

Comportamiento Magnético

Juan Barbosa^{1,2*}, Alejandro Camacho^{1,3**}

Abstract

Tras sintetizar algunos compuestos y comparar su comportamiento magnético se entiende la importancia de la medida realizada debido a la gran cantidad de información que proporciona acerca de la naturaleza de un complejo sus enlaces, sus propiedades y posibles aplicaciones. Además dada la sencillez de los instrumentos utilizados la medida aunque resulto ser inexacta, se puede mejorar con mucha facilidad, cambiando la estructura del montaje agregando otro imán como se muestra en el gráfico provocando que el campo aplicado sea en su mayor parte perpendicular al compuesto y no se pierda en tensiones difíciles de medir y la practica del experimentador y el numero de puntos en la curva de calibración para que se repita la medida con menor error sistemático asociado.

Keywords

susceptibilidad magnética, balanza de Gouy, configuración electrónica, compuesto de coordinación, estado de oxidación.

¹Departamento de Química, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

²Departamento de Física, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

³Departamento de Física, Universidad Nacional, Bogotá, Colombia

*Email: js.barbosa10@uniandes.edu.co

**Email: a.camacho10@uniandes.edu.co

Introducción

El estudio de las propiedades magnéticas de los cuerpos ha atraído a los hombres desde la edad antigua sin embargo solo hasta llegado el tiempo de Faraday y hasta identificarse que todas las sustancias poseían propiedades magnéticas no se comenzó el estudio riguroso, que hoy combinado con el desarrollo de la física y la química es una de las propiedades de mayor potencia a la hora de identificar y caracterizar nuevos materiales y sus propiedades. La medida de la susceptibilidad magnética de una sustancia da cuenta de la distribución electrónica en los niveles de energía, la configuración (bajo o alto spin), la fuerza o naturaleza de enlaces en el compuesto de coordinación, la conductividad eléctrica, la conductividad térmica e incluso la densidad de la sustancia. Esta propiedad se puede medir en principio con la balanza de Gouy, que es hoy día un instrumento de interés didáctico e histórico aunque resalta por su capacidad de obtener información con medios bastante limitados y sencillos la balanza de Gouy como se muestra en [Figura 1](#), consta de una balanza en la que se han acoplado imanes que en caso de interactuar con la muestra alteran el equilibrio de la misma con posibilidad de cuantificar la fuerza o el peso de diferencia y con esto la interacción entre el compuesto y el campo, que más tarde con las aproximaciones y consideraciones del caso permiten calcular la susceptibilidad magnética del compuesto, la cantidad de electrones desapareados, la configuración del compuesto, las propiedades de los ligandos, la geometría del compuesto, entre otras propiedades, permitiendo en cierta forma dar otros datos o tendencias similares, describir propiedades del material o compuesto estudiado

caracterizándolos para su futura aplicación.

En particular medidas exactas de la susceptibilidad magnética son necesarias en el estudio de compuestos complejos dado que la misma versatilidad en los estados de oxidación de los metales de transición que abre diferentes fronteras en aplicaciones como medicina catálisis y nanotecnología y hacen interesante y necesario su estudio, dificulta la identificación y la medida de las características dependientes del efecto del campo en el compuesto.

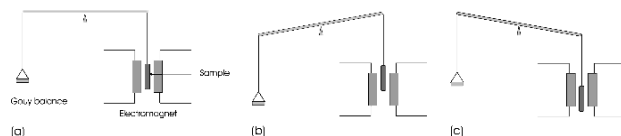


Figura 1. Balanza de Gouy. (a) en ausencia de campo magnético. (b) material diamagnético. (c) material paramagnético [1].

1. Metodología

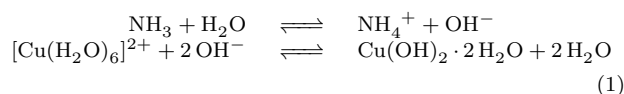
Se sintetizaron dos compuestos para el estudio de su comportamiento magnético, a saber: El acetato de cobre monohidratado $2[\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ y el tris(2,4-pentadionato)cromo(III) $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$. Para la síntesis del acetato de cobre monohidratado se disolvieron 0,8 g de $(\text{CuSO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 25 mL de agua y se calentó entre 50 y 60 °C. Luego se adicionó amoníaco al 30% a la solución caliente con permanente agitación hasta que la solución se tornó azul intensa, se agregó NaOH y se precipitó el $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Después de filtrar y lavar el sólido con tres porciones de agua destilada tibia de 2 mL cada

una el compuesto se disolvió en ácido acético al 10% y se calentó en el baño de arena hasta estar próxima la sequedad, se filtro y se puso en el desecador. Para el calculo y la medida posterior.

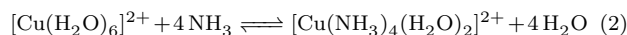
Ahora para la síntesis del tris(2,4-pentadionato)cromo(III) a falta de (2,4-pentadiona) se utilizo (1,4-pentadiona) lo que altero las características del compuesto obtenido sin embargo el proceso de preparación fue el siguiente: Se tomaron 1,3 g de $\text{CoCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ y se disolvieron en 20 mL de agua donde posteriormente se agregaron 5 gramos de Urea y 4 mL de de la (q,4-pentadiona). Se calentó durante una hora a reflujo y se obtuvo un compuesto marrón claro pero no se obtuvo el precipitado café rojizo esperado, por lo que se asume el ligando un poco mas amplio en la distancia de sus dientes no logra quelar el metal por la tensión adicional que esto representa o que dado el sistema no conjugado no se presenta la estabilidad necesaria para que el compuesto actue como un ligando bidentado. Posteriormente los compuestos obtenidos en otras practicas son analizados usando la balanza de gouv para determinar la susceptibilidad magnética de los mismos.

2. Resultados y Discusión

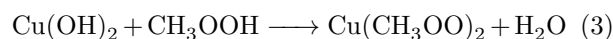
La síntesis del acetato de cobre (II) monohidratado se puede analizar en etapas, en primer lugar con la disolución de la sal de cobre en agua se obtiene cobre (II) hexahidratado. Con la adición de amoníaco se libera amoníaco y se obtiene un precipitado de hidróxido de cobre (II).



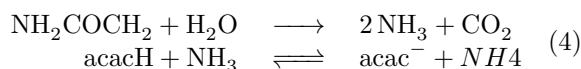
Al continuar con la adición de amoníaco se alcanza la formación de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ según la siguiente reacción.



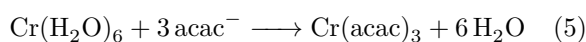
Al agregar hidróxido de sodio se obtiene hidróxido de cobre (II) libre de impurezas. Posteriormente se realiza una reacción ácido base entre el hidróxido y el ácido acético.



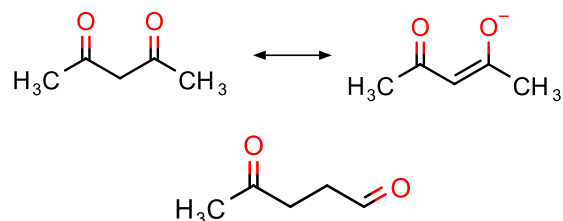
En el caso del acetilacetato de cromo (III) se genera el anion al desprotonar uno de los carbonilos con amoníaco producido *in situ* por la descomposición de la urea.



Finalmente tiene lugar la reacción con el cromo.



Lamentablemente en el laboratorio no fue posible usar acetilacetato, y fue usado 4 oxopentanal. El producto no fue el deseado debido a que el último carece de estructuras resonantes que le permitan actuar como un ligando bidentado, como se observa en el Esquema 1. Por esta razón se cree que el amoníaco se coordinó al cromo dando lugar al cloruro de hexaamincromo (III).



Esquema 1. Estructuras resonantes estables para la 2,4-pentadiona y 4-oxopentanal.

Por último la reacción de manganeso empieza con la reacción entre el Mn (II) y acetato de sodio.



Posteriormente tiene lugar una oxidoreducción del manganeso (VII) y (II) que da lugar a la especie +3, y finalmente se obtiene el producto $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$.



Para obtener información sobre el comportamiento magnético de una sustancia, lo más sencillo es someterla a un campo magnético y estudiar el tipo de interacción. En el caso del método experimental usado se tiene una diferencia de masas producto del campo magnético generado por un imán.



Figura 2. Diagrama de cuerpo libre para el montaje usado en el laboratorio.

Usando la Figura 2 es posible obtener una ecuación para la fuerza producida por el campo sobre la muestra.

$$\begin{aligned} N' &= m_b g = F_b - m g \\ F_b &= (m_b - m)g = -\Delta m g \end{aligned} \quad (8)$$

La ecuación anterior permite medir la magnitud de la fuerza en función de la masa registrada por una balanza. Además si se tiene en cuenta el comportamiento de materiales diamagnéticos y paramagnéticos como en la Figura 1, si $\Delta m \geq 0$ el material se ve repelido por el campo magnético y la fuerza es hacia arriba (diamagnético), lo contrario sucede con materiales paramagnéticos, los cuales se ven atraídos hacia el campo.

Los datos para la construcción de la curva de calibración se muestran a continuación.

Tabla 1. Datos usados para la calibración. $\Delta m/n$ corresponde con la diferencia de masa obtenida por unidad molar en g/mol, χ_M es la susceptibilidad magnetica molar reportada en emu mol y N el número de electrones desapareados

Compuesto	$\Delta m/n$	χ_M	N
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-10.704	15.250	5.0
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-12.494	14.200	5.0
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-10.158	11.200	4.0
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-7.890	9.710	3.0
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-3.691	6.200	3.0
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-7.620	4.300	2.0
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-1.783	1.570	1.0
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-8.710	-172	0.0
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	-0.075	38	0.0
CuCl	-0.787	-40	0.0

En la Figura 3 se tienen las ecuaciones de las rectas obtenidas por mínimos cuadrados. Para la gráfica izquierda no se reporta incertidumbres dado que el rango pertenece a los números enteros. Para la susceptibilidad se tienen incertidumbres de 0.35 emu/g para la pendiente y 3.0 emu/mol para el intercepto.

Los resultados obtenidos para las muestras sintetizadas se muestran a continuación:

Tabla 2. Resultados obtenidos para los distintos compuestos sintetizados en el laboratorio. Se debe tener en cuenta que no todas las mediciones fueron realizadas el mismo día.

Compuesto	$\Delta m/n$	N	χ_M
$\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-2.314	0.80	2.511
$\text{Cr}(\text{acac})_3$	-	-	-
$\text{trans} - [\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$	-0.843	0.55	0.780

Para el caso del acetato de cobre monohidratado, se obtiene un electrón desapareado y una susceptibilidad magnética de 2.511 emu mol. Lo anterior concuerda con lo esperado dado que el cobre presenta un estado de oxidación (II) por lo cual se comporta como un d^9 . Al tener un exponente impar implica que debe tener al menos un electrón desapareado, sin embargo como existen solo cinco orbitales d, existe solo un electrón desapareado. El valor es un poco más bajo debido a el enlace metal metal, este enlace ocasiona que los espines

desapareados estén orientados en la dirección opuesta y el efecto neto del campo se anule.

Para el caso del tris-acetilacetato de cromo (III) no fueron tomados datos magnéticos por complicaciones en su síntesis. En último lugar está el trans-cloruro de diclorobis (etilendiamina) cobalto(III), para él existen dos configuraciones posibles, una de alto espín y otra de bajo espín.

Con el objetivo de dar explicación a los resultados experimentales es necesario además usar la serie espectroquímica para la cual se establece que el ligando en tiende a aumentar la energía del campo del ligando, de la misma forma que lo hace el cloruro en menor proporción. Debido a esto las observaciones de un posible diamagnetismo coinciden con lo esperado.

3. Preguntas

3.1 ¿Cuál otra indicación física, aparte del momento magnético, podría conducir a la conclusión que un enlace metal-metal está presente en este compuesto?

De existir un enlace metal-metal el complejo debe exhibir propiedades propias de los metales, como conductividad térmica y eléctrica, los cuales se pueden medir fácilmente con multímetros y termómetros.

3.2 La baja susceptibilidad magnética podría ser explicado por otras razones diferentes, aunque parece indicar que un enlace metal-metal está presente.

Como se discute en el análisis el enlace metal metal tiene en cuenta los electrones desapareados de ambos núcleos metálicos y los restringe a tener direcciones distintas de esta forma se obtiene un compuesto con un comportamiento menos paramagnético de lo esperado.

3.3 Una de las clases principales de compuestos que forman enlaces metal-metal son los complejos con CO. Discuta este tipo de enlace con dos miembros de este grupo.

Los complejos con monóxido de carbono hacen parte de la familia de los compuestos organometálicos, la capacidad de formación de enlaces metal metal proviene de dos propiedades distintas. En primer lugar está la capacidad π aceptora, la interacción metal ligando es una integración σ sin embargo existe una interacción π adicional que se origina cuando los orbitales d del metal interactúan con los p del monóxido de carbono, en ese sentido la molécula CO permite retrodonación estabilizando la carga del metal. Por otro lado existe la posibilidad de isomerización de estos complejos como es el caso del octacarbonilo de dicobalto.

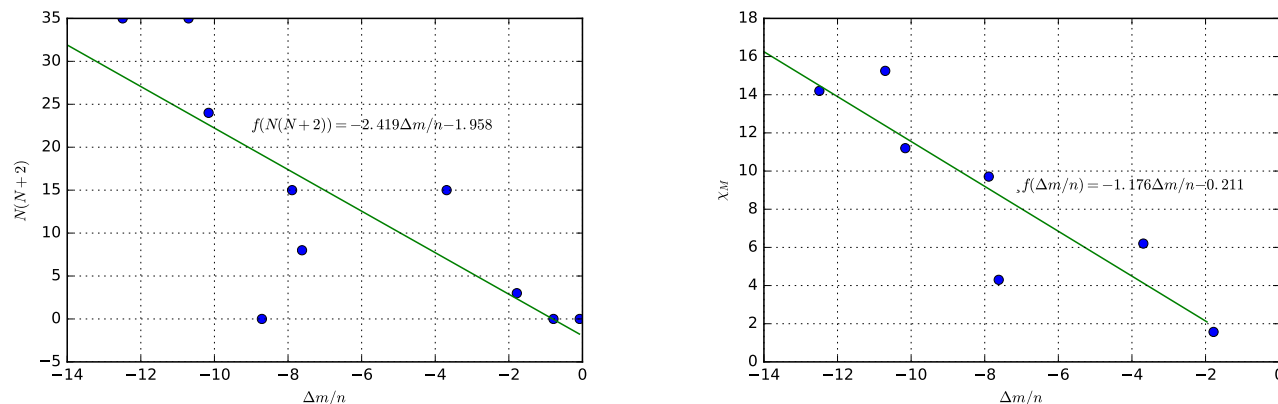


Figura 3. Curvas de calibración para el número de electrones desapareados y la susceptibilidad magnética molar.

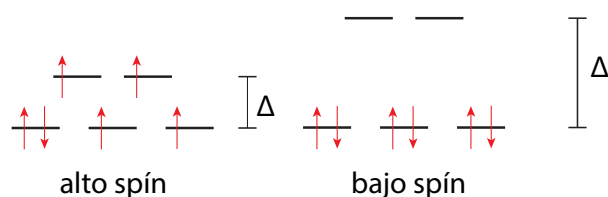


Figura 4. Distintas configuraciones electrónicas para el complejo de cobalto (III).

3.4 Escriba todas las reacciones redox de este experimento y balancéelas

La reacción redox involucrada en la síntesis del acetilacetato de manganeso (III) se muestra en la Ecuación 7.

3.5 Cromo tiene varios estados de oxidación a parte del tres. ¿Cuáles son? ¿Cuál coloración tienen las soluciones acuosas de ellos?

En el cromo son comunes los estados de oxidación (VI), (III) y (II), y los colores de los complejos en solución son: amarillo/naranja, verde, y azul [2].

3.6 En acetona, compuestos alquinos no desprenden fácilmente protones tampoco en presencia de bases. En acetilacetona el protón ya está disociado formando el anión acetilacetato. ¿Por qué reaccionan estos dos compuestos similares tan diferente?

Existen dos propiedades importantes de la acetilacetona. En primer lugar se desprotona fácilmente ($pK_a \approx 9$ [3]) lo cual da lugar a una estructura resonante bastante estable como se observa en el Esquema 1. Por otro lado puede realizar tautomería ceto-enólica, esto es que el par electrónico del carbonilo forma un doble enlace entre los carbonos 2 y 3, y el hidrógeno se mueve al oxígeno dando lugar a un alcohol.

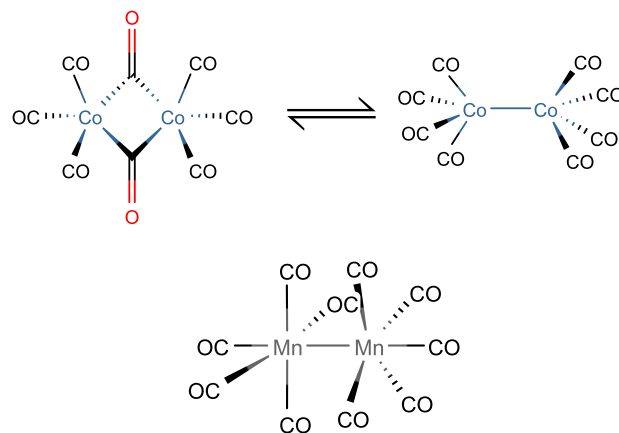


Figura 5. En la parte superior se muestra la isomería del $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, y en la inferior el $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

3.7 El ion Mn(II) (d^5) es casi incoloro, mientras el Mn(VII) (d^0) es violeta oscuro. Explique

Para el Mn(II) de alto espín todas las transiciones electrónicas están prohibidas por paridad, por esta razón el complejo no absorbe luz en el rango visible. En el caso del Mn(VII) es posible que existan transiciones electrónicas desde los orbitales p del nivel anterior que den lugar a la coloración observada.

3.8 Las estructuras de Cr(acac)_3 y de Mn(acac)_3 son muy diferentes. ¿Cuál es la estructura de Mn(acac)_3 ?

La estructura del acetilacetato de manganeso (II) es un octaedro estirado por el efecto Jahn-Teller.

3.9 ¿Podrían mostrar los dos compuestos Cr(acac)_3 y Mn(acac)_3 el efecto Jahn-Teller? Explique

En el caso del cromo (III) se obtiene un d^3 donde los tres electrones ocupan los orbitales d_{z^2} , d_{xz} , d_{xy} que son los de menor energía, por esta razón no exhibe efecto Jahn-Teller. Por el otro lado el complejo de manganeso

se comporta como un d^4 , existe un efecto fuerte debido a la interacción del electrón desapareado en el orbital $d_{x^2-y^2}$ [4].

4. Conclusiones

Las propiedades magnéticas de los complejos de coordinación entregan información de vital importancia para el entendimiento de la configuración electrónica de los complejos y la geometría de coordinación. Adicionalmente su estudio no requiere instrumentación compleja o avanzada, por lo cual no es una técnica que requiera costos adicionales.

Notas y Referencias

- [1] Tilley, R. J. D. *Understanding solids: The science of materials*; John Wiley Sons: Chichester, United Kingdom, 2004; pp 363–391.
- [2] Lennartson, A. The colours of chromium. *Nature Chemistry*. DOI: 10.1038/nchem.2068. Published Online: Sept 22, 2014, 6 (10), 942–942.
- [3] Harris, D. C. *Quantitative chemical analysis*, 8th ed.; Freeman, W. H. Company: New York, 2010.
- [4] Miessler, G. L.; Fischer, P. J.; Tarr, D. A. *Inorganic chemistry*, 5th ed.; Prentice Hall: Boston, MA, United States, 2013; p 371.