las direcciones de los autovalores $(g^2)_3$ (ver tabla 6.2). Los resultados obtenidos por RPE, incluidos en la tabla 6.2, muestran un buen acuerdo con los cristalográficos (ver figura 6.1). Las pequeñas diferencias se atribuyen a errores en la alineación de las aristas de los cristales con las del portamuestra.

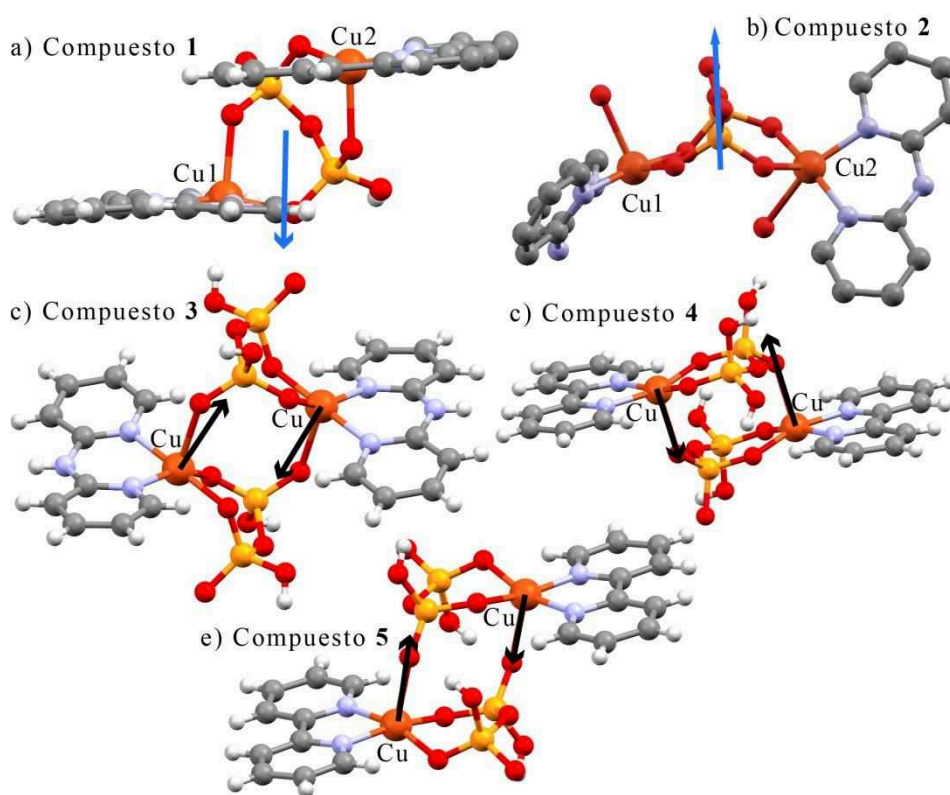


Figura 6.1. Comparación de las direcciones axiales de las matrices g obtenidas por EPR con la información estructural de los sitios de Cu de los compuestos **1** a **5** detalladas en la tabla 6.2. a), b) Las flechas azules indican las direcciones de los autovalores $\langle (g^2)_3 \rangle = (\langle g_{Cu1} \rangle_3 + \langle g_{Cu2} \rangle_3)/2$, c), d) y e) Las flechas negras sobre los iones Cu^{II} indican las direcciones de los autovalores $(g^2)_3$ moleculares.

Tabla 6.2. Orientación de las normales a los sitios de iones Cu^{II} , calculadas a partir de los datos estructurales y los ángulos que forman con las direcciones de los autovalores $(g^2)_3$ para los compuestos **1 a 5** expresados en el sistema de referencia del laboratorio xyz a $T = 293$ K.

Compuesto	1	2	3	4	5	
ν (GHz)	33.8	9.8	33.4	33.8	33.8	
a_3	-0.437(1)	-0.767(1)	-0.790(1)	0.286(1)	0.630(1)	-0.709(1)
	0.897(1)	0.546(1)	0.565(1)	-0.653(1)	-0.520(1)	-0.254(1)
	-0.053(1)	0.333(1)	0.235(1)	0.701 (1)	-0.570(1)	0.659(1)
	$\langle n \rangle = (n_1+n_2)/2$	$\langle n \rangle = (n_1 + n_2)/2$	n	n	n	
	-0.381(1)		-0.7015	0.159(1)	0.671(1)	-0.706(1)
<i>Normal</i>	0.915(1)		0.5145	-0.691(1)	-0.463(1)	-0.285(1)
	-0.134(1)		0.2585	0.704(1)	-0.579(1)	0.648(1)
Ángulo [°]	5.7(1)	5.0(1)	3.0(1)	8.0(1)	4.0(1)	1.9(1)

6.2. Dependencia con la temperatura de las intensidades de las señales de RPE

Las dependencias con T de los espectros es consecuencia de la interacción de intercambio dinuclear J_0 y de los pequeños acoplamiento J' entre unidades vecinas; pueden ser analizados con el Hamiltoniano de espín

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_u + \sum_{u,u'} \mathcal{H}_{u,u'} \quad (6.1)$$

donde \mathcal{H}_u está dada por la ecuación 3.26 y $\mathcal{H}_{u,u'}$ corresponde al acoplamiento entre unidades dinucleares vecinas. Cada unidad dinuclear ve un entorno diferente, y $\mathcal{H}_{u,u'}$ tiene una distribución de los valores que es dependiente del tiempo, como consecuencia de la dinámica de los espines. Anderson y Weiss y otros (Anderson y Weiss, 1953; Anderson, 1954; Abragam y Bleaney, 1970; Calvo, 2007) mostraron que los acoplamientos de intercambio J' pueden promediar a cero la estructura de las líneas de resonancia magnética debidas a los acoplamientos dipolar, fino e hiperfino. Estas ideas se han utilizado para estimar la magnitud de pequeñas interacciones de intercambio a partir de datos de RPE (Hoffmann y col., 1994; Martino y col., 1995; Calvo, 2007; Napolitano y col., 2008; Perek y col., 2010; Abud y col., 2011).

6.2.1 Resultados de RPE en los compuestos 1, 3, 4 y 5

Los compuestos **1**, **3**, **4** y **5** son dinucleares desde el punto de vista estructural. Sin embargo, como se observa en la figura 5.3, la intensidad de la línea de RPE obtenida como área del espectro integrado sigue la ley de Curie ($1/T$) en el rango de T entre 4 y 293 K, indicando características típicas de estructuras de Cu^{II} mononucleares y permitiendo establecer un límite superior $|J_0| < 2\text{cm}^{-1}$ para los acoplamientos de intercambio intradinuclear. Esos espectros de RPE medidos entre $4\text{ K} < T < 293\text{ K}$ en monocristales orientados muestran una única resonancia para cualquier orientación del campo magnético sin la estructura fina dinuclear esperada ni acoplamientos hiperfinos con los espines nucleares de cobre. Tampoco se observa la línea de campo mitad característica de esos sistemas. Para anular las estructuras dinucleares e hiperfinas, como ocurre en estos compuestos, las interacciones $\mathcal{H}_{\text{cu,u}'}$ deben tener magnitudes mayores que esos acoplamientos (Passeggi y Calvo, 1995), condición que permite estimar límites inferiores de los valores de $|J'|$ a partir de cálculos sencillos.

El módulo de la interacción espín-espín anisotrópica D es la suma de las contribuciones anisotrópica al intercambio $|D_{\text{anis}}|$ (ecuación 3.12) y la interacción dipolo-dipolo $|D_{\text{dip}}|$ (ecuación. 3.24). Cuando $|J_0| < 30\text{ cm}^{-1}$, $|D_{\text{anis}}|$ es despreciable (Bencini y Gatteschi, 1990; Weil y Bolton, 2007); en consecuencia, D se estima asumiendo que sólo la interacción dipolo-dipolo es relevante. Esta estimación que permite establecer una cota inferior para $|J'|$ en los compuestos **1**, **3**, **4** y **5** que se incluyen en la tabla 6.3, considerando que son suficientes para anular la estructura fina (término D) y los acoplamientos hiperfinos de iones Cu^{II} con sus núcleos ($A_{\text{H Cu}} \sim 2 \times 10^{-2}\text{ cm}^{-1}$). Esas interacciones J' entre unidades dinucleares vecinas son transmitidas a través de los caminos químicos descritos en el capítulo 4.

Tabla 6.3. Magnitudes estimadas de las constantes de intercambio isotrópica J_0 e interacciones de intercambio entre unidades dinucleares vecinas J' para los compuestos **1** a **5**. Los valores de J_0 y $|D|$ informados para el compuesto **2** fueron obtenidos de los espectros de RPE.

Compuesto	1	2	3	4	5
$ J_0 $ [cm^{-1}]	< 2	28	< 2	< 2	< 2
$ J' > D$ [cm^{-1}]	0.025	0.022	0.032	0.024	0.020

6.2.2 Resultados de RPE en el compuesto 2

A diferencia de los compuestos **1**, **3**, **4** y **5**, el compuesto **2** muestra una rica dependencia de la forma de los espectros de RPE con la temperatura resultado de dos tipos de sistemas de espines: *unidades dinucleares* y *defectos mononucleares* M_1 y M_2 , que contribuyen al espectro en

diferentes rangos de T como muestra la figura 6.2. A medida que aumenta T , se producen cambios en los espectros que son originados por las interacciones de los defectos con las unidades dinucleares y por las unidades dinucleares entre ellas.

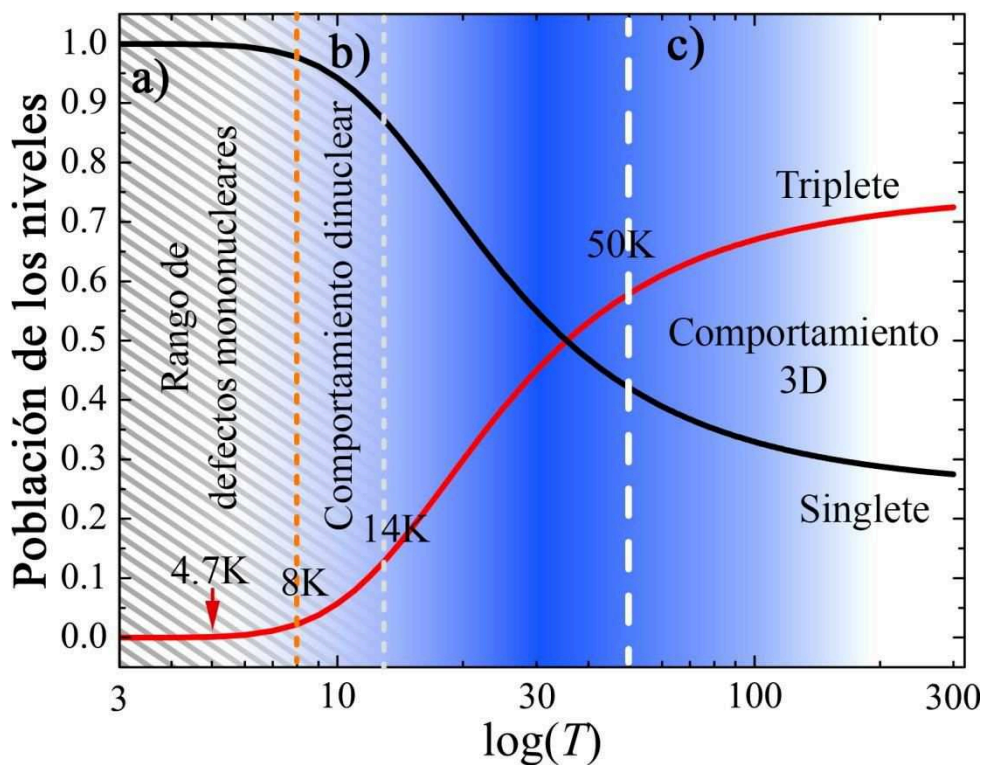


Figura 6.2. Poblaciones de los estados singlete y triplete de la unidad dinuclear del compuesto **2** en función de la temperatura. La figura destaca el comportamiento de los espectros de RPE que surgen de esas poblaciones. Las distintas regiones se describen en el texto.

6. 2.2.1 Especies mononucleares

El acoplamiento AFM entre los espines de las unidades dinucleares produce una separación J_0 entre sus niveles singlete y triplete; cuando $T \ll |J_0/k_B|$, sólo está poblado el estado singlete no magnético y no se observa señal de RPE. Esto ocurre en el compuesto **2** a $T < 8$ K; en consecuencia, la contribución al espectro que se observa es la de dos tipos de defectos M_1 y M_2 que, siendo paramagnéticos (mononucleares), dan señales de EPR cuyas intensidades crecen como $1/T$, más intensas a T más bajas, siguiendo la ley de Curie. Esas señales de RPE observadas entre 4.7 K y 8 K, muestran los acoplamientos hiperfinos que se atribuyen a esos dos tipos de defectos cristalinos M_j ($j = 1, 2$) que contienen Cu^{II} mononuclear. Los desdoblamientos superhiperfinos evidencian las interacciones de esos iones Cu^{II} con dos N cercanos, lo que permite presumir que se encuentran ligados a una molécula de bpa.

La variación angular de las posiciones centrales de los grupos de líneas de resonancias permitió obtener las matrices \mathbf{g} moleculares de los sitios mononucleares y de la separación de las líneas se determinaron las matrices hiperfinas \mathbf{A} (ver tabla 5.2). Dentro del error experimental se observa que el sitio del defecto M_1 tiene simetría axial, siendo las direcciones de los autovalores \mathbf{g}_3 y \mathbf{A}_3 similares a las esperadas para Cu^{II} en configuración cuadrado planar de ligandos (Weil y Bolton, 2007; Abragam y Bleaney, 1970). Los valores de las componentes de las matrices \mathbf{g} moleculares de los defectos M_1 y M_2 son similares a los obtenidos en los otros pirofosfatos estudiados, y característicos de iones Cu^{II} con orbital fundamental $d(x^2-y^2)$.

Para identificar M_1 y M_2 con los sitios cristalinos de la molécula del compuesto **2**, se compararon las orientaciones de las matrices \mathbf{g}_{M1} y \mathbf{g}_{M2} con las de los sitios de Cu^{II} en el cristal expresados en la terna xyz de laboratorio (ver tabla 2.1). Utilizando los datos cristalográficos y el programa Mercury (Macrae y col., 2008) se calcularon las normales \mathbf{n}_1 y \mathbf{n}_2 a los planos de ligandos del Cu1 (N1A, N2A, O6 y O2) y Cu2 (N1B, N2B, O7 y O1) en la terna xyz (tabla 2.1) y los ángulos entre la dirección de la normal y el autovalor \mathbf{g}_3 de cada defecto. La dirección axial \mathbf{g}_3 de la matriz \mathbf{g}_{M1} forma un ángulo de $\sim 4^\circ$ con la normal al plano de los ligandos del Cu1 en la estructura cristalina. El ángulo formado entre la dirección del autovalor $(\mathbf{g}_3)_{M2}$ y la normal al mejor plano de los ligandos ecuatoriales del Cu2 es $\sim 24^\circ$. Entonces, los resultados obtenidos para el sitio M_1 sugieren que corresponden a unidades que carecen del ion Cu2, y donde la distorsión molecular del sitio de Cu1 es pequeña, mientras que el sitio mononuclear menos abundante M_2 corresponde a unidades que no contienen Cu1. En este caso, la diferencia entre el valor del ángulo cristalográfico y el obtenido en las mediciones de RPE pueden atribuirse a dos factores: un mayor error en la determinación de las posiciones de las líneas de la resonancia y una mayor distorsión del sitio M_2 , hechos compatibles con la fuerte restricción impuesta al pirofosfato por la estructura cristalina. La ausencia de un segundo ión Cu^{II} en esas estructuras genera un desbalance de cargas en los sitios y se presume que la compensación de esas cargas podría involucrar átomos no paramagnéticos presentes en el sistema que no pueden detectarse por RPE.

La figura 6.3 muestra moléculas dinucleares de **2** identificando los sitios M_1 , (a), y M_2 , (b), las flechas negras indican las direcciones axiales (\mathbf{g}_3) de las matrices \mathbf{g}_{M1} y \mathbf{g}_{M2} .

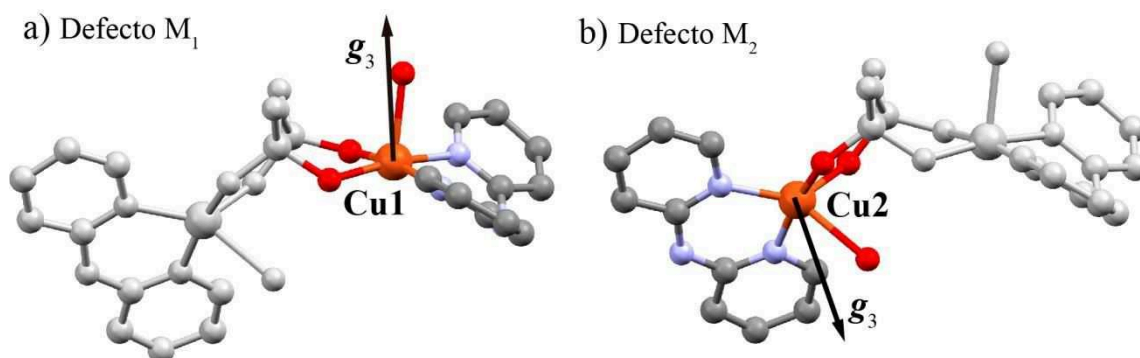


Figura 6.3 . Comparación de la dirección axial de las matrices g de los sitios de los defectos mononucleares M_1 (a) y M_2 (b) con la información estructural de los sitios de Cu1 y Cu2. Las flechas indican las direcciones de g_3

La existencia de defectos cristalinos o trazas de impurezas que se comportan como sistemas mononucleares paramagnéticos está descrita en la bibliografía (Kahn, 1993; Zvyagin y col., 2006; Perek y col., 2010; Calvo y col., 2011; Paredes-García y col., 2013), sin embargo, esta es la primera vez que datos de RPE en monocristales permiten estudiar en detalle esas estructuras.

La susceptibilidad y la intensidad de los espectros de EPR de los defectos siguen la dependencia de Curie-Weiss ($1/T$) con la temperatura y la contribución de estas trazas son importantes a baja T cuando están magnéticamente aisladas del material AFM que solo tiene poblado el estado singlete. Zvyagin y col. (Zvyagin y col., 2006) estudiaron por técnicas de RPE monocristales de $BaCuSi_2O_6$ (compuesto dinuclear AFM) que muestran una estructura fina (termino D) y, por debajo de 7K, observaron el patrón típico de hiperfina de iones Cu^{II} en estructuras mononucleares, cuyo origen no identificaron.

6.2.2.2 Unidad dinuclear

Los resultados de las mediciones de RPE en **2** realizadas entre $10\text{ K} < T < 18\text{ K}$ (figuras 5.4 d-f) muestran algunas características de un sistema dinuclear como la estructura hiperfina, la dependencia de la intensidad con la temperatura y la línea de campo mitad. A $T \sim 12\text{ K}$ (figura 5.4d) se observan siete picos con intensidades relativas $\sim 1: 2: 3: 4: 3: 2: 1$, con un parámetro hiperfino $A \sim 64 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$, que es la mitad del esperado para Cu^{II} mononuclear. Esa estructura hiperfina es el resultado del acoplamiento entre los espines electrónicos de los dos iones Cu^{II} con sus núcleos. Además, como muestra la figura 5.11, la intensidad de la resonancia varía con la temperatura siguiendo la ecuación de Bleaney y Bowers para la susceptibilidad de moléculas dinucleares, consecuencia del desdoblamiento singlete-triplete $|J_0| = 28\text{ cm}^{-1}$.

Los espectros medidos en **2** no muestran el desdoblamiento entre las líneas de resonancia que es provocado por la anisotropía de la interacción espín-espín D . Sin embargo, un logro importante de este trabajo fue determinar la magnitud de la interacción espín-espín D en ausencia de esa estructura fina, observando y cuantificando la resonancia de campo mitad que caracteriza a los sistemas dinucleares y que se origina por las transiciones prohibidas ($\Delta M = \pm 2$) entre estados del triplete, derivadas de mezclas producidas por el término D (Weil y Bolton, 2007). Eso se debe a que el desdoblamiento de las resonancias permitidas depende linealmente del parámetro D mientras que la intensidad de la transición de campo mitad es proporcional a D^2 (Eaton y col., 1983; Coffman y Pezeshk, 1986). Por ello, la modulación de la interacción espín-espín introducida por el acoplamiento de intercambio entre las unidades promedia a cero el desdoblamiento (splitting), pero no destruye la transición prohibida. A partir de la intensidad relativa de esa transición prohibida (que no se observa en los otros compuestos estudiados) se pudo calcular $D \sim 0.022 \text{ cm}^{-1}$. Ese resultado fija un límite inferior $|J'| > D$ para las interacciones entre unidades dinucleares vecinas que anulan la estructura fina producida por D .

6. 2.2.3 Interacción entre unidades dinucleares

Como muestra la figura 6.2, el aumento de temperatura produce un incremento de la población de los estados tripletes, generando interacciones entre unidades dinucleares vecinas (término $\mathcal{H}_{u,u'}$ en la ecuación 6.1), produciendo que las excitaciones triplete “viajen” en el cristal, tal como se describe para las llamadas excitaciones triplete o triplones (Nordio y col., 1966; Sachdev y Bhatt, 1990; Kumar, 2010; Zapf y col., 2014).

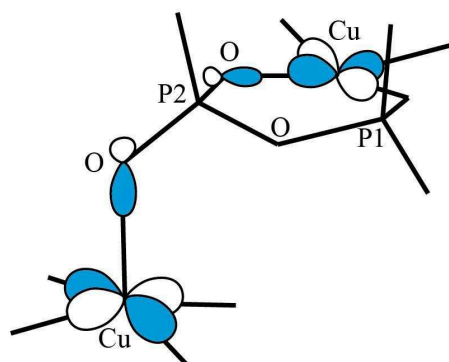
En el rango (b) de la figura 6.2 entre 8 K y 18 K, la población del estado triplete es pequeña, pero aumenta rápidamente, y las excitaciones triplete viajan sin interactuar en el material y se observan los efectos característicos de un sistema dinuclear (sección 6.2.2.2). Por encima de $T \sim 8 \text{ K}$ los espectros muestran acoplamiento hiperfino con los dos núcleos de cobre de las unidades dinucleares (figuras 5.4c-e) y colapsa para $T > 14 \text{ K}$. Al aumentar la temperatura, el número de excitaciones triplete aumenta, al igual que sus interacciones, ensanchando su dispersión espacial y promediando las estructuras fina e hiperfina (ver figura 5.4e). Por encima de 18 K la estructura hiperfina es destruida por el aumento de las excitaciones magnéticas y la deslocalización de los estados triplete, lo que indica que las excitaciones tienen una dinámica de espín más rápida que los tiempos característicos relacionados con el acoplamiento hiperfino.

El comportamiento observado a $T > 50\text{K}$ se atribuye a una matriz 3D de unidades dinucleares acopladas y la única línea observada en el intervalo (c) de la figura 6.2 tiene una matriz- g que resulta de promediar los factores g de Cu1 y Cu2, y del colapso de las estructuras hiperfinas de los núcleos de Cu y N, y el término de estructura fina D .

6.3 Correlaciones magneto-estructurales en los cinco compuestos estudiados

Los experimentos de RPE permitieron evaluar las interacciones intradinucleares J_0 y estimar interdinucleares, J' cien veces más pequeñas, en los compuestos **1** a **5**. Las magnitudes de los acoplamientos de intercambio dependen esencialmente de los caminos electrónicos que conectan los iones metálicos, por lo que deben correlacionarse con la estructura cristalina y molecular de los compuestos. En todos los compuestos estudiados en este trabajo, los Cu^{II} en las moléculas dinucleares están conectados por dos puentes O-P-O. Sin embargo, como se muestra en la tabla 6.3 la magnitud del acoplamiento de intercambio isotrópico J_0 obtenido para el compuesto **2** ($J_0 = -28 \text{ cm}^{-1}$) es al menos 15 veces mayor que el límite máximo estimado para los compuestos **1**, **3**, **4** y **5** ($|J_0| < 2 \text{ cm}^{-1}$). Esos resultados solo pueden explicarse analizando factores estructurales como la distancia Cu-Cu, longitud del camino químico y tipo de unión entre iones metálicos. La menor distancia Cu-Cu es de 4.548 \AA en **3** (tabla 4.1) y la mayor es 5.362 \AA para **5** y vale 4.898 \AA , 4.983 \AA y 5.024 \AA para **1**, **2** y **4** respectivamente. Por otro lado, la longitud de los puentes O-P-O es similar en los 5 compuestos, siendo la diferencia entre el puente más corto (6.981 \AA en **2**) y el más largo (7.222 \AA en **5**) $\sim 15\%$. Sin embargo, la forma en que conectan los Cu^{II} es diferente; en los compuestos **1**, **3**, **4** y **5** la unión es de tipo ecuatorial-apical mientras que en el compuesto **2** es ecuatorial-ecuatorial. Eso indica que el factor determinante de las magnitudes de la constante de acoplamiento de intercambio es el tipo de unión entre iones Cu dinucleares. Como se discutió en el capítulo 3 el valor de J_0 depende de la superposición de los orbitales magnéticos. En los compuestos **1**, **3**, **4** y **5** el orbital del O del grupo PPI que ocupa la posición apical está orientado desfavorablemente (ver figura 6.4a) para interactuar con el orbital del ion Cu que es predominantemente $d(x^2-y^2)$ y la superposición en ese tramo del camino químico se reduce considerablemente, en consecuencia, el valor de J_0 es pequeño.

a) Ecuatorial- Apical



b) Ecuatorial - Ecuatorial

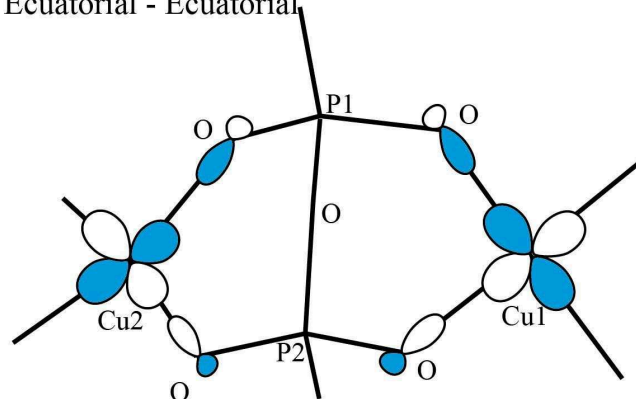


Figura 6.4 : *esquemas indicativos de las orientaciones de los orbitales magnéticos del Cu y el O en caminos químicos: a) apical-ecuatorial y b) ecuatorial-ecuatorial*

En el compuesto **2**, los orbitales de los O2, O6 y O1, O7 ecuatoriales que forman parte del puente pirofosfato están orientados hacia los orbitales de los iones Cu1 y Cu2 respectivamente (ver figura 6.4b), facilitando la deslocalización del orbital magnético a través del puente O–P–O, favoreciendo la interacción magnética. Esto explica las diferencias entre los valores de J_0 calculados para los compuestos **1** a **5**. También se concluye que la misma relación entre la magnitud de J_0 y el camino químico se observa en pirofosfatos de cobre estudiados por otros autores, que resumimos en la tabla 6.4.

Tabla 6.4: Interacciones de intercambio J_0 entre iones Cu transmitidas a través de puentes pirofosfatos.

Compuesto	Estructura	J_0 (cm ⁻¹)	Tipo de unión	Referencia
{[Cu(bipy)(<i>cis</i> -H ₂ P ₂ O ₇)] ₂ }.3H ₂ O	Dinuclear	+0.86	Ecuatorial-Apical	(Marino y col., 2011)
(bipy)Cu(H ₂ O)] ₂ (μ-P ₂ O ₇).7H ₂ O	Dinuclear	-20	Ecuatorial-Ecuatorial	(Kruger y col., 2001)
{[Cu(phen)(H ₂ O)] ₄ (HP ₂ O ₇) ₂ }(ClO ₄) ₂ .4H ₂ O	Tetranuclear	$J_a = -7.9$ $J_b = -46.9$	Ecuatorial-Ecuatorial Ecuatorial-Ecuatorial	(Marino y col., 2011)
{[Cu ₂ (phenam) ₂ (P ₂ O ₇)] ₂ .25H ₂ O} _n	Tetranuclear	$J_a = -87.9$ $J_b = -5$ $J_b = +5$	Ecuatorial-Ecuatorial Ecuatorial-Ecuatorial Ecuatorial-Apical	(Marino y col., 2011)
[Cu ₄ (bpa) ₄ (μ-P ₂ O ₇) ₂].11H ₂ O	Tetranuclear	$J_{13} = -47$ $J_{14} = -23$	Ecuatorial-Ecuatorial Ecuatorial-Apical	(Xu y col., 2008)

bipy = biperidina, phen = fenantrolina, phenam = fenantrolinamina, bpa = biperidilamina
Los valores de J_0 se obtuvieron a partir de mediciones de susceptibilidad magnética.

En base a esos resultados se concluye que el puente O_{ecuatorial}–P–O_{ecuatorial} entre Cu dinucleares es más eficiente para transmitir las interacciones de intercambio que el O_{ecuatorial}–P–O_{apical}. Esas

diferencias en J asociadas al camino químico también se han observado en otro tipo de complejos dinucleares de Cu. Experimentalmente se ha probado que caminos que involucran sólo puentes carboxilato ecuatoriales (en lugar de puentes ecuatoriales-apicales) muestran acoplamientos casi dos órdenes de magnitud mayor que los caminos ecuatoriales-apicales (Passeggi y Calvo, 1989; Levstein y Calvo, 1990; Tokii y col., 1990; Kumar, 2010).

En cuanto a las interacciones entre unidades dinucleares vecinas, los experimentos de RPE permitieron estimar un valor mínimo de $J' > 0.02 \text{ cm}^{-1}$ para todos los compuestos estudiados, considerando la destrucción de las estructuras hiperfinas.

Los resultados de RPE obtenidos en **1**, **3**, **4** y **5** a $T > 4 \text{ K}$ y en **2** a $T \geq 50 \text{ K}$ indican que las unidades dinucleares interactúan formando sistemas tridimensionales de espines débilmente acoplados, en consecuencia, J' es el resultado de las contribuciones de las interacciones interd nucleares transmitidas por todos los caminos que las conectan. Dada la complejidad y la baja simetría de estos sistemas con los datos de RPE que disponemos no es posible diferenciar en forma detallada las interacciones de intercambio transmitidas por cada uno de los caminos cuyas contribuciones son cuánticamente aditivas, es decir pueden interferir en forma destructiva. Cualitativamente podemos decir que, como se discutió en el capítulo 4, en el compuesto **1** el acoplamiento de intercambio es transmitido por dos tipos de caminos: interacción π -cación entre Cu1 y moléculas de terpy de unidades dinucleares cercanas y a través de *puentes de hidrógeno* entre moléculas de H_3PO_4 . En los compuestos **2**, **4** y **5** unidades dinucleares vecinas se conectan por caminos químicos que incluyen interacciones de *apilamiento π - π* y *puentes de hidrógeno*, mientras que en el compuesto **3** los únicos caminos para transmitir el intercambio son los *puentes de hidrógeno* entre grupos $[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]^{-2}$.

Los valores de $|J'|$ estimados para estos compuestos son consistentes con los encontrados por otros autores en complejos de Cu con esos tipos de interacciones. Costa y col. (Costa-Filho y col., 2004) evaluaron un intercambio $|J| = 0.0035 (7) \text{ cm}^{-1}$ transmitido por interacción π -cación en el compuesto $\text{Cu}(\text{glycyl-L-triptofanato}) \text{H}_2\text{O}$.

Para interacciones de intercambio entre Cu^{II} transmitidas por apilamiento π - π (Brondino y col., 1997) determinaron un intercambio $|J| = 0.0020 \text{ cm}^{-1}$ en $\text{Cu}(\text{L-aspartato})(1,10\text{-fenantrolina})$; Calvo y col. (Calvo y col., 2011) encontraron $|J'| = 0.0400 \text{ cm}^{-1}$ entre unidades dinucleares de $\text{Cu}_2(\text{acetato})_2(1,10\text{-fenantrolina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$; Venegas-Yazigi y col. (Venegas-Yazigi y col., 2011) en el compuesto $[(\text{Cu}(2,2'\text{-bipyridina})(\text{etilendiamina}))(\text{Cu}(2,2'\text{-$

bipyridina)(H₂O)(VO₃)₄]_n hallaron un valor de $|J_4| = 0.0034 \text{ cm}^{-1}$. Mientras tanto, para interacciones magnéticas transmitidas a través de puentes de hidrógeno: Martino y col (Martino y col., 1995) estimaron un valor $|J_F| = 0.096(15) \text{ cm}^{-1}$ entre Cu^{II} de una misma capa y $|J_{AF}| = 0.017(5) \text{ cm}^{-1}$ entre Cu^{II} de capas próximas en Cu(L-isoleucina)₂H₂O; Sartoris y col (Sartoris y col., 1999) obtuvieron en Cu(DL,proline)₂H₂O un acoplamiento $|J'| = 0.033 \text{ cm}^{-1}$ ($l_{\text{Cu-Cu}} = 11.46 \text{ \AA}$, $l =$ longitud del camino); Santana y col (Santana y col., 2005) en Cu(L-arginine)₂(SO₄).(H₂O)₆ determinaron $|J_2| = 0.006 \text{ cm}^{-1}$ ($l_{\text{Cu-Cu}} = 19.18 \text{ \AA}$) y Vieira y col. (Vieira y col., 2006) obtuvieron $|J| = 0.0012(2) \text{ cm}^{-1}$ para el compuesto [L-alaninato-L-fenilalaninato-cobre-(II) monohidrato]cadena ($l_{\text{Cu-Cu}} = 18.34 \text{ \AA}$).

6.4 Comparación de los resultados de RPE con mediciones de susceptibilidad magnética

Al comparar las magnitudes de J obtenidos a partir de resultados de RPE y de susceptibilidad magnética hay que tener en cuenta que RPE es una técnica espectroscópica que permite evaluar independientemente acoplamientos diferentes entre iones y obtener información de la dinámica del sistema de espines, mientras que de la susceptibilidad (propiedad termodinámica) solo se puede obtener un promedio de todos los acoplamientos.

Kruger y col. (Kruger y col., 2001) e Ikotun y col. (Ikotun y col., 2008) midieron la susceptibilidad magnética de los compuestos $\{[\text{Cu}(\text{dipy})\text{H}_2\text{O}]_2\text{P}_2\text{O}_7\}7\text{H}_2\text{O}$ y $\{[\text{Cu}(\text{dipy})]_2\text{P}_2\text{O}_7\text{Cl}\}\text{H}_2\text{O}$, determinando valores de acoplamiento de intercambio $J_0 = -20 \text{ cm}^{-1}$ y $J_0 = -3.19 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. En esos compuestos los dos Cu^{II} están unidos ecuatorialmente por un grupo $[\text{P}_2\text{O}_7]^{3-}$ y la diferencia entre los valores de J_0 fueron atribuidas a la sustitución de una molécula de agua apical en $\{[\text{Cu}(\text{dipy})\text{H}_2\text{O}]_2\text{P}_2\text{O}_7\}7\text{H}_2\text{O}$ por una de cloro en $\{[\text{Cu}(\text{dipy})]_2\text{P}_2\text{O}_7\text{Cl}\}\text{H}_2\text{O}$, eso aumenta la ortogonalidad entre los planos de los ligandos, en consecuencia se reduce el valor de J_0 . El compuesto estudiado por Kruger y col. (Kruger y col., 2001) es análogo al compuesto **2**, y el valor de J_0 es similar al determinado en **2**.

Marino y col (Marino y col., 2011) reportaron mediciones de susceptibilidad magnética en el compuesto **4**. Encontraron un acoplamiento ferromagnético $J_0 = +0.86(1) \text{ cm}^{-1}$ entre iones Cu dinucleares, $D = 0.65 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2.15(1)$. El promedio de las componentes principales de la matriz g , $\langle g \rangle = \{[(g^2)_1 + (g^2)_2 + (g^2)_3]/3\}^{1/2} = 2.152(3)$ y el límite superior estimado para $|J_0| < 2 \text{ K}$ que se obtuvieron de los experimentos de RPE son coherentes con los resultados de las

mediciones de susceptibilidad magnética. Sin embargo, hay una diferencia de un orden de magnitud entre los valores de D obtenidos por ambas técnicas. Como en este compuesto $|J_0| \ll 30 \text{ cm}^{-1}$ se puede asumir que D_{anis} es despreciable, en consecuencia, se puede considerar que la interacción anisotrópica espín-espín D se debe principalmente a la interacción dipolo-dipolo y utilizando la ecuación 3.24 se puede estimar un valor esperado $|D| = 0.024 \text{ cm}^{-1}$, para el compuesto 4. Desde el punto de vista experimental la técnica apropiada para medir pequeñas interacciones por su sensibilidad y selectividad es RPE, por lo que es razonable suponer que la magnitud de D obtenida de las mediciones de susceptibilidad magnética fue sobreestimada, probablemente en el proceso de ajuste de los datos experimentales. Cabe señalar, que para poder determinar interacciones del orden de 0.6 cm^{-1} habría que realizar mediciones de susceptibilidad magnética a temperaturas menores a 1 K

En la bibliografía que se dispone, no se ha encontrado información sobre mediciones magnéticas ni de RPE en el compuesto 5 o para algún otro con características estructurales similares que permita comparar con los resultados obtenidos en los experimentos de RPE.

Conclusiones

Este trabajo reporta estudios estructurales y espectroscópicos, realizados con la técnica de RPE, de cinco compuestos dinucleares de iones Cu^{II} donde la unión principal entre esos iones son puentes pirofosfato con diferentes características, que contienen además aminas aromáticas que agregan estabilidad a los compuestos.

Este capítulo resume los logros principales de nuestro trabajo, cuyos resultados fueron descritos en detalle en los capítulos anteriores.

7.1 Conclusiones

En este trabajo se estudiaron mediante difracción de rayos X y RPE las propiedades estructurales y magnéticas de pirofosfatos de Cu^{II} ligados a las aminas aromáticas multidentadas biperidilamina, terpiridina y biperidina. Estas aminas aromáticas dan lugar a la formación de complejos quelados que proporcionan mayor estabilidad al complejo formado en solución evitando la hidrólisis de los pirofosfatos.

Los resultados y las conclusiones se resumen en los siguientes puntos:

- a) Se sintetizaron y cristalizaron tres nuevos pirofosfatos de cobre dinucleares que son $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{HP}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (**1**), $[\text{Cu}_2(\text{bpa})_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]_2$ (**3**) y otros dos que fueron previamente reportados por Marino y col.: $\text{Cu}(\text{bipy})(\text{cis-H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (**4**) (Marino y col., 2011) y $\text{Cu}(\text{bipy})(\text{trans-H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (**5**) (Marino y col., 2011). Se determinaron las estructuras cristalinas de los tres primeros compuestos por difracción de rayos X en monocristales (Sartoris y col., 2014; Sartoris y col., 2015) y es importante destacar que la estructura cristalina ya reportada del compuesto **4** fue refinada por el Dr. Ricardo Baggio (Perec y col., 2012) durante el desarrollo de nuestro trabajo.

El análisis de las estructuras de los compuestos **1 a 5** determinadas por la técnica de rayos X mostró que:

- Todos cristalizan en el grupo espacial P-1 (triclínico con centros de inversión).
 - En los compuestos **1 y 2** hay dos unidades dinucleares relacionadas por un centro de inversión y cada una contiene dos Cu^{II} químicamente diferentes conectados por una única molécula de pirofosfato.
 - En los compuestos **3, 4 y 5** hay una molécula por celda unidad que contiene dos Cu^{II} relacionados a través de un centro de inversión y unidos por dos puentes pirofosfatos.
 - Las unidades dinucleares vecinas se conectan a través de diferentes caminos químicos formando una estructura tridimensional.
- b) Los valores de las componentes principales de las matrices \mathbf{g} : g_1 , g_2 y g_3 obtenidas de las mediciones de RPE en monocristales orientados de los compuestos **1 a 5** son similares en todos los compuestos e indican que el estado orbital fundamental del electrón desapareado del ión Cu es $d(x^2-y^2)$ en todos los compuestos estudiados.
- c) Los espectros de RPE de los compuestos **1, 3, 4 y 5** medidos a $T > 4$ K presentan una sola resonancia para todas las orientaciones del campo magnético, consecuencia del colapso

producido por la interacción de intercambio J' entre unidades dinucleares vecinas de las estructuras fina e hiperfina hecho que permitió estimar valores mínimos de $|J'| \sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ para este conjunto de compuestos. La variación de la intensidad de la señal de RPE en función de la temperatura sigue la Ley de Curie indicando que esas estructuras son paramagnéticas a $T > 4 \text{ K}$ y permitió establecer un límite superior para la interacción de intercambio intramolecular $|J_0| < 2 \text{ cm}^{-1}$ entre Cu^{II} conectados por puentes pirofosfatos en esos compuestos.

- d) Los experimentos de RPE realizados en muestras de monocristales orientados del compuesto **2** muestran características de un sistema mononuclear o dinuclear de espines según el rango de temperatura:
- A temperaturas menores a 8 K se observan dos tipos de defectos cristalinos, M_1 y M_2 , que se comportan como sistemas mononucleares.
 - Entre $T \sim 8$ y 50 K, se observa un comportamiento dinuclear caracterizado por la estructura hiperfina ($T < 18 \text{ K}$) y/o la señal de campo mitad.
 - A $T > 50 \text{ K}$ el comportamiento se atribuye a una estructura 3D de unidades dinucleares acopladas por una interacción por intercambio $|J'| > 0.022 \text{ cm}^{-1}$.
- e) Los iones Cu^{II} en la unidad dinuclear de **2** están acoplados AFM y la constante de acoplamiento isotrópica ($J_0 = -28 \text{ cm}^{-1}$) es al menos un orden de magnitud mayor que la del resto de los pirofosfatos estudiados.
- f) Un logro importante fue haber podido determinar experimentalmente la magnitud del acoplamiento anisotrópico espín-espín $|D| \sim 0.022 \text{ cm}^{-1}$ en ausencia de la estructura fina que está colapsada por la interacción de intercambio entre unidades dinucleares vecinas. No existen antecedentes acerca de este fenómeno.
- g) Otro logro experimental importante fue caracterizar mediante técnica de RPE los defectos cristalinos M_1 y M_2 y relacionarlos con la estructura molecular del compuesto **2**. Los valores de las componentes principales de las matrices \mathbf{g} y \mathbf{A} son característicos de Cu^{II} mononucleares en un entorno tetragonal. Comparando los datos cristalográficos de los sitios de Cu de la unidad dinuclear con las direcciones de las componentes principales de las matrices g_{M_1} y g_{M_2} fue posible asociar el defecto M_1 al Cu1 y el defecto M_2 al Cu2 de la molécula y permiten proponer que los defectos son unidades dinucleares incompletas o modificadas durante el crecimiento de los cristales.

- h) Los valores de las constantes de acoplamiento de intercambio J_0 obtenidos en los compuestos estudiados se relacionan con las características estructurales de los puentes pirofosfatos que unen los iones Cu^{II} en la molécula. El puente pirofosfato que es ecuatorial–ecuatorial en el compuesto **2** ($J_0 = -28 \text{ cm}^{-1}$), es más efectivo para transmitir la interacción de intercambio que en el resto de los compuestos estudiados ($|J_0| < 2 \text{ cm}^{-1}$) en los que la conexión entre Cu es ecuatorial–apical indicando que el overlap entre los orbitales magnéticos es un factor fundamental en la transmisión de la interacción por intercambio.
- i) Los acoplamientos débiles ($|J'| > 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$) entre unidades dinucleares conectadas por caminos químicos que involucran uniones débiles (puente de hidrógeno y apilamiento π – π) han demostrado ser suficientes para promediar, en los espectros de RPE, las estructuras que son características de los sistemas dinucleares

7.2 Perspectivas futuras

El trabajo realizado en esta tesis puede extenderse en varios aspectos. El estudio de las propiedades magnéticas y electrónicas de otros pirofosfatos dinucleares de Cu^{II} o $[\text{VO}]^{+2}$ que posean estructuras similares a los compuestos analizados puede proporcionar nueva información sobre la capacidad de los puentes pirofosfatos para transmitir el intercambio. Otro aspecto relevante que puede explorarse en etapas futuras y en colaboración con otros grupos de investigación, es la capacidad anticancerígena de los compuestos **1 a 5** y sus posibles usos como precursores farmacológicos, que ha sido propuesta por otros autores y fue discutido en la introducción de este trabajo. Nuestros resultados acerca de las propiedades electrónicas y las interacciones magnéticas de los compuestos permitirían racionalizar con mayor detalle aquellos resultados.

Bibliografía

- Abragam, A. and Bleaney, B. (1970) *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Clarendon Press. Oxford.
- Abud, J. E.; Sartoris, R. P.; Calvo, R.; and Baggio, R. F. (2011) μ -Acetato- μ -aqua- μ -hidroxido-bis[(1,10-phenanthroline)copper(II)] dinitrate monohydrate. *Acta Crystallographica. Section C, Crystal structure Communications* C67: m130–m133.
- Ainscough, E. W.; Brodie, M.; Ranford, J. D.; Waters, J. M.; and Murray, K. S. (1992) *The reaction of the pyrophosphate ion with the antitumor complex [CuL(CH₃COO)]₂ (HL=2-formylpyridine thiosemicarbazone) and the single crystal X-ray structure of [(CuL)₄P₂O₇].*n*H₂O*. *Inorganica Chimica Acta* 197: 107–115.
- Anderson, P. W. (1954) *A Mathematical model for the narrowing of spectral lines by exchange or motion*. *Journal of the Physical Society of Japan* 9: 316–339.
- Anderson, P. W. (1959) *New approach to the theory of superexchange interactions*. *Physical Review* 115: 2–13.
- Anderson, P. W. and Weiss, P. (1953) *Exchange narrowing in paramagnetic resonance*. *Reviews of Modern Physics* 25: 269–276.
- Aoki, K. and Yamazaki, H. (1980) *A model for coenzyme-metal ion-apoenzyme interactions: crystal structure of the ternary complex [(thiamine pyrophosphate)(1,10-phenanthroline)aquacopper]-dinitrate-water*. *Journal of the American Chemical Society* 102: 6878–6880.
- Baltscheffsky, M. (1967) *Inorganic pyrophosphate and ATP as energy donors in chromatophores from rhodospirillum rubrum*. *Nature* 216: 241–243.
- Baltscheffsky, M. and Baltscheffsky, H. (1992) *Molecular mechanisms in bioenergetics*. En: *New Comprehensive Biochemistry*. (Ed. Ernster L.). Elsevier, Amsterdam, Países Bajos, vol. 23 p. 331-348.
- Baltscheffsky, M. and Nyrén, P. I. (1984) *The synthesis and utilization of inorganic pyrophosphate*. En *New Comprehensive Biochemistry* (Ed. Ernster L.). Elsevier, Amsterdam, Países Bajos, vol. 9: 187–206.
- Bencini, A. and Gatteschi, D. (1990) *Electron paramagnetic resonance of exchange coupled systems*. Springer-Verlag. Berlin. Alemania.
- Berg, J. M.; Stryer, L.; and Tymoczko, J. L. (2007) *Bioquímica*. Reverte, Barcelona, España.
- Bleaney, B. and Bowers, K. D. (1952) *Anomalous paramagnetism of copper acetate*. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 214: 451–465.
- Bominaar, E. L.; Achim, C.; Borshch, S. A.; Girerd, J.-J.; and Münck, E. (1997) *Analysis of exchange interaction and electron delocalization as intramolecular determinants of intermolecular electron-transfer kinetics*. *Inorganic Chemistry* 36: 3689–3701.

- Bose, R. N.; Maurmann, L.; Mishur, R. J.; Yasui, L.; Gupta, S.; Grayburn, W. S.; Hofstetter, H.; Salley, T.; and Milton, T. (2008) *Non-DNA-binding platinum anticancer agents: cytotoxic activities of platinum-phosphato complexes towards human ovarian cancer cells*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 105: 18314–18319.
- Brondino, C. D.; Calvo, R.; Atria, A. M.; Spodine, E.; Nascimento, O. R.; and Peña, O. (1997) *Magnetic interactions in the copper complex (L-aspartato)(1,10-phenanthroline)copper(ii) hydrate. An exchange-coupled extended system with two dissimilar copper ions*. Inorganic Chemistry 36: 3183–3189.
- Brondino, C. D.; Casado, N. M. C.; Passeggi, M. C. G.; and Calvo, R. (1993) *Exchange interaction between copper(II) ions through glutamic acid molecules*. Inorganic Chemistry 32: 2078–2084.
- Calvo, R. (2007) *EPR measurements of weak exchange interactions coupling unpaired spins in model compounds*. Applied Magnetic Resonance 31: 271–299.
- Calvo, R.; Abresch, E. C.; Bittl, R.; Feher, G.; Hofbauer, W.; Isaacson, R. A.; Lubitz, W.; Okamura, M. Y.; and Paddock, M. L. (2000) *EPR study of the molecular and electronic structure of the semiquinone biradical $Q A^{\cdot-} Q B^{\cdot-}$ in photosynthetic reaction centers from rhodobacter sphaeroides*. Journal of the American Chemical Society 122: 7327–7341.
- Calvo, R.; Abud, J. E.; Sartoris, R. P.; and Santana, R. C. (2011) *Collapse of the EPR fine structure of a one-dimensional array of weakly interacting binuclear units: a dimensional quantum phase transition*. Physical Review B 84: 104433.
- Calvo, R.; Isaacson, R. A.; Paddock, M. L.; Abresch, E. C.; Okamura, M. Y.; Maniero, A.-L.; Brunel, L.-C.; and Feher, G. (2001) *EPR Study of the Semiquinone Biradical $Q A^{\cdot-} Q B^{\cdot-}$ in Photosynthetic Reaction Centers of Rhodobacter sphaeroides at 326 GHz: Determination of the Exchange Interaction J* . The Journal of Physical Chemistry B 105: 4053–4057.
- Calvo, R. and Mesa, M. A. (1983) *EPR study of electronic and magnetic properties of bis(DL- α -amino- n -butyrato)copper(II). A layered magnetic system*. Physical Review B 28: 1244–1248.
- Calvo, R.; Oseroff, S. B.; and Abache, H. C. (1980) *EPR and ligand ENDOR measurements of Cu(II) in L-alanine single crystals*. Journal of Chemical Physics 72: 760–767.
- Carlin, R. L. (2011) *Magnetochemistry*. Springer-Verlag. Berlin. Alemania
- Carrington, A. and McLachlan, A. D. (1967) *Introduction to magnetic resonance with applications to chemistry and chemical physics*. Harper & Row, New York. Estados Unidos de América.
- Chaudhuri, P. and Sigel, H. (1977) *Ternary complexes in solution. Stacking interactions in the mixed-ligand complexes formed by adenosine or inosine 5'-triphosphate, 2,2'-bipyridyl,*

- and cobalt(II), nickel(II), copper(II), or zinc(II). Evidence for phosphate-protonated complexes.* Journal of the American Chemical Society 99: 3142–3150.
- Chen, P. and Solomon, E. I. (2004) *O₂ activation by binuclear Cu sites: noncoupled versus exchange coupled reaction mechanisms.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 101: 13105–13110.
- Coffman, R. . and Pezeshk, A. (1986) *Analytical considerations of Eatons' formula for the interspin distance between unpaired electrons in ESR.* Journal of Magnetic Resonance 70: 21–33.
- Cooperman, B. S. (1976). *Metal ions in biological systems: Reactivity of Coordination Compounds* (Ed. Sigel H.); Marcel Dekker, New York, Estados Unidos de América, vol. 5, p. 79-126.
- Cooperman, B. S. (1982) *Enzyme kinetics and mechanism - part C: intermediates, stereochemistry, and rate studies.* En: *Methods in Enzymology.* (Ed. Purich D. L.) Elsevier, Amsterdam, Países Bajos, vol. 87, p. 526-548.
- Cori, G. T.; Ochoa, S.; Slein, M. W.; and Cori, C. F. (1951) *The metabolism of fructose in liver; isolation of fructose-1-phosphate and inorganic pyrophosphate.* Biochimica et Biophysica Acta 7: 304–317.
- Costa-Filho, A. J.; Nascimento, O. R.; and Calvo, R. (2004) *Electron paramagnetic resonance study of weak exchange Interactions between metal ions in a model system: Cu^{II}Gly-Trp.* The Journal of Physical Chemistry B 108: 9549–9555.
- Crichton, R. R. (2012) *Biological inorganic chemistry: a new introduction to molecular structure and function.* Elsevier, Amsterdam, Países Bajos.
- CrysAlisPRO, Oxford Diffr. Ltd, Oxfordshire, Inglaterra, 2007.
- Doyle, R. P.; Bauer, T.; Julve, M.; Lloret, F.; Cano, J.; Nieuwenhuyzen, M.; and Kruger, P. E. (2007) *Metamorphosis of a butterfly: synthesis, structural, thermal, magnetic and DFT characterisation of a ferromagnetically coupled tetranuclear copper(II) complex.* Dalton Transactions 44: 5140–5147.
- Doyle, R. P.; Kruger, P. E.; Moubaraki, B.; Murray, S.; and Nieuwenhuyzen, M. (2003) *Synthesis and structural and magnetic characterisation of tetranuclear Cu(II) complexes possessing novel [Cu₄(μ-PO₄)₂(μ-CO₃)] butterfly cores that exhibit supramolecular isomerism.* Dalton Transactions 4: 4230–4237.
- Doyle, R. P.; Nieuwenhuyzen, M.; and Kruger, P. E. (2005) *Polynuclear complexes with bridging pyrophosphate ligands: synthesis and characterization of {[(bipy)Cu(H₂O)(μ-P₂O₇)Na₂(H₂O)₆]4H₂O}, {[(bipy)Zn-(H₂O)(μ-P₂O₇)Zn(bipy)]₂14H₂O} and {[(bipy)(VO)₂]₂(μ-P₂O₇).5H₂O}.* Dalton Transactions 23: 3745–3750.

- Dridi, N. (2000) *Crystal structure and ionic conductivity of crystalline and glassy Na₂PbP₂O₇*. *Solid State Ionics* 127: 141–149.
- Eaton, S. S.; More, K. M.; Sawant, B. M.; and Eaton, G. R. (1983) *Use of the ESR half-field transition to determine the interspin distance and the orientation of the interspin vector in systems with two unpaired electrons*. *Journal of the American Chemical Society* 105: 6560–6567.
- Gallo, A. A.; Hansen, I. L.; Sable, H. Z.; and Swift, T. J. (1972) *Coenzyme Interactions. VII. Proton magnetic resonance studies of complexes of thiamine pyrophosphate with divalent cations*. *Journal of Biological Chemistry* 247: 5913–5920.
- Garribba, E. and Micera, G. (2006) *The determination of the geometry of Cu(II) complexes: an EPR spectroscopy experiment*. *Journal of Chemical Education* 83: 1229.
- Gennaro, A. M.; Levstein, P. R.; Steren, C. A.; and Calvo, R. (1987) *EPR of layered magnetic metal—amino acid salts. I. Cu(L-PHE)₂*. *Chemical Physics* 111: 431–438.
- Giacovazzo, C.; Monaco, H. L.; Artioli, G.; Viterbo, D.; Milanesio, M.; Gilli, G.; Gilli, P.; Zanotti, G.; and Ferraris, G. (2011) *Crystallographic computing*. En *Fundamentals of Crystallography* (Ed. Giacavazzo, C.). Oxford University Press. New York, Estados Unidos de América, p. 68–69.
- Hagerman, M. E. and Poepelmeier, K. R. (1995) *Review of the structure and processing-defect-property relationships of potassium titanyl phosphate: a Strategy for Novel thin-film photonic devices*. *Chemistry of Materials* 7: 602–621.
- Hay, P. J.; Thibeault, J. C.; and Hoffmann, R. (1975) *Orbital interactions in metal dimer complexes*. *Journal of the American Chemical Society* 97: 4884–4899.
- Heikinheimo, P.; Pohjanjoki, P.; Helminen, A.; Tasanen, M.; Cooperman, B. S.; Goldman, A.; Baykov, A.; and Lahti, R. (1996) *A site-directed mutagenesis study of Saccharomyces cerevisiae pyrophosphatase. Functional conservation of the active site of soluble inorganic pyrophosphatases*. *European Journal of Biochemistry* 239: 138–143.
- Heikinheimo, P.; Tuominen, V.; Ahonen, a K.; Teplyakov, A.; Cooperman, B. S.; Baykov, A.; Lahti, R.; and Goldman, A. (2001) *Toward a quantum-mechanical description of metal-assisted phosphoryl transfer in pyrophosphatase*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 98: 3121–3126.
- Heinonen, J. K. (2001) *Biological Role of Inorganic Pyrophosphate*. Springer Science & Business Media, New York, Estados Unidos de América.
- Herschlag, D. and Jencks, W. P. (1990) *Catalysis of the hydrolysis of phosphorylated pyridines by Mg(OH)⁺: a possible model for enzymic phosphoryl transfer*. *Biochemistry* 29: 5172–5179.

- Hitchman, M. A.; Kwan, L.; Engelhardt, L. M.; and White, A. H. (1987) *Electron spin resonance and electronic spectra and crystal and molecular structures of copper(II) amino acid complexes*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: 457–465.
- Hoffman, A. E.; Marino, N.; Lloret, F.; Julve, M.; and Doyle, R. P. (2012) *Synthesis, structural, thermal, and magnetic investigations of Co(II), Ni(II), and Mn(II) pyrophosphate chains*. Inorganica Chimica Acta 389: 151–158.
- Hoffmann, S. K.; Hilczler, W.; and Goslar, J. (1994) *Weak long-distance superexchange interaction and its temperature variations in copper(II) compounds studied by single crystal EPR*. Applied Magnetic Resonance 7: 289–321.
- Ikotun, O. F.; Armatus, N. G.; Julve, M.; Kruger, P. E.; Lloret, F.; Nieuwenhuyzen, M.; and Doyle, R. P. (2007) *Synthesis and structural and magnetic characterization of examples of coordination complexes with the pyrophosphate ligand*. Inorganic Chemistry 46: 6668–6674.
- Ikotun, O. F.; Higbee, E. M.; Ouellette, W.; Lloret, F.; Julve, M.; and Doyle, R. P. (2008) *Synthesis, structural, magnetic and Thermal characterization of $\{[Cu(bipy)]_2(\mu-HP_2O_7)(\mu-Cl)\} \cdot H_2O$* . European Journal of Inorganic Chemistry 2008: 5281–5286.
- Ikotun, O. F.; Marino, N.; Kruger, P. E.; Julve, M.; and Doyle, R. P. (2010) *Coordination complexes incorporating pyrophosphate: structural overview and exploration of their diverse magnetic, catalytic and biological properties*. Coordination Chemistry Reviews 254: 890–915.
- Kahn, O. (1985) *Dinuclear complexes with predictable magnetic properties*. Angewandte Chemie International Edition in English 24: 834–850.
- Kahn, O. (1993) *Molecular Magnetism*. Wiley VCH. New York. Estados Unidos de América.
- Keister, D. L. and Minton, N. J. (1969) *Energy-linked reactions in photosynthetic bacteria. III. Studies on energy-linked nicotinamide-adenine dinucleotide reduction by Rhodospirillum rubrum chromatophores*. Biochemistry 8: 167–173.
- Kim, H.; Lee, S.; Park, Y.-U.; Kim, H.; Kim, J.; Jeon, S.; and Kang, K. (2011) *Neutron and X-ray Diffraction study of pyrophosphate-based $Li_{2-x}MP_2O_7$ ($M = Fe, Co$) for lithium rechargeable battery electrodes*. Chemistry of Materials 23: 3930–3937.
- Knowles, J. R. (1980) *Enzyme-catalyzed phosphoryl transfer reactions*. Annual Review of Biochemistry 49: 877–919.
- Kruger, P. E.; Doyle, R. P.; Julve, M.; Lloret, F.; and Nieuwenhuyzen, M. (2001) *Structure and magnetic properties of a pyrophosphate-bridged Cu(II) complex*. Inorganic Chemistry 40: 1726–1727.
- Kulaev, I. S.; Vagabov, V. M.; and Kulakovskaya, T. V. (2004) *The Biochemistry of Inorganic Polyphosphates*. John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, West Sussex, Inglaterra.

- Kumar, B. (2010) *Bond operators and triplon analysis for spin-S dimer antiferromagnets*. Physical Review B 82: 054404.
- Lee, S.; Yuen, K. K. Y.; Jolliffe, K. A.; and Yoon, J. (2015) *Fluorescent and colorimetric chemosensors for pyrophosphate*. Chemical Society Reviews 44: 1749–1762.
- Lehninger, A. L.; Nelson, D. L.; and Cox, M. M. (2009) *Lehninger : principios de bioquímica*. Ediciones Omega, S.L.
- Levstein, P. R. and Calvo, R. (1990) *Superexchange coupling mediated by carboxylate and hydrogen bridges in copper amino acid complex*. Inorganic Chemistry 29: 1581–1583.
- Lipscomb, W. N. and Sträter, N. (1996) *Recent advances in zinc enzymology*. Chemical Reviews 96: 2375–2434.
- Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J.; and Wood, P. A. (2008) *Mercury CSD 2.0 – new features for the visualization and investigation of crystal structures*. Journal of Applied Crystallography 41: 466–470.
- Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; and van de Streek, J. (2006) *Mercury : visualization and analysis of crystal structures*. Journal of Applied Crystallography 39: 453–457.
- Marino, N.; Hanson, S. K.; Müller, P.; and Doyle, R. P. (2012) *Pyro without fire: synthesis, structure, and reactivity of a dimeric vanadyl pyrophosphate coordination complex*. Inorganic Chemistry 51: 10077–10079.
- Marino, N.; Ikotun, O. F.; Julve, M.; Lloret, F.; Cano, J.; and Doyle, R. P. (2011) *Pyrophosphate-mediated magnetic interactions in Cu(II) coordination complexes*. Inorganic Chemistry 50: 378–389.
- Marino, N.; Vortherms, A. R.; Hoffman, A. E.; and Doyle, R. P. (2010) *Expanding Monomeric Pyrophosphate Complexes beyond Platinum*. Inorganic Chemistry 49: 6790–6792.
- Martino, D. M.; Passeggi, M. C. G.; and Calvo, R. (1995) *Magnetic interactions in Cu(L-isoleucine)₂H₂O: an EPR measurement*. Physical Review B 52: 9466–9476.
- Matlab, *The Mathworks Inc*, The Mathworks Inc., Natick, MA 01760, 2012.
- Moriya, T. (1960) *Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism*. Physical Review 120: 91–98.
- Napolitano, L. M. B.; Nascimento, O. R.; Cabaleiro, S.; Castro, J.; and Calvo, R. (2008) *Isotropic and anisotropic spin-spin interactions and a quantum phase transition in a dinuclear Cu(II) compound*. Physical Review B 77: 214423.

- Nishimura, S.; Nakamura, M.; Natsui, R.; and Yamada, A. (2010) *New lithium iron pyrophosphate as 3.5 V class cathode material for lithium ion battery*. *Journal of the American Chemical Society* 132: 13596–13597.
- Nordio, P. L.; Soos, Z. G.; and McConnell, H. M. (1966) *Spin excitations in ionic molecular crystals*. *Annual Reviews in Physical Chemistry* 17: 237–260.
- Okamura, M. Y.; Isaacson, R. A.; and Feher, G. (1979) *Spectroscopic and kinetic properties of the transient intermediate acceptor in reaction centers of Rhodospseudomonas sphaeroides*. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* 546: 394–417.
- Paredes-García, V.; Santana, R. C.; Madrid, R.; Vega, A.; Spodine, E.; and Venegas-Yazigi, D. (2013) *Unusual conformation of a dinuclear paddle wheel copper(II) complex. Synthesis, structural characterization and EPR studies*. *Inorganic Chemistry* 52: 8369–8377.
- Park, K. S.; Lee, C. Y.; and Park, H. G. (2014) *A sensitive dual colorimetric and fluorescence system for assaying the activity of alkaline phosphatase that relies on pyrophosphate inhibition of the peroxidase activity of copper ions*. *The Analyst* 139: 4691–5.
- Passeggi, M. C. G. and Calvo, R. (1995) *Evaluation by epr of the exchange interactions coupling anisotropic spins at symmetry-related sites in paramagnetic crystals*. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* 114: 1–11.
- Passeggi, M. C. G. and Calvo, R. (1989) *Second moment of the magnetic resonance of a dipolar-coupled lattice with several species of anisotropic spins*. *Journal of Magnetic Resonance* 81: 378–382.
- Perec, M.; Baggio, R. F.; Sartoris, R. P.; Santana, R. C.; Peña, O.; and Calvo, R. (2010) *Magnetism and structure in chains of copper dinuclear paddlewheel units*. *Inorganic Chemistry* 49: 695–703.
- Perec, M.; Sartoris, R. P.; Calvo, R.; and Baggio, R. F. (2012) *Two dinuclear pyrophosphate-bridged copper(II) complexes displaying unusually strong OHO interactions*. *Inorganic Chemistry Communications* 22: 141–145.
- Sachdev, S. and Bhatt, R. N. (1990) *Bond-operator representation of quantum spins: Mean-field theory of frustrated quantum Heisenberg antiferromagnets*. *Physical Review B* 41: 9324–9329.
- Santana, R. C.; Cunha, R. O.; Carvalho, J. F.; Vencato, I.; and Calvo, R. (2005) *Single crystal EPR study of electronic structure and exchange interactions for copper(II)(L-arginine)₂(SO₄)(H₂O)₆: a model system to study exchange interactions between unpaired spins in proteins*. *Journal of Inorganic Biochemistry* 99: 415–423.
- Santana, R. C.; Ferreira, B. N.; Sabino, J. R.; Carvalho, J. F.; Peña, O.; and Calvo, R. (2012) *Structure and magnetism of catena-poly[copper(II)- μ -dichloro-L-lysine]hemihydrate: Copper chains with monochloride bridges*. *Polyhedron* 47: 53–59.

- Sartoris, R. P.; Calvo, R.; Santana, R. C.; Nascimento, O. R.; Perec, M.; and Baggio, R. F. (2014) *Structural and EPR studies of pyrophosphate-bridged dinuclear Cu^{II} complexes*. *Polyhedron* 79: 178–185.
- Sartoris, R. P.; Nascimento, O. R.; Santana, R. C.; Perec, M.; Baggio, R. F.; and Calvo, R. (2015) *Structure and magnetism of a binuclear Cu(II) pyrophosphate: transition to a 3D magnetic behaviour studied by single crystal EPR*. *Dalton Transactions* 44: 4732–4743.
- Sartoris, R. P.; Ortigoza, L.; Casado, N. M. C.; and Calvo, R. (1999) *Structure, single crystal epr spectra, and exchange interactions in [Cu(D,L-proline)₂.H₂O]*. *Inorganic Chemistry* 38: 3598–3604.
- Sartoris, R. P.; Santana, R. C.; Baggio, R. F.; Peña, O.; Perec, M.; and Calvo, R. (2010) *Pyrophosphate-bridged Cu(II) chain magnet: {[Na₃Cu(P₂O₇)(NO₃)]_n.3H₂O}*. *Inorganic Chemistry* 49: 5650–5657.
- Segal, H. L. and Boyer, P. D. (1953) *The role of sulfhydryl groups in the activity of d-glyceraldehyde 3-phosphate dehydrogenase*. *Journal of Biological Chemistry* 204: 265–281.
- Shakoor, R. A.; Kim, H.; Cho, W.; Lim, S. Y.; Song, H.; Lee, J. W.; Kang, J. K.; Kim, Y.-T.; Jung, Y.; and Choi, J. W. (2012) *Site-specific transition metal occupation in multicomponent pyrophosphate for improved electrochemical and thermal properties in lithium battery cathodes: a combined experimental and theoretical study*. *Journal of the American Chemical Society* 134: 11740–11748.
- Sheldrick, G. M. (2008) *A short history of SHELX*. *Acta Crystallographica. Section A* 64: 112–122.
- Sheldrick, G. M. (1997) *SHELXS97, SHELXL97*. (University of Gottingen, Gottingen, Germany).
- Siu, P. M. L. and Wood, H. G. (1962) *Phosphoenolpyruvic Carboxytransphosphorylase, a CO₂ Fixation Enzyme from Propionic Acid Bacteria*. *Journal of Biological Chemistry* 237: 3044–3051.
- Solomon, E. I.; Heppner, D. E.; Johnston, E. M.; Ginsbach, J. W.; Cirera, J.; Qayyum, M.; Kieber-Emmons, M. T.; Kjaergaard, C. H.; Hadt, R. G.; and Tian, L. (2014) *Copper active sites in biology*. *Chemical Reviews* 114: 3659–853.
- Stoll, S. and Schweiger, A. (2006) *EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR*. *Journal of Magnetic Resonance* 178: 42–55.
- Tokii, T.; Watanabe, N.; Nakashima, M.; Muto, Y.; Morooka, M.; Ohba, S.; and Saito, Y. (1990) *Structural, magnetic and spectroscopic characterization of novel di-mu-carboxylato-bridged binuclear copper(II) complexes with 1,10-phenanthroline*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 63: 364–369.

- Venegas-Yazigi, D.; Brown, K. A.; Vega, A.; Calvo, R.; Aliaga, C.; Santana, R. C.; Cardoso-Gil, R.; Kniep, R.; Schnelle, W.; and Spodine, E. (2011) *Exchange interactions through π - π stacking in the lamellar compound $[\{Cu(bipy)(en)\}\{Cu(bipy)(H_2O)\}\{VO_3\}_4]_n$* . Inorganic Chemistry 50: 11461–11471.
- Vieira, E. D.; Casado, N. M. C.; Facchin, G.; Torre, M. H.; Costa-Filho, A. J.; and Calvo, R. (2006) *Weak exchange interaction supported by a biologically relevant long chemical bridge in a Cu-peptide model compound*. Inorganic Chemistry 45: 2942–2947.
- Wasson, J. R.; Shyr, C.; and Trapp, C. (1968) *The spectral and magnetic properties of copper(II) cyanoacetate*. Inorganic Chemistry 7: 469–473.
- Weil, J. A. (1975) *Comments on second-order spin-hamiltonian energies*. Journal of Magnetic Resonance 18: 113–116.
- Weil, J. A. and Bolton, J. R. (2007) *Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*. Wiley-Interscience.
- Wilcox, D. E. (1996) *Binuclear metallohydrolases*. Chemical Reviews 96: 2435–2458.
- Xu, J.-L.; Tian, J.-L.; Zhang, Q.-W.; Zhao, J.; Yan, S.-P.; and Liao, D.-Z. (2008) *Tetranuclear pyrophosphate-bridged Cu(II) complex with 2,2'-dipyridylamine: Crystal structure, spectroscopy and magnetism*. Inorganic Chemistry Communications 11: 69–72.
- Xu, K.; Chen, Z.; Zhou, L.; Zheng, O.; Wu, X.; Guo, L.; Qiu, B.; Lin, Z.; and Chen, G. (2015) *Fluorometric method for inorganic pyrophosphatase activity detection and inhibitor screening based on click chemistry*. Analytical Chemistry 87: 816–820.
- Yu, W.; Qiang, J.; Yin, J.; Kambam, S.; Wang, F.; Wang, Y.; and Chen, X. (2014) *Ammonium-bearing dinuclear copper(II) complex: a highly selective and sensitive colorimetric probe for pyrophosphate*. Organic Letters 16: 2220–2223.
- Zapf, V.; Jaime, M.; and Batista, C. D. (2014) *Bose-Einstein condensation in quantum magnets*. Reviews of Modern Physics 86: 563–614.
- Zhou, H.; Upreti, S.; Chernova, N. A.; Hautier, G.; Ceder, G.; and Whittingham, M. S. (2011) *Iron and manganese pyrophosphates as cathodes for lithium-ion batteries*. Chemistry of Materials 23: 293–300.
- Zvyagin, S.; Wosnitza, J.; Krzystek, J.; Stern, R.; Jaime, M.; Sasago, Y.; and Uchinokura, K. (2006) *Spin-triplet excitons in the $S=12$ gapped antiferromagnet $BaCuSi_2O_6$: Electron paramagnetic resonance studies*. Physical Review B 73: 094446.