

Tesis de Posgrado

Estudio de los complejos cianurados de cobre (II)

Longo, Adolfo

1966

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Longo, Adolfo. (1966). Estudio de los complejos cianurados de cobre (II). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1273_Longo.pdf

Cita tipo Chicago:

Longo, Adolfo. "Estudio de los complejos cianurados de cobre (II)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1966.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1273_Longo.pdf

273

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS CIANURADOS DE COBRE (II)

Tesis presentada por ADOLFO LONGO para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires.

Director de Tesis: Dr. TOMAS BUCH.

1966

La importancia del estudio de los complejos cianurados de cobre (II) es evidente ya que no se han identificado compuestos cianurados de los metales de transición con la configuración electrónica d^9 .

Todos los intentos realizados hasta ahora para el estudio de este sistema fueron parciales y llevaron en algunos casos a resultados incorrectos como hemos demostrado, esto es explicable si se tiene en cuenta la dificultad experimental que este estudio involucra.

La alta inestabilidad del complejo violeta, sobre el cual centramos nuestro estudio, involucra una transferencia completa de un electrón de los grupos cianuros al cobre (II), esto se puede comprender si tenemos en cuenta que los orbitales $3d$ del cobre tienen, probablemente, una energía menor que la de los orbitales II ligantes del cianuro. Por lo tanto el único modo en que se pudo estudiar el sistema fué a temperaturas lo suficientemente bajas para que la velocidad de descomposición sea lenta.

Obtuvimos e interpretamos el espectro de resonancia paramagnética del complejo violeta al estado vítreo y en solución líquida. Los espectros fueron tomados en metanol, D.M.F. y agua, el valor de los parámetros medidos es similar a el de otros complejos de cobre planares.

Hemos obtenido los espectros ópticos, los cuales consisten en bandas muy anchas, común en las sales cúpricas, lo cual no permite la asignación de energías a las transiciones $d-d$. Intentamos efectuar esto en base a un modelo de campo ligante semicuantitativo junto con la ayuda de los valores medidos de los parámetros del Hamiltoniano de spin, pero la incerteza de este procedimiento nos hizo desistir del mismo.

Utilizando los resultados de las mediciones paramagnéticas y los espectros ópticos, concluimos que el complejo violeta es $(CN)_4Cu=$ para esto hemos seguido un procedimiento original donde se ratifica la importancia de la técnica de resonancia paramagnética para la elucidación de un problema estructural.

Calculamos las expresiones de los parámetros del Hamiltoniano de spin utilizando el modelo de orbitales moleculares y seguimos un procedimiento aproximado que difiere del comúnmente usado para obtener α .

El error en nuestras estimaciones en el cálculo de α , probablemente, no es mayor que el introducido al tomar K_0 como constante;

la forma más directa de calcular α hubiera sido utilizar cianuro marcado con ^{13}C , del cual no disponíamos, a partir de la estructura extrahiperfina.

El valor calculado de α está dentro de lo esperado por la naturaleza del complejo.

En este trabajo observamos un hecho muy interesante el cual, según nuestro conocimiento, no tiene precedentes, esto es la ocurrencia del espectro "anómalo". Hemos discutido el mismo pero - la aclaración definitiva de este problema está fuera de los límites de este trabajo, por lo tanto señalamos el camino a seguir en su estudio.

Otro camino abierto al estudio es el de los sólidos azul y "marrón" los cuales no estuvieron dentro de nuestro interés directo.-

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Adolf', written in a cursive style.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS CIANURADOS DE COBRE (II)

Tesis presentada por ADOLFO LONGO para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires.

Director de Tesis: Dr. TOMAS BUCH.

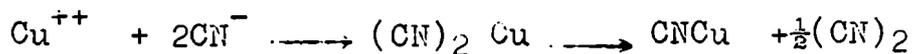
1966

INDICE

I - INTRODUCCION	1
II- RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA	4
III-PARTE EXPERIMENTAL	13
IV- POSIBLES CONFIGURACIONES COMPATIBLES CON LOS ESPECTROS DE R.P.E.	29
V -. DISCUSION	52
VI- CALCULO DE LAS CONSTANTES DEL HAMILTONIANO DE SPIN PARA EL COMPLEJO $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^-$ PLANAR	60
VII-CONCLUSIONES	80
BIBLIOGRAFIA	82

I-INTRODUCCION

Cuando se agrega una solución acuosa de cobre (II) a una solución de cianuro se observa, comúnmente, la formación de un precipitado de color variable entre el amarillo y el "marrón" y luego la descomposición del mismo dando un sólido blanco de acuerdo con:

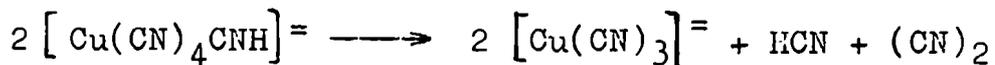


Sin embargo se forman otros complejos cianuro - cobre (II) como por primera vez lo hacen notar J. Moles y R. Izaguirre (1).-

Estos autores en base a medidas de conductividad, puntos de congelación, potenciales, viscosidades y calores de reacción concluyen que se forman los siguientes complejos: $[\text{Cu}(\text{CN})_4] \text{K}_2$, soluble e incoloro, $[\text{Cu}(\text{CN})_4] \text{Cu}$, insoluble amarillo y $[\text{Cu}_2(\text{CN})_8] \text{CuK}_2$, soluble violeta.-

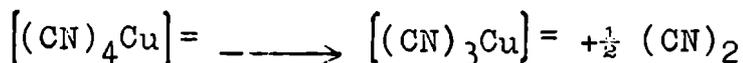
Las medidas fueron efectuadas a 0°, 18° y 25° c en medio acuoso y la formación de los compuestos anteriores es atribuida en base a puntos singulares que aparecen al graficar dichas mediciones en función de la relación $[\text{CN}^-]/[\text{Cu}^{++}]$. El único complejo que pudieron aislar y analizar es el amarillo que corresponde a $[\text{CN}^-]/[\text{Cu}^{++}] = 2$.-

A. Glasner y K.R. Simon Asher (2) atribuyen el color violeta al complejo $[(\text{CN})_4 \text{CNH Cu}]^=$ en base a que la densidad óptica, de soluciones que contienen SO_4Cu , SO_4H_2 , CNK , en 500 m μ es mayor cuando los reactivos anteriores están en la relación molar 1: 0,5:5. Encuentran que la solución guardada en recipientes abiertos se descompone en pocas horas, en cambio cuando se guarda en un recipiente cerrado se descompone en unos días, y esto es atribuido a que en un recipiente cerrado al no poder escapar el cianógeno se retarda la descomposición:



Se realizaron varios estudios cinéticos del sistema, en el primero de ellos, F.R. Duke y W.G. Courtney (3) siguieron la cinética de reducción del ión cúprico en agua, en presencia de amoníaco para poder llevar la reacción a una velocidad medible. Las soluciones fueron 3,75 a 15. 10^{-3}M en cianuro, 1,3 10^{-3}M en cobre y 10M en amoníaco y la fuerza iónica fué mantenida en 1M con nitrato de sodio.-

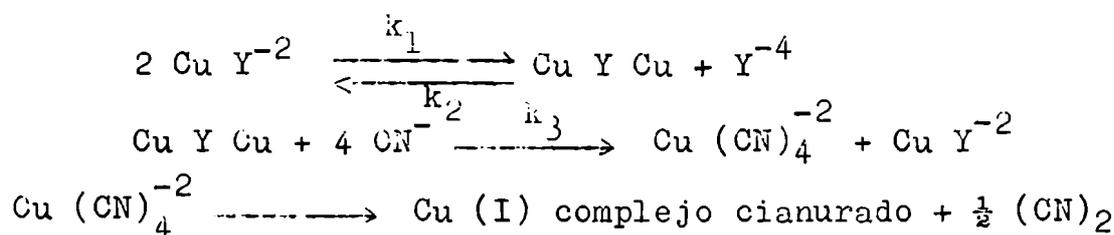
Efectuaron la reacción a 0° c y siguieron la reducción del ión cúprico mediante medidas de densidad óptica a 614 m μ , los resultados experimentales son interpretados correctamente si la velocidad de formación de cuproso es de primer orden en cobre (II) y cuarto orden en cianuro. Atribuyen al complejo intermedio un número de coordinación cuatro, es decir:



N. Tanaka y col. (4) estudiaron la cinética de descomposición de cobre (II) en una solución que contiene etilendiamino tetracetato (EDTA) y cianuro de potasio, siguiendo el cambio de la corriente de difusión polarográfica del complejo en función del tiempo.

Las soluciones fueron, aproximadamente, $10^{-3}M$ en cobre (II), $8 \cdot 10^{-3}M$ en EDTA y $1-5, 5 \cdot 10^{-2}M$ en cianuro, el pH fué mantenido en 10 mediante un buffer carbonato-bicarbonato y la fuerza iónica en $0,5M$ con nitrato de sodio.-

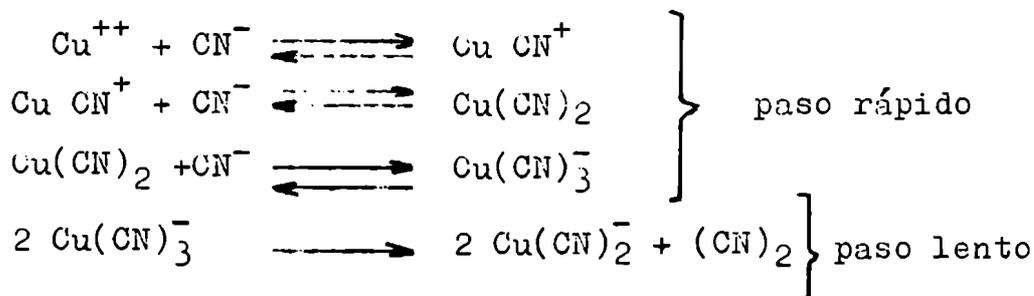
Encuentran que la reacción es de segundo orden en la concentración del complejo Cu (II)-EDTA y de cuarto sobre la de cianuro y el mecanismo que postulan involucra la formación del complejo $(CN)_4Cu^-$ de acuerdo con:



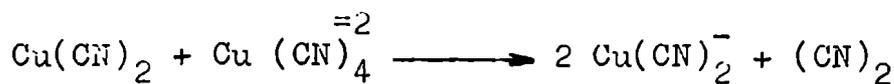
Hacen notar que este mecanismo difiere al de la descomposición del complejo cúprico amoniacal en que el de este es de primer orden con respecto a la concentración del complejo cúprico, mientras que aquí es de segundo orden.-

J.H. Baxendale y D.T. Westcott (5) siguieron la reacción de reducción de cobre (II) a pH 4,7 y 5,05 en soluciones aproximadamente $10^{-5}M$ en cobre (II) y $10^{-3}M$ en cianuro mediante medidas de absorción en función del tiempo a $25^\circ C$, a $234 m\mu$ donde el compuesto $Cu(CN)_2^-$ tiene su máxima absorción.-

La cantidad de cobre (II) fué calculada a partir de estas medidas y la absorción del producto final. Encuentran que la reacción es de segundo orden en cobre (II) y de sexto orden en cianuro y postulan el siguiente mecanismo:



Pero señalan que esta no es la única posibilidad pues por ejemplo:

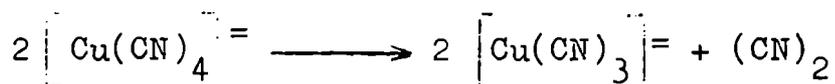


es también posible y así mismo si el cobre (II) existe fundamentalmente como CuCN^+ la reacción entre dos $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ o entre $\text{Cu}(\text{CN})^+$ y $\text{Cu}(\text{CN})_6^{4-}$ podrían dar la misma cinética.-

En un artículo (6) sobre complejos cianurados W.P.Griffith cita una comunicación personal de Evans quien encontró que el complejo violeta se forma en metanol a -70°C .-

Recientemente R.Paterson y J.Bjerrum (7) estudiaron la reacción entre cobre (II) y cianuro en metanol.-

De experiencias a -20°C con soluciones 10^{-3}M en cobre (II), $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ en cianuro y p-toluen sulfonato de sodio necesario para mantener la solución 0,1 molar, hallan que la reacción de descomposición es de segundo orden con respecto a la concentración del complejo de cobre (II), midiendo potenciales redox en función del tiempo, suponen que la reacción es:



Además midieron los potenciales de las cuplas cobre (II) solvatado-cobre, tetracianuro cuproso-cobre y tetracianuro cúprico-tetracianuro cuproso con electrodos de cobre amalgamado y platino respectivamente, en medio 60% de metanol, 40% de agua a -45°C y a una molalidad 0,1 mantenida con p-toluen sulfonato de sodio.

De las medidas anteriores y considerando que las especies en equilibrio son $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ y $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-}$ calculan la constante de formación de la primera de acuerdo a:

$$2E^\circ_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Cu(I)}, \text{Cu}^{+}} - E^\circ_{\text{Cu(II)}, \text{Cu(I)}} = 0,0453 \log \beta_4$$

encuentran:

$$\beta_4 = K_1 K_2 K_3 K_4 = 10^{26,7}$$

Nuestro trabajo consistió en hallar que complejos de cobre (II)-cianuro se forman y tratar de encontrar la mayor información sobre los mismos, habiendo centralizado nuestro interés sobre la especie violeta.-

II-RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA

La necesidad de interpretar ciertos fenómenos físicos y químicos relacionados con los compuestos que forman los metales de transición llevó a la formulación de distintos modelos. Los mismos son parcialmente satisfactorios, pues explican algunos hechos solamente y se apartan de la realidad considerablemente, actualmente el modelo de orbitales moleculares es el más correcto y permite explicar los hechos conocidos, por ejemplo, las propiedades magnéticas y ópticas y la cuestión fundamental que es la estabilidad de los compuestos que forman los metales de transición.-

Sabemos que los electrones que rodean el núcleo de un átomo se pueden considerar distribuidos en orbitales cuya energía y forma es posible derivar de las leyes o principios de la mecánica cuántica.-

Cuando dos átomos iguales o distintos se combinan para formar una molécula, los orbitales que se ven más afectados son evidentemente los más externos de tal modo que estos orbitales ya no pueden representar la distribución y energía de los electrones, pero una combinación lineal de orbitales de los dos átomos puede representar muy cercanamente la nueva situación. Si se efectúa el cálculo se puede demostrar que la energía de la molécula es menor que la de los átomos separados, es decir, se puede explicar su formación.-

La situación en un complejo, es decir, en un átomo o ión rodeado de moléculas o átomos, llamados ligantes, es cualitativamente la misma, los orbitales externos del ión central, parcialmente llenos o vacíos se combinan con los orbitales llenos o vacíos de los ligantes de la misma simetría, dependiendo la contribución de cada orbital en la combinación de acuerdo a sus energías relativas. Así, por ejemplo, el orbital $d_{x^2-y^2}$ del ión central se puede combinar con los orbitales p_x ó p_y (ver pag.62) de los ligantes para dar dos orbitales, uno de energía mayor que la de los orbitales sin combinar y otros de energía menor que los mismos. Obtenidos así los orbitales del complejo los electrones se distribuyen en estos siguiendo las mismas leyes de la mecánica cuántica aplicada en los átomos.-

De este modo se puede explicar cualitativamente la formación del complejo, el desdoblamiento de los orbitales que en el ión libre tenían igual energía y todos los fenómenos que implican que los electrones de valencia del ión central tienen una probabilidad no nula de ser encontrados cerca del núcleo de los ligantes.-

En principio es posible calcular las energías de los orbitales moleculares, como así también la combinación lineal de los orbitales del ión central y los ligantes pero para ello se deben efectuar aproximaciones debido a las dificultades de cálculo, en los casos en que se han efectuado estos cálculos lo más correctamente posible los resultados fueron satisfactorios.-

Las dificultades de cálculo hacen que el método de orbitales moleculares no sea, por el momento, de la utilidad que potencialmente tiene y es más útil en la mayoría de los casos utilizar un modelo ficticio como lo es el de campo cristalino. Este modelo supone que los ligantes que rodean al ión central se pueden considerar como cargas puntuales negativas o dipolos con su parte negativa orientada hacia el ión central, así la interacción es puramente electrostática y el desdoblamiento de los orbitales del ión central es fácilmente calculado en base a argumentos de simetría y un cálculo electrostático sencillo. Los resultados de estos cálculos tan simples son cualitativamente correctos y fueron de la mayor importancia en el desarrollo del conocimiento de las propiedades de los complejos, mientras que cuantitativamente los resultados dan del orden de magnitud esperado.-

Cuando se distribuyen los electrones en los orbitales moleculares se ocupan los orbitales de menor energía de tal modo que el spin total sea máximo, el orbital de energía superior se comienza a poblar si la diferencia de energía entre los dos niveles es menor que la energía en que el sistema se desestabiliza por el apareamiento de dos electrones, es decir dos electrones con sus spines opuestos en un orbital, o de lo contrario cuando el orbital de menor energía está lleno.-

Como el desdoblamiento o diferencia de energía entre los orbitales para un mismo ión central depende del tipo de ligantes y simetría podemos tener en un caso todos los electrones están apareados, si el número de electrones es par, estos compuestos son diamagnéticos, mientras que para otros ligantes, distinta simetría o un número impar de electrones hay electrones desapareados, es decir, con spin total no nulo, estos compuestos son paramagnéticos.-

Con un campo magnético es posible desdoblar los niveles electrónicos degenerados de una sustancia paramagnética y en general se puede inducir transiciones entre los niveles de menor energía así desdoblados, detectar estas transiciones y de aquí poder deducir, por ejemplo, cual es el nivel fundamental del complejo, covalencia, simetría puntual, etc..-

La técnica empleada es la siguiente; las transiciones son inducidas por el campo magnético oscilante de microondas cuya frecuencia es mantenida generalmente fija, mientras que el campo magnético es variado hasta que la separación de los niveles Zeeman corresponda a la energía de las microondas, entonces, se cumple la condición de resonancia:

$h\nu = g\beta H$, donde h es la constante de Planck, (β el magnetón de Bohr, ν la frecuencia del campo alternante, H el campo magnético exterior y g es el factor del desdoblamiento espectroscópico.-

Si el núcleo del ión tiene un momento magnético no nulo, entonces debemos también considerar la interacción del mismo con el del electrón, - despreciando otros efectos de menor importancia, la perturbación magnética toma la forma: $H.g.S + I.A.S.$ la cual debe ser sumada al Hamil-

toniano del ión en el campo cristalino de los ligantes. S e I son los vectores que representan el spin electrónico y nuclear respectivamente y tanto g como A son tensores cuyos valores principales nos permiten inferir la simetría del campo cristalino.-

Para describir las perturbaciones que afectan la energía de los niveles electrónicos del ión en un complejo es útil el formalismo del Hamiltoniano de spin donde todas las interacciones son expresadas mediante parámetros, por ejemplo, los tensores g y A que habíamos visto. Estos parámetros configuran el resultado de integrar el Hamiltoniano con respecto a todos los operadores que afectan la parte espacial de la función de onda. De tal modo, el Hamiltoniano de spin es aún un operador con respecto a las variables de spin electrónicos y nuclear, cuyas transiciones se observan.-

Los parámetros del Hamiltoniano de spin son los datos directamente accesibles a partir de la medición experimental de los valores del campo magnético y frecuencia a la que se producen los picos de absorción por las transiciones entre niveles Zeeman.-

Cabe señalar que estas transiciones son dipolares magnéticas.-

Vemos que interacciones debemos tener en cuenta de acuerdo a la teoría de campo cristalino, partiendo el Hamiltoniano del ión libre \mathcal{H}^0 . La perturbación más importante para iones de la primera serie de transición, por ejemplo, es la del "campo eléctrico" que producen los ligantes. Sobre las funciones de onda así perturbadas se calculan los siguientes términos de perturbación:

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_H + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_N + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_H'$$

donde el primer término representa el acoplamiento entre el momento angular y el spin del electrón y si se cumple el acoplamiento Russell-Sanders puede ser puesto de la manera conocida:

$$\lambda L.S$$

El segundo término proviene de la interacción del campo magnético exterior con los momentos magnéticos angular y de spin del electrón, es decir:

$$\sum_k \beta (l_k + 2s_k) H$$

El tercer término tiene en cuenta la interacción entre los dipolos magnéticos de los electrones desapareados, es la llamada interacción spin-spin y se puede expresar del siguiente modo:

$$\sum_{jk} \frac{S_j \cdot S_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(r_{jk} \cdot S_j)(r_{jk} \cdot S_k)}{r_{jk}^5}$$

El cuarto término sólo aparece si el núcleo del ión tiene un momento angular distinto de cero y es igual a

$$2\gamma\beta_N \left\{ \left[\sum_k \frac{(l_k - s_k) \cdot I}{r_k^3} + \frac{3(r_k \cdot S_k)(r_k \cdot I)}{r_k^5} \right] + \frac{8\pi Q(r_k)(S_k \cdot I)}{3} \right\}$$

donde γ es el factor giromagnético nuclear, β_N el magnetón nuclear y los otros términos tienen el significado conocido.-

Si el núcleo tiene además de spin nuclear un momento cuadrupolar Q - hay que tener en cuenta la interacción electrostática del mismo con el gradiente del campo eléctrico en el núcleo, esta interacción está representada por el quinto término:

$$\frac{Qe^2}{2I(2I - 1)} \left[\sum_k \frac{I(I + 1)}{r_k^3} - \frac{3(r_k \cdot I)^2}{r_k^5} \right]$$

El último término proviene de la interacción directa del campo magnético externo con el núcleo y es igual a:

$$\gamma\beta_N H \cdot I$$

No es muy cómodo operar con estos términos por lo tanto se los transforman utilizando el método de operadores equivalentes de tal modo de expresarlos en términos de los operadores de momento angular L , S e I , Este pasaje es válido siempre que no salgamos de una dada configuración. De este modo \mathcal{H}' , después de eliminar términos constantes, puede ser expresado de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = & \lambda L \cdot S - \frac{1}{2} P \sum_{ij} (L_i L_j + L_j L_i) S_i S_j + \beta H(L + 2S) + \\ & + P \left\{ (L \cdot I) + \left[\frac{1}{2} L(L + 1) - K \right] (S \cdot I) - \frac{3}{2} \xi \sum_{ij} (L_i L_j + L_j L_i) S_i I_j \right\} \\ & + \frac{1}{2} q' \sum_{ij} (L_i L_j + L_j L_i) I_i I_j - \gamma \beta_N H \cdot I \end{aligned}$$

Ahora si la perturbación producida por los ligantes sobre los orbitales del ión central es tal que dejan el estado fundamental del mismo un singulete orbital podemos calcular, utilizando el hamiltoniano anterior, la perturbación en primer y segundo orden integrando sólo la parte angular, con lo cual obtenemos el hamiltoniano de spin:

$$\mathcal{H}' = \beta g_{ij} H_i S_j + D_{ij} S_i S_j + A_{ij} S_i I_j + Q'_{ij} I_i I_j$$

Para llegar al mismo se desprecian algunos términos muy pequeños provenientes del cálculo de perturbación de segundo orden, también hemos omitido la interacción directa del campo externo con el núcleo. Las expresiones de los parámetros que aquí aparecen son:

$$g_{ij} = 2,0023 - 2\lambda \Lambda_{ij} \quad , \quad \Lambda_{ij} = \sum \frac{\langle 0 | L_j | n \rangle \langle n | L_i | 0 \rangle}{E_n - E_0}$$

$$D_{ij} = -\lambda^2 \Lambda_{ij} - \rho l_{ij} \quad , \quad l_{ij} = -\frac{1}{3} L(L+1) + \frac{1}{2} \langle 0 | L_i L_j + L_j L_i | 0 \rangle$$

$$A_{ij} = -P K \left[\delta_{ij} + 3 \xi l_{ij} + 2 \lambda \Lambda_{ij} - 3 \xi \lambda u_{ij} \right] \quad , \quad K = \frac{8\pi}{3} \delta(r_k) r_k^3$$

$$u_{ij} = -\frac{1}{2} i \epsilon_{ikl} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_x | n \rangle \langle n | L_j L_k + L_k L_j | 0 \rangle}{E_n - E_0}$$

$$P = 2\chi \left(\beta \beta_{Nr}^{-3} \right) \quad Q' = \frac{3eQ(\partial^2 V / \partial z^2)}{4I(2I-1)}$$

Si la simetría del campo cristalino es axial se puede escribir.

$$\mathcal{H}' = \beta \left[g_{||} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) \right] + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + A S_z I_z +$$

$$+ B (S_x I_x + S_y I_y) + Q' \left[I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right]$$

donde: $D = D_{zz} - \frac{1}{2}(D_{xx} + D_{yy}) \quad , \quad Q' = Q'_{zz} - \frac{1}{2}(Q'_{xx} + Q'_{yy})$

Para $S = \frac{1}{2}$, como es nuestro caso, el término en D, que representa el desdoblamiento a campo cero, se anula.-

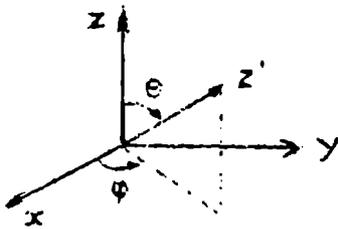
En el caso de que el complejo con simetría axial pueda rotar libremente, por ejemplo, una solución en un solvente poco viscoso, veremos que forma toma el término Zeeman (8).-

En un sistema de coordenadas fijo en la molécula la parte del hamiltoniano dependiente del campo magnético es:

$$\mathcal{H} = \beta \left[g_{\perp} (S_x H_x + S_y H_y) + g_{||} S_z H_z \right]$$

Si a la expresión anterior le sumamos y restamos $g_{\perp} S_z H_z$, la podemos escribir así:

$$\mathcal{H} = \beta \left[g_{\perp} \bar{S} \cdot \bar{H} + \Delta g S_z H_z \right] \quad \text{con: } \Delta g = g_{||} - g_{\perp}$$



Si en un instante dado el eje de simetría toma la posición indicada en la figura con respecto a un sistema de coordenadas fijo en el laboratorio, el Hamiltoniano anterior en este nuevo sistema de coordenadas, con la dirección del campo magnético definiendo el eje Z, está dado por:

$$\mathcal{H} = \beta H \left[g_{\perp} S_z + (S_z \cos^2 \theta + S_y \sin \varphi \sin \theta \cos \theta + \right.$$

$$\left. + S_x \cos \varphi \sin \theta \cos \theta) \Delta g \right]$$

pues: $\bar{S} \cdot \bar{H} = S_z H_z = S_z H \quad \text{y} \quad H_z = H \cos \theta$

Si el tiempo de rotación de la molécula es menor que el de la transición entre los dos niveles Zeeman los coeficientes de S_x y S_y se promedian a cero y el de $\cos \theta$ a $1/3$, se obtiene pues:

$$\mathcal{H} = \beta H (g_{\perp} + 1/3 \Delta g) = \beta H g_0 S_z$$

con: $g_0 = 1/3 (2g_{\perp} + g_{\parallel})$

Un tratamiento análogo se puede hacer con el término de interacción hiperfina.

INTERPRETACION DE LOS ESPECTROS DE
RESONANCIA PARAMAGNETICA EN VIDRIOS O POLICRISTALLOS

El espectro de resonancia paramagnética en policristales o en un vidrio, donde hay una orientación al azar de todos los centros paramagnéticos, fué estudiado por varios autores (9) en diversas formas. El trabajo más adecuado a nuestros propósitos como primera aproximación es el de R. Neiman y D. Nivelson (9-c).-

Si suponemos que el centro paramagnético tiene simetría axial, podemos aplicar el hamiltoniano de spin ya descripto:

$$\mathcal{H} = \beta \left[g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) \right] + A S_z I_z + B (S_x I_x + S_y I_y)$$

Para calcular la energía de resonancia correspondiente al mismo es conveniente diagonalizar el término en g , si el campo magnético forma un ángulo ξ con el eje de simetría del centro paramagnético, efectuando una rotación de coordenadas, podemos expresar este término en la forma:

$$\beta H g S_z$$

por lo tanto sin interacción hiperfina la energía de resonancia será:

$$h\nu = g \beta H$$

Esto se puede visualizar de la siguiente manera, las componentes del campo magnético a lo largo del eje de simetría del complejo y perpendicular a él serán: $H \cos \xi$ y $H \sin \xi$ respectivamente, podemos considerar entonces $g_{\parallel} \cos \xi$ y $g \sin \xi$ como las componentes de un vector - proporcional a g , es decir:

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \xi + g^2 \sin^2 \xi$$

Para evaluar la contribución hiperfina rotamos el sistema de coordenadas de modo que el nuevo eje Z represente la dirección del campo magnético que ve el núcleo debido a los electrones desapareados, en pri//

Por lo tanto se obtiene:

$$h\nu = g\beta H + M_I K g^{-1}$$

$$\text{con: } K = (g_{\parallel}^2 A^2 \cos^2 \xi + g_{\perp}^2 B^2 \sin^2 \xi)^{\frac{1}{2}}$$

M_I representa la componente del spin nuclear, en el caso del ión cúprico $M_I = \pm 3/2, \pm 1/2$.

La contribución hiperfina indicada se obtiene eliminando todos los términos en S_x y S_y , estos términos contribuyen si aplicamos perturbación de segundo orden, en este caso debemos sumar a la expresión anterior:

$$\frac{B^2}{4 g \beta H_0} \left(\frac{A^2 + K^2 g^{-2}}{K^2 g^{-2}} \right) (I(I+1) - M_I^2) + \frac{B^2 A}{2 g \beta H_0} \frac{M_I (2M-1)}{K g^{-1}} + (2 g \beta H_0)^{-1} K^{-2} g^2 (A^2 - B^2)^2 (g_{\parallel} g_{\perp})^2 g^4 \sin^2 \xi \cos^2 \xi M_I^2$$

La interacción cuadrupolar se puede evaluar directamente después del cambio de coordenadas hecho para calcular g , en primer orden produce un corrimiento igual para todos los niveles con el mismo valor de M_I , por lo tanto no puede afectar las transiciones con $\Delta M_I = 0$ y no se lo tiene en cuenta. Al aplicar perturbación de segundo orden contribuye con términos proporcionales a $Q'/K(M-1)$, este cálculo es válido siempre que la interacción cuadrupolar sea mucho menor que la magnética de modo que esta sea la responsable de la orientación del núcleo. Estos términos son:

$$\frac{Q'^2 \cos^2 \xi \sin^2 \xi}{2 K g^{-1} M(M-1)} \left(\frac{A B g_{\parallel} g_{\perp}}{K^2} \right)^2 M_I \left[4 I (I+1) - 8 M_I^2 - 1 \right] + \frac{Q'^2 \sin^4 \xi}{8 K g^{-1} M(M-1)} \left(\frac{B g_{\perp}}{K} \right)^4 M_I \left[2 I (I+1) - 2 M_I^2 - 1 \right]$$

Con respecto al campo magnético en el que se produce resonancia, despejado de las ecuaciones anteriores, en primera aproximación es:

$$H = g_0 H_0 g^{-1} - M_I K \beta^{-1} g^{-2} \quad (\text{a}) \quad , \quad \text{donde: } g_0 = 1/3 (g_{\parallel} + 2g_{\perp})$$

Si incluimos la interacción magnética hiperfina hasta segundo orden tenemos que agregar a la expresión anterior, para $S = \frac{1}{2}$

$$- (4 H_0)^{-1} (g \beta)^{-2} B^2 (A^2 + K^2 g^{-2}) K^{-2} g^2 \left[I (I+1) - M_I^2 \right] + (2 H_0)^{-1} (g \beta)^{-2} (A^2 - B^2)^2 g^2 K^{-2} g_{\parallel}^2 g_{\perp}^2 g^{-4} \cos^2 \xi \sin^2 \xi M_I^2$$

Si tenemos en cuenta interacción cuadrupolar debemos sumar los términos:

$$- \frac{Q'^2 \sin^2 \xi \cos^2 \xi}{2 K M (M-1)} \left(\frac{A B g_{\parallel} g_{\perp}}{K^2} \right)^2 M_I \left[4 I (I+1) - 8 M_I^2 - 1 \right] + \frac{Q'^2 \sin^4 \xi}{8 K M (M-1) \beta} \left(\frac{B g_{\perp}}{K} \right)^4 M_I \left[2 I (I+1) - 2 M_I^2 - 1 \right]$$

En un vidrio todas las orientaciones del eje de simetría del complejo son igualmente probables, el número de moléculas (dN) cuyo eje de simetría forma un ángulo con respecto al campo magnético aplicado entre ξ y $\xi + d\xi$ es.

$$dN = \frac{1}{2} N_0 \sin \xi \, d\xi$$

donde N_0 es el número total de moléculas.

Si tenemos en cuenta que la probabilidad de transición varía con la dirección del campo aplicado con respecto al eje de simetría (10), la absorción de cada una de las líneas hiperfinas está dada por:

$$I(H) = \left| \frac{dN}{dH} \right| g_1^2 = \frac{dN}{d\xi} \left| \frac{d\xi}{dH} \right| g_1^2 = \frac{N_0}{2(2I+1)} g_1^2 \sin \xi \frac{d\xi}{dH} \quad (b)$$

donde $(2I+1)^{-1}$ es un factor de normalización y $g_1^2 = 1/8 g_1^2 \left[(g_{||}/g)^2 + 1 \right]$ aquí g_1^2 está normalizado a la unidad para resonancia isotrópica con $g = 2(g-f)$.

Si no tenemos en cuenta interacción magnética de segundo orden, efecto cuadrupolar, dependencia de la probabilidad de transición con la orientación y el ancho de línea, se puede obtener combinando las ecuaciones (a) y (b) para el caso en que $M_I = 0$:

$$\frac{dN}{dH} = \left(\frac{N_0}{2} \right) \left(\frac{g_{||} H_0}{H^3} \right) \left\{ (g_{||}^2 - g_{\perp}^2) \left[\left(\frac{g_{||} H_0}{H} \right)^2 - g_{\perp}^2 \right] \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

con $H_0 = h\nu/g_0$ Si $M_I \neq 0$:

$$\frac{2}{N_0} \frac{dN}{dH} = \left\{ \frac{2 \cos \xi}{g^2} \left[\frac{(g_{||}^2 - g_{\perp}^2) g_{||} H_0}{2g} + \frac{M_I}{g_0} \left(\frac{g_{||}^2 A - g_{\perp}^2 B^2}{2K} - \frac{K(g_{||}^2 - g_{\perp}^2)}{g^2} \right) \right] \right\}^{-1}$$

Vemos en la última expresión que dN/dH depende de ξ , así debemos obtener para cada valor de ξ , dN/dH y H .

Si $\xi = \pi/2$ (el eje de simetría perpendicular al campo magnético), $dN/dH \rightarrow \infty$ así que $\frac{d}{dH} \frac{dN}{dH}$, que es lo que habitualmente se registra, es decir la derivada primera de la curva de absorción, tiene una singularidad en este punto, si las líneas fuesen infinitamente angostas.

Para $\xi = 0$:

$$\frac{2}{N_0} \frac{dN}{dH} = \left\{ \frac{2}{g_{||}^2} \left[\frac{(g_{||}^2 - g_{\perp}^2) g_{||} H_0}{2} + \frac{M_I}{g_0} \left(\frac{g_{||}^2 A - g_{\perp}^2 B^2}{2A} - 2A(g_{||}^2 - g_{\perp}^2) \right) \right] \right\}^{-1}$$

es decir la absorción pasa de cero a un valor no nulo y vemos si estudiamos la función $2/N_0 \, dN/dH$ que luego de alcanzar el valor anterior crece muy lentamente, comportándose en esta región como la función "unit step".

Se encuentra que para ciertos valores de los parámetros A , B , $g_{||}$, g_{\perp} y M_I , la curva de absorción no aumenta monótonamente con ξ y aparece

una singularidad o absorción extra, esta se presenta en los espectros vítreos de varios complejos (9-c,43).

El tipo de espectro que esperamos encontrar, en un vidrio o en un policristal, para un complejo de cobre con simetría axial, es de cuatro líneas centradas alrededor de g_{\parallel} y separadas $A \text{ cm}^{-1}$ y cuatro líneas mucho más intensas centradas alrededor de g_{\perp} y separadas $B \text{ cm}^{-1}$ y como notamos anteriormente una línea extra a campo más alto de intensidad comparable a las centradas en g_{\perp} .-

El igual espaciado de las líneas centradas en g_{\perp} puede ser modificado por la presencia de interacción cuadrupolar y la inclusión de la interacción magnética hiperfina de segundo orden.-

Los términos de interacción magnética hiperfina de segundo orden se reducen para $S = \frac{1}{2}$, $\cos \xi = 0$ a :

$$-\frac{(A^2 + B^2) g_{\parallel}^2}{4h\nu g_{\perp}^2 \beta} \left[I(I+1) - M_I^2 \right]$$

Que para $A = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, $B = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 2,032$, $g_{\parallel} = 2,075$ y $\nu = 9.150 \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1}$ vale -2,6 gauss para $M_I = \pm 3/2$ y -5,2 gauss para $M_I = \pm 1/2$.-

Para $\cos \xi = 1$, tenemos:
$$-\frac{g_{\parallel} B^2}{h\nu 2 \beta g_{\parallel}^2} \left[I(I+1) - M_I^2 \right]$$

Tomando $B = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $g_{\parallel} = 2,150$, $g_{\perp} = 2,075$ y $\nu = 9.150 \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1}$ vale -0,06 gauss para $M_I = \pm 3/2$ y -0,14 gauss para $M_I = \pm 1/2$.-

La interacción cuadrupolar para $\cos \xi = 0$, $M=1/2$, $I=3/2$ se reduce a:

$$\frac{-Q'^2}{2 g_{\perp} \beta B} M_I \left[2 I(I+1) - 2 M_I^2 - 1 \right] = \frac{-Q'^2}{2 g_{\perp} \beta B} M_I (13/2 - 2 M_I^2)$$

Tomando para Q' el valor de $6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ como orden de magnitud* obtenemos una corrección de -3 gauss para $M_I = 3/2$, $1/2$ y +3 gauss para $M_I = -3/2$, $-1/2$.

* Para Cu^{++} en $\text{Mg}_3\text{La}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 24\text{D}_2\text{O}$ $Q' = 11 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (11), en acetilacetato de cobre $Q' = 7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (12), en ftalocianina de cobre $Q' = 6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (13) y en dietiltiocarbamato de cobre $Q' = 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (14).

III-PARTE EXPERIMENTAL

INTENTOS DE OBTENCION DEL COMPLEJO AL ESTADO SOLIDO

Reacción en amoníaco líquido

El hecho de que el complejo $[(CN)_6Ti]K_3$ puede ser preparado al estado sólido efectuando la reacción en amoníaco líquido (15) nos indujo a efectuar la reacción en este solvente, para ello, como intento preliminar se efectuó la reacción en termos abiertos. Se prepararon soluciones saturadas de hidróxido cúprico y cianuro de potasio en amoníaco líquido, las mismas se filtraron a través de una placa filtrante de vidrio y al mezclarlas se obtuvo un intenso color violeta.

Una porción de la solución se dejó evaporar sobre un vidrio de reloj, mientras que otra parte se evaporó al vacío, no se obtuvo en ningún caso la formación de precipitado.

Precipitación mediante un catión grande

Experiencia 1

A una solución de cianuro de potasio en metanol se le agregó cloruro de tetraetil amonio, se formó un precipitado blanco que se disolvió agregando agua, a esta solución congelada se le agregó solución de cloruro cúprico, se forma primeramente un color violeta, que por posterior agregado de la sal cúprica cambia al color rojo vino muy intenso, este color desaparece con el tiempo. Se obtuvo el espectro de resonancia paramagnética electrónica de esta solución a la temperatura de nitrógeno líquido dando el espectro "anómalo" (ver pag. 16).-

Añadiendo más solución de cloruro cúprico se forma un precipitado azul intenso estable.-

Experiencia 2:

A una solución de cianuro de potasio y cloruro de tetraetil amonio en agua se le agregó una solución acuosa de cloruro cúprico hasta que no se formó más precipitado azul, se centrifugó y lavó con agua destilada y finalmente con metanol. Las aguas de lavado dan reacción levemente positiva de cloruro con nitrato de plata.-

El sólido azul secado al aire permanece inalterado. Se ensayó cloruro en el sólido hirviendo una punta de espátula del mismo en agua acidulada con ácido nítrico durante ocho minutos, la solución resultante da solo una leve opalescencia con nitrato de plata.

Experiencia 3

Agregando 3 cianuro de potasio y cloruro de tetraetil amonio disuel//

//tos en una mezcla de agua y metanol una solución de cloruro - cúprico se forma un precipitado "marrón" que se disuelve por agitación tomando la solución coloración violeta, con posterior agregado de solución de cloruro cúprico se forma un abundante precipitado "marrón" que cambia rápidamente al azul.-

El precipitado azul se lavó varias veces con agua destilada hasta que las aguas del lavado dieron una reacción levemente positiva, constante, de cloruro. Luego se lavó con metanol y finalmente con cloruro de metileno, cambiando durante los lavados el color del precipitado al "marrón". El precipitado se secó al aire y una porción del mismo al vacío durante varias horas, se efectuó el análisis cuantitativo del mismo dando el siguiente resultado:

$(C_{11}H_{20}N_4Cu_2)_n$ se efectuaron otras experiencias similares a las anteriores obteniéndose siempre el sólido "marrón".

De todos los sólidos anteriores se obtuvo el espectro de resonancia paramagnética electrónica dando cualitativamente el mismo espectro, fig. (1). Estos espectros no muestran estructura hiperfina y se pueden interpretar suponiendo simetría axial con g_{\parallel} menor que g_{\perp} , los valores medidos a temperatura ambiente son $g_{\parallel} = 2,04_8$ y $g_{\perp} = 2,13$, a la temperatura de nitrógeno líquido se observa un leve angostamiento de las líneas. Más adelante veremos que simetrías pueden explicar este espectro.

Los sólidos anteriores resultaron insolubles en agua, metanol, acetato de etilo, etanol, nitrometano, nitrobenzeno, butanol, isopropanol, se disuelven en piridina con descomposición.-

En un espectrógrafo Beckman modelo IR5 se obtuvieron los espectros infrarrojo de los sólidos suspendidos en nujol, fig. (2), utilizándose ventanas de cloruro de sodio. En ambos casos, sólidos azul y "marrón", aparecen picos en 2.100 y 1.460 cm^{-1} y otros de menor intensidad, el primero está en la zona característica del grupo CN y es atribuido al cianuro, el segundo aparece en el espectro del cloruro de tetraetil amonio y es atribuido a este.-

La intensidad relativa de los picos es distinta en ambos sólidos, así es relativamente más intensa la banda de cianuro con respecto a la del catión en el complejo azul que en el "marrón". Se destaca de los espectros la simetría de la banda del grupo CN, lo que indica que los cianuros son equivalentes entre sí.-

Se encontró que ambos sólidos se descomponen a temperatura mayor que 120°C , aparentemente hasta esta temperatura no sufre modificación, pero después de varios meses a temperatura ambiente se observó una descomposición parcial de los mismos.-

Hemos querido presentar solamente nuestras experiencias preliminares sobre estos compuestos, obtenidos circunstancialmente, no ocupándonos más de ellos.-

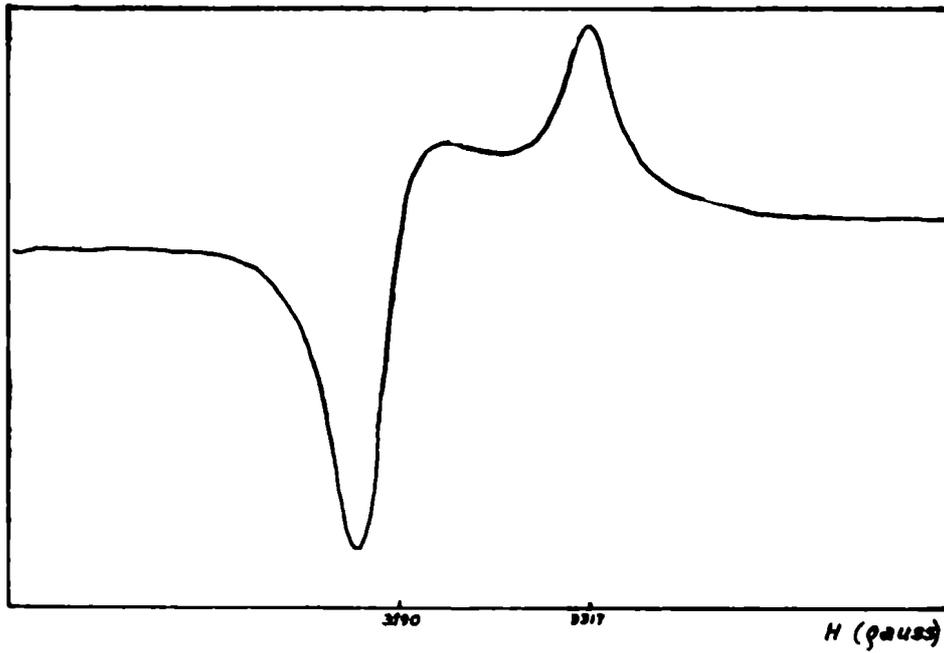
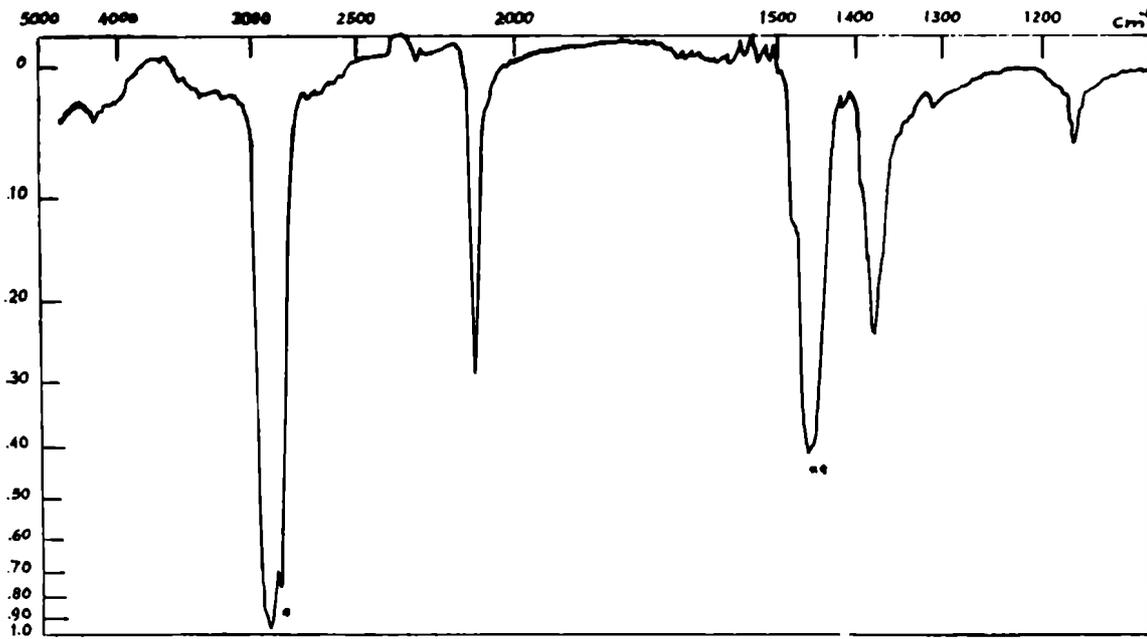


FIG: 1 E.R.R del sólido marrón temperatura 77°K



* absorción del $\nu_{\text{C-H}}$
 ** absorción del $\nu_{\text{C=O}}$

FIG: 2 Espectro infrarrojo de los complejos sólidos

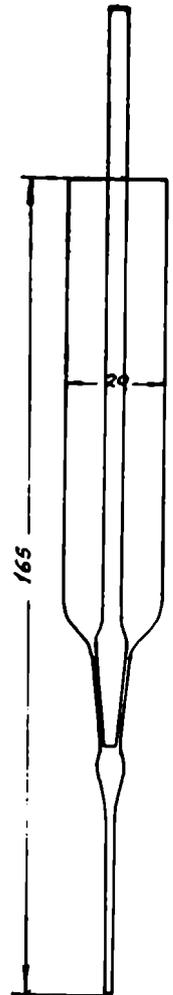


FIG: 3

Preparación de las soluciones para las mediciones de resonancia paramagnética electrónica.

Soluciones en metanol:

Se utilizó metanol p.a. el que fué reflujaado durante 2,5 horas con nitrato de plata para remover agentes reductores (15), posteriormente se destiló con columna fraccionadora recogiendo la fracción entre 64,5 - 65,5°C.

El cloruro cúprico fué de la marca Merck p.a. sin posterior purificación, se deshidrató siguiendo la técnica dada por L. Vanino - (17), la solución fué aproximadamente 0,016 M.

El cianuro de potasio fué de la calidad p.a., sin posterior purificación, la solución fué aproximadamente 0,27 M.

Soluciones en dimetil formamida (D.M.F.)

Se utilizó D.M.F. "Baker Analyzed" sin posterior purificación.

El cloruro cúprico y el cianuro de potasio fueron los mismos utilizados en las mediciones en metanol.

La solución de cianuro de potasio fué aproximadamente 0,015 M y la de cloruro cúprico 0,01 M. Las soluciones fueron preparadas en "dry - box".

Soluciones en agua:

Los reactivos fueron los mismos que se emplearon en los otros solventes, la solución de cianuro fué aproximadamente 1,5 M y la de cloruro cúprico 0,25 M aproximadamente.

Equipo utilizado:

Para efectuar las mediciones hemos utilizado un espectrómetro Varian V-4500 equipado con una unidad de modulación de campo de 100 kc y - las microondas fueron de una frecuencia de alrededor de 9.100 Mc/seg. Se utilizaron para contener las muestras tubos de cuarzo de 3 mm de diámetro interno. Para poder preparar las muestras y llenar los tubos directamente se utilizó un recipiente, fig (3), que lleva en el fondo soldado un tubo delgado de tal modo que se puede introducir - en los tubos portamuestras, efectuándose el cierre mediante una varilla que lleva en su parte inferior un esmeril que actúa como tapón. Se introduce la solución de cianuro en el recipiente, se congela y se le agrega la solución de cloruro cúprico, se espera que parte funda y se agita hasta que no quede más sólido, entonces se introduce la parte inferior en el tubo portamuestra y se levanta el vástago del recipiente para que pase la solución.

MEDICIONES DE RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA

Mediciones en metanol :

Se efectuó previamente una serie de medidas cualitativas a la temperatura de nitrógeno líquido. Se obtuvieron espectros distintos, - el de la fig (4) o espectro "normal" es el que se observa comúnmente cuando la muestra queda transparente, es decir, cuando forma un vidrio y el del tipo de la fig (5) o "anómalo" que se observó cuando la muestra quedó opaca al enfriar lentamente, pero generalmente, no se ha observado.

Mediciones sistemáticas: Se obtuvieron los espectros a la temperatura de nitrógeno líquido en función de la concentración de cianuro desde $[CN^-]/[Cu^{++}] = 200$ hasta 5,5, inmediatamente después de preparadas las muestras a la temperatura de fusión del metanol. Además se llevó las muestras durante distintos tiempos a $-98^{\circ}c$, $-28^{\circ}c$ y $0^{\circ}c$ volviéndose a sacar el espectro no observándose ninguna diferencia entre estos y las muestras recién preparadas excepto la disminución de intensidad. El motivo de este calentamiento fué ver la influencia de la temperatura en que se preparaba el complejo sobre el posible equilibrio entre distintas especies. Los datos son resumidos en la tabla I.

TABLA (I)

$\frac{[CN^-]}{[Cu^{++}]}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
200	1	0,27	0,75	0,75	0,89	0,44	1	2,14	0,71	0,15
90	1	0,14	0,69	0,46	0,84	0,36	1	2,18	0,63	0,09
52	1	0,04	0,72	0,29	0,81	0,31	1	2,18	0,69	0,06
33	1	-	0,78	0,17	0,83	0,27	1	x	0,69	0,03
22	1	-	0,79	0,11	.84	0,26	1	x	0,66	0,02
15	1	-	0,83	0,09	.88	0,24	1	2,13	0,67	0,02
9,5	1	-	0,85	-	0,88	0,22	1	2,12	0,69	-
5,5	1	-	0,86	-	0,93	0,19	1	2,19	0,69	-

Los números del 1 al 10 se refieren a las distancias indicadas en la fig. (6), en la primera parte del espectro se tomó como unidad la longitud de la distancia señalada con el número 1 y en la segunda parte la señalada con el número 7. Se obtuvieron los datos referentes a las muestras llevadas a distintas temperaturas pues los mismos son similares a los indicados para las muestras recién preparadas.

x En estos casos este pico no entró dentro de la escala.

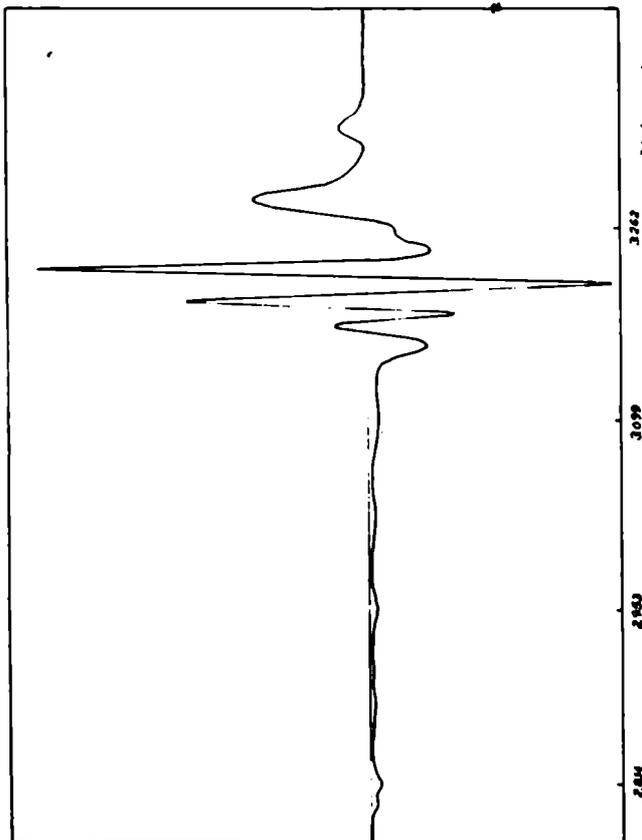


Fig. 4 Espectro normal primera derivada de la curva de absorción

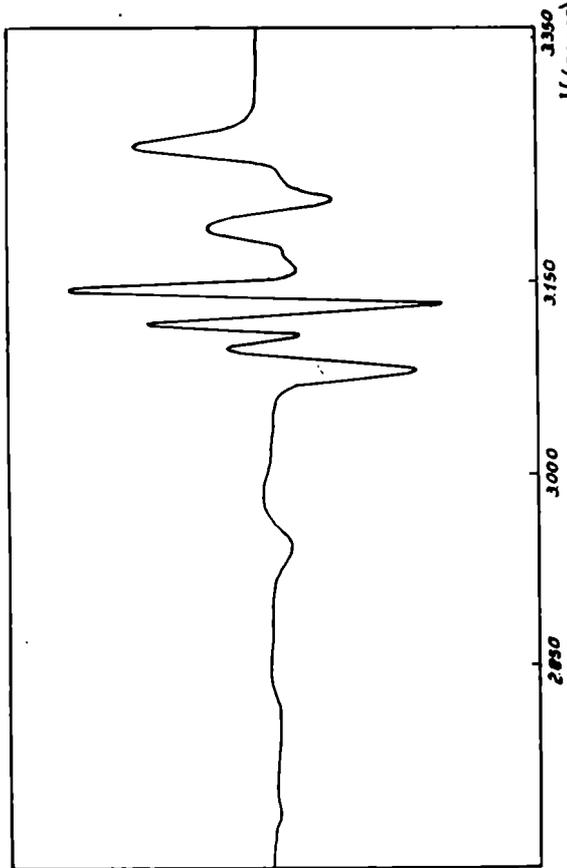


Fig. 5 Espectro anómalo primera derivada de la curva de absorción

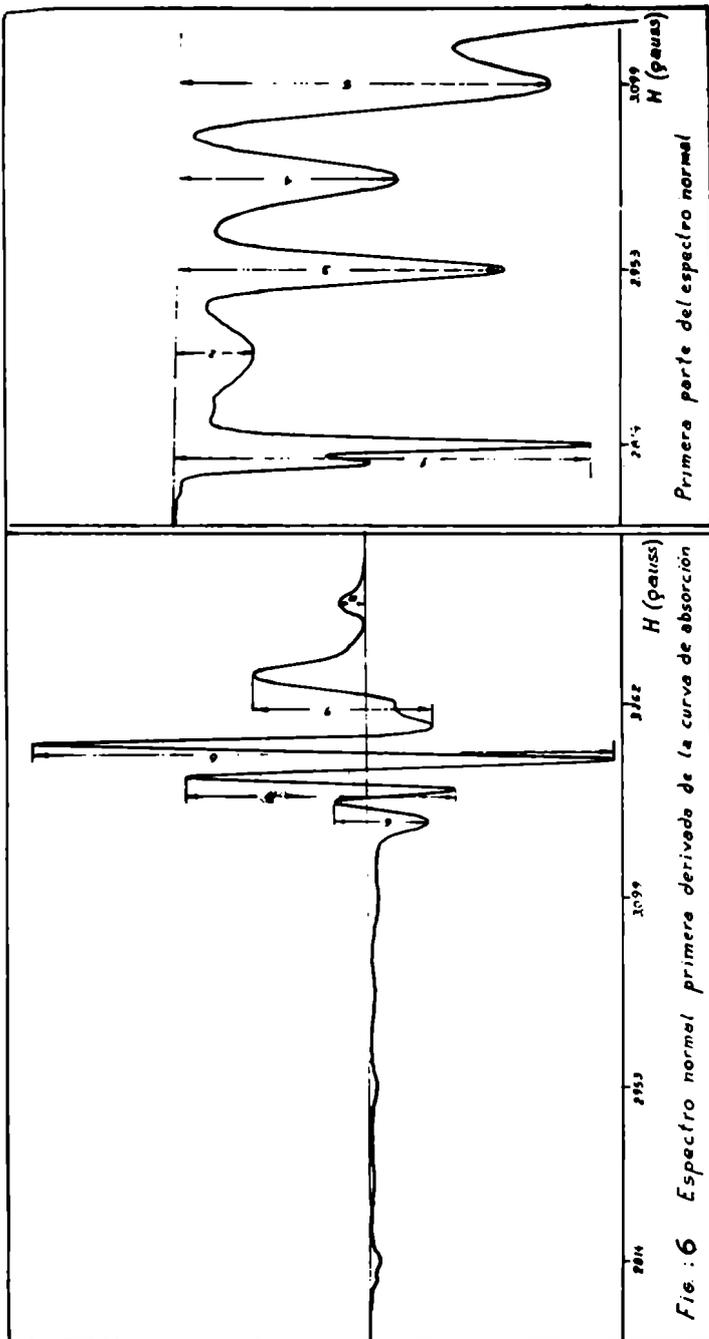


Fig. 6 Espectro normal primera derivada de la curva de absorción

Primera parte del espectro normal

Medición de los parámetros del hamiltoniano de spin.

El espectro "normal" se puede interpretar suponiendo simetría axial, sobre este medimos los parámetros del hamiltoniano de spin.

Calibración del papel: Se midió manualmente con el dispositivo que trae el equipo la separación, en gauss, entre la línea de dpph que se usó como referencia y las líneas a campo más alto, estas son lo suficientemente intensas y angostas, luego se registró el espectro: Tiempo de barrido: 10', velocidad del registrador: rápida, valor de 1 mm: $0,855 \pm 0,014$ gauss.

Espectros en solución líquida:

Al intentar sacar los espectros en solución debimos vencer varias dificultades, la solución en metanol tiene una conductividad eléctrica lo suficientemente grande como para no poder usar los tubos portamuestras comunes que dejan parte de la solución dentro del campo eléctrico de la cavidad. En estos casos se utiliza una celda plana o capilares pero el complejo se descompone rápidamente a temperatura ambiente y la celda plana no se puede enfriar; los intentos hechos con los capilares no dieron resultado. La solución encontrada fué sacar el espectro en un tubo de cuarzo de diámetro chico con el accesorio de temperatura variable a -60 , -50 y -38°C . Se observa que a esta temperatura la rotación del complejo es todavía libre - (ver pag 8) y la conductividad de la solución disminuye lo suficiente como para poder medir.

El espectro en solución líquida consiste de cuatro líneas aproximadamente igual espaciadas, de distinto ancho e intensidad, característico de los espectros en solución, fig (7).

Del centro de las líneas calculamos g_0 :

$$g_0 = \frac{h\nu}{\beta H} = \frac{7,1447 \cdot 10^{-7} \cdot 9,107 \cdot 10^6}{3,135} = 2,075 \quad (x)$$

A partir de la separación entre las líneas calculamos A_0 :

$$\begin{aligned} A_0 &= \frac{1}{3}(A + 2B) = (\beta_0 g_0 |\Delta H_A|)_{\text{sol}} = \\ &= 0,4668 \cdot 10^{-4} \cdot 2,075 \cdot 60,4 = 58,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

(x) Tomamos $g_{\text{dpph}} = 2,0036 \quad (18).$

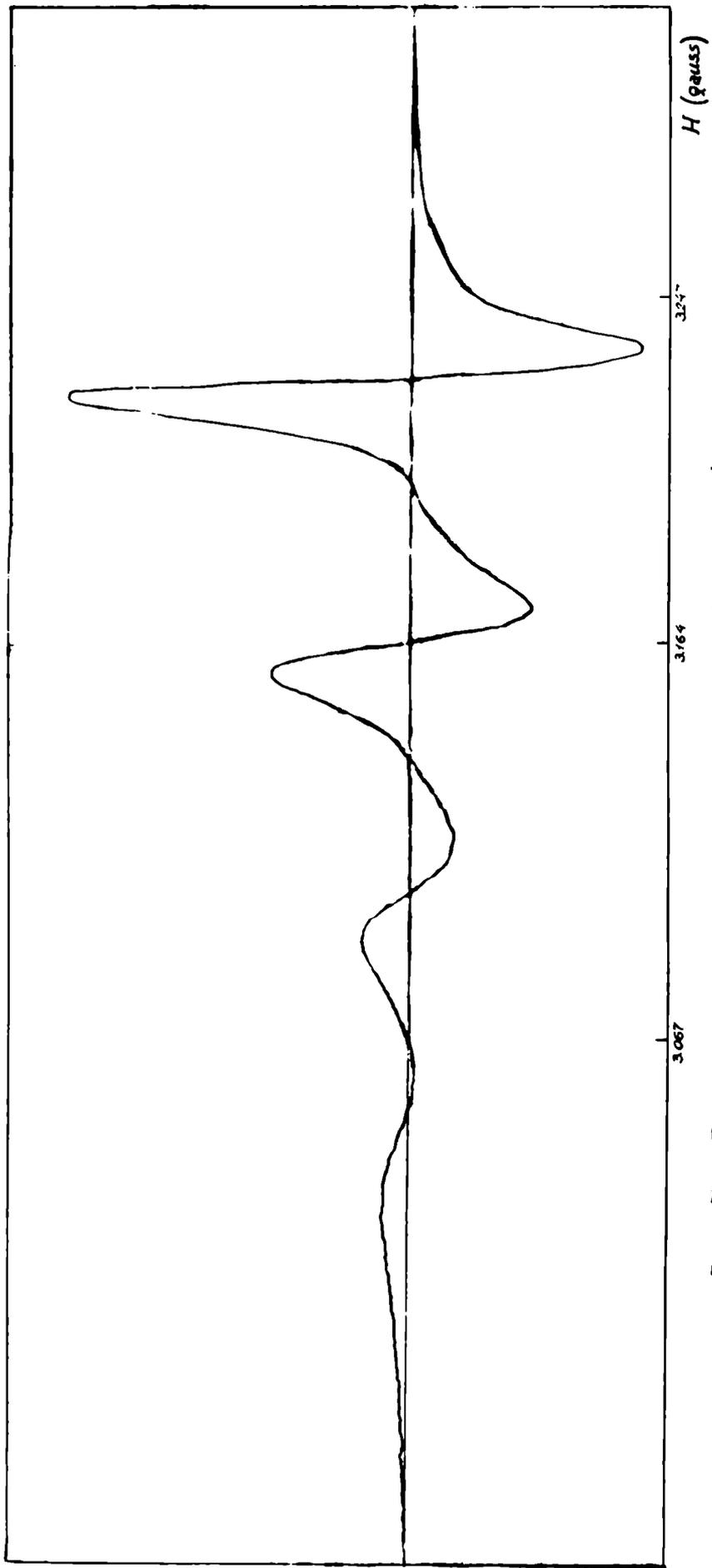


Fig.: 7 Espectro en solución líquida primera derivada de la curva de absorción

Espectro vítrio:

Se tomó $g_{||}$ en el centro de las líneas de menor intensidad que aparecen a campo bajo, de la separación entre las mismas se midió A (ver pag. 12):

Cálculo de $g_{||}$:

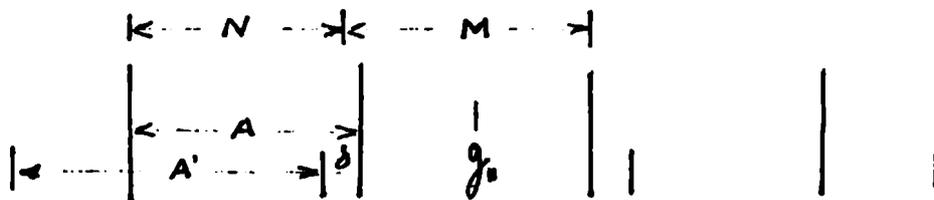
$$H_{\text{ext}} + 3/2 \Delta H_A = 2,814 + 3/2 \cdot 141,4 = 3.026 \text{ gauss}$$

$$g_{||} = \frac{h\nu}{\beta H} = \frac{7,1447 \cdot 10^{-7} \cdot 9,148 \cdot 10^6}{3.026} = 2,160$$

Cálculo de A:

La curva que aparece a campo más bajo se encuentra dividida, este desdoblamiento también fué observado en otros complejos cúpricos. Esta curva, primera derivada del espectro de absorción, se puede tomar directamente como la curva de absorción (9-d) así podemos integrar directamente los dos picos una vez resueltos, las áreas relativas obtenidas de este modo son 36% y 64% que corresponden aproximadamente a la abundancia relativa de los dos isótopos de cobre que es 69,09% para ^{63}Cu y 30,91% para ^{65}Cu .

A continuación calculamos los parámetros de estructura hiperfina para los dos isótopos



$$N = A - \delta/2 \quad M = A + \delta \quad M - N = 3/2 \delta = 6 \text{ gauss}, \delta = 4 \text{ gauss}$$

$$2N + M = 3A = 2 \cdot 139,4 + 145,4 = 424,2 \text{ gauss}$$

$$^{63}\text{Cu}: \quad \Delta H_A = 1/3 \cdot 424,2 = 141,4 \text{ gauss}$$

$$^{65}\text{Cu}: \quad \Delta H_{A'} = M + \delta = 145,4 + 4 = 149,4 \text{ gauss}$$

$$|A| = (\beta_0 g_{||} |\Delta H_A|) = 0,4668 \cdot 10^{-4} \cdot 2,160 \cdot 141,4 = 142,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$|A'| = (\beta_0 g_{||} |\Delta H_{A'}|) = 0,4668 \cdot 10^{-4} \cdot 2,160 \cdot 149,4 = 150,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{A}{A'} = 0,94$$

$$\frac{\mu_{^{63}\text{Cu}}}{\mu_{^{65}\text{Cu}}} = \frac{2,2206}{2,3790} = 0,93$$

Observamos que hay muy buena concordancia entre el cociente de los valores de A calculados para los dos isótopos y el valor teórico.

Cálculo de g_L :

El valor de g_L y el de B lo calculamos utilizando los datos de los espectros en solución líquida y los valores de g_{II} y A medidos como ya se indicó, este es un procedimiento más exacto que el de medirlo directamente sobre el espectro vítreo, comparando los resultados de estas dos maneras de medir B podemos determinar el signo relativo de A y B .

$$g_L = \frac{3g_0 - g_{II}}{2} = 2,032$$

Cálculo de B :

$$|B| = \left| \frac{3A_0 - A}{2} \right| = 16,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Hemos tomado el signo de A igual al de B , pueden tener signos opuestos pero esto nos llevaría a un valor muy grande de B contrariamente a lo observado en el espectro vítreo.

Cálculo de B' :

$$|B'| = |B| \frac{A'}{A} = \frac{16,5 \cdot 10^{-4} \cdot 150,6 \cdot 10^{-4}}{142,6 \cdot 10^{-4}} = 17,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Cálculo de errores:

De acuerdo con el error en el calibrado del papel, en la frecuencia y en la medida de la separación entre líneas calculamos los errores de los parámetros medidos, esto nos lleva a expresar los resultados de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} g_{II} &= 2,160 \pm 0,009 \\ |A| &= 143 \pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\ g_0 &= 2,075 \pm 0,001 \\ |A_0| &= 58 \pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\ g_L &= 2,032 \pm 0,006 \\ |B| &= 16 \pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Cálculo de la curva de absorción:

Hemos medido los parámetros del Hamiltoniano de spin utilizando los espectros vítreos y en solución líquida suponiendo que el complejo tiene simetría axial, para ratificar esta suposición y los valores medidos calculamos la curva de absorción. Utilizando una computadora calculamos dN/dH y H para distintos valores de ξ (ver pag 11). Dando distintos valores a los parámetros A , B , g_{\perp} y g_{\parallel} calculamos las curvas de absorción correspondientes, en todas ellas se observa la absorción anómala para $M_I = -3/2$ y para $M_I = -1/2$ aparece también otro máximo pero muy cercano al que corresponde a $\cos \xi = 0$, las intensidades de las líneas aumentan en el orden: $3/2$, $-3/2$, $1/2$ y $-1/2$. En la tabla II reproducimos los resultados para el valor de los parámetros indicados en la misma.

En el espectro "normal" observamos cuatro líneas a campo alto de distinta intensidad y ancho, asignamos a la que aparece a $H = 3.223$ gauss, la más intensa, la transición correspondiente a $M_I = -1/2$. Teniendo en cuenta el orden de magnitud del efecto cuadrupolar en las sales cúpricas (ver pag 12) este puede ser observado en nuestros espectros por la resolución de las líneas "centradas" en g_{\perp} .

Midiendo la separación entre las líneas y teniendo en cuenta la corrección debida a la interacción magnética de segundo orden obtenemos un valor de Q' para nuestro complejo del orden de $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ y $B = 0,21 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$.

Con el valor anterior de B y $g_{\parallel} = 2,160$, $g_{\perp} = 2,033$, $A = 1,43 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ tenemos la curva de absorción de la fig. (8).

Si corregimos las posiciones de los máximos por la interacción de segundo orden y cuadrupolar obtenemos:

<u>VALOR CALCULADO</u>	<u>VALOR MEDIDO</u>
2813	2814
2955	2955 x
3097	3097 x
3178	3179
3197	3198
3222	3223
3247	
3280	3269

Es decir si nuestra suposición es correcta la línea de absorción a campo más alto debería ser la envolvente de los máximos que aparecen a 3.247 y 3.280 gauss, esto es muy plausible si tenemos en cuenta el ancho de la misma y la forma de la curva de absorción calculada para $M_I = -3/2$.

(x) Valores corregidos por la presencia del isótopo de cobre menos abundante.

TABLA II

cos χ	$M_I = -3/2$		$M_I = -1/2$		$M_I = 1/2$		$M_I = 3/2$	
	H	dN/dH	H	dN/dH	H	dN/dH	H	dN/dH
0.00	3248	INF	3226	INF	3204	INF	3182	INF
0.02	3248	3.96, -2	3226	3.44, -1	3204	5.14, -2	3181	2.39, -2
0.04	3249	2.06, -2	3225	1.94, -1	3203	2.61, -2	3180	1.22, -2
0.06	3250	1.46, -2	3226	1.59, -1	3202	1.79, -2	3178	0.46, -3
0.08	3252	1.19, -2	3226	1.66, -1	3201	1.38, -2	3175	6.55, -3
0.10	3254	1.04, -2	3226	2.26, -1	3199	1.15, -2	3172	5.60, -3
0.12	3256	9.63, -3	3226	6.39, -1	3197	9.93, -3	3168	4.93, -3
0.14	3258	9.21, -3	3226	4.28, -1	3195	8.93, -3	3164	4.46, -3
0.16	3260	9.04, -3	3226	1.41, -1	3193	8.01, -3	3159	4.12, -3
0.18	3262	9.04, -3	3226	7.97, -2	3190	7.37, -3	3154	3.86, -3
0.20	3264	9.19, -3	3226	5.40, -2	3187	6.85, -3	3149	3.66, -3
0.22	3266	9.45, -3	3225	4.01, -2	3184	6.42, -3	3143	3.49, -3
0.24	3269	9.83, -3	3225	3.16, -2	3181	6.05, -3	3137	3.35, -3
0.26	3271	1.03, -2	3224	2.59, -2	3178	5.75, -3	3131	3.23, -3
0.28	3272	1.10, -2	3223	2.18, -2	3174	5.47, -3	3125	3.13, -3
0.30	3274	1.13, -2	3222	1.88, -2	3170	5.23, -3	3119	3.04, -3
0.32	3276	1.27, -2	3221	1.65, -2	3167	5.01, -3	3112	2.95, -3
0.34	3277	1.40, -2	3220	1.47, -2	3163	4.82, -3	3105	2.88, -3
0.36	3279	1.55, -2	3218	1.32, -2	3158	4.64, -3	3098	2.81, -3
0.38	3280	1.76, -2	3217	1.20, -2	3154	4.48, -3	3091	2.75, -3
0.40	3281	2.03, -2	3215	1.10, -2	3149	4.33, -3	3084	2.70, -3
0.42	3282	2.41, -2	3213	1.02, -2	3145	4.20, -3	3076	2.65, -3
0.44	3283	2.97, -2	3211	9.44, -3	3140	4.07, -3	3068	2.60, -3
0.46	3283	3.90, -2	3209	8.81, -3	3135	3.96, -3	3061	2.55, -3
0.48	3284	5.68, -2	3207	8.26, -3	3130	3.85, -3	3053	2.51, -3
0.50	3284	1.06, -1	3204	7.78, -3	3124	3.75, -3	3045	2.47, -3
0.52	3284	7.66, -1	3202	7.35, -3	3119	3.66, -3	3037	2.44, -3
0.54	3284	1.45, -1	3199	6.97, -3	3114	3.57, -3	3028	2.40, -3
0.56	3284	4.62, -1	3196	6.63, -3	3108	3.49, -3	3020	2.37, -3
0.58	3283	6.29, -1	3193	6.33, -3	3102	3.41, -3	3011	2.34, -3
0.60	3282	3.17, -1	3189	6.05, -3	3096	3.34, -3	3003	2.31, -3
0.62	3282	2.52, -1	3186	5.80, -3	3090	3.28, -3	2994	2.28, -3
0.64	3281	2.09, -1	3183	5.57, -3	3084	3.21, -3	2985	2.26, -3
0.66	3280	1.73, -1	3179	5.36, -3	3078	3.15, -3	2976	2.23, -3
0.68	3279	1.56, -1	3177	5.17, -3	3071	3.10, -3	2967	2.21, -3
0.70	3278	1.38, -1	3171	4.99, -3	3065	3.04, -3	2958	2.19, -3
0.72	3276	1.25, -1	3167	4.83, -3	3058	2.99, -3	2949	2.17, -3
0.74	3274	1.13, -1	3163	4.67, -3	3051	2.94, -3	2940	2.15, -3
0.76	3273	1.04, -1	3159	4.53, -3	3045	2.90, -3	2931	2.13, -3
0.78	3271	9.61, -3	3154	4.40, -3	3038	2.86, -3	2921	2.11, -3
0.80	3268	8.94, -3	3149	4.28, -3	3031	2.82, -3	2912	2.10, -3
0.82	3266	8.37, -3	3145	4.17, -3	3023	2.78, -3	2902	2.08, -3
0.84	3264	7.86, -3	3140	4.07, -3	3016	2.74, -3	2892	2.07, -3
0.86	3261	7.42, -3	3135	3.97, -3	3009	2.71, -3	2883	2.05, -3
0.88	3258	7.03, -3	3130	3.87, -3	3001	2.67, -3	2873	2.04, -3
0.90	3255	6.68, -3	3125	3.79, -3	2994	2.64, -3	2863	2.03, -3
0.92	3252	6.37, -3	3119	3.71, -3	2986	2.61, -3	2853	2.02, -3
0.94	3249	6.09, -3	3114	3.63, -3	2979	2.58, -3	2843	2.01, -3
0.96	3246	5.84, -3	3108	3.56, -3	2971	2.56, -3	2833	2.00, -3
0.98	3242	5.61, -3	3103	3.49, -3	2963	2.53, -3	2823	1.99, -3
1.00	3239	5.40, -3	3097	3.42, -3	2955	2.51, -3	2813	1.98, -3

$A = 143 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ $B = 21 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ $g_{\parallel} = 2,160$ $g_{\perp} = 2,033$

Observamos que el valor de los parámetros, salvo el de B que se desvía más del error calculado, concuerdan satisfactoriamente con los valores medidos.

Mediciones en D.M.F.

El espectro es similar al espectro "normal" en metanol, fig. (9). Los espectros obtenidos en solución líquida a la temperatura ambiente no fueron de la intensidad adecuada para medir los parámetros isotrópicos, esto es debido a la baja concentración del complejo motivada por la pequeña solubilidad del cianuro en D.M.F. y la descomposición del complejo. La técnica seguida para obtener el espectro en solución líquida en metanol no es adecuada en este caso por la mayor conductividad y el punto de fusión más alto de la solución en D.M.F.

Medición de los parámetros del Hamiltoniano spin:

Efectuando el mismo análisis realizado para el espectro vítreo en metanol sobre las líneas a campo bajo encontramos:

$$g_{\parallel} = 2,158 \pm 0,009$$

$$A = 139 \pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Debido a que no podemos obtener, como en metanol, los valores g_{\perp} y B combinando los datos de los espectros vítreo y en solución líquida, estimaremos estos comparando los espectros en los dos solventes. En el cuadro siguiente se indica la diferencia en gauss entre las posiciones indicadas en la fig (9) y la marca de dpsh para el complejo en metanol y en D.M.F.

<u>POSICION</u>	<u>D.M.F.</u>	<u>METANOL</u>	<u>CH₃O-D.M.F.</u>
1	81,0	83,2	2,2
2	74,0	75,5	1,5
2'	76,4	79,4	3,0
3	52,8	64,1	1,3
3'	66,0	68,8	2,8
4	51,9	53,5	1,6
4'	56,9	59,6	2,7
5	37,9	39,2	1,3
5'	43,1	44,9	1,8
6	22,9	26,3	3,4
6'	31,3	34,6	3,3
7'	13,2	20,3	7,1

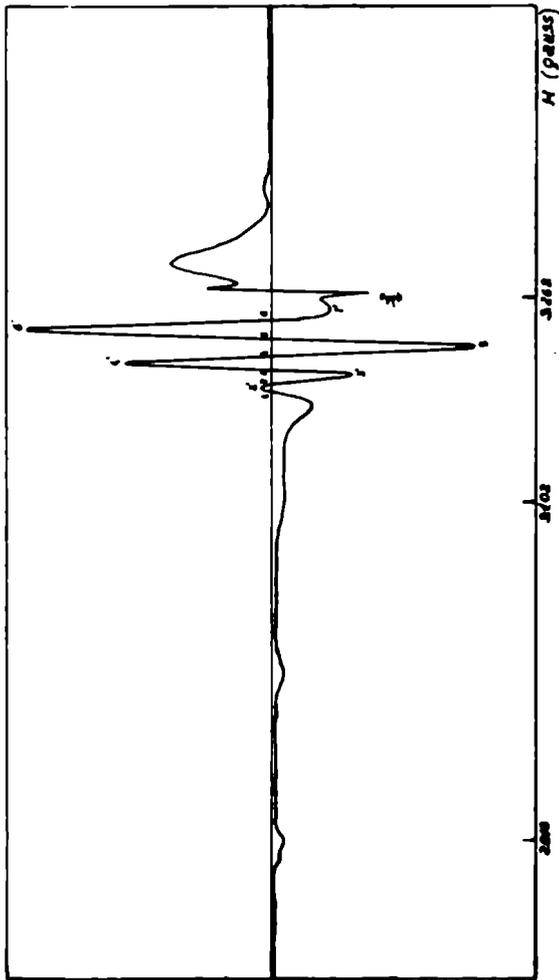


Fig. 9 Espectro en DMF.
derivada primera de la curva de absorción

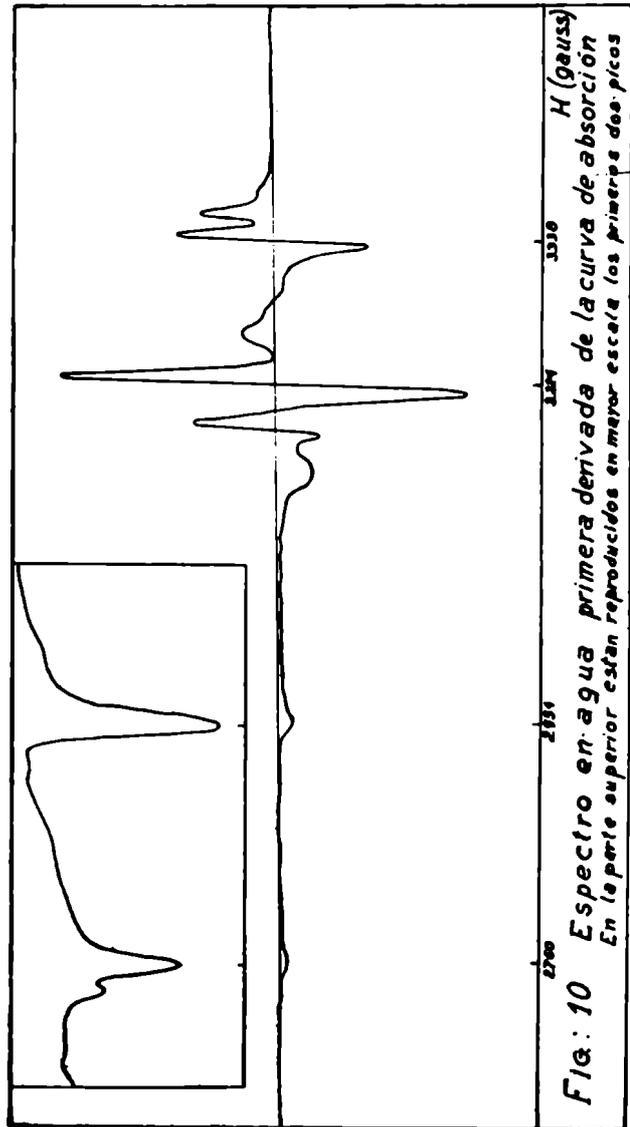


Fig. 10 Espectro en agua primera derivada de la curva de absorción
En la parte superior están reproducidos en mayor escala los primeros dos picos

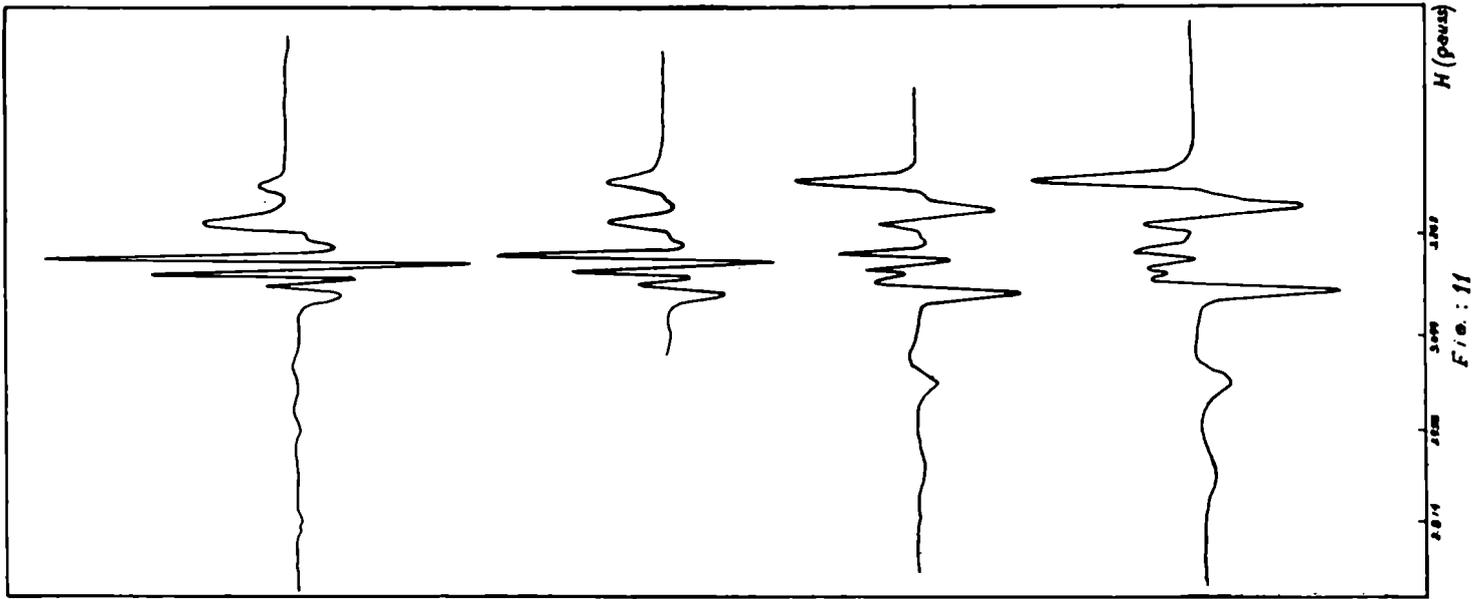


Fig. 11

Observamos que hay un desplazamiento de las líneas a campo mayor en D.M.F. con respecto en metanol, esto corresponde a una diferencia en g_1 de aproximadamente 0,001, el espaciado entre las líneas es practicamente el mismo en ambos solventes, esto nos lleva a los siguientes valores:

$$g_1 = 2,032 \pm 0,006$$

$$|B| = 16 \pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Para observar el efecto del agua sobre el espectro a las soluciones preparadas en "dry-box" después de obtener el espectro de resonancia paramagnética se les agregó distintas cantidades de agua, se observó que la presencia de agua modifica las posiciones 6 y 7' las cuales son también las posiciones más afectadas cuando se compara con el espectro del complejo en metanol. Esto lo atribuimos al hecho de que la curva correspondiente a la transición entre $M_1 = -3/2$ es la más afectada por un cambio en el valor de los parámetros B y g_1 .

Mediciones en agua:

Después de varios intentos se encontró que la concentración de la solución de cianuro indicada previamente es la más adecuada. Se pudieron obtener los espectros para las relaciones $[CN^-]/[Cu^{++}] = 120, 43$ y 24 , no se obtuvo en ningún caso la intensidad de absorción alcanzada en los otros solventes debido a la rápida descomposición del complejo.

El espectro obtenido, fig.(10), es diferente al "normal" y al "anómalo" pero es semejante al primero, difiriendo este en las líneas a campo más alto y también en la separación de las líneas más intensas y en el ancho de las mismas.

Medición de los parámetros del Hamiltoniano de spin:

Como resulta imposible obtener el espectro en solución líquida, - debido a la descomposición del complejo, utilizamos los valores - medidos sobre el espectro vítreo para calcular los parámetros del Hamiltoniano de spin.

Calibración del papel: tiempo de barrido: 10', velocidad del registrador: lenta valor de 1 mm: $3,46 \pm 0,01$ gauss.

Cálculo de $g_{||}$:

$$H_{||} = 3048 \text{ gauss}$$

$$g_{||} = \frac{h\nu}{\beta H_{||}} = \frac{7,1447 \cdot 10^{-7} \cdot 9156}{3048 \cdot 10^{-6}} = 2,146$$

Cálculo de A:

$$|A| = \beta_0 g_{\parallel} |\Delta H_A| = 0,4558 \cdot 10^{-4} \cdot 2,146 \cdot 190 = 190 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Los valores de B y g_{\perp} fueron estimados sobre las líneas a campo - alto:

$$g_{\perp} = 2,033$$

$$|B| = 0,27 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$$

Cálculo de la curva de absorción:

También hemos calculado la curva de absorción para el valor de los parámetros medidos en agua, en este caso el efecto de segundo orden para $A = 190 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $B = 2,710^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $g_{\perp} = 2,033$, $\nu = 9150 \cdot 10^6 \text{ seg}^{-1}$ vale -4,8 gauss para $M_I = \pm 3/2$ y -11,5 gauss para $M_I = \pm 1/2$.

El valor de la corrección cuadrupolar lo tomamos igual al medido - para el complejo en metanol.

Calculamos la curva de absorción para distintos valores de A y B, teniendo en cuenta las correcciones anteriores obtenemos mejor concordancia para los siguientes valores de los parámetros:

$$g_{\parallel} = 2,146$$

$$g_{\perp} = 2,033$$

$$|A| = 185 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$|B| = 27 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Los picos que aparecen a campo más alto corresponden a la absorción anómala de la transición para $M_I = -3/2$ la cual en este caso no se superpone con la absorción normal de esta transición para $\cos \theta = 0$, el pico de menor intensidad corresponde a la absorción anómala del isótopo de cobre menos abundante. Esta asignación la efectuamos - calculando el espectro para el valor de $A' = 204 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ que fué calculado a partir de la relación de los momentos magnéticos nucleares de los dos isótopos y el valor medido de A para el isótopo - ^{63}Cu .

Estos resultados confirman la asignación realizada al interpretar el espectro en metanol.-

Espectros "anómalos":

Habíamos visto que en las mediciones de resonancia paramagnética en metanol aparecían, ocasionalmente, aparte del espectro normal

que ya hemos interpretado, otros distintos según el modo de congelar la solución.

En una experiencia realizada con una misma solución del complejo ciano - cúprico en metanol pudimos pasar enfriando a distintas velocidades de una forma a otra como se ve en la fig. (11).

Para ver la influencia del modo de solidificación del solvente se efectuaron una serie de medidas en metanol - glicerina y en metanol, en las mismas relaciones molares $[CN^-] / [Cu^{++}]$. En ambos casos se obtuvo el espectro normal ya sea enfriando lentamente o rápidamente. A soluciones concentradas de cianuro de potasio en glicerina, a las que se agregó un poco de metanol para disminuir la viscosidad, se añadió solución de cloruro cúprico en metanol, se sacaron los espectros a tres concentraciones de cobre distintas, se obtuvieron en todos los casos los espectros "anómalos".-

Evidentemente los espectros "anómalos" se pueden interpretar como la superposición de los espectros de las figs. (12) y (13), este último es el espectro en metanol cuyos parámetros hemos medido y para el cual calculamos la curva de absorción.-

El espectro anómalo tiene un valor de g aproximadamente 2,1 y la separación entre líneas es del orden de 140 gauss.-

A continuación resumimos los parámetros del hamiltoniano de spin - del complejo en distintos solventes:

SOLVENTE	$g_{ }$	g_{\perp}	A (cm^{-1})	B (cm^{-1})
Metanol	2,160	2,033	143 10^{-4}	21 10^{-4}
D.M.F.	2,158	2,032	139 10^{-4}	21 10^{-4}
Agua	2,146	2,033	185 10^{-4}	27 10^{-4}

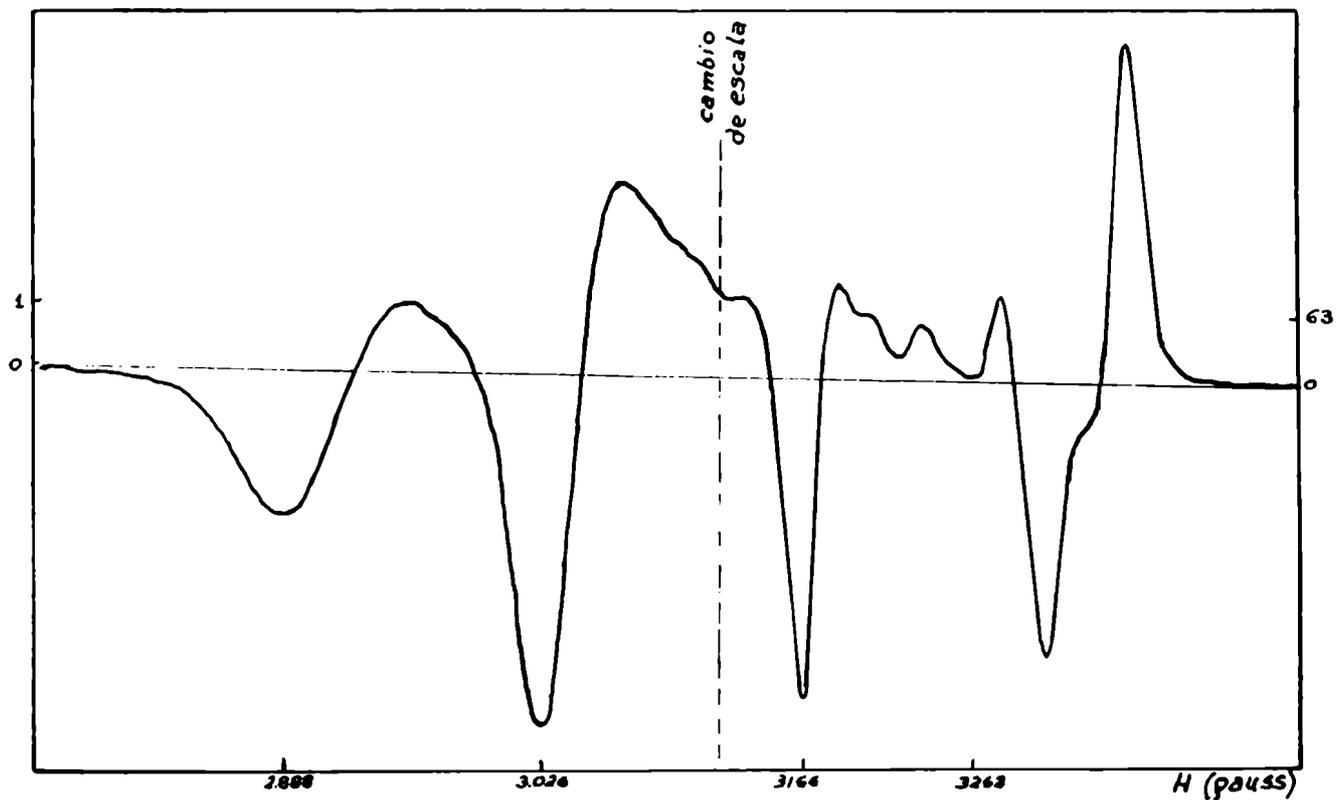


FIG. 12 Espectro 'anómalo' primera derivada de la curva de absorción
solvente: metanol

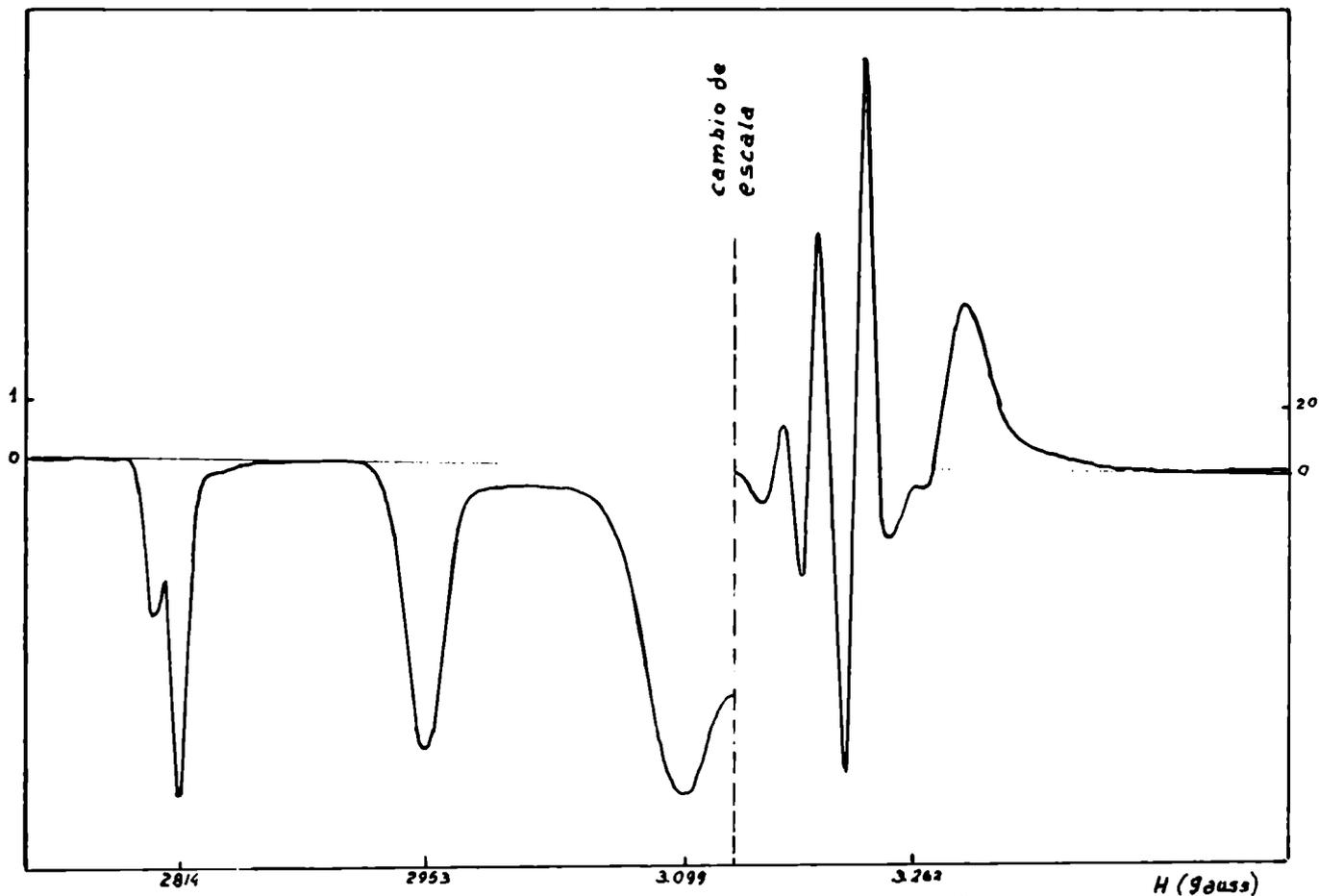


FIG. 13 Espectro 'normal' primera derivada de la curva de absorción
solvente: metanol

ESPECTROS OPTICOS

Debido a la descomposición del complejo a temperatura ambiente se hizo necesario construir un termo para poder tomar los espectros ópticos a baja temperatura, en la fig. (14) se ve un esquema del termo de camino óptico de 4 cm. y en la fig (15) el de camino óptico de 1 cm., las ventanas de los mismos son de cuarzo y la refrigeración se efectuó mediante acetona - nieve carbónica, con lo cual se mantuvo la temperatura entre - 40 y - 30 C.

Debido a que el termo condensa un poco de humedad en su parte exterior, se dirigió sobre las ventanas una corriente de aire seco con lo cual se resolvió satisfactoriamente el problema.

Las soluciones se introducen en las celdas, mediante pipetas especialmente diseñadas, por el tubo capilar, se coloca primero la solución de cianuro y después de unos minutos, para que tome la temperatura del baño, se agrega la solución cúprica previamente enfriada. Los espectros fueron medidos en un espectrómetro Perkin-Elmer 137 UV al cual se le adaptó una tapa especialmente construida para poder - contener los termos usados.

Espectros en metanol:

En los ensayos previos se utilizó metanol p.a. y en las mediciones sistemáticas metanol Fisher p.a.

El cianuro de potasio y el cloruro cúprico fueron los mismos usados en las mediciones de resonancia paramagnética. Las soluciones cúpricas y de cianuro fueron aproximadamente 0,012 y 0,29 M respectivamente. Se compensó en el haz de referencia con celdas de 4 y 1 cm, según el termo utilizado, con la solución de cianuro en metanol.

La temperatura fué de aproximadamente - 30°C.

El espectro visible consiste de una banda muy ancha con el máximo - en alrededor de 550 mμ, fig (16), y el ultravioleta de una banda más angosta en alrededor de 280 mμ, fig (17), en la tabla III se resumen los valores obtenidos:

TABLA III

<u>Transición en el visible</u>		<u>Transición en el ultravioleta</u>	
<u>[CN⁻] / [Cu⁺⁺]</u>	<u>λ_{max} (mμ)</u>	<u>[CN⁻] / [Cu⁺⁺]</u>	<u>λ_{max} (mμ)</u>
4,1	552	25	285
12	544	225	278
25	550	500	280
50	550	850	281
150	544	1.000	261
300	542		

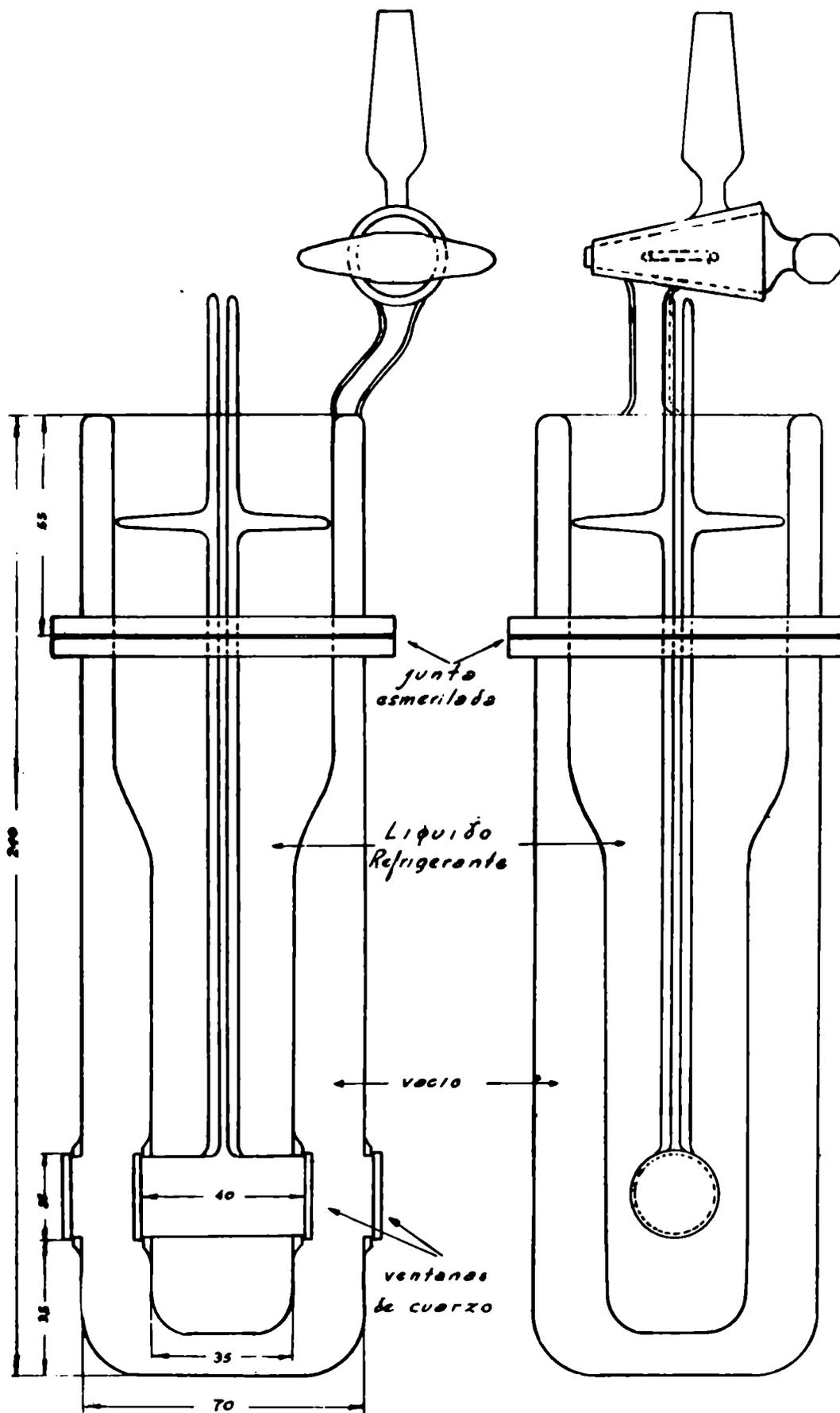


FIG.: 14 TERMO DE CAMINO OPTICO 4 cm.

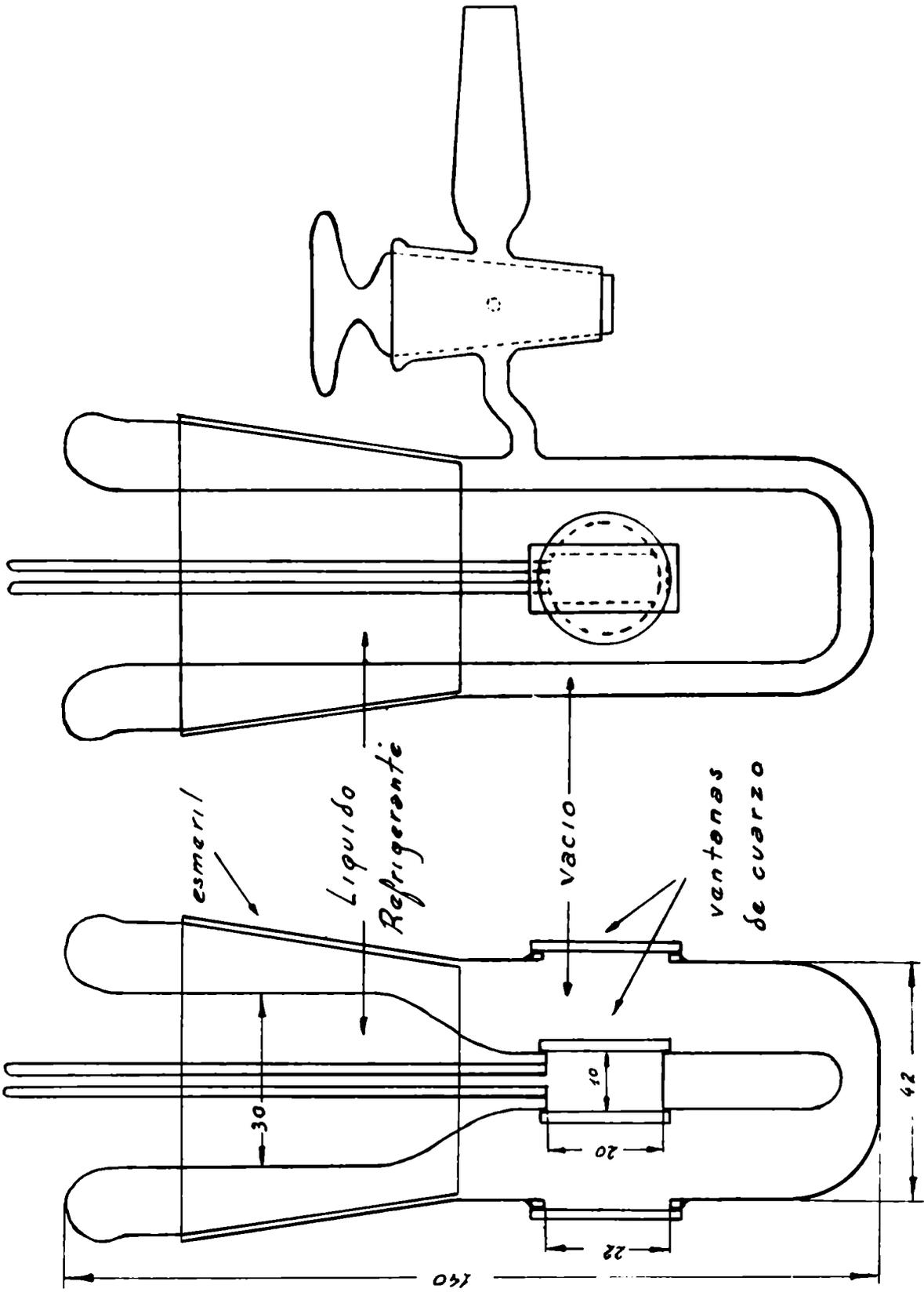


FIG.: 15 TERMO DE CAMINO OPTICO 1cm.

En casi todos los casos se tuvo que esperar unos minutos para que el complejo se descomponga pues la absorbancia del mismo era mayor de la que se puede registrar, luego se sacaron los espectros a distintos tiempos hasta la descomposición total.

Se observó que la banda en 550 m μ se desplaza suavemente a longitud de onda mayor a medida que el complejo se descompone. El coeficiente de extinción molar de esta banda es aproximadamente de 220 y el de la banda en 280 m μ de 3.900.-

Espectros en metanol - agua:

Para poder observar la influencia del agua en los espectros ópticos se utiliza esta mezcla ya que en agua pura la menor temperatura que se puede alcanzar, sin solidificación, es 0°C pero a esta temperatura el complejo se descompone demasiado rápidamente como para poder medir su espectro. Se buscó de trabajar con la mayor cantidad de agua compatible con un punto de fusión no demasiado alto. Los espectros - se tomaron a - 30°C y en la tabla IV están indicadas las condiciones y posición de las bandas

TABLA IV

[CN ⁻] / [Cu ⁺⁺]	moles CH ₃ OH		moles H ₂ O 10 ⁻³		λ_{max} (m μ)
	"	H ₂ O	"	Cu ⁺⁺	
9	0,34		6,2		546
24	0,34		6,2	(280)	548
25	2,7		1,5	280	554
48	0,34		6,2		532 434
75	0,6		0,14		564
96	0,18		11,5		530 420
120	2,7		4,6	(290)	556 416
128	0,4		12,5	(280)	526 424
160	0,36		15,5		540 426
192	3,4		1,9		536 424

Se observó, cualitativamente, que el espectro disminuye de intensidad con el tiempo más rápidamente que en metanol.

Aparece en todos los casos la banda alrededor de 550 m μ , fig (18), - siendo aún más ancha que en metanol puro, se observa también una banda más pequeña en alrededor de 420 m μ fig (19).

Se hizo muy difícil medir el espectro ultravioleta pero en algunos - casos hay evidencia de una banda en alrededor de 280-290 m μ .

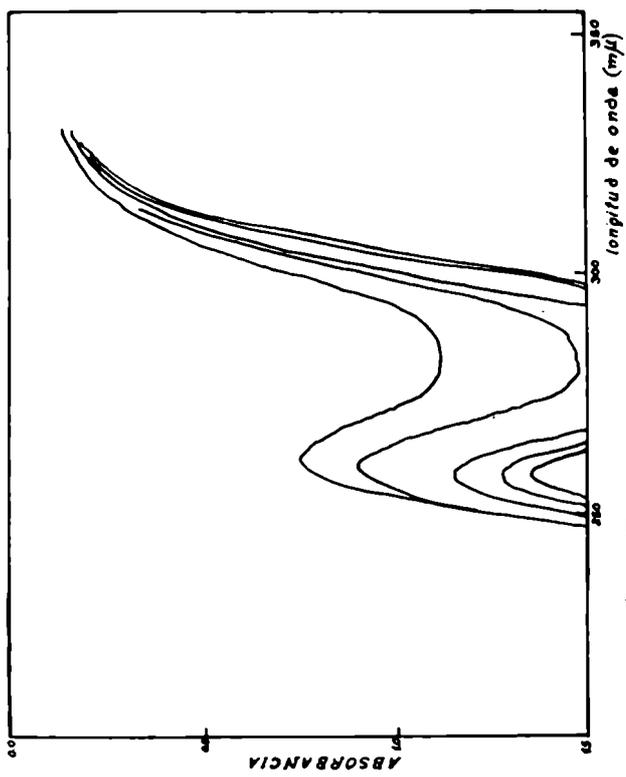


Fig. 17 Espectro ultravioleta Solvente metanol

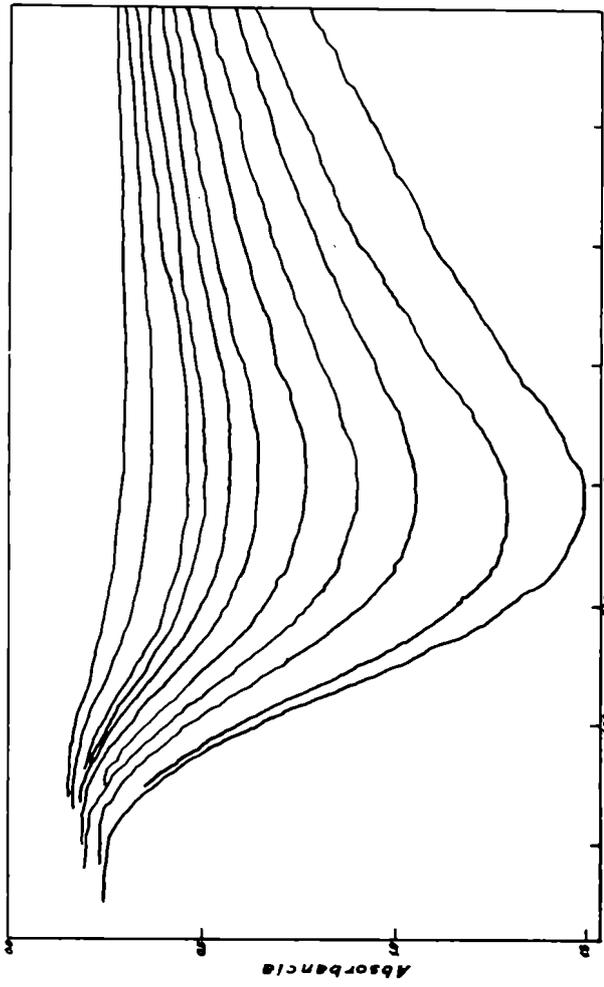


Fig. 16 Espectro óptico en metanol
Las curvas tomadas en función del tiempo muestran la descomposición del complejo

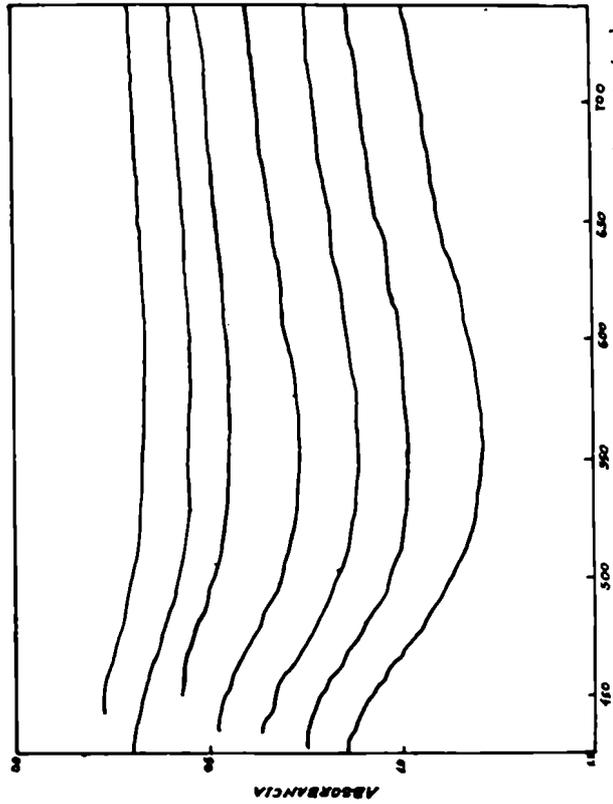


Fig. 18 Espectro óptico solvente: metanol-agua

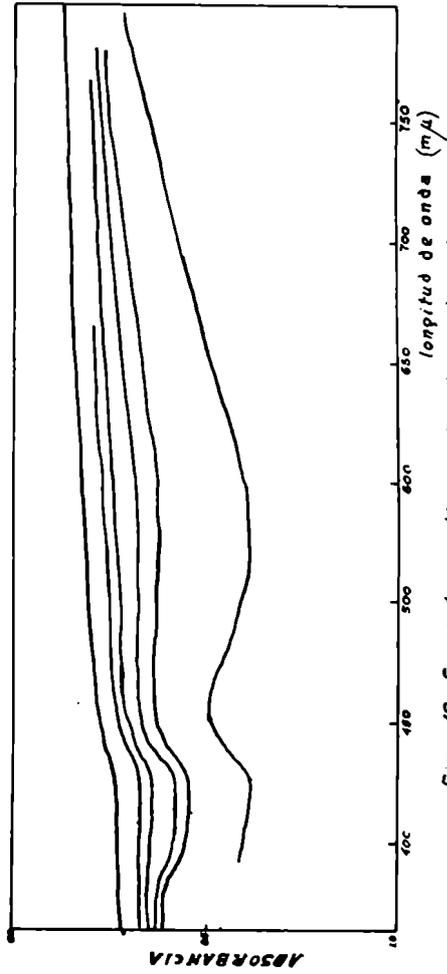


Fig. 19 Espectro óptico solvente: metanol-agua

Espectros en D.M.F. :

Los reactivos utilizados son los mismos que se indican para las mediciones de resonancia paramagnética en D.M.F. .-

se efectuaron una serie de medidas cualitativas a temperatura ambiente, en 490 mμ se insinúa una banda y aparece en alrededor de 375 mμ un pico cuya intensidad disminuye con el tiempo, este pico no lo pudimos observar en las mediciones a baja temperatura. También se observa un pico en 295 mμ, cuya intensidad aumenta con el tiempo, - obteniéndose así un punto isobiéstico en 335 mμ, fig. (20), los intentos para reproducir estos espectros con el termo de 1 cm. de camino óptico fracasaron.-

Utilizando el termo de 4 cm. de camino óptico se obtuvieron una serie de espectros, fig. (21), a aproximadamente - 30°C, los datos - son resumidos en la tabla V.-

TABLA V

$[CN^-] / [Cu^{++}]$	λ_{max} (mμ)
6	468
15	474
32	482
53	480

Se observa una tendencia de la banda de absorción a correrse a menor energía cuando la relación $[CN^-] / [Cu^{++}]$ aumenta, la banda es - bastante simétrica y mucho más angosta que la observada en metanol. Se efectuaron una serie de medidas agregando agua y metanol a la - solución en D.M.F., se observa que el espectro es similar al obtenido en metanol.-

Solvente	$[CN^-] / [Cu^{++}]$	moles $Cu^{++} cm^{-3}$	moles H_2O (CH_3OH)	λ (mμ)
			" Cu^{++}	
DMF- H_2O	12	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^3$	560
DMF- CH_3OH	12	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^3$	560

Espectro en agua:

A una solución acuosa de cianuro de potasio, aproximadamente 0,6 M, se le agregó solución de cloruro cúprico aproximadamente 0,1 M, se observó la formación, muy fugaz, del color violeta, luego inmediatamente antes de la formación del precipitado amarillo la solución toma un color rosado, este color es estable a 0°C.

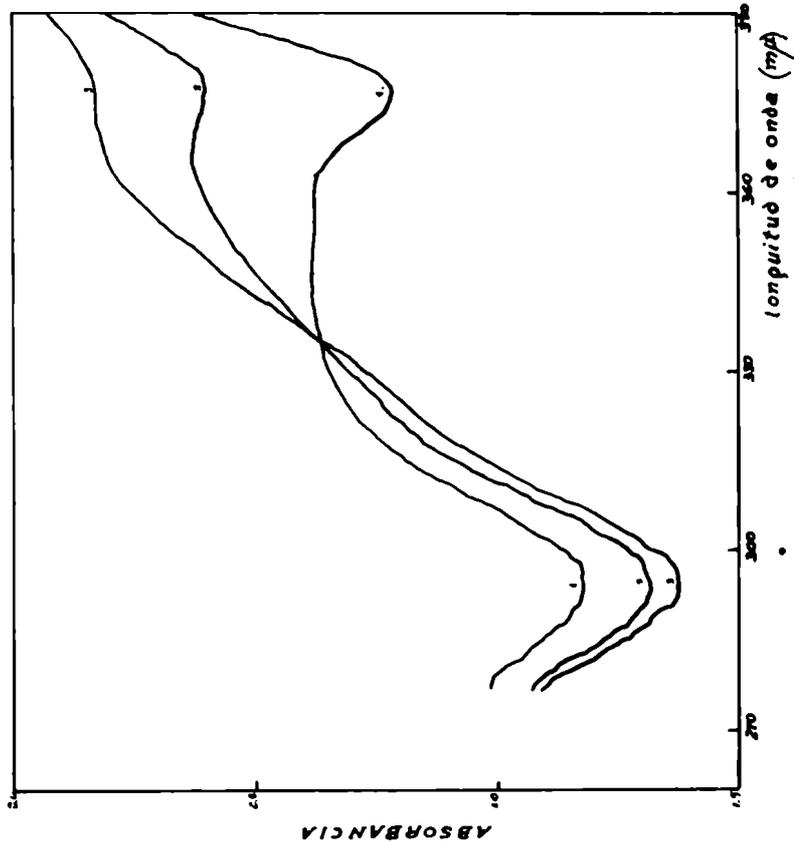


Fig.: 20 Espectro ultravioleta solvente: D.M.F.
 Las curvas se obtuvieron en el orden: 1, 2, 3

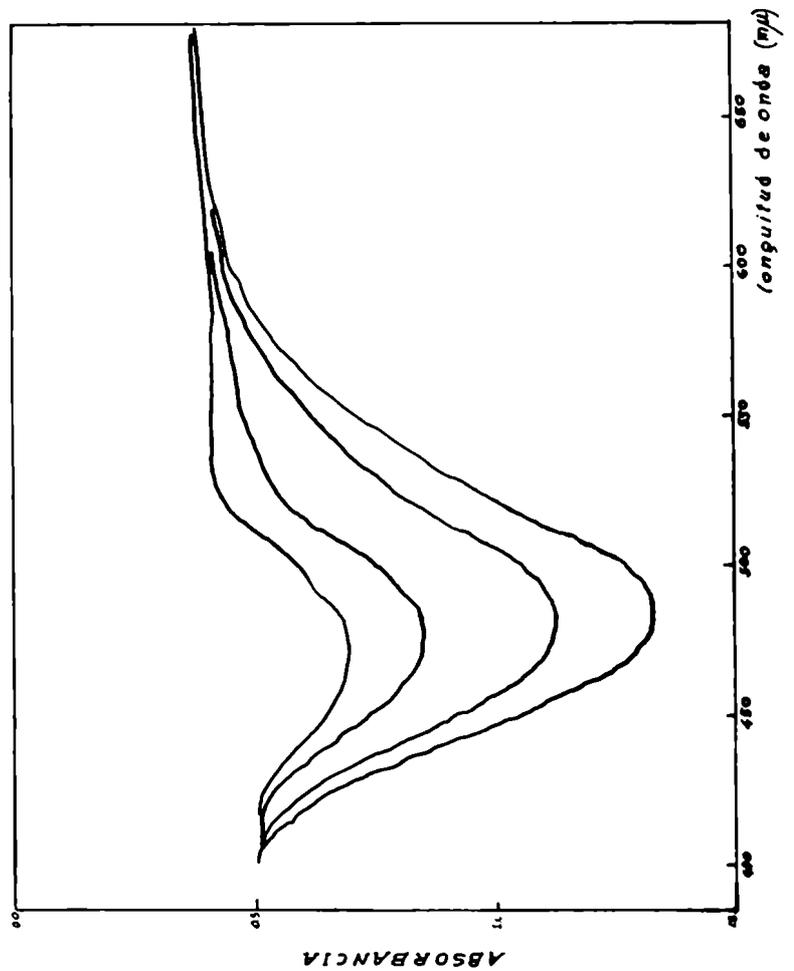


Fig.: 21 Espectro óptico solvente: D.M.F.
 Las mediciones se efectuaron en función del tiempo

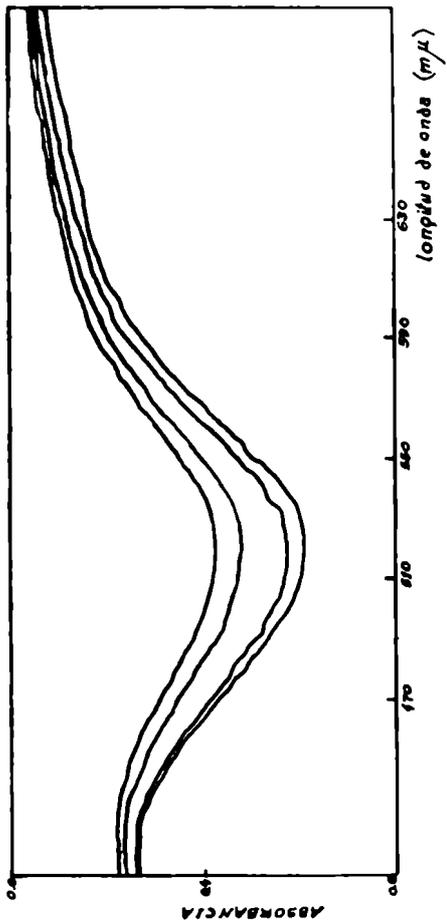


Fig.: 22 Espectro óptico solvente: agua

Se tomaron los espectros visibles y ultravioleta de la solución anterior, apareciendo una banda en 520 μ , fig. (22), no pudiéndose sacar ningún espectro concluyente en el ultravioleta.

Se sacó el espectro infrarrojo de la solución rosa, utilizándose ventanas de IRIKANS, se observa un pequeño pico en 2.100 cm^{-1} .

IV POSIBLES CONFIGURACIONES COMPATIBLES CON LOS ESPECTROS DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELCRÓNICA

hasta donde llega nuestro conocimiento muy poca, o ninguna, utilización se le ha dado a los datos de resonancia paramagnética en complejos de cobre para decidir sobre distintas estructuras en los casos de duda. L. Pauling (19) esbozó la idea de utilizar los datos de momento magnético para distinguir las configuraciones planar y tetraédrica.-

K. Ito y T. Ito (20) calculan la susceptibilidad magnética para distintas configuraciones usando la fórmula debida a Van Vleck, este cálculo fué luego completado por E. Boudreaux (21) para el caso de simetría trigonal bipyramidal simétrica y piramidal de base cuadrada, tomando este último las funciones perturbadas por el acoplamiento spin-órbita. Pero, como veremos, las mediciones de resonancia paramagnética, más precisas y de más fácil interpretación, nos llevan a resultados mucho más decisivos.-

Ahora trataremos de encontrar cuales son las configuraciones que nos permiten tener en cuenta los siguientes hechos:

a) el espectro de resonancia es, dentro del error experimental, independiente del solvente, en metanol y dimetilformamida.

b) el espectro de resonancia paramagnética tiene simetría axial con $g_{\parallel} > g_{\perp}$.

c) los espectros ópticos muestran un marcado cambio con el solvente. Efectuaremos los cálculos del factor giromagnético g utilizando el modelo de campo cristalino el cual, como hemos visto, no corresponde a la realidad pero en primera aproximación los resultados son válidos y comparables a los que se pueden obtener en un cálculo más completo y para nuestros propósitos es suficiente.

Número de coordinación dos:

Este número de coordinación, nos referimos al número de cianuros, no es posible pues:

a) el espectro se forma a relativamente altas concentraciones de cianuro y este ligante es mucho más fuerte que los solventes usados.

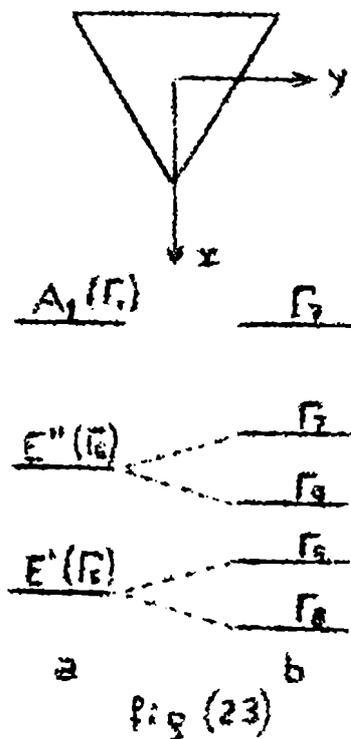
b) el espectro de resonancia paramagnética no se modifica en distintos solventes en forma muy apreciable y difiere del espectro de cobre (II) en estos solventes.

Número de coordinación tres:

Las únicas posibilidades para este número de coordinación y simetría axial son las que corresponden a las simetrías D_{3h} y C_{3v} .

Simetría D_{3h}

TABLA DE CARACTERES DEL GRUPO D_{3h}



D_{3h}	IC_2		IC_3		IC_6		IC_2'
	E	h	$2C_3$	$2C_3'$	$3C_2'$	$3C_2''$	
$A_1' (\Gamma_1)$	1	1	1	1	1	1	1
$A_2' (\Gamma_2)$	1	1	1	1	-1	-1	-1
$A_1'' (\Gamma_3)$	1	-1	1	-1	1	-1	-1
$A_2'' (\Gamma_4)$	1	-1	1	-1	-1	1	1
$E'' (\Gamma_5)$	2	-2	-1	1	0	0	0
$E' (\Gamma_6)$	2	2	-1	-1	0	0	0
$D_{3/2} (\Gamma_7)$	2 -2	0	1 -1	3 -3	0	0	0
$2S_1 (\Gamma_8)$	2 -2	0	-2 2	0 0	0	0	0
$2S_2 (\Gamma_9)$	2 -2	0	1 -1	-3 3	0	0	0

Los orbitales 3d en un campo cristalino de simetría D_{3h} se desdoblan en tres niveles uno no degenerado y dos doblemente degenerados, el esquema de niveles correspondiente, para un agujero en 3d (22), se ve en la fig (23-a), si tenemos en cuenta interacción spin-órbita debemos pasar al grupo doble D_{3h}' , aquí los dos niveles degenerados se desdoblan y obtenemos así D_{3h}' cinco niveles degenerados en spin, es decir cinco dobletes de Kramers, fig. (23-b), que a su vez pueden desdoblar en un campo magnético.

Las funciones d reales que se transforman de acuerdo a las reps en que se descompone la rep D_2 son (23):

$$A_1 (\Gamma_1) = d_{z^2}, \quad E'' (\Gamma_3) = d_{xz}, d_{yz}, \quad E' (\Gamma_5) = d_{xy}, d_{x^2 - y^2}$$

Las funciones de onda que se transforman según las reps del grupo doble las obtenemos de la siguiente manera, las funciones base de la rep $\Gamma_7 (A_1)$ son evidentemente $d_{z^2} \alpha$ y $d_{z^2} \beta$, las de $\Gamma_7 (E'')$ se pueden mezclar por L.S con las anteriores pero no con las $\Gamma_9 (E')$

a su vez estas deben transformarse bajo las operaciones de simetría del grupo de manera distinta que las anteriores, pero se pueden mezclar bajo L.S con $\Gamma_9 (E')$ que a su vez se transforman de manera distinta que $\Gamma_3 (E')$ la cual no se mezcla bajo L.S con ninguna de las funciones anteriores.-

Utilizando las apropiadas matrices de rotación espacial y de spin encontramos que bajo las operaciones de simetría del grupo D_{3h} x, y, z, α y β , donde α y β son las correspondientes funciones de spin para $\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$, se transforman del siguiente modo:

C_3 representa una rotación por 120° alrededor del eje z.

C_2' representa una rotación por 180° alrededor del eje definido por el centro de coordenada y uno de los ligantes.

C_v representa una reflexión en un plano perpendicular al definido por xy y que contiene a uno de los ejes C_2 .-

σ_h representa una reflexión en el plano xy.-

S_3 representa una rotación de 120° alrededor del eje z seguida por una reflexión en el plano xy.-

$$C_3 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}x + (\frac{\sqrt{3}}{2})^{\frac{1}{2}}y \\ -(\frac{\sqrt{3}}{2})^{\frac{1}{2}}x - \frac{1}{2}y \\ z \end{bmatrix} \quad \begin{aligned} C_3 \alpha &= e^{i\omega} \alpha \\ C_3 \beta &= e^{-i\omega} \beta \end{aligned} \quad \omega = \frac{i\pi}{3}$$

$$C_2' \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} \quad \begin{aligned} C_2' \alpha &= i \beta \\ C_2' \beta &= i \alpha \end{aligned}$$

$$C_v \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = IC_6 C_2' \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}x \\ \frac{1}{2}y \\ z \end{bmatrix} \quad \begin{aligned} C_v \alpha &= IC_6 C_2' \alpha = ie^{-i\omega/2} \beta \\ C_v \beta &= IC_6 C_2' \beta = ie^{i\omega/2} \alpha \end{aligned}$$

$$\sigma_h \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = IC_2 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ -z \end{bmatrix} \quad \begin{aligned} \sigma_h \alpha &= IC_2 \alpha = i \alpha \\ \sigma_h \beta &= IC_2 \beta = -i \beta \end{aligned}$$

$$S_3 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = IC_6 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}x \\ -\frac{1}{2}y \\ -z \end{bmatrix} \quad \begin{aligned} S_3 \alpha &= IC_6 \alpha = e^{i\omega/2} \alpha \\ S_3 \beta &= IC_6 \beta = e^{-i\omega/2} \beta \end{aligned}$$

En las operaciones en que aparece $\mathbf{1}$ actuando sobre las funciones de spin hemos tenido en cuenta que este es un pseudovector por lo tanto permanece invariante bajo la operación \mathbf{I} que representa la inversión.

Elegimos como funciones base para cada una de las reps indicadas:

$$\Gamma_7^a (A_1) = -d_z 2 \alpha$$

$$\Gamma_7^b (A_1) = d_z 2 \beta$$

$$\Gamma_7^a (E'') = 2^{-\frac{1}{2}} (d_{xz} \alpha - i d_{yz} \alpha)$$

$$\Gamma_7^b (E'') = 2^{-\frac{1}{2}} (d_{xz} \beta + i d_{yz} \beta)$$

$$\Gamma_9^a (E'') = 2^{-\frac{1}{2}} (d_{yz} \alpha - i d_{xz} \alpha)$$

$$\Gamma_9^b (E'') = 2^{-\frac{1}{2}} (d_{xz} \beta - i d_{yz} \beta)$$

$$\Gamma_9^a (E') = 2^{-\frac{1}{2}} (d_x 2_{-y} 2 \alpha - i d_{xy} \alpha)$$

$$\Gamma_9^b (E') = 2^{-\frac{1}{2}} (d_{xy} \beta - i d_x 2_{-y} 2 \beta)$$

$$\Gamma_8^a (E') = 2^{-\frac{1}{2}} (d_x 2_{-y} 2 \alpha + i d_{xy} \alpha)$$

$$\Gamma_8^b (E') = 2^{-\frac{1}{2}} (d_{xy} \beta + i d_x 2_{-y} 2 \beta)$$

$$C_3 \begin{pmatrix} \Gamma_7^a \\ \Gamma_7^b \\ \Gamma_9^a \\ \Gamma_9^b \end{pmatrix}^{E''} = \begin{pmatrix} -1 & & & \\ & -1 & & \\ & & e^{-\omega} & \\ & & & e^{\omega} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_7^a \\ \Gamma_7^b \\ \Gamma_9^a \\ \Gamma_9^b \end{pmatrix}^{E''} \quad C_3 \begin{pmatrix} \Gamma_9^a \\ \Gamma_9^b \\ \Gamma_8^a \\ \Gamma_8^b \end{pmatrix}^{E'} = \begin{pmatrix} e^{-\omega} & & & \\ & e^{\omega} & & \\ & & -1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_9^a \\ \Gamma_9^b \\ \Gamma_8^a \\ \Gamma_8^b \end{pmatrix}^{E'}$$

Energía bajo la interacción spin - órbita.

$$\lambda L.S \Gamma_8^a = (2)^{-\frac{1}{2}} (id_{xy} \alpha - \frac{1}{2} d_{yz} \beta + \frac{1}{2} d_{xz} \beta + d_{x^2-y^2} \alpha + \\ + \frac{1}{2} d_{yz} \beta - \frac{1}{2} d_{xz} \beta) = 2^{-\frac{1}{2}} (d_{x^2-y^2} + id_{xy}) \alpha = \Gamma_8^a$$

$$E(\Gamma_8) = \langle \Gamma_8 | \lambda L.S | \Gamma_8 \rangle = \lambda$$

$$\lambda L.S \Gamma_9^a(E') = 2^{-\frac{1}{2}} \lambda (id_{xy} \alpha - \frac{1}{2} d_{yz} \beta + \frac{1}{2} d_{xz} \beta - d_{x^2-y^2} \alpha + \\ - \frac{1}{2} d_{yz} \beta + \frac{1}{2} d_{xz} \beta) = \frac{\lambda}{2} (d_{xz} \beta - id_{yz} \beta) + \\ + 2^{-\frac{1}{2}} \lambda (-d_{x^2-y^2} \alpha + id_{xy} \alpha) = \lambda \Gamma_9^b(E'') - \lambda \Gamma_9^a(E')$$

En primer orden :

$$E(\Gamma_9(E')) = \langle \Gamma_9(E') | \lambda L.S | \Gamma_9(E') \rangle = -\lambda$$

Como para el cobre $\lambda < 0$ el nivel de menor energía es Γ_8 , y por lo tanto las funciones base son.

$$\Psi^a = 2^{-\frac{1}{2}} (d_{x^2-y^2} + id_{xy}) \alpha$$

$$\Psi^b = 2^{-\frac{1}{2}} (d_{xy} + id_{x^2-y^2}) \beta$$

Efecto Zeeman, cálculo del factor giromagnético:

$$g_z: \quad 2S_z + L_z | \Psi^a \rangle = 3 \Psi^a$$

$$\langle \Psi^a | L_z + 2S_z | \Psi^a \rangle = 3$$

$$2S_z + L_z | \Psi^b \rangle = -3 \Psi^b$$

$$\langle \Psi^b | L_z + 2S_z | \Psi^b \rangle = -3$$

Las energías con respecto al nivel no perturbado por el campo magnético son:

$$E(\Psi^a) = 3\beta H_z \quad E(\Psi^b) = -3\beta H_z$$

$$E = g_z H_z \beta = 6 H_z \beta \quad \therefore \quad \underline{g_z = 6}$$

$$g_x: \quad L_x + 2S_x | \Psi^a \rangle = i \Gamma_9^b(E') - i \Gamma_9^a(E'')$$

$$\langle \Psi^a | L_x + 2S_x | \Psi^a \rangle = 0$$

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi^b | L_x + 2S_x | \Psi^a \rangle &= 0 \\
 \langle \Psi^b | L_x + 2S_x | \Psi^b \rangle &= i \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} (E'') + i \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} (E') \\
 \langle \Psi^a | L_x + 2S_x | \Psi^b \rangle &= 0 \\
 \langle \Psi^b | L_x + 2S_x | \Psi^b \rangle &= 0
 \end{aligned}$$

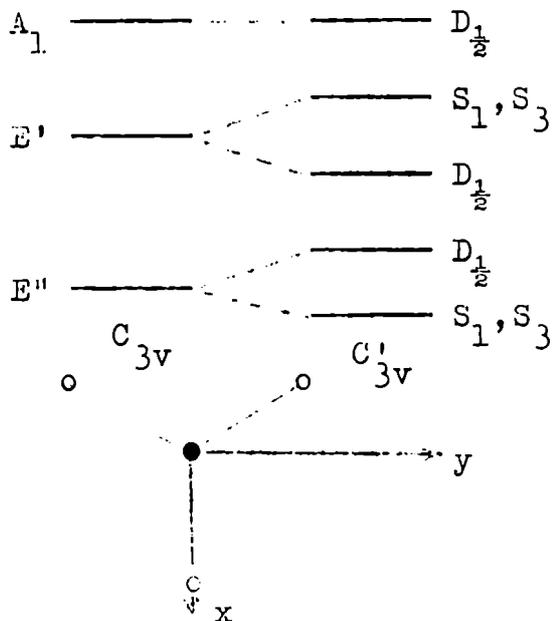
$\therefore \Delta E = 0 \qquad \underline{g_{\perp} = 0}$

Por lo tanto vemos que aún con este modelo tan restringido de campo cristalino podemos eliminar esta posibilidad. Este es un caso hipotético en el cual axialmente no hay ninguna perturbación o la misma es muy pequeña, lo cual sabemos experimentalmente, que no es cierto.-

Más adelante veremos que también se puede eliminar la posibilidad del caso más real, en solución, de que dos moléculas de solvente unidas axialmente modifiquen el esquema de niveles de energía dado.-

Simetría C_{3v} :

TABLA DE CARACTERES DEL GRUPO C_{3v}



C_{3v}	E	$2C_3$	$3C_2$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
S_1	1 -1	-1 1	i -i
S_3	1 -1	-1 1	-i i
$D_{1/2}$	2 -2	1+1	0 0
χ_d	5	-1	1

fig.(24) El centro de coordenadas está en el átomo central, los ligantes se encuentran debajo del plano xy, el eje z es perpendicular al plano del papel.-

Se puede ver fácilmente que en un campo cristalino de esta sime-

tría los orbitales d se desdoblan en dos doblemente degenerados pertenecientes a la rep E y uno no degenerado que se transforma según la rep A₁.

Para tener en cuenta la interacción spin-órbita debemos pasar al grupo doble C_v³, aquí el nivel A se transforma según la rep D₁ y los niveles E^{3v} se desdoblan en D₁¹ + S₁ + S₃, pero teniendo en cuenta el teorema de Kramers los niveles S₁ y S₃ deben permanecer degenerados en ausencia de un campo magnético.

El significado de las operaciones del grupo es el mismo que ya vimos para la simetría D_{3h}, en la tabla VI se indica como se transforman los orbitales d^{3h} bajo estas operaciones.-

TABLA VI

	$E \begin{bmatrix} x \rightarrow x \\ y \rightarrow y \\ z \rightarrow z \end{bmatrix}$	$C_v^1 \begin{bmatrix} x \rightarrow x \\ y \rightarrow y \\ z \rightarrow z \end{bmatrix}$	$C_v^2 \begin{bmatrix} x \rightarrow -\frac{1}{2}x + (3/4)^{\frac{1}{2}}y \\ y \rightarrow (3/4)^{\frac{1}{2}}x + \frac{1}{2}y \\ z \rightarrow z \end{bmatrix}$	$C_v^3 \begin{bmatrix} x \rightarrow -\frac{1}{2}x - (3/4)^{\frac{1}{2}}y \\ y \rightarrow -(3/4)^{\frac{1}{2}}x + \frac{1}{2}y \\ z \rightarrow z \end{bmatrix}$
d _z ²	d _z ²	d _z ²	d _z ²	d _z ²
d _{xy}	d _{xy}	-d _{xy}	$\frac{1}{2}d_{xy} - (3/2)d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}d_{xy} + (3/4)^{\frac{1}{2}}d_{x^2-y^2}$
d _{x²-y²}	d _{x²-y²}	d _{x²-y²}	$-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - (3/4)d_{xy}$	$(3/4)^{\frac{1}{2}}d_{xy} - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2}$
d _{xz}	d _{xz}	d _{xz}	$\frac{1}{2}d_{xz} + (3/4)d_{yz}$	$-d_{xz} - (3/4)^{\frac{1}{2}}d_{yz}$
d _{yz}	d _{yz}	-d _{yz}	$(3/4)^{\frac{1}{2}}d_{xz} + d_{yz}$	$\frac{1}{2}d_{yz} - (3/4)^{\frac{1}{2}}d_{xz}$

	$C_3^1 \begin{bmatrix} x \rightarrow -\frac{1}{2}x + (3/4)^{\frac{1}{2}}y \\ y \rightarrow -(3/4)^{\frac{1}{2}}x - \frac{1}{2}y \\ z \rightarrow z \end{bmatrix}$	$C_3^2 \begin{bmatrix} x \rightarrow -\frac{1}{2}x - (3/4)^{\frac{1}{2}}y \\ y \rightarrow (3/4)^{\frac{1}{2}}x - \frac{1}{2}y \\ z \rightarrow z \end{bmatrix}$
d _z ²	d _z ²	d _z ²
d _{xy}	$(3/4)^{\frac{1}{2}}d_{x^2-y^2} + \frac{1}{2}d_{xy}$	$-\frac{1}{2}d_{xy} - (3/4)^{\frac{1}{2}}d_{x^2-y^2}$
d _{x²-y²}	$-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - (3/4)^{\frac{1}{2}}d_{xy}$	$(3/4)^{\frac{1}{2}}d_{xy} - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2}$
d _{xz}	$-\frac{1}{2}d_{xz} - (3/4)^{\frac{1}{2}}d_{yz}$	$-\frac{1}{2}d_{xz} - (3/4)^{\frac{1}{2}}d_{yz}$
d _{yz}	$-(3/4)^{\frac{1}{2}}d_{xz} - \frac{1}{2}d_{yz}$	$(3/4)^{\frac{1}{2}}d_{xz} - \frac{1}{2}d_{yz}$

Aplicando el operador proyección (ver pag. 61) obtenemos que d_z²

se transforma como A_1 y d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , d_{yz} como E, siguiendo el mismo procedimiento ya visto para el caso de simetría D_{3h} elegimos como funciones base para cada una de las rep:

$$D_{\frac{1}{2}}^a(A_1) = d_z^2 \alpha$$

$$D_{\frac{1}{2}}^b(A_1) = d_z^2 \beta$$

$$D_{\frac{1}{2}}^a(E'') = 2^{-\frac{1}{2}}(d_{xz} + id_{yz}) \beta$$

$$D_{\frac{1}{2}}^b(E'') = 2^{-\frac{1}{2}}(d_{xz} - id_{yz}) \alpha$$

$$S_1(E'') = 2^{-\frac{1}{2}}(d_{xz} + id_{yz}) \alpha$$

$$S_3(E'') = 2^{-\frac{1}{2}}(d_{xz} - id_{yz}) \beta$$

$$D_{\frac{1}{2}}^a(E') = 2^{-\frac{1}{2}}(d_{x^2-y^2} + id_{xy}) \alpha$$

$$D_{\frac{1}{2}}^b(E') = 2^{-\frac{1}{2}}(d_{x^2-y^2} - id_{xy}) \beta$$

$$S_1(E') = 2^{-\frac{1}{2}}(d_{x^2-y^2} + id_{xy}) \beta$$

$$S_3(E') = 2^{-\frac{1}{2}}(d_{x^2-y^2} - id_{xy}) \alpha$$

Como la energía relativa de los niveles depende de la distancia entre el ión central y el plano en que se encuentran los ligantes y también de la probable interacción axial de las moléculas de solvente, nosotros consideraremos las tres posibilidades con respecto a cual es el nivel fundamental.-

a) Nivel fundamental A_1 :

Las funciones de onda perturbadas por la interacción spin-órbita son:

$$\lambda L.S \left| D_{\frac{1}{2}}^a(A_1) \right\rangle = -\lambda (3/4)^{\frac{1}{2}} D_{\frac{1}{2}}^a(E'')$$

$$\lambda L.S \left| D_{\frac{1}{2}}^b(A_1) \right\rangle = \lambda (3/2)^{\frac{1}{2}} D_{\frac{1}{2}}^b(E'')$$

$$\psi^a(A_1) = d_z^2 \alpha + \frac{\lambda}{\Delta} (3/4)^{\frac{1}{2}} (d_{xz} + id_{yz}) \beta$$

$$\psi^b(A_1) = d_z^2 \beta - \frac{\lambda}{\Delta} (3/4)^{\frac{1}{2}} (d_{xz} - id_{yz}) \alpha$$

$$\Delta = E(E'') - E(A_1)$$

Efecto Zeeman , cálculo del factor giromagnético:

\mathcal{E}_{\parallel} :

$$L_z |\Psi^a(A_1)\rangle = \frac{\lambda}{\Delta} (3/4)^{\frac{1}{2}} (id_{yz} + d_{xz}) \beta$$

$$2S_z |\Psi^a(A_1)\rangle = -\frac{\lambda}{\Delta} (3/4)^{\frac{1}{2}} (id_{yz} + d_{xz}) \beta + d_z^2 \alpha$$

$$\langle \Psi^a(A_1) | L_z + 2S_z | \Psi^a(A_1) \rangle = 1$$

$$\langle \Psi^b(A_1) | L_z + 2S_z | \Psi^a(A_1) \rangle = 0$$

$$L_z |\Psi^b(A_1)\rangle = -\frac{\lambda}{\Delta} (3/4)^{\frac{1}{2}} (id_{yz} - d_{xz}) \alpha$$

$$2S_z |\Psi^b(A_1)\rangle = -\frac{\lambda}{\Delta} (3/4)^{\frac{1}{2}} (d_{xz} - id_{yz}) (\alpha - d_z^2 \beta)$$

$$\langle \Psi^b(A_1) | L_z + 2S_z | \Psi^b(A_1) \rangle = -1$$

$$\langle \Psi^a(A_1) | L_z + 2S_z | \Psi^b(A_1) \rangle = 0$$

$$E^a = H_z \beta, \quad E^b = -H_z \beta, \quad E = H_z \beta \quad \mathcal{E}_{\parallel} = 2H_z \beta$$

$$\therefore \underline{\mathcal{E}_{\parallel} = 2}$$

\mathcal{E}_{\perp} :

$$L_x |\Psi^a(A_1)\rangle = -i(3)^{\frac{1}{2}} d_{yz} \alpha + \frac{\lambda}{\Delta} (3/4)^{\frac{1}{2}} (-id_{xy} - d_x^2 - y^2 + (3)^{\frac{1}{2}} d_z^2) \beta$$

$$2S_x |\Psi^a(A_1)\rangle = d_z^2 \beta + \frac{\lambda}{\Delta} (3/4)^{\frac{1}{2}} (d_{xz} + id_{yz}) \alpha$$

$$\langle \Psi^a(A_1) | L_x + 2S_x | \Psi^a(A_1) \rangle = 0$$

$$\langle \Psi^b(A_1) | L_x + 2S_x | \Psi^a(A_1) \rangle = 1 - 3 \frac{\lambda}{\Delta}$$

$$L_x |\Psi^b(A_1)\rangle = -i(3)^{\frac{1}{2}} d_{yz} \beta - \frac{\lambda}{\Delta} (3/4)^{\frac{1}{2}} (d_x^2 - y^2 - id_{xy} + 3^{\frac{1}{2}} d_z^2) \alpha$$

$$2S_x |\Psi^b(A_1)\rangle = d_z^2 \alpha - (3/4)^{\frac{1}{2}} (d_{xz} - id_{yz}) \beta$$

$$\langle \Psi^b(A_1) | L_x + 2S_x | \Psi^b(A_1) \rangle = 0$$

$$\langle \Psi^a(A_1) | L_x + 2S_x | \Psi^b(A_1) \rangle = 1 - 3 \frac{\lambda}{\Delta}$$

$$\begin{vmatrix} -E & (1 - 3 \frac{\lambda}{\Delta}) H_x \beta \\ (1 - 3 \frac{\lambda}{\Delta}) H_x \beta & -E \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{matrix} E_1 = (1 - 3 \frac{\lambda}{\Delta}) H_x \beta \\ E_2 = -(1 - 3 \frac{\lambda}{\Delta}) H_x \beta \end{matrix}$$

$$\Delta E = \mathcal{E}_{\perp} H_x \beta = (2 - 6 \frac{\lambda}{\Delta}) H_x \beta \quad \therefore \underline{\mathcal{E}_{\perp} = 2 - 6 \frac{\lambda}{\Delta}}$$

b) Nivel fundamental E':

En primer orden las energías de los niveles $D_{\frac{1}{2}}(E')$ y (S_1, S_3) bajo la interacción spin - órbita es:

$$E(D_{\frac{1}{2}}) = \langle D_{\frac{1}{2}}^a(E') | \lambda L.S | D_{\frac{1}{2}}^a(E') \rangle = \lambda$$

$$E(S_1, S_3) = \langle S_1(E') | \lambda L.S | S_1(E') \rangle = -\lambda$$

Como $\lambda < 0$ el nivel de menor energía es $D_{\frac{1}{2}}$. Se puede ver que el acoplamiento spin - órbita no mezcla las funciones $D_{\frac{1}{2}}(E')$ con las demás funciones que se transforman según $D_{\frac{1}{2}}$.

Efecto Zeeman, cálculo del factor giromagnético:

$$g_{\uparrow}^a: \quad L_z | D_{\frac{1}{2}}^a(E') \rangle = (2)^{-\frac{1}{2}} (2id_{xy} + 2d_{x^2-y^2}) \alpha$$

$$2S_z | D_{\frac{1}{2}}^a(E') \rangle = (2)^{-\frac{1}{2}} (d_{x^2-y^2} + id_{xy}) \alpha$$

$$\langle D_{\frac{1}{2}}^a(E') | L_z + 2S_z | D_{\frac{1}{2}}^a(E') \rangle = 3$$

$$\langle D_{\frac{1}{2}}^b(E') | L_z + 2S_z | D_{\frac{1}{2}}^a(E') \rangle = 0$$

$$L_z | D_{\frac{1}{2}}^b(E') \rangle = (2)^{-\frac{1}{2}} (2id_{xy} - 2d_{x^2-y^2}) \beta$$

$$2S_z | D_{\frac{1}{2}}^b(E') \rangle = -(2)^{-\frac{1}{2}} (d_{x^2-y^2} - id_{xy}) \beta$$

$$\langle D_{\frac{1}{2}}^b(E') | L_z + 2S_z | D_{\frac{1}{2}}^b(E') \rangle = -3$$

$$\langle D_{\frac{1}{2}}^a(E') | L_z + 2S_z | D_{\frac{1}{2}}^b(E') \rangle = 0$$

$$E^a = 3H_z \beta, \quad E^b = -3H_z \beta, \quad \Delta E = g_z H_z \beta = 6H_z \beta \quad \therefore \underline{g_{\uparrow} = 6}$$

$$g_{\downarrow}^a: \quad L_x | D_{\frac{1}{2}}^a(E') \rangle = (2)^{-\frac{1}{2}} (-id_{yz} - d_{xz}) \alpha$$

$$2S_x | D_{\frac{1}{2}}^a(E') \rangle = (2)^{-\frac{1}{2}} (d_{x^2-y^2} + id_{xy}) \beta$$

$$\langle D_{\frac{1}{2}}^a(E') | L_x + 2S_x | D_{\frac{1}{2}}^a(E') \rangle = 0$$

$$\langle D_{\frac{1}{2}}^b(E') | L_x + 2S_x | D_{\frac{1}{2}}^a(E') \rangle = 0$$

$$L_x | D_{\frac{1}{2}}^b(E') \rangle = (2)^{-\frac{1}{2}} (-id_{yz} + d_{xz}) \beta$$

$$2S_x | D_{\frac{1}{2}}^b(E') \rangle = (2)^{-\frac{1}{2}} (d_{x^2-y^2} - id_{xy}) \alpha$$

$$\left\langle D_{\frac{1}{2}}^b(E') \left| L_x + 2S_x \right| D_{\frac{1}{2}}^b(E') \right\rangle = \left\langle D_{\frac{1}{2}}^a(E') \left| L_x + 2S_x \right| D_{\frac{1}{2}}^b(E') \right\rangle = 0$$

$$E(D_{\frac{1}{2}}^a) = E(D_{\frac{1}{2}}^b) = 0 \quad \therefore \quad \underline{\epsilon_{\perp} = 0}$$

c) Nivel fundamental E':

En primer orden las energías de los niveles $D_{\frac{1}{2}}$ y (S_1, S_3) bajo la interacción spin - órbita es :

$$E(D_{\frac{1}{2}}) = \left\langle D_{\frac{1}{2}}^a(E'') \left| \lambda L.S \right| D_{\frac{1}{2}}^a(E'') \right\rangle = -\frac{1}{2} \lambda$$

$$E(S_1, S_3) = \left\langle S_1(E'') \left| \lambda L.S \right| S_1(E'') \right\rangle = \frac{1}{2} \lambda$$

Como $\lambda < 0$ el nivel de menor energía es (S_1, S_3) . Las funciones de onda del nivel base perturbadas por spin - órbita son :

$$\lambda L.S | S_1(E'') \rangle = \frac{1}{2} \lambda 2^{-\frac{1}{2}} (d_{xz} + id_{yz}) \alpha - \lambda 2^{-\frac{1}{2}} (d_{x^2-y^2} + id_{xy}) \beta$$

$$\lambda L.S | S_3(E'') \rangle = \frac{1}{2} \lambda 2^{-\frac{1}{2}} (d_{xz} - id_{yz}) \beta + \lambda 2^{-\frac{1}{2}} (d_{x^2-y^2} - id_{xy}) \alpha$$

$$S_1(E'') = 2^{-\frac{1}{2}} (d_{xz} + id_{yz}) \alpha + \frac{\lambda}{\Delta} 2^{-\frac{1}{2}} (d_{x^2-y^2} + id_{xy}) \beta$$

$$S_3(E'') = 2^{-\frac{1}{2}} (d_{xz} - id_{yz}) \beta - \frac{\lambda}{\Delta} 2^{-\frac{1}{2}} (d_{x^2-y^2} - id_{xy}) \alpha$$

$$\Delta = E(E') - E(E'')$$

Efecto Zeeman, cálculo del factor giromagnético:

$$\epsilon'' : \quad L_z | S_1(E'') \rangle = 2^{-\frac{1}{2}} (id_{yz} + d_{xz}) \alpha + \frac{\lambda}{\Delta} 2^{-\frac{1}{2}} (2id_{xy} + 2d_{x^2-y^2}) \beta$$

$$2S_z | S_1(E'') \rangle = 2^{-\frac{1}{2}} (d_{xz} + id_{yz}) \alpha - \frac{\lambda}{\Delta} 2^{-\frac{1}{2}} (d_{x^2-y^2} + id_{xy}) \beta$$

$$\left\langle S_1(E'') \left| L_z + 2S_z \right| S_1(E'') \right\rangle = 2 + (\lambda/\Delta)^2$$

$$\left\langle S_3(E'') \left| L_z + 2S_z \right| S_1(E'') \right\rangle = 0$$

$$L_z | S_3(E'') \rangle = 2^{-\frac{1}{2}} (id_{yz} - d_{xz}) \beta - \frac{\lambda}{\Delta} 2^{-\frac{1}{2}} (2id_{xy} - 2d_{x^2-y^2}) \alpha$$

$$2S_z | S_3(E'') \rangle = 2^{-\frac{1}{2}} (id_{yz} - d_{xz}) \beta - \frac{\lambda}{\Delta} 2^{-\frac{1}{2}} (d_{x^2-y^2} - id_{xy}) \alpha$$

$$\left\langle S_3(E'') \left| L_z + 2S_z \right| S_3(E'') \right\rangle = -2 - (\lambda/\Delta)^2$$

$$\left\langle S_1(E'') \left| L_z + 2S_z \right| S_3(E'') \right\rangle = 0$$

$$E^a = 2 + (\lambda/\Delta)^2 H_z \beta, \quad E^b = -2 - (\lambda/\Delta)^2 H_z \beta$$

$$\Delta E = g_{\parallel} H_z = \left[4 + 2(\lambda/\Delta)^2 \right] H_z \beta \quad \therefore \underline{g_{\parallel} = 4 + 2(\lambda/\Delta)^2}$$

g_{\perp} :

$$L_x |S_1(E'')\rangle = 2^{-\frac{1}{2}}(-id_{xy} - d_x^2 - y^2 - 3^{\frac{1}{2}}d_z^2)\alpha + \frac{\lambda}{\Delta} 2^{-\frac{1}{2}}(-id_{yz} + d_{xz})\beta$$

$$2S_x |S_1(E'')\rangle = 2^{-\frac{1}{2}}(d_{xz} + id_{yz})\alpha + \frac{\lambda}{\Delta} 2^{-\frac{1}{2}}(d_x^2 - y^2 + id_{xy})\alpha$$

$$\langle S_1(E'') | L_x + 2S_x | S_1(E'') \rangle = 0$$

$$\langle S_3(E'') | L_x + 2S_x | S_1(E'') \rangle = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{\Delta}$$

$$L_x |S_3(E'')\rangle = 2^{-\frac{1}{2}}(d_x^2 - y^2 - id_{xy} + 3^{\frac{1}{2}}d_z^2)\beta - \frac{\lambda}{\Delta} 2^{-\frac{1}{2}}(d_{xz} - id_{yz})\alpha$$

$$2S_x |S_3(E'')\rangle = 2^{-\frac{1}{2}}(d_{xz} - id_{yz})\alpha - \frac{\lambda}{\Delta} 2^{-\frac{1}{2}}(d_x^2 - y^2 - id_{xy})\beta$$

$$\langle S_3(E'') | L_x + 2S_x | S_3(E'') \rangle = 0$$

$$\langle S_1(E'') | L_x + 2S_x | S_3(E'') \rangle = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{\Delta}$$

$$\begin{vmatrix} -E & \frac{1}{2} \frac{\lambda}{\Delta} H_x \beta \\ \frac{1}{2} \frac{\lambda}{\Delta} H_x \beta & -E \end{vmatrix} = 0$$

$$E_1 = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{\Delta} H_x \beta$$

$$E_2 = -\frac{1}{2} \frac{\lambda}{\Delta} H_x \beta$$

$$E = g_{\perp} H_x \beta = \frac{\lambda}{\Delta} H_x \beta \quad \therefore \underline{g_{\perp} = \frac{\lambda}{\Delta}}$$

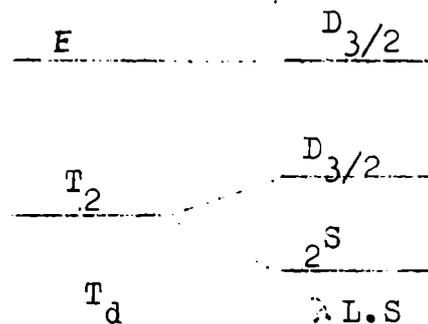
Los valores de g_{\parallel} y g_{\perp} calculados nos permiten descartar la posibilidad de que el complejo tenga simetría O_{3V} ya que no pueden explicar los resultados experimentales.-

Número de coordinación cuatro :

Los casos que consideraremos son tetraédrico, planar y tetraédrico deformado que corresponden a las simetrías T_d , D_{4h} y D_{2d} .

Simetría T_d :

En este caso el esquema de niveles es el de la figura, donde vemos que el campo cristalino desdobra los orbitales d en un nivel tres veces degenerado orbitalmente (T_2) y otro doblemente degenerado (E). Si tenemos en cuenta el acoplamiento spin-órbita el nivel triplemente dege



nerado se desdobra en un doblete de Kramers $2S(\Gamma_7)$ y en un cuadruplete $D_{3/2}(\Gamma_8)$ de acuerdo con.

$$\Gamma_5(T_2) \times D_{3/2} = \Gamma_7(2S) + \Gamma_8(D_{3/2})$$

$$\Gamma_3(E) \times D_{1/2} = \Gamma_8(D_{3/2})$$

Las funciones de onda para simetría T_d son similares a las de simetría O_h , estas las obtenemos de la referencia (24) :

$$\Gamma_8^a(E) = d_x^2 - y^2 \beta \quad \Gamma_8^c(E) = d_z^2 \beta$$

$$\Gamma_8^b(E) = -d_x^2 - y^2 \alpha \quad \Gamma_8^d(E) = -d_z^2 \alpha$$

$$\Gamma_8^a(T_2) = -i6^{-\frac{1}{2}} \left[2d_{xy} \beta - i(d_{xz} + id_{yz}) \alpha \right]$$

$$\Gamma_8^b(T_2) = -i6^{-\frac{1}{2}} \left[2d_{xy} \alpha - i(d_{xz} - id_{yz}) \beta \right]$$

$$\Gamma_8^c(T_2) = 2^{\frac{1}{2}}(d_{xz} - id_{yz}) \alpha$$

$$\Gamma_8^d(T_2) = 2^{\frac{1}{2}}(d_{xz} + id_{yz}) \beta$$

$$\Gamma_7^a(T_2) = 3^{-\frac{1}{2}} i \left[d_{xy} \beta + i(d_{xz} + id_{yz}) \alpha \right]$$

$$\Gamma_7^b(T_2) = 3^{-\frac{1}{2}} i \left[-d_{xy} \alpha - i(d_{xz} - id_{yz}) \beta \right]$$

Energía bajo la interacción spin - órbita:

$$E(\Gamma_7^a) = \langle \Gamma_7^a | \lambda L.S | \Gamma_7^a \rangle = \lambda$$

En primer orden la energía del nivel $\Gamma_8(T_2)$ es:

$$E(\Gamma_8(T_2)) = \langle \Gamma_8(T_2) | \lambda L.S | \Gamma_8(T_2) \rangle = -\frac{1}{2} \lambda$$

Teniendo en cuenta que $\lambda < 0$ el nivel fundamental es Γ_7

Efecto Zeeman, cálculo del factor giromagnético:

$$L_z | \Gamma_7^a \rangle = 3^{-\frac{1}{2}} i \left[-2id_x^2 - y^2 \beta - (d_{yz} - id_{xz}) \alpha \right]$$

$$2S_z | \Gamma_7^a \rangle = 3^{-\frac{1}{2}} i \left[-d_{xy} \beta + i(d_{xz} + id_{yz}) \alpha \right]$$

$$\langle \Gamma_7^a | L_z + 2S_z | \Gamma_7^a \rangle = 1 \quad , \quad \langle \Gamma_7^b | L_z + 2S_z | \Gamma_7^a \rangle = 0$$

$$L_z | \Gamma_7^b \rangle = 3^{-\frac{1}{2}} i \left[2id_x^2 - y^2 \alpha - i(id_{yz} - d_{xz}) \beta \right]$$

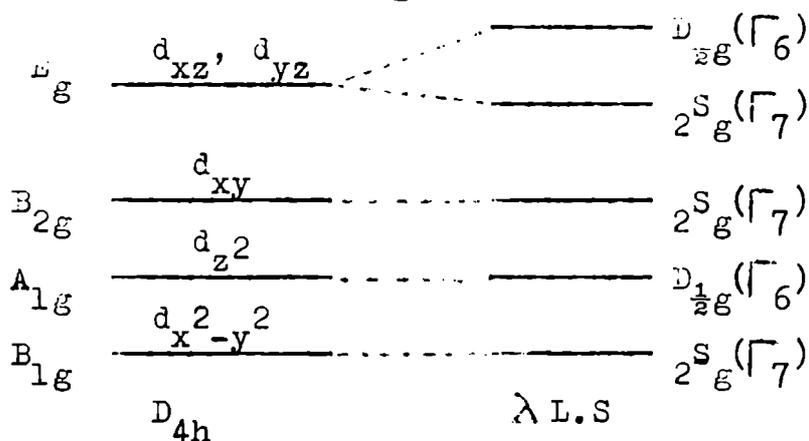
$$2S_z | \Gamma_7^b \rangle = 3^{-\frac{1}{2}} i \left[-d_{xy} \alpha + i(d_{xz} - id_{yz}) \beta \right]$$

$$\begin{aligned} \langle \Gamma_7^b | L_z + 2S_z | \Gamma_7^b \rangle &= -1 & \langle \Gamma_7^a | L_z + 2S_z | \Gamma_7^b \rangle &= 0 \\ E(\Gamma_7^a) &= H_z \beta & E(\Gamma_7^b) &= -H_z \beta \\ \Delta E &= 2 H_z \beta = \epsilon_z H_z \beta \quad \therefore \quad \underline{\epsilon_{II} = 2} \end{aligned}$$

Si tenemos en cuenta la simetría del campo cristalino . $g_{II} = g_{I} = 2$ es decir para el caso perfectamente tetraédrico y en el modelo de campo cristalino deberíamos esperar una sola línea de resonancia centrada en $g = 2$, lo que evidentemente no puede conciliarse con los hechos experimentales. Como argumento coadyudante en la eliminación de esta posibilidad y la de tetraedro deformado, que discutiremos más adelante, está el hecho de la variación de los espectros ópticos con el cambio de solvente, que para el caso tetraédrico podemos esperar que no suceda en la extensión observada.-

Simetría D_{4h} :

Un campo cristalino de esta simetría y el acoplamiento spin - órbita desdoblan los niveles del término D_2 como se indica a continuación:



Vemos que el nivel fundamental puede mezclarse bajo la interacción spin - órbita con los niveles E_g y B_{2g} , las funciones base son:

$$\begin{aligned} \lambda L.S | \Gamma_7^a(B_{1g}) \rangle &= id_{xy} \alpha + \frac{1}{2} \lambda (d_{xz} - id_{yz}) \beta \\ \lambda L.S | \Gamma_7^b(B_{1g}) \rangle &= - id_{xy} \beta - \frac{1}{2} \lambda (d_{xz} + id_{yz}) \alpha \\ \Psi_a &= d_{x^2-y^2} \alpha - \frac{\lambda}{\Delta} id_{xy} \alpha - \frac{\lambda}{\Delta} \frac{1}{2} (d_{xz} - id_{yz}) \beta \\ \Psi_b &= d_{x^2-y^2} \beta + \frac{\lambda}{\Delta} id_{xy} \beta + \frac{\lambda}{\Delta} \frac{1}{2} (d_{xz} + id_{yz}) \alpha \\ \Delta &= E(B_{2g}) - E(B_{1g}) & \Delta' &= E(E_g) - E(B_{1g}) \end{aligned}$$

Efecto Zeeman, cálculo del factor giromagnético :

$$\begin{aligned}
 g_{11}: \quad L_z |\psi_a\rangle &= 2id_{xy}\alpha - \frac{\lambda}{\Delta} 2d_{x^2-y^2}\alpha - \frac{\lambda}{\Delta} \frac{1}{2}(id_{yz} - d_{xz})\beta \\
 2S_z |\psi_a\rangle &= d_{x^2-y^2}\alpha - \frac{\lambda}{\Delta} id_{xy}\alpha + \frac{\lambda}{\Delta} \frac{1}{2}(d_{xz} - id_{yz})\beta \\
 \langle \psi_a | L_z + 2S_z | \psi_a \rangle &= 1 - 4(\lambda/\Delta) + (\lambda/\Delta)^2 - (\lambda/\Delta')^2 \\
 \langle \psi_b | L_z + 2S_z | \psi_a \rangle &= 0 \\
 L_z |\psi_b\rangle &= 2id_{xy}\beta + \frac{\lambda}{\Delta} 2d_{x^2-y^2}\beta + \frac{\lambda}{\Delta} \frac{1}{2}(id_{yz} - d_{xz})\alpha \\
 2S_z |\psi_b\rangle &= -d_{x^2-y^2}\beta - \frac{\lambda}{\Delta} id_{xy}\beta + \frac{\lambda}{\Delta} \frac{1}{2}(d_{xz} + id_{yz})\alpha \\
 \langle \psi_b | L_z + 2S_z | \psi_b \rangle &= -1 + 4(\lambda/\Delta) - (\lambda/\Delta)^2 + (\lambda/\Delta')^2 \\
 \langle \psi_a | L_z + 2S_z | \psi_b \rangle &= 0 \\
 E(\psi_a) &= H_z \beta \left[1 - 4(\lambda/\Delta) + (\lambda/\Delta)^2 - (\lambda/\Delta')^2 \right] \\
 E(\psi_b) &= H_z \beta \left[-1 + 4(\lambda/\Delta) - (\lambda/\Delta)^2 + (\lambda/\Delta')^2 \right]
 \end{aligned}$$

$$\Delta E = g_2 H_z \beta = \beta H_z \left[2 - 8(\lambda/\Delta) + 2(\lambda/\Delta)^2 - 2(\lambda/\Delta')^2 \right]$$

despreciando los términos en λ^2 :

$$\underline{g_{11} = 2 - 8(\lambda/\Delta)}$$

$$\begin{aligned}
 g_{12}: \quad L_x |\psi_a\rangle &= -id_{yz}\alpha + \frac{\lambda}{\Delta} d_{xz}\alpha - \frac{\lambda}{\Delta} \frac{1}{2}(d_{x^2-y^2} - id_{xy} + 3\frac{1}{2}d_z^2)\beta \\
 2S_x |\psi_a\rangle &= d_{x^2-y^2}\beta - \frac{\lambda}{\Delta} id_{xy}\beta - \frac{\lambda}{\Delta} \frac{1}{2}(d_{xz} - id_{yz})\alpha \\
 \langle \psi_a | L_x + 2S_x | \psi_a \rangle &= 0 \\
 \langle \psi_b | L_x + 2S_x | \psi_a \rangle &= 1 - (\lambda/\Delta) + \frac{\lambda^2}{\Delta\Delta'} - (\lambda/\Delta)^2 \\
 L_x |\psi_b\rangle &= -id_{yz}\beta - \frac{\lambda}{\Delta} d_{xz}\beta + \frac{\lambda}{\Delta} \frac{1}{2}(-id_{xy} - d_{x^2-y^2} - 3\frac{1}{2}d_z^2)\alpha \\
 2S_x |\psi_b\rangle &= d_{x^2-y^2}\alpha + \frac{\lambda}{\Delta} id_{xy}\alpha + \frac{\lambda}{\Delta} \frac{1}{2}(d_{xz} + id_{yz})\beta \\
 \langle \psi_b | L_x + 2S_x | \psi_b \rangle &= 0 \\
 \langle \psi_a | L_x + 2S_x | \psi_b \rangle &= 1 - (\lambda/\Delta') - (\lambda/\Delta)^2 + \frac{\lambda^2}{\Delta\Delta'}
 \end{aligned}$$

$$\begin{vmatrix} -E & \left[1 - (\lambda/\Delta) - (\lambda/\Delta)^2 + \frac{\lambda^2}{\Delta\Delta_2} \right] H_x \beta \\ \left[1 - (\lambda/\Delta) + (\lambda/\Delta)^2 - \frac{\lambda^2}{\Delta\Delta_2} \right] H_x \beta & -E \end{vmatrix} = 0$$

$$E_1 = \left[1 - (\lambda/\Delta) - (\lambda/\Delta)^2 + \frac{\lambda^2}{\Delta\Delta_2} \right] H_x \beta$$

$$E_2 = \left[-1 + (\lambda/\Delta) + (\lambda/\Delta)^2 - \frac{\lambda^2}{\Delta\Delta_2} \right] H_x \beta$$

despreciando los términos en λ^2 :

$$E = g_{\perp} H_x \beta = 2 - 2(\lambda/\Delta) H_x \beta \quad \therefore \quad g_{\perp} = 2 - 2\frac{\lambda}{\Delta}$$

Vemos que en este caso $g_{\perp} > g_{\parallel}$, es decir esta estructura puede explicar el valor de los parámetros de los espectros de resonancia y también tiene en cuenta la influencia del solvente pues este podrá interaccionar con el orbital d_{z^2} y en menor extensión con d_{xz} y d_{xy} modificando sus energías, esto se manifestará en los espectros ópticos y en el valor de g_{\perp} pues en este interviene Δ . Más adelante calcularemos los parámetros del Hamiltoniano de spin utilizando el esquema de orbitales moleculares.-

Simetría D_{2d} :

Esta simetría se puede obtener partiendo del caso tetraédrico efectuando una compresión a lo largo del eje z ó del planar y distorsionándolo como se indica en la fig.(25) .-

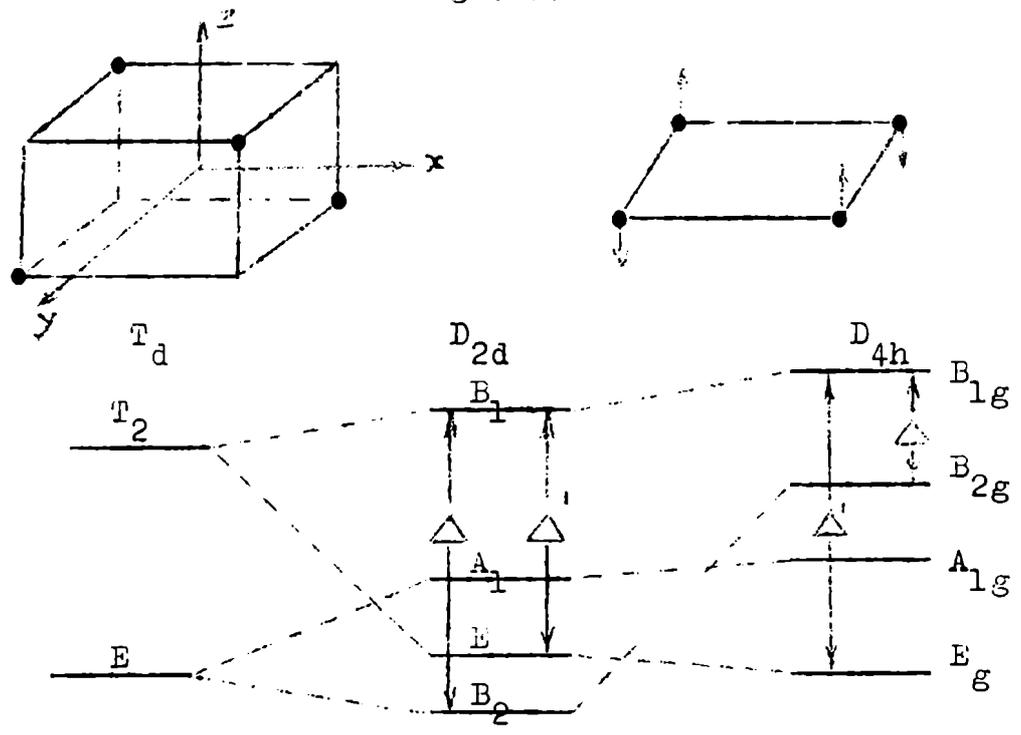


fig.(25)

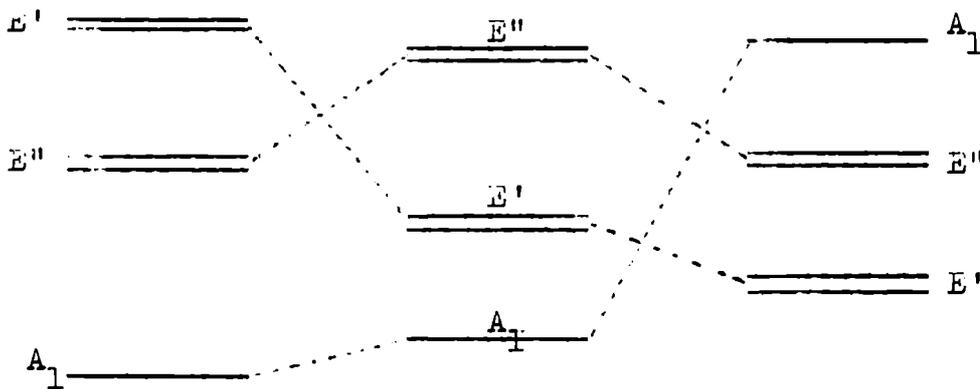
En este caso el nivel fundamental seguirá siendo el $B_1 (d_{x^2-y^2})$ y los otros niveles se modifican de acuerdo al esquema de la figura, por lo tanto las expresiones de $g_{||}$ y g_{\perp} son las mismas que en el caso planar y las medidas de resonancia paramagnética no nos permite distinguir este caso del planar.-

Si la estructura se acerca mucho a la tetraédrica no podría explicarse la variación de los espectros ópticos con el solvente ya que este estaría alejado del ión central por los ligantes. Ahora si permitimos que las moléculas de solvente se acerquen de modo de poder interactuar directamente con los orbitales del ión central, el complejo tenderá a tomar la forma más achatada para disminuir la repulsión entre solvente y ligantes. Pero esta deformación dependería del solvente, debido al diferente efecto estérico, su influencia sobre los niveles de energía se puede apreciar en la fig. (25) donde vemos que se modifican las diferencias de energía Δ y Δ' de tal modo que $g_{||}$ y g_{\perp} diferirían en metanol y D.M.F., por ejemplo, en una forma mucho más pronunciada a la observada. Por lo tanto nos queda la posibilidad que la estructura sea planar levemente deformada, la cual discutiremos más adelante.

Número de coordinación cinco:

Bipiramidal triangular

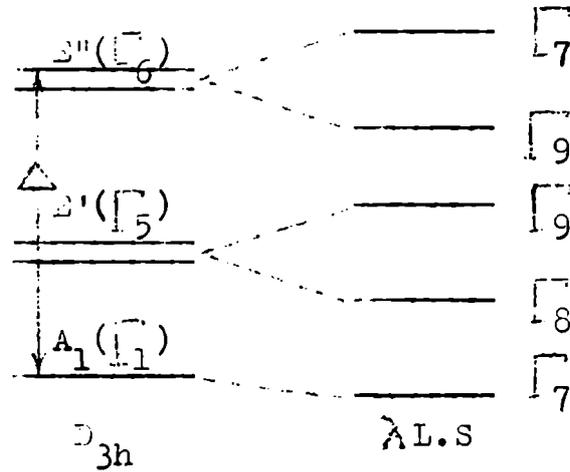
Si consideramos el caso en que las distancias ión central-ligante son todas iguales el esquema de niveles de energía es entonces el dado por la fig. (26-a) correspondiente a la simetría D_{3h} . Si acercamos más los ligantes a lo largo del eje de simetría podría intercambiarse las posiciones de los niveles E' y E'' pero siempre tendríamos como nivel fundamental el A_1 , si alejamos los ligantes axiales el esquema de niveles sería similar al del caso trigonal planar ya discutido.



(a)

fig. 26

Debemos calcular las funciones de onda del nivel fundamental perturbadas en primer orden por la interacción spin - órbita .



$$\begin{aligned} \lambda_{L.S} | \Gamma_7^a(A_1) \rangle &= \lambda (3/2)^{1/2} | \Gamma_7^b(E'') \rangle \\ \lambda_{L.S} | \Gamma_7^b(A_1) \rangle &= \lambda (3/2)^{1/2} | \Gamma_7^a(E'') \rangle \\ \Psi_a &= | \Gamma_7^a(A_1) \rangle - \frac{\lambda}{\Delta} (3/2)^{1/2} | \Gamma_7^b(E'') \rangle \\ \Psi_b &= | \Gamma_7^b(A_1) \rangle - \frac{\lambda}{\Delta} (3/2)^{1/2} | \Gamma_7^a(E'') \rangle \end{aligned} \quad \Delta = E(E'') - E(A_1)$$

Efecto Zeeman, cálculo del factor giromagnético:

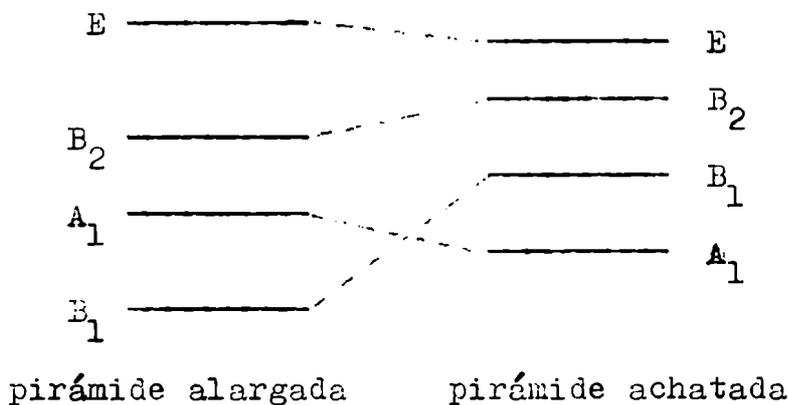
$$\begin{aligned} \epsilon_n : \quad L_z | \Psi_a \rangle &= -\frac{\lambda}{\Delta} (3/2)^{1/2} | \Gamma_7^b(E'') \rangle \\ 2S_z | \Psi_a \rangle &= | \Gamma_7^a(A_1) \rangle + \frac{\lambda}{\Delta} (3/2)^{1/2} | \Gamma_7^b(E'') \rangle \\ L_z | \Psi_b \rangle &= \frac{\lambda}{\Delta} (3/2)^{1/2} | \Gamma_7^a(E'') \rangle \\ 2S_z | \Psi_b \rangle &= -| \Gamma_7^b(A_1) \rangle - \frac{\lambda}{\Delta} (3/2)^{1/2} | \Gamma_7^a(E'') \rangle \\ L_z + 2S_z | \Psi_a \rangle &= | \Gamma_7^a(A_1) \rangle \quad L_z + 2S_z | \Psi_b \rangle = -| \Gamma_7^b(A_1) \rangle \\ \langle \Psi_a | L_z + 2S_z | \Psi_a \rangle &= 1 \quad \langle \Psi_b | L_z + 2S_z | \Psi_b \rangle = -1 \\ \langle \Psi_b | L_z + 2S_z | \Psi_a \rangle &= \langle \Psi_a | L_z + 2S_z | \Psi_b \rangle = 0 \\ E(\Psi_a) &= -H_z \beta \quad E(\Psi_b) = H_z \beta \quad E = \epsilon_n H_z \beta = 2 H_z \beta \\ & \therefore \underline{\epsilon_n = 2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 g_{\perp} : \quad L_x |\psi_a\rangle &= i 3^{\frac{1}{2}} d_{zy} \alpha - \frac{\lambda}{\Delta} (3/4)^{\frac{1}{2}} (-d_x^2 - y^2 - 3^{\frac{1}{2}} d_z^2 - i d_{xy}) \beta \\
 2S_x |\psi_a\rangle &= - \sqrt{7} b(A_1) - \frac{\lambda}{\Delta} (3/4)^{\frac{1}{2}} (d_{xz} + i d_{yz}) \alpha \\
 \langle \psi_a | L_x + 2S_x | \psi_a \rangle &= 0 \quad \langle \psi_b | L_x + 2S_x | \psi_a \rangle = -1 + 3 \frac{\lambda}{\Delta} \\
 L_x |\psi_b\rangle &= -i 3^{\frac{1}{2}} d_{yz} \beta - \frac{\lambda}{\Delta} (3/4)^{\frac{1}{2}} (d_x^2 - y^2 - i d_{xy} + 3^{\frac{1}{2}} d_z^2) \alpha \\
 2S_x |\psi_b\rangle &= d_z^2 \alpha - \frac{\lambda}{\Delta} (3/4)^{\frac{1}{2}} (d_{xz} - i d_{yz}) \beta \\
 \langle \psi_b | L_x + 2S_x | \psi_b \rangle &= 0 \quad \langle \psi_a | L_x + 2S_x | \psi_b \rangle = -1 + 3 \frac{\lambda}{\Delta} \\
 \begin{vmatrix} -E & -(1 - 3 \frac{\lambda}{\Delta}) H_x \beta \\ -(1 - 3 \frac{\lambda}{\Delta}) H_x \beta & -E \end{vmatrix} &= 0 \quad \begin{aligned} E_1 &= (1 - 3 \frac{\lambda}{\Delta}) H_x \beta \\ E_2 &= -(1 - 3 \frac{\lambda}{\Delta}) H_x \beta \end{aligned} \\
 \Delta E = g_x H_x \beta &= (2 - 6 \frac{\lambda}{\Delta}) H_x \beta \quad \therefore \quad \underline{g_{\perp} = 2 - 6 \frac{\lambda}{\Delta}}
 \end{aligned}$$

Como $\lambda < 0$ tendríamos: $g_{\perp} > g_{\parallel} = 2$, contrariamente a lo observado. Este cálculo nos permite eliminar la posibilidad de que el número de coordinación sea tres con dos moléculas de solvente axiales y por supuesto el de número de coordinación cuatro cuando una de las moléculas de solvente axiales es reemplazada por un cianuro.- El caso bipiramidal triangular tampoco podría explicar la influencia del solvente sobre el espectro óptico.-

Piramidal de base cuadrada :

La simetría del campo cristalino es C_{4v} , si la distancia de los cinco ligantes al ión central es la misma el esquema de niveles de energía es el que se indica a continuación:



Si alejamos el ligante que está sobre el eje principal a lo largo de este seguiremos teniendo como nivel fundamental al B_{1g} , pudiéndose lógicamente modificar los otros, el esquema de niveles es pues similar al del caso planar, por lo tanto esta es otra de las posibilidades que no podemos eliminar por medio de los datos de resonancia. Si el ligante axial lo acercamos al ión central el nivel de menor energía será el A_1 , para este caso calcularemos el factor giromagnético.

En el grupo doble los niveles se transforman de acuerdo a:

$$\begin{aligned} E \times D_{\frac{1}{2}} &= D_{\frac{1}{2}} + 2S & B_1 \times D_{\frac{1}{2}} &= 2S \\ E_2 \times D_{\frac{1}{2}} &= 2S & A_1 \times D_{\frac{1}{2}} &= D_{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

Por lo tanto el nivel A_1 puede interaccionar bajo el acoplamiento spin - órbita con el E_1 .

Las funciones de onda del nivel fundamental perturbadas por el acoplamiento spin - órbita son:

$$\begin{aligned} \Psi_a(A_1) &= d_z 2 \alpha & \Psi_a(E) &= 2^{-\frac{1}{2}}(d_{xz} - id_{yz}) \alpha \\ \Psi_b(A_1) &= -d_z 2 \alpha & \Psi_b(E) &= 2^{-\frac{1}{2}}(d_{xz} + id_{yz}) \beta \end{aligned}$$

$$\lambda L.S |\Psi_a(A_1)\rangle = \lambda (3/2)^{\frac{1}{2}} \Psi_a(E)$$

$$\lambda L.S |\Psi_b(A_1)\rangle = \lambda (3/2)^{\frac{1}{2}} \Psi_b(E)$$

$$\Psi_a = \Psi_a(A_1) - \frac{\lambda}{\Delta} (3/2)^{\frac{1}{2}} \Psi_a(E)$$

$$\Psi_b = \Psi_b(A_1) - \frac{\lambda}{\Delta} (3/2)^{\frac{1}{2}} \Psi_b(E)$$

$$\Delta = L(E) - E(A_1)$$

Efecto Zeeman, cálculo del factor giromagnético:

$$\begin{aligned} g_{11} : \quad L_z |\Psi_a\rangle &= \frac{\lambda}{\Delta} (3/2) \Psi_a(E) \\ 2S_z |\Psi_a\rangle &= -\Psi_a(A_1) - \frac{\lambda}{\Delta} (3/2) \Psi_a(E) \\ \langle \Psi_a | L_z + 2S_z | \Psi_a \rangle &= -1 \quad \langle \Psi_b | L_z + 2S_z | \Psi_a \rangle = 0 \\ L_z |\Psi_b\rangle &= -\frac{\lambda}{\Delta} (3/2) \Psi_b(E) \\ 2S_z |\Psi_b\rangle &= \Psi_b(A_1) + \frac{\lambda}{\Delta} (3/2)^{\frac{1}{2}} \Psi_b(E) \\ \langle \Psi_b | L_z + 2S_z | \Psi_b \rangle &= 1 \quad \langle \Psi_a | L_z + 2S_z | \Psi_b \rangle = 0 \end{aligned}$$

$$\Delta_{-} = H_z g_z \beta = 2 H_z \beta \quad \therefore \underline{g_{11} = 2}$$

$$g_{11} : L_x |\psi_a\rangle = -i 3^{\frac{1}{2}} d_{yz} \beta - \frac{\lambda}{\Delta} (3/4) (d_x^2 - y^2 - i d_{xy} + 3^{\frac{1}{2}} d_z^2) \alpha$$

$$2S_x |\psi_a\rangle = d_z^2 \alpha - \frac{\lambda}{\Delta} (3/4)^{\frac{1}{2}} (d_{xz} - i d_{yz}) \beta$$

$$\langle \psi_a | L_x + 2S_x | \psi_a \rangle = 0 \quad \langle \psi_b | L_x + 2S_x | \psi_a \rangle = -1 + 3 \frac{\lambda}{\Delta}$$

$$L_x |\psi_b\rangle = i 3^{\frac{1}{2}} d_{yz} \alpha - \frac{\lambda}{\Delta} (3/4)^{\frac{1}{2}} (-i d_{xy} - d_x^2 - y^2 - 3^{\frac{1}{2}} d_z^2) \beta$$

$$2S_x |\psi_b\rangle = -d_z^2 \beta - \frac{\lambda}{\Delta} (3/4)^{\frac{1}{2}} (d_{xz} + i d_{yz}) \alpha$$

$$\langle \psi_b | L_x + 2S_x | \psi_b \rangle = 0 \quad \langle \psi_a | L_x + 2S_x | \psi_b \rangle = -1 + 3 \frac{\lambda}{\Delta}$$

$$\begin{vmatrix} -E & (-1 + 3 \frac{\lambda}{\Delta}) H_x \beta \\ (-1 + 3 \frac{\lambda}{\Delta}) H_x \beta & -E \end{vmatrix} = 0$$

$$E = g_x H_x \beta = (2 - 6 \frac{\lambda}{\Delta}) H_x \beta \quad \therefore \underline{g_{11} = 2 - 6 \frac{\lambda}{\Delta}}$$

Por lo tanto podemos desechar la posibilidad de que el nivel fundamental sea el A_1 , es decir que la pirámide sea achatada, pues encontramos experimentalmente : $g_{11} > g_{11}$ y $g_{11} > 2$.

Número de coordinación seis :

Caso octaédrico:

La simetría es O_h y tendríamos un factor giromagnético isotrópico contrariamente a lo observado, aparte, fundamentalmente, debido al teorema de Jahn - Teller sabemos que tal configuración no puede ser estable, no conociéndose ningún complejo de cobre(II) con tal simetría.

Simetría tetragonal :

Existen dos posibilidades: caso achatado y caso alargado que se obtienen acercando o alejando los ligantes, sobre el eje principal de simetría, al ión central. En el primer caso se obtienen los mismos valores de g calculados anteriormente para la simetría C_{4v} , pirámide achatada, y por lo tanto también se puede eliminar.

En el segundo caso el esquema de niveles es similar al planar o piramidal de base cuadrada alargada con el nivel B_{1g} como fundamental y por lo tanto no lo podemos excluir por las medidas magnéticas.

Esta estructura no permite la interacción directa del solvente con el ión central y por lo tanto la podemos excluir en base a los argumentos dados para el caso tetraédrico y bipiramidal triangular.-

Los cálculos anteriores para las distintas simetrías y posibilidades son resumidos en la tabla VII .-

TABLA VII

nº de coord.	Simetría	nivel base	g_{11}	g_{12}
3	D_{3h}	E'	6	0
		A'_1	2	$2 - 6 \frac{\lambda}{\Delta}$
	C_{3v}	A_1	2	$2 - 6 \frac{\lambda}{\Delta}$
		E''	$4 + 2 \frac{\lambda^2}{\Delta}$	$\frac{\lambda}{\Delta}$
4	T_d	T_2	2	2
	D_{4h}	B_{1g}	$2 - 8 \frac{\lambda}{\Delta}$	$2 - 2 \frac{\lambda}{\Delta}$
	D_{2d}	B_{1g}	$2 - 8 \frac{\lambda}{\Delta}$	$2 - 2 \frac{\lambda}{\Delta}$
5	D_{3h}	A'_1	2	$2 - 6 \frac{\lambda}{\Delta}$
	C_{4v}	B_1	$2 - 8 \frac{\lambda}{\Delta}$	$2 - 2 \frac{\lambda}{\Delta}$
	C_{4v}	A_1	2	$2 - 6 \frac{\lambda}{\Delta}$
6	D_{4h}	A_{1g}	2	$2 - 6 \frac{\lambda}{\Delta}$
		B_{1g}	$2 - 8 \frac{\lambda}{\Delta}$	$2 - 2 \frac{\lambda}{\Delta}$

V-DISCUSSION

ESTRUCTURA DEL COMPLEJO VIOLETA:

Se estudió la posibilidad de determinar el número de coordinación y constante de equilibrio de la especie violeta en solución, este problema ha sido extensamente tratado (25) y hay varias técnicas para ello, siendo las más comunes las de espectrofotometría, f.e.m. y polarografía.

El estudio espectrofotométrico requiere poder medir la absorción de soluciones del ión central (M) y ligante (L) a distintas relaciones M/L, partiendo de un exceso de L tal que asegure la formación del complejo con el número de coordinación más alto, las especies en equilibrio deben absorber en distintas regiones del espectro.

Para el sistema cobre (II) - cianuro estas mediciones se deben efectuar a baja temperatura y por lo tanto en un solvente no acuoso, en donde la solubilidad de las sales de cianuro disponibles no es muy alta como para trabajar con un exceso cómodo del mismo. En los espectros ópticos obtenidos por nosotros (pag.25) no se observa variación de los mismos con la concentración de cianuro, además no se pueden asegurar las mediciones cuantitativas debido a la descomposición del complejo, a la dificultad de una buena termostatación y problemas técnicos en las mediciones. Los problemas anteriores hacen inadecuado el método por el esfuerzo que representaría eliminarlos y la falta de seguridad en resultados concluyentes hicieron que desistieramos de los mismos y buscáramos un modo indirecto de atacar el problema.

Los trabajos previos no son concluyentes y más ^{bien} contradictorios entre sí, el de E. Moles y R. Izaguirre (1), muy completo en su época, es un intento de resolver el problema en cuanto al número y tipo de especies que existen en solución. Estos autores estudian primeramente, mediante medidas de conductividad, el efecto del anión y encuentran que no tiene ninguna influencia especial, lo que es de suponer teniendo en cuenta la naturaleza del cianuro como ligante, pero además es muy poco probable que pudieran detectar algún efecto con las experiencias realizadas.

Estos autores se encuentran que el color violeta intenso aparece cuando $[CN^-]/[Cu^{++}] = 2,7$ y que se forma otro complejo cuando esta relación es igual a cuatro, este siendo incoloro, lo que es raro para un complejo cúprico. Las medidas fueron realizadas a temperaturas relativamente altas por lo tanto no se puede asegurar -

que tales relaciones sean correctas.

Nosotros hemos encontrado en medidas de conductividad en metanol a - 63°C y a - 22°C puntos singulares para: $[CN^-] / [Cu^{++}] = 8$ y 6, ellos nos pueden indicar que se forman más de un complejo pero no podemos, por lo menos a priori, sacar conclusiones del número de coordinación de los mismos.

En todos nuestros experimentos encontramos que el color violeta se forma cuando $[CN^-] / [Cu^{++}] > 4$, que correspondería al complejo incoloro.

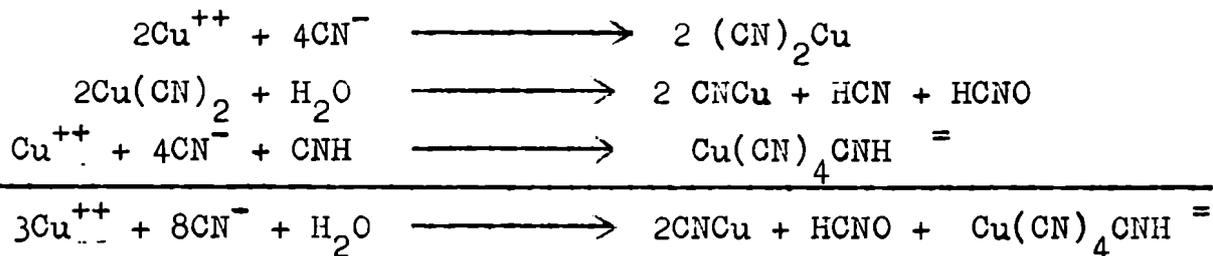
Puede ser que estos autores no se refirieran al mismo complejo violeta que nosotros, sino al complejo de color rosado que observamos en agua a 0°C inmediatamente antes de la formación del precipitado amarillo y el cual es mucho más estable que el violeta que muy probablemente pasó desapercibido debido a su fugacidad.

Con respecto al trabajo de A. Glasner y K.R. Simón Asher (2), si suponemos que se refiere al mismo complejo identificado por nosotros, encontramos una serie de discrepancias por ejemplo dicen: "el color violeta se obtiene si la alcalinidad es muy baja", nosotros hemos obtenido el complejo en amoníaco líquido, metanol, D.M.F. y acetonitrilo lo que elimina dicha posibilidad.

El hecho de que el máximo de absorción se obtenga para la relación:

$Cu SO_4 : H_2 SO_4 : K CN = 1 : 0,5 : 5$ no implica que la especie tenga la composición $[(CN)_4 CNH Cu]^-$, además encontramos que el complejo violeta no es tan estable como se infiere del artículo.

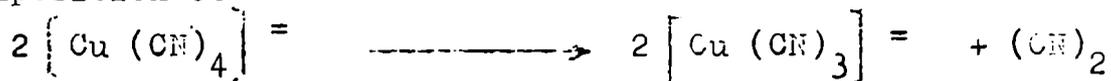
En el mismo hay una inconsistencia, dicen que el complejo violeta se forma en solución neutra cuando $[CN^-] / [Cu^{++}] = 4$ y el mecanismo que postulan aquí es la descomposición parcial del cianuro cúprico seguido por la hidrólisis del cianógeno para dar el ácido cianhídrico necesario de acuerdo con:



Pero esto llevaría a la relación $[CN^-] / [Cu^{++}] = 8/3$ que es la misma que dan moles e Izaguirre para el complejo violeta.

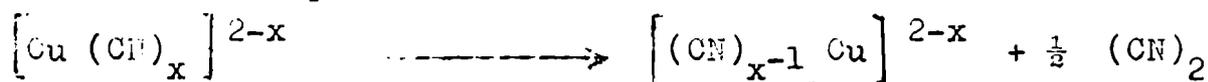
Puede ocurrir que de nuevo este complejo "violeta" sea el que nosotros identificamos como de color rosado y que si solo lo pudimos obtener en agua, de acuerdo con esto encuentran que el máximo de absorción del complejo está en 500 mμ lo que concuerda aproximadamente -- con el máximo de absorción del complejo rosado que está en 520 mμ.

Todas las medidas cinéticas, estudiadas en distintas condiciones, se pueden interpretar con la formación del complejo $[(CN)_4 Cu]^-$. Con respecto al trabajo de R. Laterson y J. Bjerrum (7) ellos suponen que el complejo violeta es $[(CN)_4 Cu]^-$ y que la reacción de descomposición es:

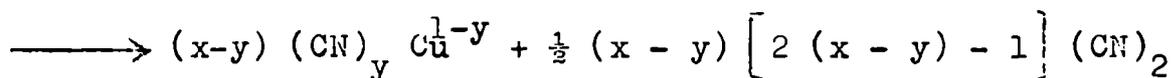
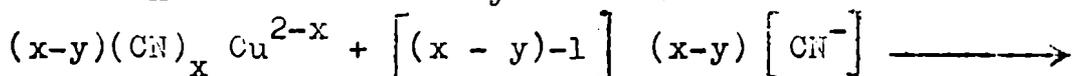
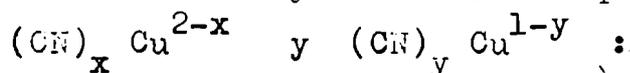


Pero de sus mediciones no se confirma que aquella sea la composición del mismo como es fácil de ver, sus resultados son compatibles con los nuestros.

De las mediciones solo se puede demostrar que la reacción de descomposición es del tipo:



como podemos ver si consideramos el caso más general en que las especies oxidada y reducida en equilibrio son:



$$\therefore E = E^{\circ} Cu(II)/Cu(I) + \frac{RT}{[2(x-y)-1](x-y)F} \ln \frac{[(CN)_x Cu^{2-x} CN^{-x-y-1}]}{[(CN)_y Cu^{1-y}]}$$

que podemos reescribir así:

$$E = E^{\circ} Cu(II)/Cu(I) + \frac{RT [(x-y)-1]}{[2(x-y)-1] F} \ln [CN^-] + \frac{RT}{2[(x-y)-1] F} \ln \frac{[(CN)_x Cu^{2-x}]}{[(CN)_y Cu^{1-y}]}$$

Si la reacción es de segundo orden con respecto a cobre (II) :

$$\ln (-ds/dt) = A' + [2(x-y) - 1] \frac{F}{RT} E$$

donde:

$$A' = \ln \frac{RT}{F} \frac{C_{Cu}}{2(x-y)-1} k_2 - \left\{ E^\circ + \frac{RT}{[2(x-y)-1]} \ln [CN^-] \right\} \frac{[2(x-y)-1] F}{RT}$$

$$C_{Cu} = [Cu(II)] + [Cu(I)] ,$$

$$\text{y } k_2 \text{ está definido por: } \frac{-d[Cu(II)]}{dt} = k_2 [Cu(II)]^2$$

Los resultados experimentales indican que la pendiente de la recta que resulta al graficar $\ln(-dE/dt)$ en función de E es la que corresponde aproximadamente al valor teórico de F/RT , por lo tanto $x-y = 1$, pero el valor de x no tiene porque ser forzosamente cuatro.

El número de coordinación más común del ión cúprico es seis, con la geometría de un octaedro elongado, siendo excepción las sales $F_3 Cu K$ y $F_4 Cu K_2$ en las que el octaedro es achatado.

El número de coordinación cinco no es tan raro como generalmente se supone y la geometría que adoptan los ligantes es la de piramidal de base cuadrada por ej. cobre (II) bis diazoaminobenceno, cobre (II) NN' Disalicylidene etilendiamina, o la bipiramidal como p.ej. en $Cr(NH_3)_6CuCl_5$ ó en ioduro de iodo bis (2,2' bipyridil) cobre (II).

El caso planar, es decir cuando los ligantes axiales del octaedro estan lo suficientemente alejados como para poder desprestigiar su influencia se encuentra por ejemplo con la ftalocianina y maleonitridoditiolato, pero en solución probablemente todos los complejos planares alcanzan la estructura octaédrica deformada por coordinación con moléculas del solvente.

Complejos tetraédricos no se conocen por la misma razón que no se conocen complejos octaédricos, efecto Jahn-Teller, pero hay algunos pocos ejemplos de tetraédricos deformados hacia planar por ejemplo Cl_4Cu^- , Br_4Cu^- , Cr_2O_4Cu y en cobre (óxido bromo) dipirrometeno.

En base a un modelo electrostático se puede fácilmente ver que las estructuras preferidas son planar y tetragonal para número de coordinación cuatro y seis respectivamente, ahora bien, es evidente que la mayor parte de los casos en que estas estructuras no se alcanzan, o son deformadas, la importancia de los factores estéricos de los ligantes o el empaquetamiento de la molécula en la red cristalina.

Con respecto a la naturaleza del cianuro como ligante es bien conocida su posición dentro de la serie espectroquímica, su gran campo ligante se debe a que posee orbitales π antienlazantes vacíos de relativamente baja energía, por lo tanto estos pueden mezclarse con los orbitales d (d_{xz} , d_{yz} , d_{xy}) del ión central disminuyendo la energía de estos.

El mecanismo de la unión con ligantes aceptores π por ejemplo CN^- , CO , PR_3 , etc. es el siguiente: el ión central puede disminuir su carga electrónica por medio de la unión π con los orbitales π antienlazantes del ligante vacíos que aceptan electrones, esto a su vez llevaría a un exceso de carga negativa sobre los ligantes pero esta se puede disminuir mediante la unión con el metal que está ahora también más dispuesto a aceptar electrones (6).-

De lo anterior podemos ver que las estructuras planar, probablemente con dos moléculas de solvente axiales, piramidal de base cuadrada y octaédrica elongada son predecibles las cuales junto con la planar deformada (simetría D_{2d}) son las únicas compatibles con las mediciones de resonancia paramagnética.

Hemos observado que los espectros ópticos en metanol y dimetilformamida son diferentes, esto significa que el solvente entra en la esfera de coordinación del ión cúprico, pues un cambio solamente en la solvatación del complejo no produciría un efecto tan marcado. También notamos en las mediciones de resonancia paramagnética en metanol que la contribución del espectro "anómalo" aumenta con la concentración de cianuro y que el espectro "normal" no se modifica a concentraciones relativamente bajas de cianuro.

Esto nos lleva a eliminar la posibilidad de que el complejo sea octaédrico.

Con respecto a la estructura piramidal de base plana no podemos excluirla en base a los datos experimentales pero consideramos muy difícil que la constante de estabilidad sea tan grande como para que ella sea la única especie presente a concentraciones baja de cianuro por ejemplo podemos tener en cuenta el pequeño valor de la constante deformación del complejo $(CN)_5Ni^+$ (26 y 27) y la mayor resistencia del ión cúprico a reemplazar las moléculas de solvente axiales por ligantes, en este caso el ión cianuro a lo largo del eje de simetría se comportaría tan buen ligante como las moléculas de los solventes usados.

Otra de las posibilidades que nos queda es la de planar deformada hacia la forma tetraédrica, esta estructura se podría esperar si tenemos en cuenta factores estéricos solamente, el radio efectivo del ión cianuro rotando libremente sería alrededor de 1,92 Å que comparable con el del cloruro (1,81 Å) y el bromuro (2,00 Å) (28)

los cuales forman complejos $X_4Cu^=$ de simetría tetraédrica deformada hacia la forma planar, pero en realidad este es el caso más extremo pues la molécula de cianuro esta unida al cobre por el carbono cuyo tamaño es pequeño y el factor estérico será importante en el cristal y no en solución. Aparte debemos considerar los distintos campos cristalinos del ión cianuro y los halógenos que favorecen para el primero la forma planar.

Un pequeño apartamiento de la estructura planar es probable y esto nos daría una explicación atractiva del valor del coeficiente de extinción molar del complejo en el visible que esta cerca del máximo del rango que se acepta para complejos planares, evidentemente la solución a esta cuestión está fuera de nuestras posibilidades experimentales, siendo la discusión especulativa.

Observamos que los espectros ópticos no se modifican con la variación de la relación $[CN^-]/[Cu^{++}]$ pero esto no es de extrañar si la constante de deformación de $(CN)_5Cu^=$ es pequeña (27), ya que la concentración de cianuro utilizada, debido a la poca solubilidad, fué baja y si hubiera una pequeña modificación, como por ejemplo se observó en el espectro de resonancia, la naturaleza de los espectros ópticos (bandas muy anchas) no nos permitiría observarla.

En base a todo lo discutido, concluimos en que la estructura del complejo violeta es planar cuadrada y para la misma interpretaremos los resultados de las mediciones de resonancia paramagnética utilizando el esquema de orbitales moleculares.

NATURALEZA DEL ESPECTRO ANOMALO:

La ocurrencia del espectro "anómalo" y "normal" para una misma solución es contradictoria. Nosotros hemos pensado en distintas alternativas para explicar este espectro, pero ninguno de ellas justifica todos los hechos experimentales, por lo cual nos limitaremos a discutir esas posibilidades y dejar planteado el interrogante sobre el mismo.

Si suponemos que el modo de solidificar el solvente es la causa de tal fenómeno, debemos considerar dos posibilidades, primero, la interacción de las moléculas del solvente con el complejo depende del modo de solidificar del mismo, segundo, la separación de las especies paramagnéticas de la solución durante el congelamiento. El espectro "anómalo" tiene un aspecto muy similar al obtenido en solución es decir isotrópico, con líneas de distinto ancho e intensidad, esto significa que las moléculas de solvente dentro de la esfera de coordinación del ión cúprico produzcan en este caso un campo casi cúbico, disminuyendo la diferencia de energía entre los

niveles B_g y B_{1g} , esto involucra un valor de B más pequeño y de g_1 más grande siendo A y g_2 menos afectados.

Otra posibilidad es que la estructura del complejo se vea distorsionada hacia la forma tetraédrica por factores estéricos y que la energía de los niveles B_{1g} , B_{2g} , y E_g y los coeficientes β y β_1 de los orbitales moleculares, que veremos más adelante, se modifiquen de tal modo que lleven a un espectro isotrópico.

Ahora, resulta difícil aceptar que la modificación del "campo cristalino" sea la misma en distintos solventes, como así también que la distorsión del complejo no dependa del solvente.

En el segundo caso la separación del complejo de la solución durante el enfriamiento produciría vecinos paramagnéticos que llevarían a un ensanchamiento de las curvas de resonancia pero no a un espectro distinto junto con el normal, donde en el último el ancho de línea no se ve afectado.

Además se encontró que el espectro anómalo aparece en glicerina que forma buenos vidrios y en metanol cuando cristaliza, esto apoya la exclusión de la naturaleza de la estructura del solvente congelado como factor determinante de la aparición del espectro "anómalo".

Por otro lado debemos tener en cuenta que los espectros sacados en metanol, en función de la concentración de cianuro, muestran que el espectro "anómalo" está presente y que la intensidad del mismo, con respecto al normal, disminuye regularmente con la relación:

$[\text{CN}^-] / [\text{Cu}^{++}]$, en estas experiencias el metanol formó siempre un vidrio.

Además, en glicerina a altas concentraciones de cianuro se obtuvo siempre el espectro "anómalo" y en metanol - glicerina a bajas concentraciones de cianuro el "normal" ya sea enfriando lenta o rápidamente.

Es pues evidente la influencia de la concentración de cianuro sobre la aparición del espectro "anómalo", esto nos hace postular la existencia de dos especies distintas en equilibrio, una que da el espectro "normal" predomina para las relaciones $[\text{CN}^-] / [\text{Cu}^{++}]$ utilizadas mientras que la segunda que da el espectro "anómalo" aparece a altas concentraciones de cianuro, esto significa que debe ocurrir un cambio en el número de coordinación del ión cúprico.

Pero lo anterior no tiene en cuenta el hecho de que una misma solución de los dos espectros según como se enfrie, esto nos lleva a suponer un equilibrio entre las dos especies dependiente de la temperatura, estando desplazado el mismo hacia la especie que da el complejo "anómalo" a bajas temperaturas, por lo tanto al enfriar lentamente se obtendrá principalmente este, en cambio al enfriar rápidamente

se congela el equilibrio que existe a temperaturas más altas. Hemos obtenido el espectro en solución a -60 , -40°C en metanol y a este lo identificamos con el "normal" por lo tanto si nuestra suposición es correcta el equilibrio debería desplazarse rápidamente hacia el complejo que da el espectro "anómalo" a temperaturas inferiores a -60°C y mayor que -98°C que es el punto de fusión del metanol, pero el espectro "anómalo" apareció también en acetonitrilo que tiene un punto de fusión de -41 a -44°C , no podemos decir entonces que nuestra suposición sea posible sin hacer otras hipótesis como por ejemplo que la dependencia del equilibrio con la temperatura sea función del solvente.

Pensamos que la búsqueda del fenómeno observado aquí en otros sistemas cuya estabilidad permita reunir más datos experimentales - puede aclarar este problema por ejemplo consideramos que el estudio del complejo $(\text{CN})_4\text{Ni}^{\pm}$, el cual es idéntico al $(\text{CN})_4\text{Cu}^{\pm}$, salvo la carga del ión será útil.-

VI-CALCULO DE LAS CONSTANTES DEL HAMILTONIANO
DE SPIN PARA EL COMPLEJO $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^-$ PLANAR

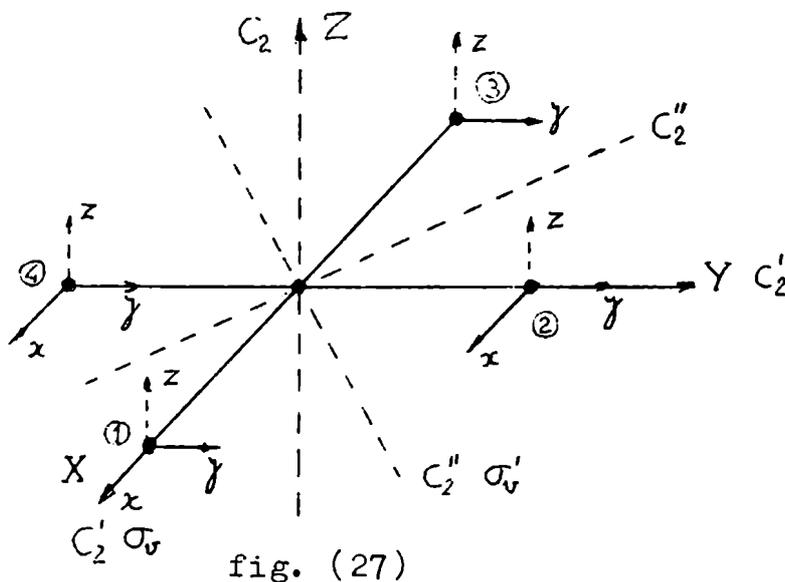
Utilizaremos para calcular estas constantes orbitales moleculares, es decir, funciones de onda obtenidas por combinación lineal de las funciones del ión central y los ligantes de la misma simetría. La simetría de este complejo es D_{4h} , los orbitales atómicos del cobre se transforman en este grupo según :

orbitales d : $a_{1g}(d_z^2)$, $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$, $b_{2g}(d_{xy})$, $e_g(d_{xz}, d_{yz})$

orbitales p : $e_u(p_x, p_y)$; $a_{2u}(p_z)$

Orbitales s : a_{1g}

Orbitales de los ligantes : Adoptamos el sistema de ejes de la fig. (27).



En la tabla VIII reproducimos las reps σ y π del complejo que se descomponen según :

$\sigma \longrightarrow a_{1g}$, b_{1g} , e_u , representa la unión a lo largo de los ejes de coordenadas.

$\pi \longrightarrow a_{2g}$, a_{2u} , b_{2g} , b_{2u} , e_g , e_u , representa la unión perpendicular a los ejes de coordenadas.-

TABLA VIII

	E	C ₂	2C ₄	2C' ₂	2C'' ₂	I	σ _h	2S ₄	2σ _v	2σ' _v
Γ ₁	4	0	0	2	0	0	4	0	2	0
Γ ₂	8	0	0	-4	0	0	0	0	0	0

Para encontrar las combinaciones de los orbitales de los ligantes que se transforman según las reps anteriores utilizaremos el operador proyección:

$$\Psi_{\Gamma} = N \sum_R \chi_{\Gamma}(R) R f_1$$

donde Ψ_{Γ} representa la función que se transforma según la rep irreducible Γ , $\chi_{\Gamma}(R)$ el carácter de la operación R en esa rep, R es una operación del grupo de simetría y f_1 una función convenientemente elegida, sumándose sobre todas las operaciones del grupo, N es el factor de normalización.-

Orbitales

$$\begin{aligned} \Psi(a_{1g}) &= \frac{1}{2}(-x_1 + x_3 - y_2 + y_4) \\ \Psi(b_{1g}) &= \frac{1}{2}(-x_1 + x_3 - y_4 + y_2) \\ \Psi(e_u) &= 2^{-\frac{1}{2}}(-x_1 - x_3) \quad ; \quad \Psi'(e_u) = 2^{-\frac{1}{2}}(-y_4 - y_2) \end{aligned}$$

Orbitales :

$$\begin{aligned} \Psi(a_{2g}) &= \frac{1}{2}(y_1 - y_3 + x_4 - x_2) \\ \Psi(a_{2u}) &= \frac{1}{2}(z_1 + z_2 + z_3 + z_4) \\ \Psi(b_{2g}) &= \frac{1}{2}(y_1 + x_2 - y_3 - x_4) \\ \Psi(b_{2u}) &= \frac{1}{2}(z_1 - z_2 + z_3 - z_4) \\ \Psi(e_g) &= 2^{-\frac{1}{2}}(z_1 - z_3) \quad ; \quad \Psi'(e_g) = 2^{-\frac{1}{2}}(z_2 - z_4) \\ \Psi(e_u) &= 2^{-\frac{1}{2}}(y_1 + y_3) \quad ; \quad \Psi'(e_u) = 2^{-\frac{1}{2}}(x_2 + x_4) \end{aligned}$$

Efectuaremos el siguiente cambio de notación :

$$x_i \equiv \sigma_x^i, \quad y_i \equiv \sigma_y^i, \quad z_i \equiv \sigma_z^i$$

$$\pi_k^i = ap_k^i(O) + bp_k^i(N) \quad k = x, y, z$$

$$\pi_k^{*i} = bp_k^i(O) - ap_k^i(N) \quad i = 1, 2, 3, 4$$

$$\sigma_k^i = hp_k^i \pm js^i$$

+ ligantes sobre los ejes negativos (4 y 3)
 - " " " " positivos (1 y 2)

Orbitales moleculares :

$$\Psi(\Gamma) = c_M \Psi_M(\Gamma) + c_L \Psi_L(\Gamma)$$

Orbitales σ :

$$A_{1g} = \alpha_1 d_z^2 + \alpha_2 s - \alpha_1' \frac{1}{2} (-\sigma_x^1 + \sigma_x^3 - \sigma_y^2 + \sigma_y^4)$$

$$B_{1g} = \alpha d_{x^2-y^2} - \alpha' \frac{1}{2} (-\sigma_x^1 + \sigma_x^3 - \sigma_y^4 + \sigma_y^2)$$

Orbitales π :

$$A_{2g} = \frac{1}{2} (\pi_y^1 - \pi_y^3 + \pi_x^4 - \pi_x^2)$$

$$A_{2u} = \gamma p_z - \gamma' \frac{1}{2} (\pi_z^1 + \pi_z^3 + \pi_z^4 + \pi_z^2) + \gamma'' \frac{1}{2} (\pi_z^{*1} + \pi_z^{*2} + \pi_z^{*3} + \pi_z^{*4})$$

$$B_{2g} = \beta_1 d_{xy} - \beta_1' \frac{1}{2} (\pi_y^1 - \pi_y^3 - \pi_x^4 + \pi_x^2) + \beta_1'' \frac{1}{2} (\pi_y^{*1} - \pi_y^{*3} - \pi_x^{*4} + \pi_x^{*2})$$

$$B_{2u} = \frac{1}{2} (\pi_z^1 + \pi_z^3 - \pi_z^4 - \pi_z^2)$$

$$\left\{ \begin{aligned} E_g^1 &= \beta d_{xz} - \beta' 2^{-\frac{1}{2}} (\pi_z^1 - \pi_z^3) - \beta'' 2^{-\frac{1}{2}} (\pi_z^{*1} - \pi_z^{*3}) \\ E_g^2 &= \beta d_{yz} - \beta' 2^{-\frac{1}{2}} (\pi_z^2 - \pi_z^4) - \beta'' 2^{-\frac{1}{2}} (\pi_z^{*2} - \pi_z^{*4}) \end{aligned} \right.$$

Orbitales σ , π :

$$E_u^1 = \delta p_x - \delta' 2^{-\frac{1}{2}}(\pi_x^2 + \pi_x^4) - \delta'' 2^{-\frac{1}{2}}(\pi_x^{*2} + \pi_x^{*4}) + \\ - \delta''' 2^{-\frac{1}{2}}(-\sigma_x^1 - \sigma_x^3)$$

$$E_u^2 = \delta p_y - \delta' 2^{-\frac{1}{2}}(\pi_y^1 + \pi_y^3) - \delta'' 2^{-\frac{1}{2}}(\pi_y^1 + \pi_y^3) + \\ - \delta''' 2^{-\frac{1}{2}}(-\sigma_y^4 - \sigma_y^2)$$

Hemos tenido en cuenta los orbitales π antienlazantes del cianuro y tomamos, como es costumbre, el signo menos para los orbitales de ligantes en los orbitales moleculares antienlazantes.-

B. A. Mc Garvey (29) evalúa con orbitales moleculares g_u y g_l aplicado al caso del acetilacetato de cobre, pero un cálculo más completo de los parámetros del Hamiltoniano de spin es efectuado por este autor y A.H. Maki (12) para simetría D_{4h} , en el mismo desprecian recubrimientos entre los orbitales π y las integrales, entre orbitales centrados en átomos distintos, que contienen r^{-3} . Las expresiones encontradas por estos autores, modificadas levemente por D. Kivelson y R. Neiman (30), para tener en cuenta términos en que aparecen recubrimientos ión central - ligante, son aplicadas en casi todos los complejos de cobre estudiados posteriormente.-

L.M. Roberts y W.S. Koski (31) recalculan estas expresiones tomando los parámetros que dependen de r^{-3} como constantes lo cual no es aceptable.-

Nosotros calcularemos los parámetros teniendo en cuenta los orbitales antienlazantes del cianuro y todas las integrales de recubrimiento, despreciaremos las integrales del tipo:

$$\langle \Psi(M) | a(r^{-3}) | \Psi(L) \rangle$$

De este modo obtendremos expresiones de forma más general.-

El término de interacción spin - órbita que consideramos es de la forma (32) :

$$\mathcal{H}_{so} = \sum_i \xi_c(r_{ic}) \bar{l}_{ic} \bar{s}_i + \sum_{i,l} \xi_l(r_{il}) \bar{l}_{il} \bar{s}_i \\ = \lambda_c(r) L.S + \sum_l \lambda_l(r) l.S$$

Donde L es el operador momento angular con respecto al ión central y l con respecto a los ligantes, λ_c y λ_l las constantes de acoplamiento spin - órbita para el ión central y los ligantes respectivamente.-

Por lo tanto a la expresión de \mathcal{H}' (pag. 7) debemos sumarle el últi

no término, efectuando el mismo cálculo ya señalado y no teniendo en cuenta términos del mismo tipo de los anteriormente despreciados, obtenemos para ξ_{ij} :

$$\xi_{ij} = 2,0023 - (\wedge_{ij} + \wedge'_{ij})$$

donde :

$$\begin{aligned} \wedge_{ij} &= \sum_{n \neq 0} \frac{\langle n | \lambda_c(r) L_i | 0 \rangle \langle 0 | L_j | n \rangle}{\Delta E} + \\ &+ \sum_{n \neq 0} \frac{\langle n | L_i | 0 \rangle \langle 0 | \lambda_c(r) L_j | n \rangle}{\Delta E} = \\ &= 2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \lambda_c(r) L_i | n \rangle \langle n | L_j | 0 \rangle}{\Delta E} \\ \wedge'_{ij} &= \sum_{n \neq 0} \frac{\langle n | \lambda_\ell(r) \ell_i | 0 \rangle \langle 0 | L_j | n \rangle}{\Delta E} + \\ &+ \sum_{n \neq 0} \frac{\langle n | L_i | 0 \rangle \langle 0 | \lambda_\ell(r) \ell_j | n \rangle}{\Delta E} = \\ &= 2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \lambda_\ell(r) \ell_i | n \rangle \langle n | L_j | 0 \rangle}{\Delta E} \end{aligned}$$

Para las constantes de estructura hiperfina :

$$A_{ij} = -P \left[K + 3 \xi \ell_{ij} + P^{-1} (\wedge^*_{ij} + \wedge^{**}_{ij}) - 3 \xi (u_{ij} + u'_{ij}) \right]$$

donde

$$\wedge^*_{ij} = 2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \lambda_c(r) L_i | n \rangle \langle n | P(r) L_j | 0 \rangle}{\Delta E}$$

$$\wedge^{**}_{ij} = 2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \lambda_\ell(r) \ell_i | n \rangle \langle n | P(r) L_j | 0 \rangle}{\Delta E}$$

$$u_{ij} = -\frac{1}{2} i \xi_{ik\ell} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \lambda_c(r) L_\ell | n \rangle \langle n | L_j L_k + L_k L_j | 0 \rangle}{E_n - E_0}$$

$$u'_{ij} = -\frac{1}{2} i \xi_{ik\ell} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \lambda_\ell(r) \ell_\ell | n \rangle \langle n | L_j L_k + L_k L_j | 0 \rangle}{E_n - E_0}$$

$$= \langle -\beta_1^{\frac{1}{2}}(\pi_y^1 - \pi_y^3 - \pi_x^4 + \pi_x^2) | l_z | -\alpha'^{\frac{1}{2}}(-\sigma_x^1 + \sigma_x^3 + \sigma_y^4 + \sigma_y^2) \rangle + \langle -\beta_1^{\frac{1}{2}}(\pi_y^1 - \pi_y^3 - \pi_x^4 + \pi_x^2) | (\pi \times p)_z | -\alpha'^{\frac{1}{2}}(-\sigma_x^1 + \sigma_x^3 - \sigma_y^4 + \sigma_y^2) \rangle = -i \beta_1' \alpha' h(a + bS_4^{\pi}) + -\hbar i \beta_1' \alpha' R_{ja} \Omega - \alpha' \beta_1' b_j (4a_0)^{-1} S_4^{\pi} \hbar \omega$$

$$\langle -\beta_1''^{\frac{1}{2}}(\pi_y^{*1} - \pi_y^{*3} - \pi_x^{*4} + \pi_x^{*2}) | L_z | -\alpha'^{\frac{1}{2}}(-\sigma_x^1 + \sigma_x^3 + \sigma_y^4 + \sigma_y^2) \rangle = -i \beta_1'' \alpha' h(b - aS_4) - \hbar i \beta_1'' \alpha' R_{jb} \Omega + \alpha' \beta_1'' a_j (4a_0)^{-1} R_Z S_4^{\pi}$$

donde :

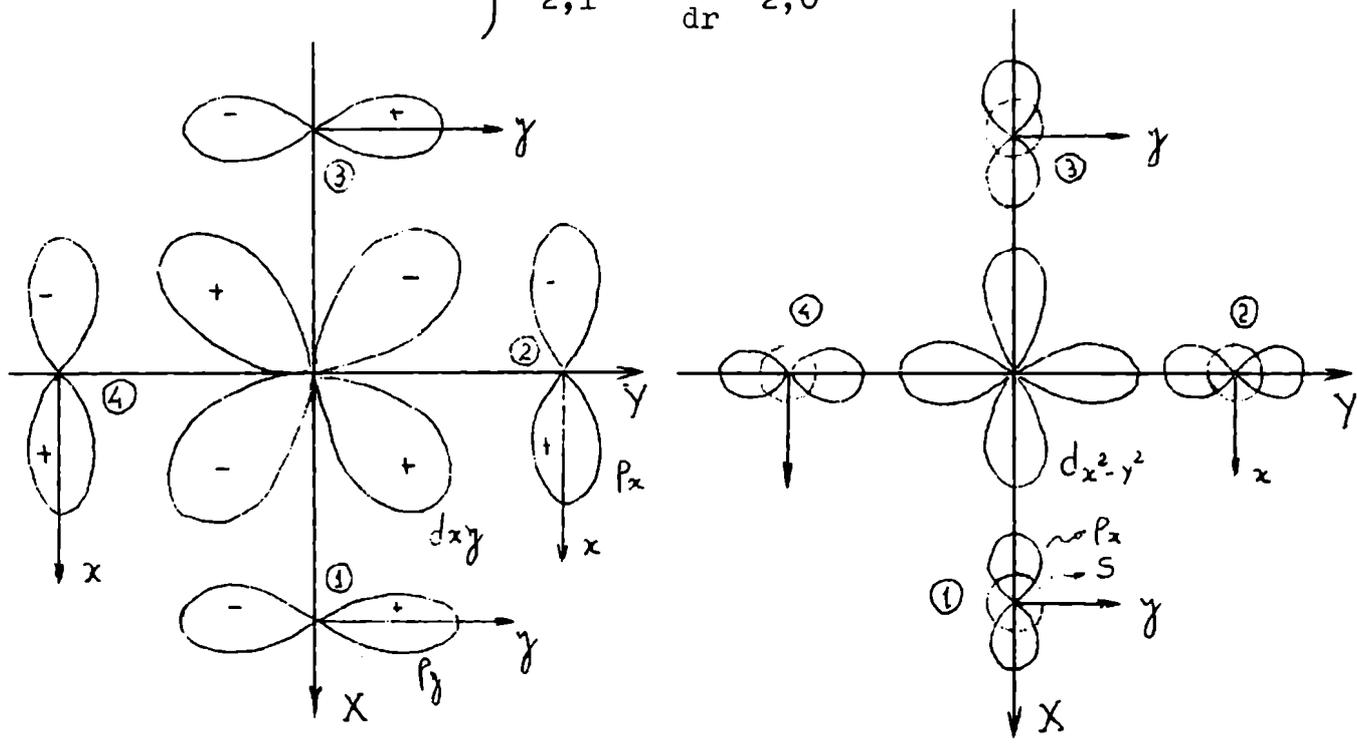
$$S_1^C = \int p_y^1(C) d_{xy} d\tau \quad ; \quad S_1^N = \int p_y^1(N) d_{xy} d\tau$$

$$S_2^C = \int p_x^3(C) d_{x^2-y^2} d\tau \quad S_3^C = \int s^3(C) d_{x^2-y^2} d\tau$$

$$S_4^{\pi} = \int p_y^1(C) p_y^1(N) d\tau = \int p_x^4(C) p_x^4(N) d\tau = \int p_z^i(C) p_z^i(N) d\tau$$

Z = carga efectiva para el orbital 2s

$$\Omega = 2(3)^{-\frac{1}{2}} \int R_{2,1}(r) \frac{d}{dr} R_{2,0}(r) r^2 dr$$



$$\begin{aligned} \langle B_{2g} | L_z | B_{1g} \rangle &= 2i \alpha \beta_1 - i \beta_1' \alpha 4(as_1^C + bs_1^N) + \\ &- i \beta_1'' \alpha 4(bs_1^C - as_1^N) - i \beta_1 \alpha' 4(hs_2^C + js_3^C) - i \beta_1 \alpha' h(a + bs_4^\Pi) + \\ &- i \beta_1'' \alpha' h(b - as_4^\Pi) - i \beta_1' \alpha' Rja \Omega - i \beta_1'' \alpha' Rjb \Omega. \end{aligned}$$

$$\langle B_{1g} | \lambda_c(r) L_z | B_{2g} \rangle = -i2 \alpha \beta_1 \lambda_c$$

$$\begin{aligned} \langle B_{1g} | \lambda_\lambda(r) L_z | B_{2g} \rangle &= i \alpha' \beta_1' \lambda_\lambda (ah + bhS_4^\sigma + jbs_5) + \\ &+ i \alpha' \beta_1'' \lambda_\lambda (bh - ahS_4^\sigma - jaS_5) \end{aligned}$$

$$S_4^\sigma = \int p_x^1(C) p_x^1(N) d\tau \quad ; \quad S_5 = \int s^3 p_x^3(N) d\tau$$

Expresión general de g_{11} :

$$\begin{aligned} g_{11} &= 2,0023 - \left\{ \frac{8 \lambda_c \alpha \beta_1}{\Delta^E_{B_{2g} - B_{1g}}} - \frac{4 \alpha' \beta_1' \lambda_\lambda (ah + bhS_4^\sigma + jbs_5)}{\Delta^E_{B_{2g} - B_{1g}}} + \right. \\ &- \left. \frac{4 \alpha \beta_1'' \lambda_\lambda (bh - ahS_4^\sigma - jaS_5)}{\Delta^E_{B_{2g} - B_{1g}}} \right\} \left\{ \alpha \beta_1 - 2 \alpha \beta_1' (as_1^C + bs_1^N) \right. \\ &- 2 \alpha \beta_1'' (bs_1^C - as_1^N) - 2 \alpha' \beta_1 (hs_2^C + js_3^C) - \frac{1}{2} \alpha' \beta_1 h(a + bs_4^\Pi) + \\ &- \frac{1}{2} \alpha' \beta_1'' h(b - as_4^\Pi) - \frac{1}{4} \alpha' \beta_1' Rja \Omega - \frac{1}{4} \alpha' \beta_1'' Rjb \Omega + \\ &- \left. \alpha' \beta_1' bj(a_04)^{-1} RZS_4^\Pi + \alpha' \beta_1'' aj(a_04)^{-1} RZS_4^\Pi \right\} \end{aligned}$$

Cálculo de g_{11} :

$$\langle E_g^2 | L_x | B_{1g} \rangle :$$

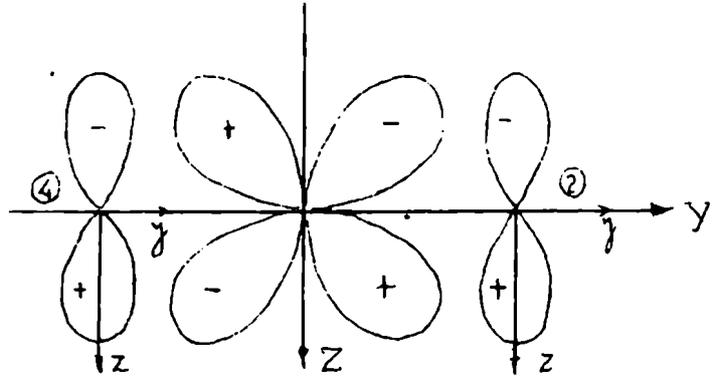
$$\langle \beta_{d_{yz}} | L_x | \alpha_{d_{x^2-y^2}} \rangle = -i \alpha \beta$$

$$\begin{aligned} &\langle \beta_{d_{yz}} | L_x | -\alpha' \frac{1}{2} (-\sigma_x^1 + \sigma_x^3 - \sigma_y^4 + \sigma_y^2) \rangle = \\ &= \langle -\alpha' \frac{1}{2} (-\sigma_x^1 + \sigma_x^3 - \sigma_y^4 + \sigma_y^2) | L_x | \beta_{d_{yz}} \rangle^* = i2 \alpha' \beta (hs_2^C + \\ &\quad + js_3^C) \\ &\langle -\beta' 2^{-\frac{1}{2}} (\Pi_z^2 - \Pi_z^4) | L_x | \alpha_{d_{x^2-y^2}} \rangle = i2^{-\frac{1}{2}} \alpha \beta' (as_1^C + bs_1^N) \end{aligned}$$

$$\langle \beta'' 2^{-\frac{1}{2}} (\pi_z^{*2} - \pi_z^{*4}) | L_x | \alpha a_{x^2-y^2} \rangle = i 2^{-\frac{1}{2}} \alpha \beta'' (b s_1^C - a s_1^N)$$

$$s_1^C = \int a_{yz} p_z^2(C) d\tau$$

$$s_1^N = \int a_{yz} p_z^2(N) d\tau$$



$$\begin{aligned} & \langle \beta' 2^{-\frac{1}{2}} (\pi_z^2 - \pi_z^4) | L_x | \alpha' \frac{1}{2} (-\sigma_x^1 + \sigma_x^3 - \sigma_y^4 + \sigma_y^2) \rangle = \\ & = \alpha' \beta' \frac{1}{2} 2^{-\frac{1}{2}} \langle (\pi_z^2 - \pi_z^4) | L_x | (-\sigma_x^1 + \sigma_x^3 - \sigma_y^4 + \sigma_y^2) \rangle + \\ & - i \alpha' \beta' \frac{1}{2} 2^{-\frac{1}{2}} \langle (\pi_z^2 - \pi_z^4) | R_y \frac{\partial}{\partial z} - R_z \frac{\partial}{\partial y} | (\sigma_x^3 - \sigma_x^1 - \sigma_y^4 + \sigma_y^2) \rangle \\ & = i 2^{-\frac{1}{2}} \alpha' \beta' (ah + b h s_4^\pi) + \frac{1}{2} i 2^{-\frac{1}{2}} \alpha' \beta' a j_R \Omega + \frac{1}{2} i 2^{-\frac{1}{2}} \alpha' \beta' b j_a o^{-1} R Z s_4^\pi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle \beta'' 2^{-\frac{1}{2}} (\pi_z^{*2} - \pi_z^{*4}) | L_x | \alpha' \frac{1}{2} (-\sigma_x^1 + \sigma_x^3 - \sigma_y^4 + \sigma_y^2) \rangle = \\ & = i 2^{-\frac{1}{2}} \alpha' \beta'' (bh - a h s_4^\pi) + \frac{1}{2} i 2^{-\frac{1}{2}} \alpha' \beta'' b j_R \Omega - \frac{1}{2} i 2^{-\frac{1}{2}} \alpha' \beta'' a j_a o^{-1} Z s_4^\pi \end{aligned}$$

$$\langle B_{1g} | \lambda_c(r) L_x | E_g^2 \rangle = i \lambda_c \alpha \beta$$

$$\langle B_{1g} | \lambda_l(r) l_x | E_g^2 \rangle = -i \lambda_l \alpha' h 2^{-\frac{1}{2}} \left[(a + b s_4^\pi) \beta' + (b - a s_4^\pi) \beta'' \right]$$

Expresión general de g_{11} :

$$\begin{aligned} g_{11} = 2,0023 - & \left\{ \frac{2 \lambda_c \alpha \beta}{\Delta_{E_g - B_{1g}}} - \frac{\lambda_l h 2^{-\frac{1}{2}}}{\Delta_{E_g - B_{1g}}} \left[(a + b s_4^\pi) \beta' + (b - a s_4^\pi) \beta'' \right] \right\} \\ & \left\{ \alpha \beta - \alpha \beta' 2^{-\frac{1}{2}} (a s_1^C + b s_1^N) - 2 \alpha' \beta (h s_2^C + j s_3^C) - \alpha \beta'' 2^{-\frac{1}{2}} (b s_1^C - a s_1^N) \right. \\ & - \alpha' \beta' h 2^{-\frac{1}{2}} (a + b s_4^\pi) - \frac{1}{2} \alpha' \beta' 2^{-\frac{1}{2}} a j_R \Omega - \frac{1}{2} \alpha' \beta' 2^{-\frac{1}{2}} b j_a o^{-1} R Z s_4^\pi \Omega + \\ & \left. - \alpha' \beta'' h 2^{-\frac{1}{2}} (b - a s_4^\pi) - \frac{1}{2} \alpha' \beta'' 2^{-\frac{1}{2}} b j_R \Omega + \frac{1}{2} \alpha' \beta'' 2^{-\frac{1}{2}} a j_a o^{-1} R Z s_4^\pi \right\} \end{aligned}$$

Cálculo de A (A_{ZZ}) y de B (A_{XX}) :

para : $ikl = zyx$, $\epsilon_{ikl} = -1$

$ikl = zxy$, $\epsilon_{ikl} = 1$

$$u_{zz} = -\frac{1}{2}i(E_n - E_o)^{-1} \left\{ (-1) \langle 0 | \lambda_c(r)L_x | n \rangle \langle n | L_z L_y + L_y L_z | 0 \rangle + \langle 0 | \lambda_c(r)L_y | n' \rangle \langle n' | L_z L_x + L_x L_z | 0 \rangle \right\}$$

$$u'_{zz} = -\frac{1}{2}i(E_n - E_o)^{-1} \left\{ (-1) \langle 0 | \lambda_l(r)l_x | n \rangle \langle n | L_z L_y + L_y L_z | 0 \rangle + \langle 0 | \lambda_l(r)l_y | n' \rangle \langle n' | L_z L_x + L_x L_z | 0 \rangle \right\}$$

$$\langle E_g^2 | L_z L_y + L_y L_z | E_{1g} \rangle = 3\alpha\beta$$

$$\langle E_{1g} | \lambda_c(r)L_x | E_g^2 \rangle = i\lambda_c\alpha\beta$$

$$\langle E_g^1 | L_x L_z + L_z L_x | E_{1g} \rangle = -3\alpha\beta$$

$$\langle E_{1g} | \lambda_c(r)L_y | E_g^1 \rangle = i\lambda_c\alpha\beta$$

$$\langle E_{1g} | \lambda_l(r)l_x | E_g^2 \rangle = -i\lambda_l\alpha'2^{\frac{1}{2}} \left[\beta'(ha + hbS_4^\sigma + jbS_5) + \beta''(hb - haS_4^\sigma - jaS_5) \right]$$

$$\langle E_{1g} | \lambda_l(r)l_y | E_g^1 \rangle = i\lambda_l\alpha'2^{\frac{1}{2}} \left[\beta'(-ha - hbS_4^\sigma - jbS_5) + \beta''(-hb + haS_4^\sigma + jaS_5) \right]$$

$$u_{zz} + u'_{zz} = -\frac{1}{2}(E_{E_g} - E_{E_{1g}})^{-1} \left\{ 3\alpha\beta \left[2\lambda_c\alpha\beta - \lambda_l\alpha'2^{\frac{1}{2}} \left[\beta'(ha + hbS_4^\sigma + jbS_5) + \beta''(hb - haS_4^\sigma - jaS_5) \right] \right] \right\}$$

para . $ikl = xyz$, $\epsilon_{ikl} = 1$

" " = xzy , $\epsilon_{ikl} = -1$

$$u_{xx} = -\frac{1}{2}i(E_n - E_o)^{-1} \left\{ \langle 0 | \lambda_c(r)L_z | n \rangle \langle n | L_x L_y + L_y L_x | 0 \rangle + \langle 0 | \lambda_c(r)L_y | n' \rangle \langle n' | L_x L_z + L_z L_x | 0 \rangle \right\}$$

$$u'_{xx} = -\frac{1}{2}i(E_n - E_0)^{-1} \left\{ \langle 0 | \lambda_\rho(r) \rho_z | n \rangle \langle n | L_x L_y + L_y L_x | 0 \rangle + \langle 0 | \lambda_\rho(r) \rho_y | n' \rangle \langle n' | L_x L_z + L_z L_x | 0 \rangle \right\}$$

$$\langle E_g^1 | L_x L_y + L_y L_x | E_{1g} \rangle = 0$$

$$\langle E_g^1 | L_x L_z + L_z L_x | E_{1g} \rangle = -3\alpha\beta$$

$$\langle E_{1g} | \lambda_c(r) L_y | E_g^1 \rangle = i\lambda_c\alpha\beta$$

$$\langle E_{1g} | \lambda_\rho(r) \rho_y | E_g^1 \rangle = i\lambda_\rho\alpha'2^{-\frac{1}{2}} \left[\beta'(-ha - hbS_4^\sigma - jbS_5) + \beta''(-hb + haS_4^\sigma + jaS_5) \right]$$

$$u_{xx} + u'_{xx} = -\frac{1}{2}(E_{E_g} - E_{E_{1g}})^{-1} \left\{ 3\alpha\beta \left[-\lambda_c\alpha\beta + \lambda_\rho\alpha'2^{-\frac{1}{2}} \left[\beta'(-ha - hbS_4^\sigma - jbS_5) + \beta''(-hb + haS_4^\sigma + jaS_5) \right] \right] \right\}$$

$$\rho_{zz} = -1/3 \langle 0 | L^2 | 0 \rangle + \langle 0 | L_z^2 | 0 \rangle = -2\alpha^2 + 4\alpha^2 = 2\alpha^2$$

$$\rho_{xx} = -1/3 \langle 0 | L^2 | 0 \rangle + \langle 0 | L_x^2 | 0 \rangle = -2\alpha^2 + \alpha^2 = -\alpha^2$$

$$\begin{aligned} \Delta_{zz}^* &= 2(E_{E_{2g}} - E_{E_{1g}})^{-1} \langle E_{1g} | \lambda_c(r) L_z | E_{2g} \rangle \langle E_{2g} | P(r) L_z | E_{1g} \rangle = \\ &= (E_{E_{2g}} - E_{E_{1g}})^{-1} 8(\alpha\beta_1)^2 \lambda_c P \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{zz}^{**} &= 2(E_{E_{2g}} - E_{E_{1g}})^{-1} \langle E_{1g} | \lambda_\rho(r) \rho_z | E_{2g} \rangle \langle E_{2g} | P(r) L_z | E_{1g} \rangle = \\ &= -4(E_{E_{2g}} - E_{E_{1g}})^{-1} \lambda_\rho P \alpha \alpha' \beta_1 \left[(ah + bhS_4 + bjS_5) \beta' + (bh - ahS_4 - ajS_5) \beta'' \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{xx}^* &= 2(E_{E_g} - E_{E_{1g}})^{-1} \langle E_{1g} | \lambda_c(r) L_x | E_g \rangle \langle E_g | P(r) L_x | E_{1g} \rangle = \\ &= (E_{E_g} - E_{E_{1g}})^{-1} 2(\alpha\beta)^2 \lambda_c P \end{aligned}$$

$$\Delta_{xx}^{**} = 2(E_{E_g} - E_{E_{1g}})^{-1} \langle E_{1g} | \lambda_\rho(r) \rho_x | E_g \rangle \langle E_g | P(r) L_x | E_{1g} \rangle =$$

$$= 2^{\frac{1}{2}}(E_{E_g} - E_{B_{1g}})^{-1} \lambda_{\chi} P \alpha \beta \alpha' \left[\beta' (ah + bhS_4^{\sigma} + jbS_5) + \beta'' (hb - haS_4^{\sigma} - jaS_5) \right]$$

Expresión general de A :

$$A = -P \left\{ K + 6 \xi \alpha^2 + (E_{B_{2g}} - E_{B_{1g}})^{-1} 8 \lambda_c (\alpha \beta_1)^2 + (E_{B_{2g}} - E_{B_{1g}})^{-1} 4 \lambda_{\chi} \alpha \alpha' \beta_1 h \left[\beta_1 \beta' (ah + bhS_4^{\sigma} + jbS_5) + \beta_1'' \beta'' (bh - ahS_4^{\sigma} - ajS_5) \right] + \frac{9}{2} (E_{E_g} - E_{B_{1g}})^{-1} \xi \alpha \beta \left\{ 2 \lambda_c - \lambda_{\chi} \alpha \beta + \lambda_{\chi} \alpha' 2^{\frac{1}{2}} \left[\beta' (ha + hbS_4^{\sigma} + jbS_5) + \beta'' (hb - haS_4^{\sigma} - jaS_5) \right] \right\} \right\}$$

Expresión general de B :

$$B = -P \left\{ K - 3 \xi \alpha^2 + (E_{E_g} - E_{B_{1g}})^{-1} 2 \alpha^2 \beta^2 \lambda_c - (E_{E_g} - E_{B_{1g}})^{-1} 2^{\frac{1}{2}} \lambda_{\chi} \alpha \beta \alpha' \left[\beta' (ha + hbS_4^{\sigma} + jbS_5) + \beta'' (hb - haS_4^{\sigma} - jaS_5) \right] + \frac{9}{2} (E_{E_g} - E_{B_{1g}})^{-1} \xi \alpha \beta \left\{ -\lambda_c \alpha \beta + \lambda_{\chi} \alpha' 2^{-\frac{1}{2}} \left[\beta' (-ha - hbS_4^{\sigma} - jbS_5) + \beta'' (-hb + haS_4^{\sigma} + jaS_5) \right] \right\} \right\}$$

Integrales de recubrimiento

Para poder efectuar el cálculo de las mismas debemos tomar un valor para las distancias Cu - C y C - N .

Hemos tomado de la literatura la distancia interatómica de distintos compuestos cianurados para adoptar un valor razonable.

De la tabla IX vemos que la distancia Cu - C puede ser acotada entre 1,30 y 2,20 Å .

Para la distancia C - N podemos tomar el valor 1,15 Å dado como promedio de compuestos orgánicos e inorgánicos (33), esta distancia estará evidentemente influenciada por el tipo de unión metal-carbono.

TABLA IX

Compuesto	Distancia M-C (Å)	Distancia C-N (Å)	Referencia
$\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,95	1,3	33
$\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{Sr}$	1,86	1,18	33
$\text{Mo}(\text{CN})_3$	2,15	1,15	33
$\text{Cd}(\text{CN})_2$	2,2	1,1	33
$\text{Zn}(\text{CN})_2$	2,0	1,0	35
$\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{K}$	1,92	2,05	34
$\text{Hg}(\text{CN})_2$	2,2	1,1	35
CN	-	1,17	33
CNLi	-	1,15	33
CN Na	-	1,09	33
CNK	-	1,13	33
$\text{CN} \cdot \text{NH}_4$	-	1,14	33

Además necesitamos conocer las cargas efectivas para los distintos átomos, para esto aplicamos las reglas de Slater, así siguiendo la notación de Mulliken tenemos :

$$\mu_{ns} = -\frac{Z_{a,n}}{n - \delta} \quad \text{donde : } Z_{a,n} = Z_{\text{eff.}}$$

para $n = 1, 2 \text{ ó } 3$ $\delta = 0$, para $4s, 4p$ $\delta = 0,3$

Cárbono : C° $Z_{\text{eff.}} = 3,25$; C^{-} $Z_{\text{eff.}} = 2,9$; C^{+} $Z_{\text{eff.}} = 1,8$
 $\mu_{\text{C}^{\circ}} = 1,625$; $\mu_{\text{C}^{-}} = 1,45$; $\mu_{\text{C}^{+}} = 1,8$

Nitrógeno: N° $Z_{\text{eff.}} = 3,9$; N^{-} $Z_{\text{eff.}} = 3,55$; N^{+} $Z_{\text{eff.}} = 4,25$
 $\mu_{\text{N}^{\circ}} = 1,95$; $\mu_{\text{N}^{-}} = 1,77$; $\mu_{\text{N}^{+}} = 2,12$

Cobre :

Cu	{	(Ar)3d ¹⁰ 4s	Zeff. = 7,85	$\mu = 2,61$
		(Ar)3d ⁹ 4s ²	Zeff. = 8,2	$\mu = 2,73$
Cu ⁺	{	(Ar)3d ¹⁰	Zeff. = 7,85	$\mu = 2,61$
		(Ar)3d ⁹ 4s	Zeff. = 8,2	$\mu = 2,73$
Cu ⁺⁺	{	(Ar)3d ⁹	Zeff. = 8,2	$\mu = 2,73$

Los valores de las integrales de recubrimiento cobre - carbono calculadas con las dos distancias extremas dadas anteriormente difieren considerablemente por lo que tomamos como valor más razonable de la distancia Cu - C 1,9 Å.-

Los valores elegidos para los distintos parámetros, teniendo en cuenta la naturaleza covalente del complejo, son :

$$\begin{array}{llll}
 R_{\text{Cu-C}} = 1,9 \text{ \AA} & R/a_0 = 3,58 & \mu_{\text{Cu}} = 2,55 & \begin{cases} p = 7,63 \\ t = -0,247 \end{cases} \\
 R_{\text{C-N}} = 1,1 \text{ \AA} & R/a_0 = 2,08 & \mu_{\text{C}} = 1,6 & \begin{cases} p = 3,64 \\ t = 0,086 \end{cases} \\
 R_{\text{Cu-N}} = 3,0 \text{ \AA} & R/a_0 = 5,67 & \mu_{\text{N}} = 1,9 & \begin{cases} p = 12,89 \\ t = -0,164 \end{cases}
 \end{array}$$

donde :
$$p = \frac{1}{2}(\mu_a + \mu_b) \frac{R}{a_0} \quad ; \quad t = (\mu_a - \mu_b) / (\mu_a + \mu_b)$$

Recubrimientos :

Utilizando las tablas de la referencia 36 obtenemos :

$$\begin{array}{l}
 S_1^{\text{C}} = S(2p\Pi_{\text{C}}, 3d\Pi_{\text{Cu}}, 7,60, -0,247) = 0,080 \\
 S_1^{\text{N}} = S(2p\Pi_{\text{N}}, 3d\Pi_{\text{Cu}}, 12,89, -0,164) = 0,003 \\
 S_2^{\text{C}} = S(2p\sigma_{\text{C}}, 3d\sigma_{\text{Cu}}, 7,60, -0,247) = 0,14 \\
 S_3^{\text{C}} = S(2s_{\text{C}}, 3d\sigma_{\text{Cu}}, 7,60, -0,247) = 0,11 \\
 S_4^{\sigma} = S(2p\sigma_{\text{C}}, 2p\sigma_{\text{N}}, 3,64, 0,086) = 0,61 \\
 S_4^{\Pi} = S(2p\Pi_{\text{C}}, 2p\Pi_{\text{N}}, 3,64, 0,086) = 0,348 \\
 S_5 = S(2s_{\text{C}}, 2p\sigma_{\text{N}}, 3,64, 0,086) = 0,52
 \end{array}$$

Cálculo de Ω (12) :

En este caso tomaremos para las cargas efectivas en los orbitales 2s y 2p del carbono las dadas por Hartree (37), es de hacer notar que si se toman las dadas por la regla de Slater Ω se anula.

$$Z_{2s} = 3,78 \quad , \quad Z_{2p} = 2,92 \quad R/a_0 = 3,58$$

$$\Omega' = 2R3^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} r^2 R_{2,1}(r) \frac{d}{dr} R_{2,0}(r) dr =$$

$$= \frac{16(Z_p Z_s)^{5/2} (Z_s - Z_p) R}{(Z_p + Z_s)^5 a_0} = 1,266$$

Otras integrales que aparecen al transportar el operador momento angular :

Al transportar el operador momento angular desde el ión central a los ligantes aparte de la integral anterior debemos calcular las de la siguiente forma :

a) $\langle p_x^1(C) | \frac{\partial}{\partial y} | p_y^1(C) \rangle$

Estas son nulas como se puede ver si tenemos en cuenta que p_x , p_y y $\partial/\partial y$ se transforman según las reps del tipo u (ungerade), por lo tanto el producto directo de las mismas no puede contener la rep A_{1g} .-

b) $\langle p_x^2(N) | \frac{\partial}{\partial y} | p_y^2(C) \rangle$

$$\langle p_x^2(N) | \frac{\partial}{\partial y} | p_y^2(C) \rangle = \frac{1}{2} \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{4\sqrt{2\pi}} \frac{Z}{a_0} \langle p_x^2(N) e^{-\frac{1}{2}\sigma} (2 - \frac{Zy^2}{a_0 r}) \rangle$$

$$2 - \frac{Z}{a_0} \frac{y^2}{r} = 2 + \frac{1}{4}(Z/a_0)r \sin^2 \theta \cos 2\phi - \frac{1}{2}(Z/a_0)r \sin^2 \theta =$$

$$= (a_0/Z)^{3/2} \sigma^{-1} e^{\sigma/3} \frac{81}{4} (2\pi)^{\frac{1}{2}} d_{x^2-y^2} + (81/6)(6\pi)^{\frac{1}{2}} (a_0/Z)^{\frac{1}{2}} \cdot$$

$$\cdot \sigma^{-1} e^{\sigma/3} d_{z^2} + 2^{\frac{1}{2}} 2(a_0/Z)^{3/2} e^{\sigma/6} s$$

$$\therefore \langle p_x^2(N) | \frac{\partial}{\partial y} | p_y^2(C) \rangle = Aa \langle p_x^2(N) | \sigma^{-1} e^{-\sigma/6} | d_{x^2-y^2}(C) \rangle +$$

$$+ Ab \langle p_x^2(N) | \sigma^{-1} e^{-\sigma/6} | d_{z^2}(C) \rangle + Ac \langle p_x^2(N) | e^{-\sigma/3} | s^2(C) \rangle$$

donde : $A = (1/8)(2\pi)^{-\frac{1}{2}}(Z/a_0)^{3/2}(Z/a_0)$, $c = 2^{\frac{1}{2}}2(a_0/Z)^{3/2}$

$b = (31/6)(6\pi)^{\frac{1}{2}}(a_0/Z)^{\frac{1}{2}}$, $a = (81/4)(2\pi)^{\frac{1}{2}}(a_0/Z)^{3/2}$

$\sigma = Zr/a_0$

Pero vemos que las integrales son del tipo que hemos despreciado - es decir las integrales entre dos funciones centradas en distintos núcleos de una función de r rápidamente decreciente, como es en este caso $(\sigma e^{\sigma/6})^{-1}$ y $e^{-\sigma/3}$, por lo cual no las hemos tenido en cuenta.-

c) $\langle p_y^1(N) | \frac{\partial}{\partial y} | s^1(C) \rangle$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{y}{r} \frac{d}{dr} + \frac{\cos\theta \sin\phi}{r} \frac{d}{d\theta} + \frac{\cos\phi}{r \sin\theta} \frac{d}{d\phi}$$

$y/r = \sin\theta \sin\phi$, $\langle p_y^1(N) | \frac{\partial}{\partial y} | s^1(C) \rangle =$

$$= \langle p_y^1(N) | \sin\theta \sin\phi \frac{d}{dr} | s^1(C) \rangle$$

$$\begin{aligned} \sin\theta \sin\phi \frac{d}{dr} s^1(C) &= (2\pi)^{-\frac{1}{2}}(Z/a_0)^{3/2} \frac{Z}{a_0} e^{-\sigma/2} (\frac{1}{2}\sigma - 2) \sin\theta \sin\phi \\ &= -2 r^{-1} p_y^1(C) + \frac{1}{2}(Z/a_0) p_y^1(C) \end{aligned}$$

$$\langle p_y^1(N) | \frac{\partial}{\partial y} | s^1(C) \rangle = \langle p_y^1(N) | \frac{-2}{r} | p_y^1(C) \rangle + \frac{1}{2} \frac{Z}{a_0} \langle p_y^1(N) | p_y^1(C) \rangle$$

$$\approx \frac{1}{2}(Z/a_0) S_4$$

Hemos despreciado la integral que involucra $1/r$.-

Constantes de acoplamiento spin - órbita :

Para el cobre tomamos el valor generalmente aceptado en la literatura para el ión libre, este es $- 828 \text{ cm}^{-1}$.

Para el carbono la calculamos suponiendo válida la regla del intervalo de Landé, utilizando los datos de energía tabulados (38).

$$E(L, S, J, M) - E(L, S, J-1, M) = J$$

para : $1s^2 2s^2 2p^2$

$3P_0$	$E = 0$	$\Delta E = 16,4 \text{ cm}^{-1}$
$3P_1$	$E = 16,4 \text{ cm}^{-1}$	$\Delta E' = 27,1 \text{ cm}^{-1}$
$3P_2$	$E = 43,5 \text{ cm}^{-1}$	

$$\lambda = 16,4 \text{ cm}^{-1} \quad \lambda' = 13,5 \text{ cm}^{-1} \quad \bar{\lambda} = 14,3 \text{ cm}^{-1}$$

Discusión :

Las ecuaciones obtenidas para los parámetros del hamiltoniano de spin son de validez general pero se pueden hacer algunas aproximaciones, despreciaremos los términos que contienen λ_l , en nuestro caso este término representa a lo sumo un 2% del que contiene λ_c , con lo cual obtenemos :

$$\begin{aligned} \epsilon_{11} = & 2,0023 - \delta \lambda_c \alpha \beta_1 (E_{E_{2g}} - E_{B_{1g}})^{-1} \left\{ \alpha \beta_1 - 2 \alpha \beta_1' (a 0,08 + \right. \\ & + b 0,003) - 2 \alpha \beta_1'' (b 0,08 - a 0,003) - 2 \alpha' \beta_1 (h 0,14 + \\ & + j 0,11) - \frac{1}{2} \alpha' \beta_1 h (a + b 0,348) - \frac{1}{2} \alpha' \beta_1'' h (b - a 0,348) + \\ & - \frac{1}{4} \alpha' \beta_1' j a 1,27 - \frac{1}{4} \alpha' \beta_1'' j b 1,27 - \frac{1}{2} \alpha' \beta_1' b j 4,05 + \\ & \left. + \frac{1}{2} \alpha' \beta_1'' a j 4,05 \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{12} = & 2,0023 - 2 \lambda_c \alpha \beta (E_{E_g} - E_{B_{1g}})^{-1} \left\{ \alpha \beta - \alpha \beta' 2^{\frac{1}{2}} (a 0,08 + \right. \\ & + b 0,003) - 2 \alpha' \beta (h 0,14 + j 0,11) - \alpha \beta'' 2^{\frac{1}{2}} (b 0,08 + \\ & - a 0,003) - \alpha' \beta' h 2^{-\frac{1}{2}} (a + b 0,348) - \alpha' \beta'' 2^{\frac{1}{2}} a j 1,266 + \\ & - \alpha' \beta' 2^{\frac{1}{2}} b j 4,05 - \alpha' \beta'' h 2^{-\frac{1}{2}} (b - a 0,348) - \alpha' \beta'' 2^{\frac{1}{2}} b j 1,26 + \\ & \left. + \alpha' \beta'' 2^{\frac{1}{2}} a j 4,05 \right\} \end{aligned}$$

$$A = -F \left\{ (K_0 + 4/7) \alpha^2 + 8 \lambda_c (\alpha \beta_1)^2 (E_{E_{2g}} - E_{B_{1g}})^{-1} + \right. \\ \left. + 6/7 \lambda_c (\alpha \beta)^2 (E_{E_g} - E_{B_{1g}})^{-1} \right\}$$

$$B = -F \left\{ (K_0 - 2/7) \alpha^2 + 11/7 \lambda_c (\alpha \beta)^2 (E_{E_g} - E_{B_{1g}})^{-1} \right\}$$

Con los datos experimentales que poseemos no es posible obtener de las ecuaciones anteriores todos los coeficientes de los orbitales moleculares, pero podemos estimar α de A y B a partir de la ecuación :

$$\alpha^{-2} = 2,47 - 17.770 \beta_1^2 / \Delta$$

donde : $\Delta = (E_{2g} - E_{1g})$, tomamos : $\lambda_{Cu} = -828 \text{ cm}^{-1}$
 $h_0 = 0,43$

$\beta_1^2 / \Delta \cdot 10^5$	α^2	α
2	0,47	0,68
3	0,51	0,71
4	0,57	0,75
5	0,63	0,79
6	0,71	0,84
7	0,81	0,90
8	0,93	0,96
9	1,15	1,07

No conocemos β_1^2 / Δ pero podemos tomar límites razonables, si bien en la literatura no hay uniformidad sobre el valor de β_1 muy probablemente estará entre 0,8 y 1,0, con respecto a Δ podemos considerar que está entre 17.000 y 25.000 cm^{-1} con lo cual β_1^2 / Δ puede variar entre $6 \cdot 10^{-5}$ y $2,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ y α entre 0,84 y 0,71.

El valor de α' se puede calcular utilizando la condición :

$$\alpha^2 + \alpha'^2 - 4\alpha\alpha'S = 1 \quad \text{con } S = \langle d_{x^2-y^2} | -\sigma_x^1 \rangle$$

$$= (h \ 0,14 + j \ 0,11)$$

Si tomamos a los orbitales σ como híbridos sp obtenemos :

$$S = 0,17 \quad \alpha' = 0,98 \quad \text{para } \alpha = 0,71$$

$$\alpha' = 0,89 \quad \alpha = 0,84$$

Estos valores de α' son desusadamente altos pero si tenemos en cuenta la naturaleza del complejo, es decir su alta inestabilidad - que implica la deslocalización del agujero positivo hacia el grupo cianuro, es razonable un valor tan alto.

Es de interés señalar que B.G. Malmström y T. Vänngård (39) en un estudio realizado sobre proteínas y moléculas sencillas encuentran también una deslocalización grande del agujero para dos enzimas - cúpricas oxidantes, laccase y ceruloplasmina y así podría explicarse su actividad catalítica.-

Si utilizamos la fórmula de D. Kivelson (30) para calcular

$$\alpha^2 = -A/P + (g_{||} - 2) + 3/7 (g_{\perp} - 2) + 0,04$$

obtenemos $\alpha = 0,78$ ($\alpha^2 = 0,61$)

Esta fórmula es aplicada en forma general para distintos ligantes pero su validez es cuestionable. D. Kivelson señala la diferencia entre los valores de α^2 obtenidos con su fórmula y los obtenidos a partir de la estructura extra hiperfina del nitrógeno en bis-salicylaldehydeimine, phtalocianina y etioporfirina (II) pero considera que probablemente están dentro del límite de incertezas y que el valor de α^2 encontrado por medio de la estructura extra hiperfina puede ser reducido al modificar levemente la hibridización de los orbitales s y p no afectándose mayormente el valor de α^2 calculado por la fórmula anterior.-

A.K. Wiersema y J.J. Windle (40) comparan los valores de α^2 obtenidos por los dos métodos para una serie de compuestos y encuentran que la diferencia está fuera del error experimental y que el valor calculado por la fórmula de Kivelson es siempre más bajo.-

Recientemente H.A. Kuska y M.F. Rogers (41) estudiaron acetilacetatos de cobre sustituidos y calculan α^2 con la fórmula de Kivelson pero encuentran que la variación de este coeficiente no concuerda con lo que se podría esperar con la naturaleza de los sustituyentes y con otras magnitudes medidas, por lo cual suponen que K_0 no puede tomarse como constante. Analizan K_0 y consideran que consiste de dos contribuciones, una negativa que proviene de la polarización de spin y una positiva debido a la densidad de un electrón desapareado en orbital 4s, la primera depende de la covalencia del complejo mientras que la segunda depende de la covalencia y la separación entre el estado base y el nivel excitado 4s, es decir K_0 no depende solo de la covalencia y esto explicaría que el valor de A aumente con la covalencia al contrario que g.

D. Kivelson (42) encuentra que K_0 para el vanadio no es constante y discute la variación de este parámetro en función del solvente, para complejos de vanadio, debido a la interacción del mismo con el orbital A_{1g} , señala también una dependencia similar K_0 con el solvente para complejos de cobre, por lo cual no hay ninguna razón para que consideremos que K_0 del cobre pueda tomarse como constante.

H.A. Kuska y M.F. Rogers (41) representan g_0 en función de A_0 para acetilacetatos de cobre en distintos solventes y obtienen una curva casi recta del mismo tipo a la encontrada por D. Kivelson (30) donde se observa A aumenta a medida que g disminuye, los autores hacen notar que A debería disminuir con g, es decir al aumentar la covalencia.

Observando la expresión de A vemos que debe disminuir con mayor covalencia si P y K_0 son constantes y si β_1^2 , β^2 , $\Delta E(B_{2g} - B_{1g})$ y $\Delta E(E_g - B_{1g})$ no cambian sensiblemente, como λ_{Cu} es negativo -

$\beta_1^2 / \Delta E(B_{2g} - B_{1g})$ y $\beta^2 / \Delta E(B_g - B_{1g})$ tendrían que disminuir con mayor covalencia para poder explicar el aumento en A, esto parece ser que se verifica si utilizamos los datos de H. G. Gersman y J.D. Swalen (43), y si tenemos en cuenta que para la phtalocianina de cobre, que tiene uno de los valores más alto de A, $\Delta E(B_{2g} - B_{1g})$ es mayor que $\Delta E(B_g - B_{1g})$ es decir contrario al orden normal y más grande que en otros complejos de cobre la suposición de que A es mayormente influenciado por el valor de $\Delta E(B_{2g} - B_{1g})$ no deja de ser razonable.

Otro de los parámetros que se suponen arbitrariamente constantes es P, se toma siempre igual al valor para el ión libre, pero este podría estar reducido en el complejo si el orbital $d_{x^2-y^2}$ difiere en ambos casos.

Si suponemos K_0 constante y calculamos P de la fórmula de Kivelson usando los datos de Biersema y Windle para Cu^{2+} , vemos que no se mantiene constante dando casi siempre valores menores que 0,036. Cuestionar la constancia de P significa también que λ_{Cu} no se puede tomar como constante, es decir el valor del ión libre.

En definitiva consideramos que los datos de los coeficientes moleculares calculados a partir de la estructura hiperfina del cobre se deben tomar con precaución y un mejor conocimiento de los niveles de energía a partir de los espectros ópticos y la utilización de datos de la estructura extra hiperfina puede aclarar el problema.

VII-CONCLUSIONES

La importancia del estudio de los complejos cianurados de cobre (II) es evidente ya que no se han identificado compuestos cianurados de los metales de transición con la configuración electrónica d^9 (44).

Todos los intentos realizados hasta ahora para el estudio de este sistema fueron parciales y llevaron en algunos casos a resultados incorrectos como hemos demostrado, esto es explicable si se tiene en cuenta la dificultad experimental que este estudio involucra.

La alta inestabilidad del complejo violeta, sobre el cual centra mos nuestro estudio, involucra una transferencia completa de un electrón de los grupos cianuros al cobre (II), esto se puede comprender si tenemos en cuenta que los orbitales $3d$ del cobre tienen, probablemente, una energía menor que la de los orbitales II ligantes del cianuro. Por lo tanto el único modo en que se pudo estudiar el sistema fué a temperaturas lo suficientemente bajas para que la velocidad de descomposición sea lenta.

Obtuvimos e interpretamos el espectro de resonancia paramagnética del complejo violeta al estado vítreo y en solución líquida. Los espectros fueron tomados en metanol, D.M.F. y agua, el valor de los parámetros medidos es similar a el de otros complejos de cobre planares.

Hemos obtenido los espectros ópticos, los cuales consisten en bandas muy anchas, común en las sales cúpricas, lo cual no permite la asignación de energías a las transiciones $d-d$. Intentamos efectuar esto en base a un modelo de campo ligante semicuantitativo junto con la ayuda de los valores medidos de los parámetros del Hamiltoniano de spin, pero la incerteza de este procedimiento nos hizo desistir del mismo.

Utilizando los resultados de las mediciones paramagnéticas y los espectros ópticos, concluimos que el complejo violeta es $(CN)_4Cu^{II}$ para esto hemos seguido un procedimiento original donde se ratifica la importancia de la técnica de resonancia paramagnética para la elucidación de un problema estructural.

Calculamos las expresiones de los parámetros del Hamiltoniano de spin utilizando el modelo de orbitales moleculares y seguimos un procedimiento aproximado que difiere del comúnmente usado para obtener χ .-

El error en nuestras estimaciones en el cálculo de χ , probablemente, no es mayor que el introducido al tomar K_0 como constante,

la forma más directa de calcular α hubiera sido utilizar ciانو ro marcado con ^{13}C , del cual no disponíamos, a partir de la estructura extrahiperfina.

El valor calculado de α está dentro de lo esperado por la natu raleza del complejo.

En este trabajo observamos un hecho muy interesante el cual, se gún nuestro conocimiento, no tiene precedentes, esto es la ocu- rrencia del espectro "anómalo". Hemos discutido el mismo pero - la aclaración definitiva de este problema está fuera de los lí- mites de este trabajo, por lo tanto señalamos el camino a seguir en su estudio.

Otro camino abierto al estudio es el de los sólidos azul y "ma- rrón" los cuales no estuvieron dentro de nuestro interés direc- to.-



BIBLIOGRAFIA

- (1) E. Moles y R. Izaguirre *Anales soc. españ. fis. quím.* 19, 33 (1921).-
- (2) A. Glasner y L.R.S. Asher *J. Chem. Soc.* 1949, 3296.-
- (3) F.R. Duke y W.G. Courtney *J. Phys. Chem.* 56, 19 (1952).-
- (4) N. Tanaka, M. Kamada y T. Murayama *Bull. Chem. Soc. Japan* 31, 895 (1958).-
- (5) J.H. Baxendale y D.F. Westcott *J. Chem. Soc.* 1959, 2347.-
- (6) W.P. Griffith *Quart. Rev.* XVI, 188 (1962).-
- (7) R. Paterson y J. Bjerrum *Acta Chem. Scand.* 19, 729 (1965).-
- (8) S.I. Weissman *J. Chem. Phys.* 22, 1378 (1954).-
- (9) a) S.M. Blinder *J. Chem. Phys.* 33, 748 (1960); b) K. Kneubühl *J. Chem. Phys.* 33, 1074 (1960); c) R. Neiman y D. Kivelson *J. Chem. Phys.* 35, 156 (1961); d) J.A. Weil y H.G. Hecht *J. Chem. Phys.* 38, 281 (1963); e) K.V. Sane y J.A. Weil "Magnetic and Electric Resonance and Relaxation" *Proceedings of the XIth Colloque Ampere, Eindhoven 1962*; F. Vännegård y R. Aasa "Paramagnetic Resonance", vol. II, W. Low Ed., (Academic Press N.Y., London) 1963.-
- (10) B. Eleaney *Proc. Phys. Soc. A* 75, 621 (1960).-
- (11) B Eleaney, K.D. Bowers y A.J. Trenam *Proc. Roy. Soc. A* 228, 157 (1955).-
- (12) A.H. Maki y B.R. McGarvey *J. Chem. Phys.* 29, 31 (1958).-
- (13) S.F. Harrison y J.M. Assour *J. Chem. Phys.* 40, 365 (1964).-
- (14) T.R. Reddy y R. Srinivasan *J. Chem. Phys.* 43, 1404 (1965).-
- (15) E.A. Heintz *Nature* 197, 690 (1963).-
- (16) J.N. Pearce y F.S. Mortimer *J. Am. Chem. Soc.* 40, 509 (1918).-
- (17) L. Vanino "Handbuch der Präparativen Chemie (Ferdinand Enke, Stuttgart) 1923-25.-
- (18) S.A. Al'tshuler y B.M. Kozyrev "Electron Paramagnetic Resonance" (Academic Press N.Y., London) 1964.-
- (19) L. Pauling "The Nature of Chemical Bond" (Cornell University Press, Ithaca N.Y.) 1940.-
- (20) H. Ito y T. Ito *Australian J. Chem.* 11, 406 (1958).-
- (21) E. Boudreaux *Trans. of the Faraday Soc.* 59 (1), 1055 (1963).-
- (22) A.L. Companion *J. Chem. Ed.* 41, 257 (1958).-
- (23) H. Eyring, J. Walter y G.E. Kimball "Quantum Chemistry" (John Wiley and Sons Inc., N.Y.) 1944.-
- (24) A.D. Liehr *J. Phys. Chem.* 64, 43 (1960).-
- (25) F.J.C. Rossoti "Modern Coordination Chemistry" J. Lewis y R. G. Wilkins, Eds. (Interscience Publishers, Inc New York 1960).-

- (26) J.S. Coleman, H. Petersen, jr y R.A. Penneman Inorg. Chem. 4, 135 (1965).-
- (27) R.A. Penneman, R. Bain, G. Gilbert, L.H. Jones, R.S. Nyholm y G.R.N. Reddy J. Chem. Soc. 1963, 2266.-
- (28) A.F. Wells "Structural Inorganic Chemistry" (Oxford University Press) 1962.-
- (29) B.N. Mc Garvey J. Phys. Chem. 60, 71 (1956).-
- (30) D. Kivelson y R. Neiman J. Chem. Phys. 35, 149 (1961).-
- (31) E.M. Roberts y W.S. Koski J. Am. Soc. 82, 3006 (1960).-
- (32) A. Missetich y T. Buch J. Chem. Phys. 41, 2524 (1964).-
- (33) "Interatomic Distances" The Chemical Society, London, 1958.-
- (34) F.A. Cotton y G. Wilkinson "Advanced Inorganic Chemistry" (Interscience Publishers), 1962.-
- (35) "Structure Reports", Vol 10, A.J.C. Wilson Ed. (International Union of Crystallography), 1953.-
- (36) a) H.H. Jaffé J. Chem. Phys. 21, 258 (1953); b) R. Mulliken, C.A. Rieke, D. Orloff y H. Orloff J. Chem. Phys. 17, 1248 (1949); c) H.H. Jaffé y G.O. Doak J. Chem. Phys. 21 196 (1953).-
- (37) D.R. Hartree "The Calculation of Atomic Structure" (John Wiley and Sons Inc, N.Y.) 1957.-
- (38) C.E. Moore "National Bureau of Standards" (E.E. U.U.) Circular N° 467 Vol. I (1949).-
- (39) B.G. Malmström y T. Vänngård J. Mol. Biol. 2, 118 (1960).-
- (40) A.K. Biersema y J.J. Windle J. Phys. Chem. 68, 2315 (1964).-
- (41) H.A. Kuska y H.T. Rogers J. Chem. Phys. 43, 1744 (1965).-
- (42) D. Kivelson y S-k Lee J. Chem. Phys. 41, 1896 (1964).-
- (43) H.G. Gersman y J.D. Swalen J. Chem. Phys. 36, 3221 (1962).-
- (44) J.R. Perumareddi, A.D. Liehr y A.W. Adamson J. Am. Chem. Soc. 35, 249 (1963).-