

COMPLEJOS DE CU(II) CON ÁCIDO PICOLÍNICO Y DIPICOLÍNICO: ANÁLISIS DE INTERACCIONES MAGNÉTICAS

Kemmerer, Axel

Departamento de Física - Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas - UNL

*Directora: Ana Laura Pérez
Codirector: Carlos Dante Brondino*

Área: Ciencias Exactas

Palabras claves: EPR, sistemas 1D, propiedades magnéticas.

INTRODUCCIÓN

El estudio de la estructura electrónica y las propiedades magnéticas de compuestos de metales de transición paramagnéticos, como Cu(II) y Co(II), es un área que tiene relevancia en química bioinorgánica (Kim y col., 2004) y magnetismo molecular (Mrozinski, 2005), ya que forman parte de muchos sistemas biológicos de importancia central en la naturaleza y además presentan aplicación como materiales magnéticos moleculares, área que se está desarrollando ampliamente en la actualidad. La espectroscopia 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.

En este trabajo se sintetizaron y cristalizaron un complejo puro de Cu(II) con ácido picolínico [CuPic] y un complejo puro de Cu(II) con ácido dipicolínico [CuDipic]. Los complejos de cobre CuPic y CuDipic son dos ejemplos representativos de sistemas moleculares 1D estructuralmente bien caracterizados. Para comprender las propiedades magnéticas de los sistemas 1D estructuralmente acoplados débilmente por intercambio, se estudiaron detalladamente las propiedades magnéticas y de EPR de ambos compuestos.

OBJETIVOS

- Sintetizar y cristalizar sistemas inorgánicos de iones Cu(II) con ligandos de relevancia biológica, como el ácido picolínico y dipicolínico.
- Estudiar las propiedades magnéticas y de EPR de CuPic y CuDipic para comprender las propiedades de los sistemas 1D estructuralmente acoplados débilmente por intercambio.

METODOLOGÍA

Síntesis y cristalización

Las síntesis de CuPic y CuDipic se realizaron de acuerdo a Takenaka, Furusaki et al. 1970 y Cingi, Villa et al. 1971, respectivamente, pero con algunas modificaciones.

Para CuPic se disolvieron Cu(CH₃COO)₂.H₂O (0,5 mmol, 0,099 g, Fluka) y ácido picolínico (1 mmol, 0,123 g, Sigma-Aldrich) en 100 ml de agua. La mezcla se agitó a 80 ° C hasta su disolución. Para CuDipic se disolvió CuCO₃.Cu(OH)₂ (4 mmol, 0,221 g, Fluka) junto con ácido

Título del proyecto: METALOENZIMAS DE LOS CICLOS DEL CARBONO Y NITRÓGENO: CORRELACIÓN ENTRE LA ESTRUCTURA Y LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE CENTROS METÁLICOS.

Instrumento: CAI+D TIPO II 50620190100048LI

Año convocatorio: 2020

Organismo financiador: UNL

Director: Carlos Dante Brondino

dipicolínico (4 mmol, 0,167 g, Sigma) en 200 ml de agua. La solución se agitó dos horas a 60°C. Ambas soluciones se filtraron usando una membrana de nitrato de celulosa Millipore de 0,22 μm y se dejaron evaporar lentamente a temperatura ambiente para CuPic y a 60 °C para CuDipic. Después de unos días se obtuvieron monocristales prismáticos de color azul y celeste, respectivamente.

EPR y susceptibilidad magnética

Los espectros de EPR tomados en muestras policristalinas fueron obtenidos en banda X y banda Q a temperatura ambiente con un espectrómetro Bruker EMX plus, usando una cavidad rectangular y un campo de modulación de 100 kHz.

Las medidas de susceptibilidad magnética se obtuvieron con un magnetómetro Quantum Design MPMS2 SQUID. Las mediciones se realizaron en muestras de polvo de CuPic (53,0 mg) y CuDipic (40,7 mg) utilizando una cápsula de gelatina como portamuestras con una pequeña y conocida contribución diamagnética a 50 mT en el rango de temperatura de 1,8 y 300 K. Los valores de susceptibilidad magnética molar se corrigieron por diamagnetismo usando las constantes de Pascal.

RESULTADOS

CuPic cristaliza en el sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, $Z=1$. Los iones Cu(II) están en un entorno octaédrico distorsionado coordinado con cuatro átomos de oxígeno carboxílico (O1, O1A, O2 y O2A) y con dos átomos de nitrógeno piridínico (N1 y N1A). La red cristalina de CuPic está compuesta de cadenas de iones Cu(II) magnéticamente equivalentes a lo largo del eje cristalográfico *a* (Fig. 1A). Los iones Cu(II) más cercanos en una cadena están puenteados por dos restos carboxilato, en los que un átomo de oxígeno actúa como ligando ecuatorial del átomo de cobre mientras que el otro como ligando apical del átomo de cobre vecino. Los centros de cobre intracadena también se estabilizan mediante interacciones hidrofóbicas del tipo π - π entre anillos piridínicos. Las cadenas de iones Cu(II) adyacentes se estabilizan (o se mantienen juntas) principalmente mediante dos tipos de interacciones. Una de ellas está formada por cadenas reticulares de moléculas de agua en zig-zag, también a lo largo del eje cristalino *a*, unidas a las cadenas de iones Cu(II) a través de los hidrógenos (Fig. 1A). La segunda interacción está determinada por interacciones simétricas dobles C-O... π entre el grupo carboxilato y el anillo piridínico de moléculas de picolínico adyacentes (Fig. 1B).

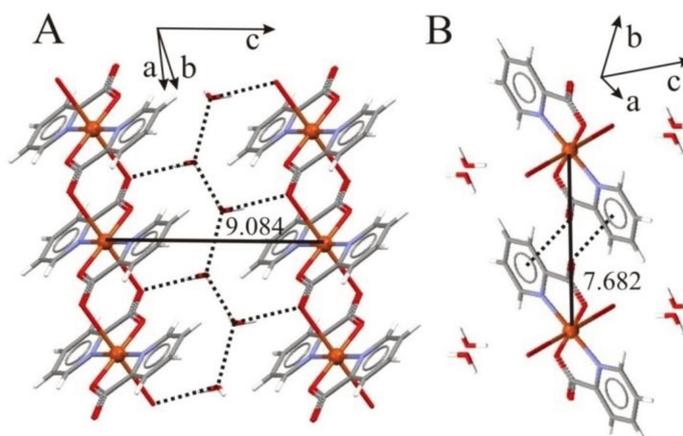


Figura 1. Coordinación alrededor del ion cobre (II) de CuPic y los caminos intracadenas que unen los iones cobre (II). Los enlaces entre cadenas son enlaces de hidrógeno (A) e interacciones CO- π (B). Las distancias Cu-Cu están en Å. Se indican los ejes cristalográficos.

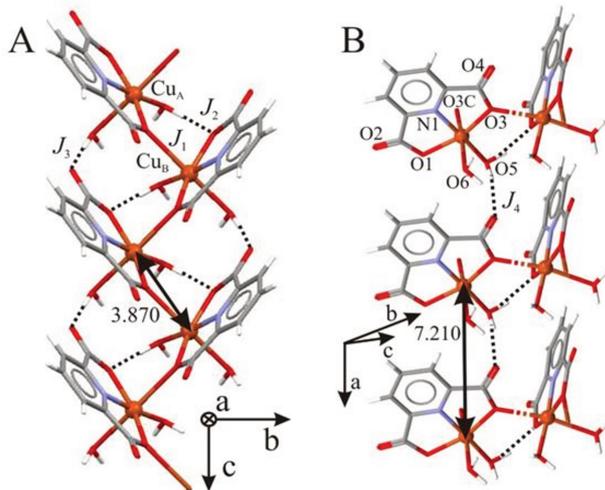


Figura 2. Coordinación alrededor de los iones de cobre (II) de CuDipic. A) Perspectiva cristalina que muestra una cadena de iones Cu (II) que corre a lo largo del eje *c* del cristal. J_1 , J_2 y J_3 indican caminos intracadena que conectan los iones Cu (II). B) Perspectiva cristalina que muestra interacciones entre cadenas. Las distancias Cu-Cu están en Å. Se indican los ejes cristalográficos.

Cu-O5...O1-Cu-, y -Cu-O6...O2-C-O1-Cu-. Estas interacciones dan lugar a una escalera triangular 1D de iones Cu(II) que corren a lo largo del eje cristalográfico *c* (ver Fig. 2A), cuyos escalones se orientan en forma de zigzag, que además se estabilizan como se muestra en la Fig. 2B. Los espectros de EPR en muestras policristalinas tomados en bandas X y Q de CuPic a temperatura ambiente (Fig. 3A) muestran una simetría casi axial ($g_{\parallel, \perp} = 2,239, 2,059$, banda X; $g_{1,2,3} = 2,229, 2,049, 2,042$, banda Q) sin evidencia de estructura hiperfina resuelta con el núcleo de cobre ($I = 3/2$), lo que indica que esta interacción se colapsa por intercambio. Los espectros de EPR de polvo en banda X y Q para CuDipic también muestran simetría axial pero con $g_{\perp} > g_{\parallel}$ ($g_{\parallel, \perp} = 2.089, 2.191$, banda X; $g_{\parallel, \perp} = 2.085, 2.188$, banda Q) (Fig. 3B). Al igual que en CuPic, no se observa evidencia de estructura hiperfina resuelta debido a las interacciones de intercambio Cu-Cu que colapsan dicha estructura hiperfina. Las mediciones de EPR en monocristal orientado (datos no mostrados) se utilizaron para revelar la dimensionalidad magnética de ambos compuestos. Para CuPic se observa una mejor concordancia en el ajuste de los datos asumiendo un modelo de cadena lineal, confirmando un comportamiento magnético 1D. En contraste,

CuDipic cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$. Los iones Cu(II) se encuentran en un entorno octaédrico ligeramente distorsionado con distorsión tetragonal. Los iones Cu(II) están coordinados con dos átomos de oxígeno del agua (O5 y O6), dos átomos de oxígeno carboxílico (O1 y O3) y un átomo de nitrógeno piridínico (N1) de la misma molécula de ácido dipicolínico y un átomo de oxígeno (O3C) de una molécula de ácido dipicolínico adyacente. O3C y O6 ocupan las posiciones apicales del octaedro. La celda unitaria de CuDipic ($Z = 4$) está compuesta por pares de complejos iónicos Cu(II) relacionados con la simetría C_{2b} con una distancia Cu-Cu de 3,870 Å etiquetados como A (*x*, *y*, *z*) y B ($-x, 1/2+y, 1/2-z$) en la Fig. 2A. CuA y CuB están unidos por un camino químico mixto con subcaminos -Cu-O3-Cu-, en las que O3 es un ligando ecuatorial para uno de los átomos de cobre mientras que apical para el otro, -

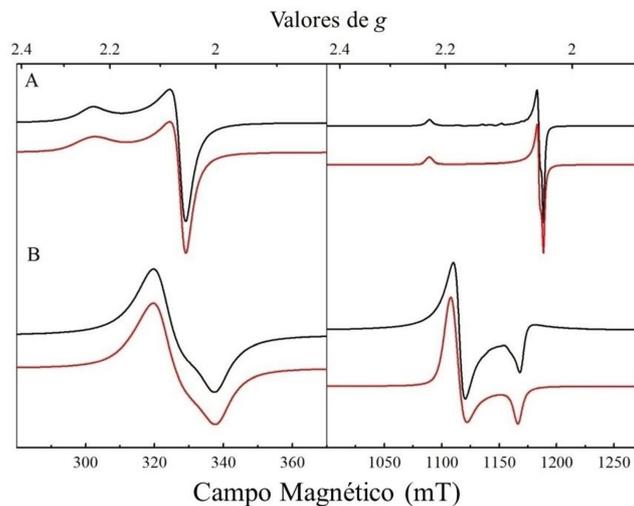


Figura 3. Espectros de EPR de polvo (líneas continuas negras) de CuPic (A) y CuDipic (B) a temperatura ambiente junto con la simulación (líneas continuas rojas). Panel izquierdo, banda X; panel derecho, banda Q.

CuDipic muestra un comportamiento ambiguo, y no puede clasificarse como 1D o 3D desde un punto de vista magnético. Los resultados de la susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura (χ) de CuPic y CuDipic se muestran en los paneles superior e inferior, respectivamente, de la Fig. 4.

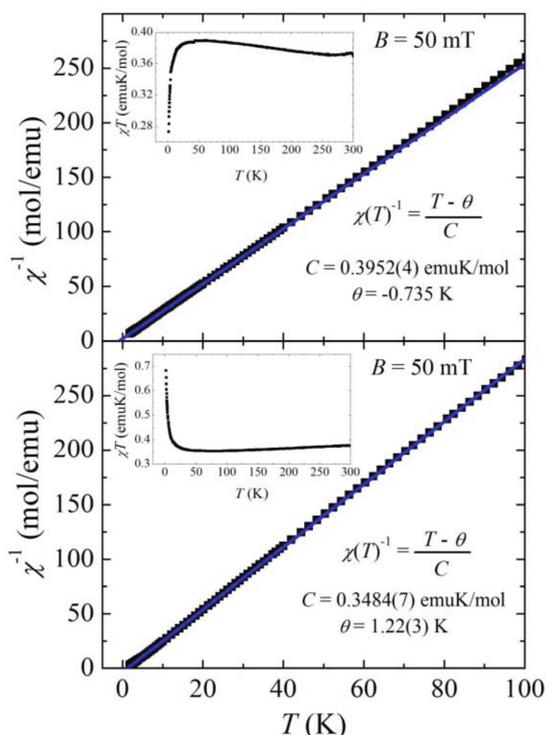


Figura 4. Gráfico de la inversa de la susceptibilidad magnética χ^{-1} (T) vs T para CuPic (superior) y CuDipic (inferior). Los parámetros se obtuvieron ajustando los datos por mínimos cuadrados con un modelo de Curie-Weiss. Los gráficos χT vs T de los datos se muestran en los recuadros. El análisis de Curie-Weiss de CuPic se realizó en el rango de temperatura de 1,8 a 50 K.

A pesar de que $1/\chi$ vs T gráfico de CuPic muestra un comportamiento lineal, el gráfico de χT vs T muestra un comportamiento ferromagnético al bajar la temperatura, que se vuelve antiferromagnético a muy baja temperatura. De hecho, los datos magnéticos analizados con un modelo de Curie-Weiss muestran un comportamiento antiferromagnético en el rango de temperatura de 2 - 50 K ($C = 0,3952(4)$ emuK/mol y $\theta = -0,73(1)$ K, ver Fig. 4, superior), pero ferromagnético a temperaturas superiores a 50 K ($C = 0,364(1)$ emuK/mol, y $\theta = 6,25(3)$ K, no mostrado).

En contraste, la gráfica χT vs T de CuDipic indica acoplamiento ferromagnético entre iones de Cu(II) en todo el rango de temperatura (Fig. 4, panel inferior). El análisis de los datos asumiendo un modelo de Curie-Weiss arrojó $C = 0,3484(7)$ emuK/mol y $\theta = 1,22(3)$ K.

CONCLUSIONES

- Las mediciones de susceptibilidad magnética en el rango de temperatura de 2 K a temperatura ambiente muestran que ambos compuestos presentan iones Cu(II) débilmente acoplados por intercambio isotrópico.
- La variabilidad de los datos magnéticos experimentales sugiere que CuPic experimenta cambios estructurales sutiles con la temperatura, que son lo suficientemente importantes como para cambiar su comportamiento magnético.
- CuPic muestra a temperatura ambiente un comportamiento ferromagnético 1D en línea con los datos estructurales.
- CuDipic presenta un comportamiento magnético ambiguo. El EPR indica que la cadena en zigzag estructural 1D presenta un comportamiento magnético que no se puede asignar ni como 3D ni como 1D.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Kim y col. (2004) Chem. Rev. 104 (58), 1077-1133.
 Mrozinski y col. (2005) Coord. Chem. Rev. 249 (15), 2534-2548.
 Takenaka y col. (1970) Nippon kagaku zassi . 91(10): 928-935.
 Cingi y col. (1971) Gazz. Chim. Ital. 101: 825.