

## EPR EN UN COMPLEJO DE CU(II) Y CO(II) DE ALTO SPIN

Kemmerer Axel<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física - Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas - UNL  
Directora: Ana Laura Pérez  
Codirector: Carlos Dante Brondino

Área: Ciencias Exactas

### INTRODUCCIÓN

El estudio de la estructura electrónica y las propiedades magnéticas de compuestos de metales de transición paramagnéticos como Cu(II), Co(II), Fe(III), es un área que tiene relevancia en química bioinorgánica, magnetismo molecular (Mrozinski, 2005) y en los últimos años en spintrónica (Timco y col., 2009). La espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), especialmente aplicada a monocristales, es muy útil para relacionar el magnetismo con la estructura de los caminos químicos que comunican los iones en la red cristalina. Esta información es relevante ya que puede extenderse al estudio de procesos de transferencia electrónica en enzimas redox.

El ión Cu(II) es un metal de transición con configuración  $3d^9$  ( $S=1/2$ ) y de gran relevancia biológica ya que participa en el sitio activo de diversas enzimas redox, como por ejemplo la nitrito reductasa, la tirosinasa, la catecol oxidasa, proteínas de transporte como la hemocianina y proteínas de transferencia electrónica como la pseudoazurina (Ferroni y col., 2014).

Si bien la participación del ión Co(II) en biología es menor respecto a otros iones como Cu(II), Zn(II) o Fe(II/III), existen algunas metaloproteínas que contienen Co(II), como por ejemplo la enzima metionina sintetasa (Frey, P. A.; Hegeman, A. D. 2007), las proteínas prolidasa, glucosa isomerasa, nitrilo hidratasa, lisina-2,3-aminomutasa, metilmalonil-CoA-carboxitransferasa, entre otra (Kobayashi, M.; Shimizu, S. 1999).

A diferencia del Cu(II) que solo puede estar en una única configuración de espín ( $S=1/2$ ), el Co(II) es un ión de transición  $3d^7$  que puede presentarse bajo la forma de bajo ( $S=1/2$ ) o alto spin ( $S=3/2$ ) dependiendo de la relación entre la energía del campo cristalino y la energía de apareamiento de los electrones. Dado que Co(II) en su estado de alto spin contiene 3 electrones desapareados y que sus propiedades espectroscópicas son muy sensibles a su entorno de coordinación, es un buen candidato para preparar complejos inorgánicos simples que sirvan para entender las propiedades electrónicas y magnéticas como así también las interacciones de intercambio J en sistemas que contienen metales de transición de alto espín.

En este trabajo se sintetizó y cristalizó un complejo puro de Co(II) con ácido picolínico (piridina-2-ácido carboxílico) y se generó un sistema isoestructural dopado con Cu(II) en una relación molar 1 Cu(II) : 10 Co(II). Se utilizó como ligando al ácido picolínico, que presenta grupos carboxilatos y nitrógenos piridínicos con una gran capacidad quelante. Se ha propuesto que la relevancia y

actividad fisiológica del ácido picolínico y sus derivados pueden atribuirse a su habilidad para formar complejos con metales de transición en los seres vivos (Aliev y col., 1988). En estos complejos los iones metálicos están conectados por diferentes tipos de uniones químicas, típicas de las que aparecen en metaloproteínas involucradas en procesos de transferencia electrónica.

## OBJETIVOS

Sintetizar y cristalizar sistemas inorgánicos de iones Co(II) con ligandos de bajo peso molecular de relevancia biológica, como el ácido picolínico. Determinar la estructura cristalina de los complejos cristalizados.

Estudiar las propiedades electrónicas del ión Cu(II) y Co(II) mediante EPR en muestras policristalinas y en monocristales orientados con el fin de evaluar la estructura electrónica de ambos iones y las interacciones que aparecen entre ellos.

## METODOLOGÍA

### Mediciones de EPR

Se realizaron mediciones sobre muestra poli- y monocristalinas de los dos compuestos utilizando un espectrómetro Bruker EMX Plus a la frecuencia de microondas de banda X (~9.5 GHz) y en un rango de temperaturas de 4 K a temperatura ambiente. Para las mediciones en monocristales orientados, se determinó previamente la morfología del cristal usando un microscopio goniométrico Carl Zeiss para conocer el hábito del crecimiento del cristal. Posteriormente se montó el monocristal sobre un cristal cúbico de KCl (que define un sistema de referencia ortogonal xyz), y este se apoyó sobre un pedestal cilíndrico solidario a un goniómetro, el cual se introdujo en la cavidad resonante del espectrómetro de EPR, y se adquirieron espectros de EPR desde 0° a 180° cada 10°, en los planos cristalinos *ab*, *c\*a* y *c\*b* para ambos compuestos. Se determinó la posición central  $B_0$  de las resonancias observadas y se calculó el factor *g* para cada orientación, utilizando la ecuación

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B_0} \quad (1)$$

donde  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr, *h* la constante de Planck y  $\nu$  la frecuencia de microondas. La variación angular del factor  $g^2$  fue ajustada con la ecuación

$$g^2(\theta, \varphi) = g_{xx}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_{yy}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + g_{zz}^2 \cos^2 \theta + 2g_{xy}^2 \sin^2 \theta \cos \varphi \sin \varphi + 2g_{zx}^2 \sin \theta \cos \varphi \cos \theta + 2g_{zy}^2 \sin \theta \sin \varphi \cos \theta \quad (2)$$

en la cuál  $\theta$  representa el ángulo que forma el campo magnético **B** con la proyección del eje cristalino *c* (*c\**) y  $\varphi$  el ángulo que forma la proyección del campo magnético **B** en el plano *ab* con el eje *a*, respectivamente. Los espectros de EPR fueron ajustados por cuadrados mínimos utilizando derivadas de funciones Lorentziana para el compuesto puro de CoPic y derivadas de funciones Gaussiana para el sistema isoestructural dopado con Cu(II).

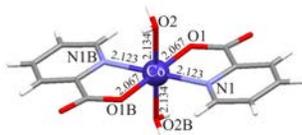
## RESULTADOS

### Estructura cristalina y molecular

En la Fig. 1 se muestran los difractogramas de polvo obtenidos por Difracción de Rayos X (DRX) que indicaron estructuras ya reportadas en la Base de Datos Cristalográficos de Cambridge (CCDC).

CoPic cristaliza en el grupo espacial monoclinico P21/n con parámetros de red  $a, b, c = 9.790(2), 5.1300(10), 14.520(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  y  $\beta = 90.41^\circ$ . En la Fig. 2 se muestra al ion Co (II) en un entorno octahédrico levemente distorsionado coordinado a dos átomos de oxígeno de agua (O2 y O2B), dos átomos de oxígeno carboxílicos (O1 y O1B) y dos átomos de nitrógeno (N1 y N1B) pertenecientes a las piridinas del ácido picolínico.

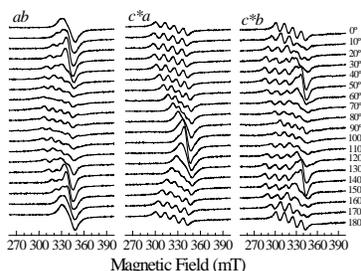
Los diferentes iones Co(II) están unidos por dos puentes de hidrogeno simétricos, cada uno con topología -Co-O2...O1-Co- (dCo-Co, 5.130 Å), lo que da lugar a cadenas de iones Co (II) a lo largo del eje cristalino  $b$ . Estas dos cadenas de Co(II), relacionadas



**Fig. 2.** Coordinación octahédrica del ion Co(II) en el CoPic.

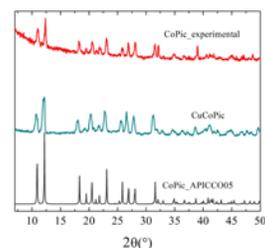
por una rotación  $C_2$  alrededor del eje  $b$ , están comunicadas por interacciones puentes de hidrógeno con moléculas de agua. CuCoPic se determinó por cálculos computacionales que el entorno de coordinación del Cu(II) es similar al entorno del compuesto puro (CoPic). Los enlaces del ion Cu(II) con ambas moléculas de agua (O2 y O2B) sufren estiramiento por efecto Jahn-Teller.

### EPR

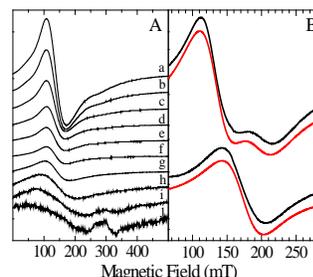


**Fig. 4.** Espectros de EPR del monocristal de CuCoPic en los tres planos de cristal,  $ab$ ,  $c^*a$  y  $c^*b$ .

para los espectros experimentales utilizando dos derivadas de funciones lorentzianas (superior) y una única derivada lorentziana (inferior).



**Fig. 1.** Difractograma de polvo de los sistemas CoPic y CuCoPic (experimental) y CuCoPic.



**Fig. 3.** A) Espectros de EPR de polvo del complejo CoPic en Banda X en un rango de temperaturas de 4 a 130K. B) Espectros de EPR de monocristal de CoPic (líneas negras) y simulaciones de mínimos cuadrados (líneas rojas).

En la Fig. 3A se observan los espectros de EPR de polvo del complejo CoPic

medidos en Banda X a 4 K (a), 10 K (b), 20 K (c), 30 K (d), 40 K (e), 50 K (f) 70 K (g), 90 K (h), 110 K (i) y 130 K (j) en condiciones no saturantes. En el panel B se muestran espectros representativos de EPR de monocristal del CoPic (líneas negras) obtenidos en el plano  $ab$  del cristal a 10 K con el campo magnético a  $15^\circ$  del eje cristalino  $a$  (superior) y en el plano cristalino  $c^*a$  a  $165^\circ$  del eje  $c^*$  (inferior). Las líneas rojas representan las simulaciones de mínimos cuadrados

Para el compuesto dopado CuCoPic se realizaron mediciones de EPR en banda X y a temperatura ambiente en muestras poli y monocristalinas. En la Fig. 4 se muestra la variación angular de los espectros de EPR de monocristal en los tres planos cristalinos  $ab$ ,  $c^*a$  y  $c^*b$ . A partir de las variaciones angulares realizadas en los tres planos cristalinos de ambos compuestos, se calcularon las componentes del tensor  $g$  para cada sistema usando la ecuación 2.

## CONCLUSIONES

Los espectros de EPR de polvo de ambos compuestos son típicos de Co(II) y Cu(II), respectivamente. CoPic muestra un espectro típico de Co(II) de alto espín en coordinación octaédrica donde los iones Co(II) no equivalentes se encuentran colapsados por intercambio. En el compuesto dopado CuCoPic se observa un espectro axial típico de Cu(II) en coordinación octaédrica, con estructura hiperfina resuelta en el  $g_{\parallel}$ .

CoPic y CuCoPic presentan dos sitios magnéticamente no equivalentes por celda unitaria, observándose dos líneas de resonancia en los planos  $ab$  y  $c^*b$ , y una única línea de resonancia en el plano  $c^*a$  en la variación angular. Debido a que los iones Cu(II) están relativamente aislados entre sí, se observa estructura hiperfina resuelta en la mayoría de las orientaciones medidas a lo largo de los tres planos cristalinos.

La variación angular del factor  $g$  en las mediciones de EPR de monocristal para el ión Cu(II) en el compuesto CuCoPic confirmó el reemplazo del ión Co(II) por un ión Cu(II) en una relación 1Cu(II):10Co(II), permitiendo obtener las componentes del tensor  $g$  para el ión Cu(II) en este sitio, interactuando con iones Co(II) vecinos.

## BIBLIOGRAFÍA

- Aliev, Z.G.; Atovmyan, L.O.; Saratovskikh, E.A.; Krnichnii, V.I.; Kartsev, V.G.**, 1988. Synthesis, structure, and spectral characteristics of copper complexes with picolinic acid derivatives. *Phys. Chem. Bull. Acad. Sciences USSR*: 37, 11, 2246-2252.
- Ferroni, F. M.; Marangon, J.; Neuman, N. I.; Cristaldi, J. C.; Brambilla, S. M.; Guerrero, S. A.; Rivas, M. G.; Rizzi, A. C.; Brondino, C. D.**, 2014. Pseudoazurin from *Sinorhizobium meliloti* as electron donor to copper-containing nitrite reductase: influence of the redox partner on the reduction potentials of the enzyme copper centers. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*. 19, 913-921.
- Frey, P. A.; Hegeman, A. D.** (2007). "Enzymatic Reaction Mechanisms" Oxford University Press, ed., pp. 670–677.
- Kobayashi, M.; Shimizu, S.** (1999) "Cobalt proteins" *Eur. J. Biochem.* 261: 1-9.
- Mrozinski, J.**, 2005. New trends of molecular magnetism, *Coord. Chem. Rev.* 249 (15), 2534–2548.
- Timco, G. A., Carretta, S., Troiani, F., Tuna, F., Pritchard, R. J., Muryn, C. A., McInnes, E. J. L., Ghirri, A., Candini, A., Santini, P., Amoretti, G., Affronte, M., Winpenny, R. E. P.**, 2009, Engineering the coupling between molecular spin qubits by coordination chemistry, *Nature Nanotechnology*, 4, 173-178.