

SPECII PARAMAGNETICE NEECHIVALENTE ÎN CAZUL UNOR COMPLECȘI MOLECULARI DE Cu^{2+}

Cecilia Simuț, O. Cozar¹, L. David¹

Universitatea din Oradea, Facultatea de Științe, Oradea, România

¹ *Universitatea "Babeș-Bolyai", Facultatea de Fizică, Cluj-Napoca, România*

Spectrul RES obținut la temperatura camerei pentru p-clorbenzoatul $\text{Cu}_2\text{R}_4\text{CH}_3\text{OH}2\text{H}_2\text{O}$ unde $\text{R} = (\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)$ indică prezența speciilor dimere ($S=1$) pentru ionii cuplați de Cu(II) , caracterizați de o distanță mică Cu-Cu ($\sim 2,64\text{Å}$). Spectrul RES la 77 K a evidențiat coexistența speciilor monomere și dimere. Estimarea raportului monomer/dimer a fost făcută din măsurători de susceptibilitate magnetică, obținându-se o valoare de $2/3$ a acestuia. Complexul cu metanol prezintă la 77 K două specii monomere neechivalente: I' cu o simetrie planar pătrată ($g_{\parallel} = 2,301$, $g_{\perp} = 2,067$, $A_{\parallel} = 174 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = 21,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) și I'' , având o simetrie tetragonal-octaedral distorsionată în direcția Oz datorită coordinării a două molecule de apă cu orbitalul d_{z^2} al ionului de Cu^{2+} ($g_{\parallel} = 2,327$, $g_{\perp} = 2,046$, $A_{\parallel} = 162 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = 43 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Spectrul RES la 77 K înregistrat după un an arată o modificare a raportului celor două specii monomere I''/I' de la $1/3$ la $3/2$, ceea ce înseamnă că unele dintre speciile I' devin specii I'' în care este prezentă perturbația axială.

Compușii dimeri sunt modele excelente de sisteme pentru studiul interacțiunilor magnetice și pentru aplicațiile biologice și catalitice[1-3]. Cu(II)-*p*-clorbenzoatul $[\text{Cu}_2\text{R}_4\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ unde $\text{R}=(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)$ (Figura 1.), ca și speciile monomere care se găsesc la 77 K au fost investigate prin spectroscopie RES și măsurători de susceptibilitate magnetică. Apariția speciilor monomere la 77 K este atribuită reorganizării prin înghețare a rețelei structurale a matricilor complexilor studiați datorită moleculelor de apă pe care le conțin, ceea ce duce la ruperea cuplajului dintre ionii de Cu.

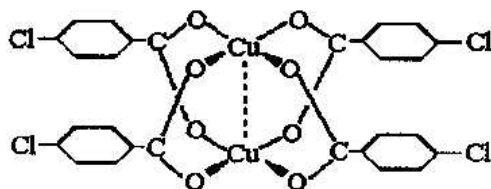


Figura 1. Structura compusului molecular $[\text{Cu}_2(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4]$.

Metodele folosite oferă informații asupra prezenței speciilor monomere și dimere, a simetriei locale în jurul ionilor metalici în speciile monomere și asupra dependenței de volumul moleculelor de apă conținute de complexul investigat.

Spectre RES

Spectrul RES obținut la temperatura camerei indică cuplarea ionilor de Cu(II) în complex. Spectrul complexului sub formă de pulbere, $[\text{Cu}_2(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ poate fi explicat, considerând starea de

triplet ($S = 1$), într-o simetrie axială (Figura 2.). Spectrul este similar cu cele obținute pentru structuri dimere de tipul acetatului de cupru monohidrat [2,4,5], caracterizate de distanța scurtă ($\approx 2,64 \text{ \AA}$) între ionii de Cu-Cu, situație în care cei doi spini sunt cuplați antiferomagnetic printr-o interacțiune de superschimb puternică ($J \approx -300 \text{ cm}^{-1}$) [4,5].

Prin folosirea valorilor experimentale ale câmpului magnetic la tranzițiile permise $\Delta M_S = \pm 1$ ($B_{z_1}, B_{x_2}, B_{y_2}, B_{z_2}$) și metoda iterativă a lui Chasteen [6], am obținut $g_{\parallel} = 2,335$, $g_{\perp} = 2,072$, $D = 0,36 \text{ cm}^{-1}$, $E < 0,01 \text{ cm}^{-1}$.

Mica absorbție obținută la 3200 G (Figura 2.) este datorată prezenței impurităților monomere, $S = \frac{1}{2}$. Intensitatea acestei absorbții crește odată cu scăderea temperaturii la 77 K (Figura 3.).

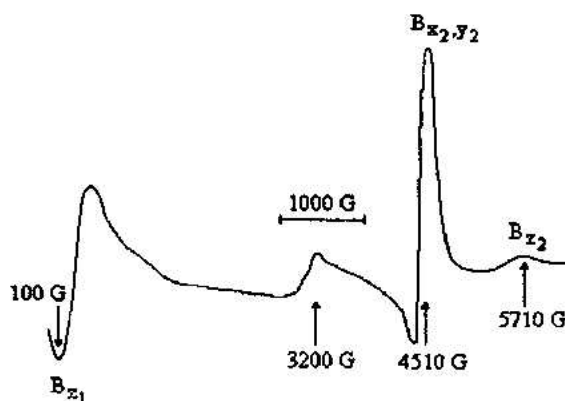


Figura 2. Spectrul RES al complexului sub formă de pulbere, $[\text{Cu}_2(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ la temperatura camerei

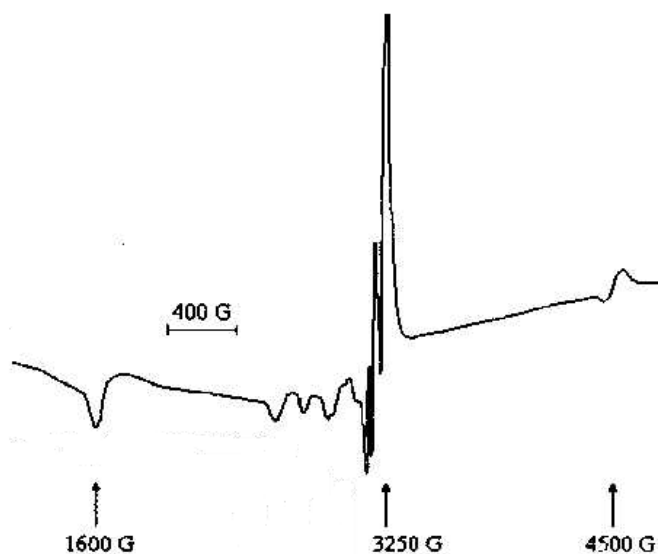


Figura 3. Spectrul RES sugerând o simetrie axială locală a ionilor de Cu²⁺.

Pe de altă parte, intensitățile liniilor fine ($\Delta M_s = \pm 1$) caracteristice stării de triplet ($S = 1$), descresc cu scăderea temperaturii datorită descreșterii populației cu electroni paramagnetici. Acest lucru este arătat în Figura 3. prin slaba absorbție la 4500G, care în Figura 2. este foarte intensă. De asemenea, absorbția la obținut la 77K.

Structura hiperfină este bine rezolvată atât în banda paralelă (g_{\parallel}), cât și în banda perpendiculară (g_{\perp}), 1600G este datorată tranzițiilor interzise ($\Delta M_s = \pm 2$) caracteristice speciilor dimere, în care distanța Cu-Cu este de $\approx 4-5 \text{ \AA}$ [7] și interacțiunea dipol-dipol predomină între doi spini. Absorbția de mare intensitate caracteristică speciilor monomere ($S = 1/2$) și de asemenea, apariția speciilor dimere având distanță intermetalică mare, la 77 K arată că unele din speciile dimerice inițiale, sunt rupte din cauza

înghețării moleculelor de apă din matricile complexilor studiați. Prezența moleculelor de apă în matricile complexilor este explicată de proprietățile lor de clatrați. Astfel moleculele clatrate CH_3OH ale complexului, pot lăsa matricea să producă centri activi pentru adsorbția moleculelor de apă.

Estimarea raportului monomer/dimer = $2/3$ a fost obținută din măsurători de susceptibilitate magnetică.

Spectrul RES la 77K (Figura 4.) al complexului indică prezența a două specii monomere neechivalente: I' cu o simetrie planar pătrată D_{4h} ($g_{\parallel} = 2,301$, $g_{\perp} = 2,067$, $A_{\parallel} = 174 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = 21,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) și I'' , având o simetrie tetragonal-octaedral distorsionată ($g_{\parallel} = 2,327$, $g_{\perp} = 2,046$, $A_{\parallel} = 162 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = 43 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). A doua specie monomeră I'' apare prin coordinarea a două molecule de apă la ionul de Cu^{2+} în lungul axei Oz [8].

Raportul speciilor monomere I''/I' se schimbă în timp datorită volumului moleculelor de apă absorbite în matricea complexului. Spectrul RES înregistrat după un an arată o modificare a raportului de la $1/3$ (Figura 4.(a)) la $3/2$ (Figura 4.(b)). Aceasta înseamnă că unele dintre speciile I' , fără perturbații axiale, devin specii I'' în care este prezentă perturbația axială.

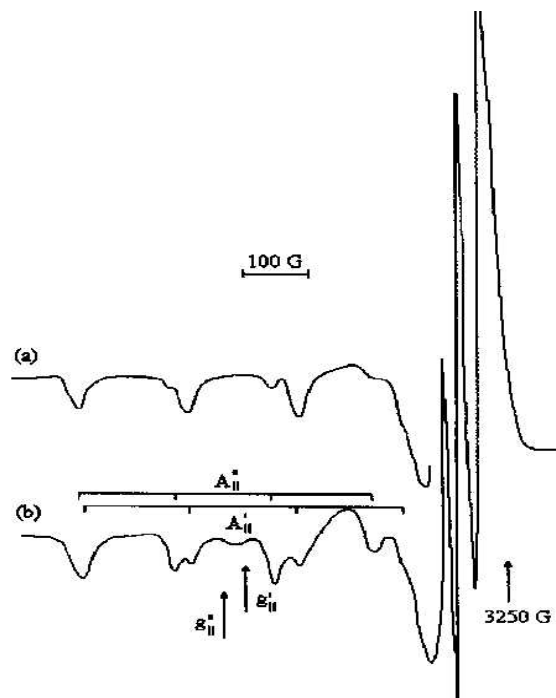


Figura 4. Modificarea în timp a spectrului RES la 77K.

Măsurători de susceptibilitate magnetică

Susceptibilitatea magnetică complexului investigat a fost măsurată la valori ale temperaturii cuprinse între 80 și 293 K. Se constată (Figura 5.) că susceptibilitatea magnetică verifică legea Curie-Weiss la temperaturi scăzute, $\chi = \frac{C}{T - \theta}$, cu $\theta > 0$ [9].

10

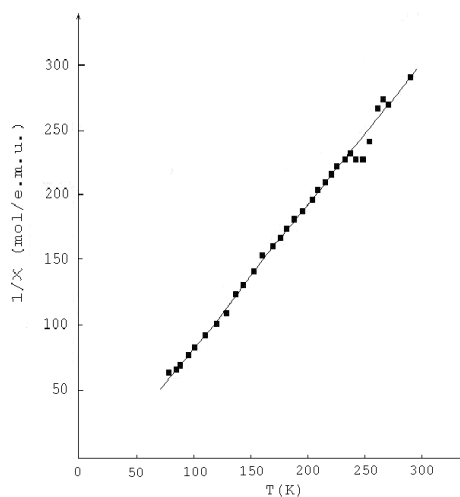


Figura 5. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice.

Momentul magnetic experimental are valoarea $\mu_{\text{exp}}^{(t)} = 2.675\mu_B$. Momentul magnetic obținut este mai mic decât valorile teoretice $\mu_d = 2.82\mu_B$ calculate pentru speciile dimere ($S=1$), unde cei doi spini sunt cuplați și mai mare decât valoarea $\mu_m = 2.44\mu_B$ calculată pentru doi spini cu $S=1/2$, ocupate de cele două specii monomere [10]. Diferența între valoarea experimentală și cea calculată a momentelor magnetice poate fi atribuită unui amestec al speciilor monomere și dimere.

Notând cu f_m și f_d fracțiunile molare ale speciilor monomere și dimere în probă, valoarea momentului magnetic este dată de relația de mai jos, în care este îndeplinită condiția $f_m + f_d = 1$:

$$\mu_{\text{exp}} = \left(f_m \mu_m^2 + f_d \mu_d^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$
$$f_m = 40\% \text{ și } f_d = 60\%$$

Concluzii

Spectrul RES la temperatura camerei al ambilor complecși studiați arată prezența speciilor dimere ($S=1$) caracterizate de o distanță mică între Cu-Cu, $\approx 2,64 \text{ \AA}$, în care cei doi spini sunt antiferomagnetic cuplați printr-o interacțiune de superschimb puternică, $J \approx -300 \text{ cm}^{-1}$.

La 77K, au fost evidențiate apariția speciilor axiale monomere, $S=1/2$, a unei mici cantități de specii dimere caracterizate de o distanță mare Cu-Cu, $\approx 4-5 \text{ \AA}$ și un cuplaj dipolar spin-spin. Cauza o constituie

moleculele de apă din matricile complexilor studiați care prin înghețare conduc la creșterea distanței Cu-Cu ducând astfel la ruperea cuplajului spin-spin cu rearanjarea în specii monomere. Prezența moleculelor de apă în matricile complexii studiați este explicată prin proprietățile de clatrați ale acesteia.

Estimarea raportului monomer/dimer a fost făcută din măsurători de susceptibilitate magnetică, ele aflându-se în raportul de 2:3 pentru complexul cu metanol.

Complexul cu metanol prezintă două specii monomere neechivalente, una cu simetrie locală planar pătrată I' : $g_{\parallel} = 2,301$, $g_{\perp} = 2,067$, $A_{\parallel} = 174 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = 21,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ iar cealaltă, I'' , cu simetrie tetragonal-octaedrală datorată coordinării celor două molecule de apă la ionul de Cu^{2+} , în lungul axei Oz: $g_{\parallel} = 2,327$, $g_{\perp} = 2,046$, $A_{\parallel} = 162 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = 43 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Speciile I' , fără perturbații axiale, devin în timp specii I'' în care este prezentă perturbația axială.

Bibliografie

1. A.Bencini, D.Gatteschi, *EPR of exchange coupled systems*, Springer, Berlin, 1990.
2. O.Cozar, L.David, V.Chiș, C.Cosma, V.Znamirovski, G.Damian, I.Bratu, Gh.Bora, *Appl.Magn.Reson.* 8, 235 (1995).
3. R.Deen, P.I.Th.Scheltus, G.de Vries, *J.Catal.*, 25, 44 (1972).
4. P.Sharrock, C.H.Thibaudeau, A.Caille, *Inorg.Chem.*, 18, 510 (1979).
5. J.Doumit, G.L.McPherson, R.L.Belford, S.B.Lanoux, H.B.Jonassen, *Inorg.Chem.*, 16, 565 (1977).

6. D.Chasteen, *Inorg.Chem.*, 10, 2329 (1971).
7. H.Fuji, *Inorg.Chem.* 32 875 (1993).
8. S.Antosik, N.M.D.Brown, A.A.Mc Connell, A.L.Porte, *J.Chem.Soc.*, A, 545 (1969).
9. R.L.Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
10. O.Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publisher, New York, 1993.