

ANÁLISIS MAGNÉTICO Y ESTRUCTURAL DE INTERACCIONES NO COVALENTES EN EL COMPLEJO Co(II)-ÁCIDO DIPICOLÍNICO MEDIANTE EPR, TÉCNICAS MAGNÉTICAS Y DRX

Kemmerer Axel¹, Pérez Ana L.¹, Baggio Ricardo⁴, Dalosto Sergio D.³, Ramos Carlos A.², Rizzi Alberto C.¹, Brondino Carlos D.¹

¹Departamento de Física, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral - CONICET, Ciudad Universitaria, S3000ZAA Santa Fe, Argentina

²Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Bustillo 9500, 8400 Bariloche, Río Negro, Argentina

³Instituto de Física del Litoral, Universidad Nacional del Litoral - CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina

⁴Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina

Introducción

Los ácidos policarboxílicos se utilizan comúnmente como ligandos en la síntesis de complejos que contienen iones metálicos de transición paramagnéticos, como Co(II) y Cu(II), ya que sirven como bloques de construcción de redes iónicas complejas, involucradas en procesos de transferencia de protones (1). Entre los ácidos policarboxílicos, el ácido piridin-2,6-dicarboxílico (pydcH₂) ha despertado un gran interés por su alta afinidad para formar enlaces de hidrógeno fuertes y estar presente en varias actividades biológicas del metabolismo humano (2). Los estudios magnéticos en estos compuestos proveen información sobre la estructura electrónica y las interacciones entre centros metálicos, que permiten establecer correlaciones entre magnetismo y estructura.

El cobalto es un metal esencial involucrado en biomoléculas que regulan procesos importantes en fisiología humana. En los fluidos biológicos se lo encuentra además coordinado a aminoácidos y ácidos orgánicos. Al igual que el Ni y el Fe, es rico en electrones, presentando una variedad de estados de oxidación y de estados de spin. Debido a su compleja configuración electrónica, la información que existe acerca de sus propiedades electrónicas y magnéticas es escasa, si la comparamos con la existente para metales más simples como el cobre. En coordinación octaédrica, el Co(II) (3d⁷) de alto spin posee un término fundamental 4F que se desdobra en dos tripletes orbitales (4T_{1g} y 4T_{2g}) y un singlete orbital (4A_{2g}). El triplete fundamental 4T_{1g} a su vez se desdobra por interacción spin-órbita y distorsiones de baja simetría del campo cristalino, produciendo una variedad de comportamientos magnéticos dependientes de la estructura molecular y del consecuente esquema de niveles de energía del ión.

En este trabajo se sintetizó y cristalizó un complejo puro de Co(II) con ácido dipicolínico (piridina-2,6-ácido carboxílico) y se generaron sistemas dopados de Co(II) en matrices diamagnéticas de Zn(II) con el mismo ligando. Se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética y mediciones de EPR en muestras de polvo para los compuestos, lo que permitió identificar la presencia de interacciones entre iones mediadas por caminos químicos no covalentes.

Síntesis y cristalización

El compuesto puro de Co(II) se preparó con algunas modificaciones respecto al trabajo donde se reportó la estructura (3). Se disolvieron 0,3736 g (1,5 mmol) de Acetato de Cobalto (II) Tetrahidratado [C₄H₆CoO₄ · 4H₂O] (Avocado) y 0,5014 g (3 mmol) de Ácido Dipicolínico [C₇H₅NO₄] (Sigma) en 50 mL de agua destilada bajo agitación constante. Una vez alcanzada la temperatura de 80 °C se continuó agitando durante 5 minutos hasta lograr una solución de color violeta intenso. Luego dicha solución fue filtrada utilizando una membrana de acetato de celulosa (Maine Manufacturing, LLC) de 0,22 µm de tamaño de poro. Para la obtención de monocristales, la solución se dejó cristalizar en estufa a 40 °C. Transcurridas dos semanas, se obtuvieron monocristales prismáticos de color violeta oscuro. Los monocristales son estables fuera de la solución madre por meses e insolubles en agua, pero se degradan rápidamente en presencia de alcohol, por lo que se deben manipular teniendo en cuenta esta inestabilidad.

También se sintetizó y cristalizó un sistema dopado de Co(II) en matriz de Zn(II), CoZnDipic (1:10). Los compuestos puros de Co(II) y Zn(II) son isoestructurales y morfológicamente idénticos, como se verá en los resultados de difracción de rayos X de polvo. También se realizó análisis elemental C,H,N y análisis de metales para los compuestos puros y dopado por espectrometría de absorción atómica, que permitieron confirmar los resultados observados por Rx.

Estructura Cristalina y Molecular

El complejo puro de Co(II) con ácido dipicolínico cristaliza en el grupo espacial monoclinico P2₁/c (Z=1). El ion Co(II) está coordinado a cuatro átomos de oxígeno carboxílicos, dos átomos de nitrógeno piridínicos, y dos ligandos dianiónicos y dos neutros, dando una geometría octaédrica ligeramente distorsionada, como se observa en la Fig. 1.

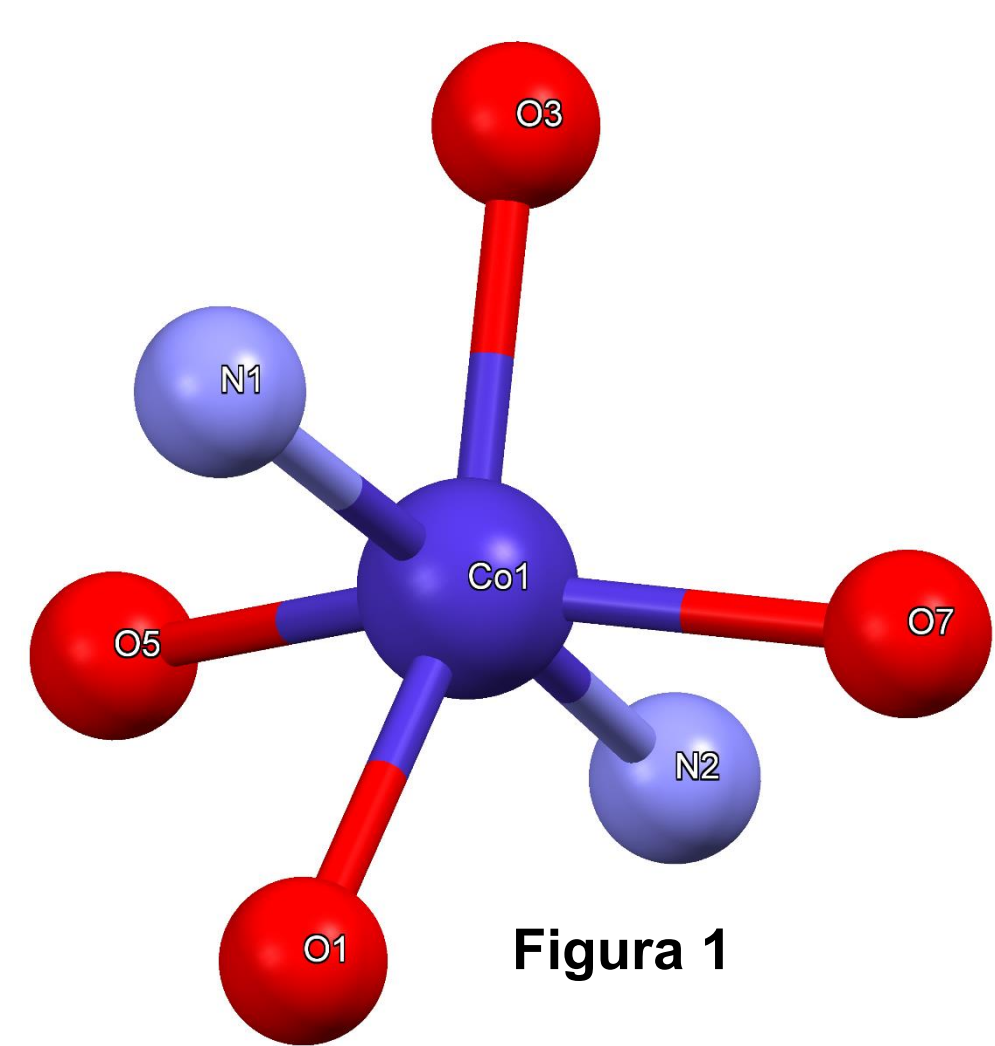


Figura 1

Las posiciones axiales están ocupadas por los átomos de nitrógeno N1 y N2, con longitudes de enlace Co1-N1 y Co1-N2 de 2.0201 (14) y 2.0178 (14) Å, respectivamente, mientras que el plano ecuatorial está formado por cuatro átomos de oxígeno, O1, O3, O5 y O7, con distancias de enlace Co-O de Co1-O1 = 2.2270 (13) Å, Co1-O3 = 2.1400 (13) Å, Co1-O5 = 2.2000 (12) Å y Co1-O7 = 2.1040 (13) Å.

Una característica interesante de este complejo es que el ion metálico de Co(II) se coordina con dos ácidos dicarboxílicos simétricamente con diferentes estados de ionización: uno de los de los ligandos es neutro y el otro es un dianión (Fig. 2). Los resultados de Rx indican que no se observan interacciones de enlaces de hidrógeno directos entre grupos carboxílicos y carboxilatos en el compuesto cristalino y que posiblemente haya interacciones entre iones metálicos mediadas por una molécula de agua no coordinada que establece varias interacciones de enlaces de hidrógeno entre diferentes moléculas del complejo.

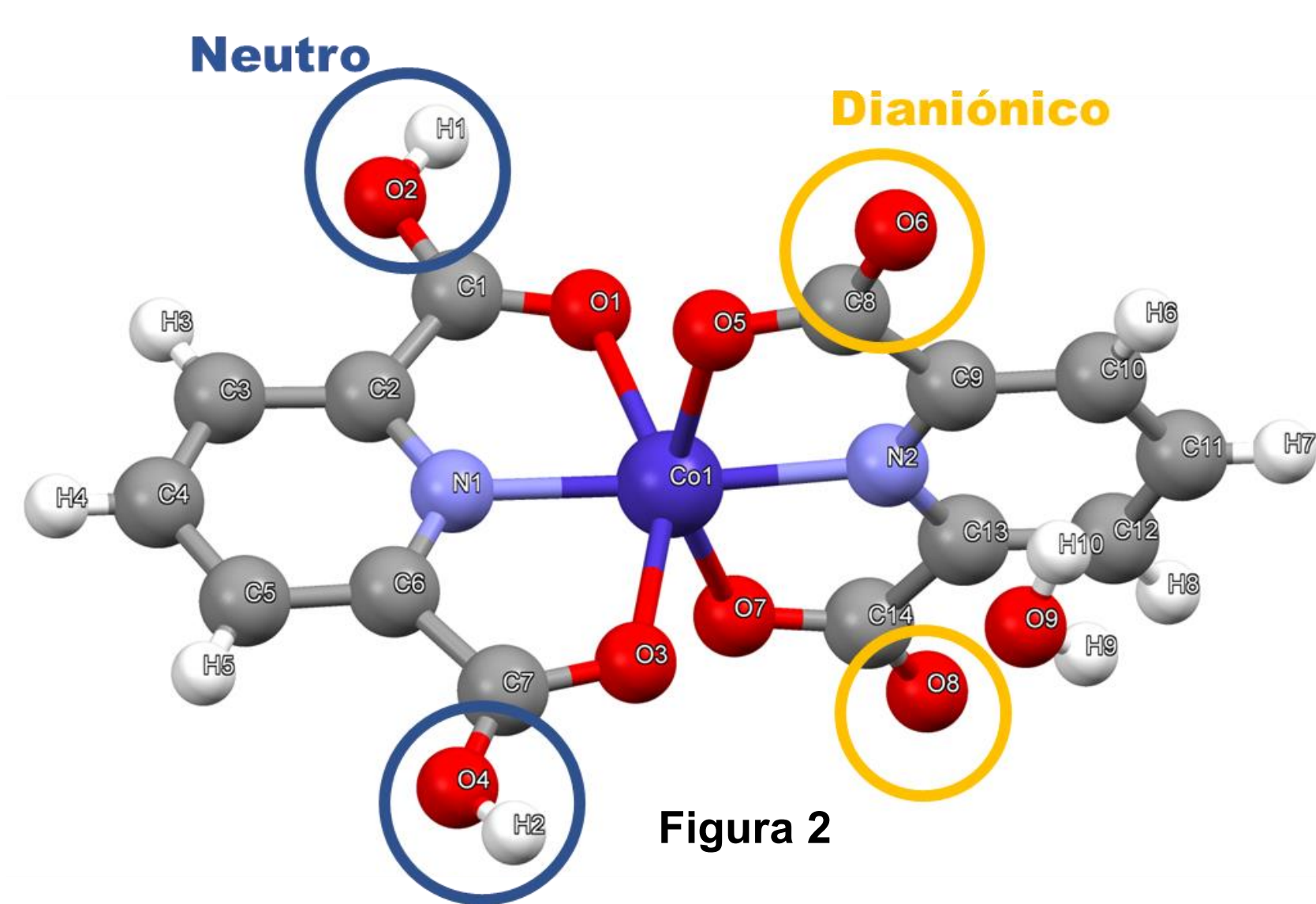


Figura 2

Resonancia Paramagnética Electrónica

Los espectros de EPR tomados en muestras policristalinas fueron obtenidos a 9.8 GHz y a temperaturas de helio líquido tanto para el compuesto puro de Co(II) como para el compuesto dopado, con un espectrómetro Bruker EMX plus, usando una cavidad rectangular, un campo de modulación de 100 kHz y un criostato de He Oxford de flujo continuo.

Espectros de EPR de muestras policristalinas y Susceptibilidad Magnética

En el panel A de la Fig. 3 se muestra el espectro de EPR de polvo del compuesto puro de Co(II) tomado a temperatura de helio líquido (8.6 K) en condiciones de no saturación. En el panel B podemos observar el espectro de polvo correspondiente al compuesto CoZnDipic (1:10) tomado a la misma temperatura. En este espectro de ERP se puede apreciar estructura hiperfina resuelta (spin nuclear del Co(II) I=7/2, dando lugar a 2I+1 líneas hiperfinas) en la zona de g₃. Ambos espectros de EPR de polvo son espectros aproximadamente axiales típicos de Co(II) de alto espín (S=3/2) correspondientes a (g₁ = 2.42, g₂ = 2.43 y g₃ = 6.93).

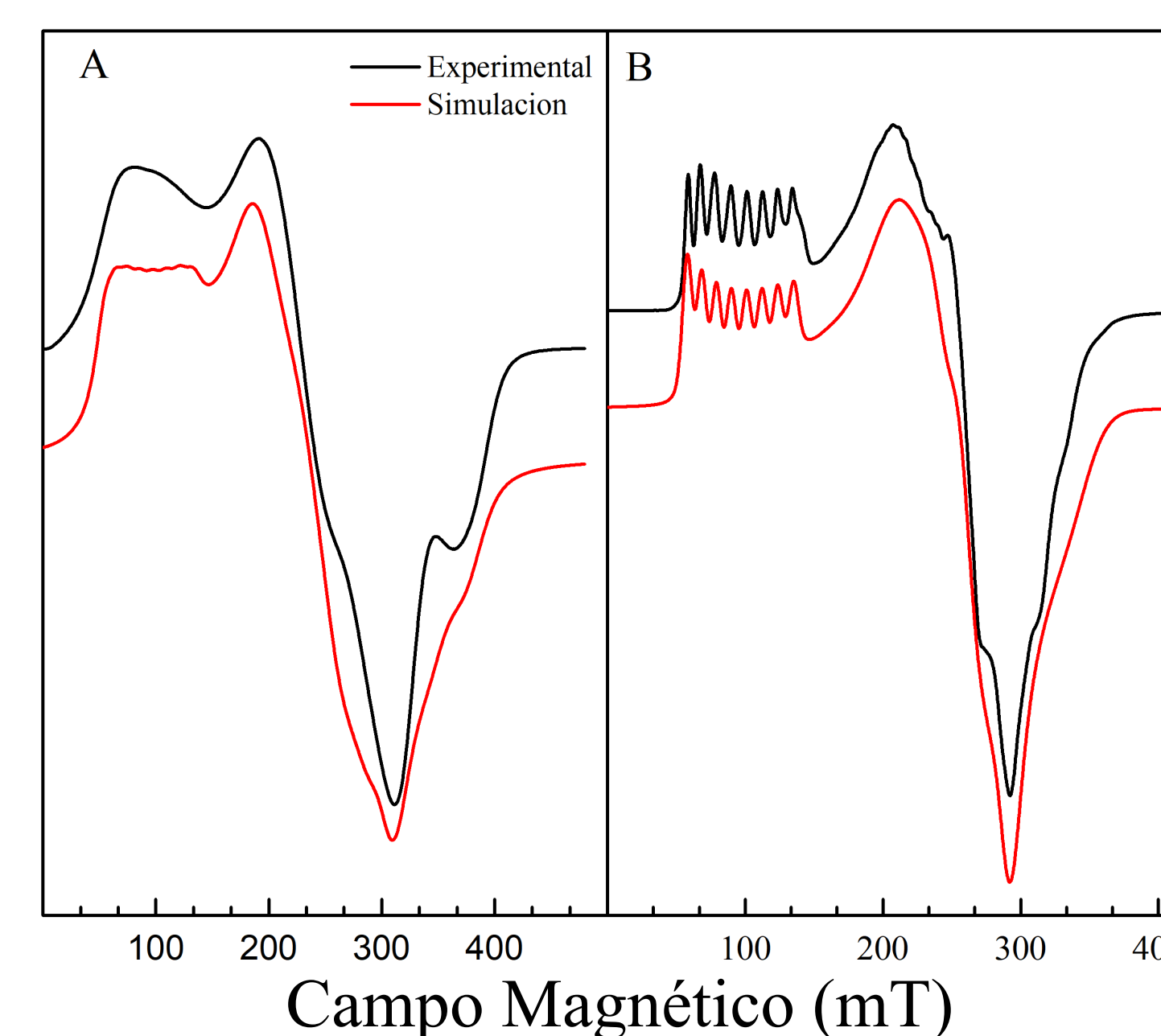


Figura 3

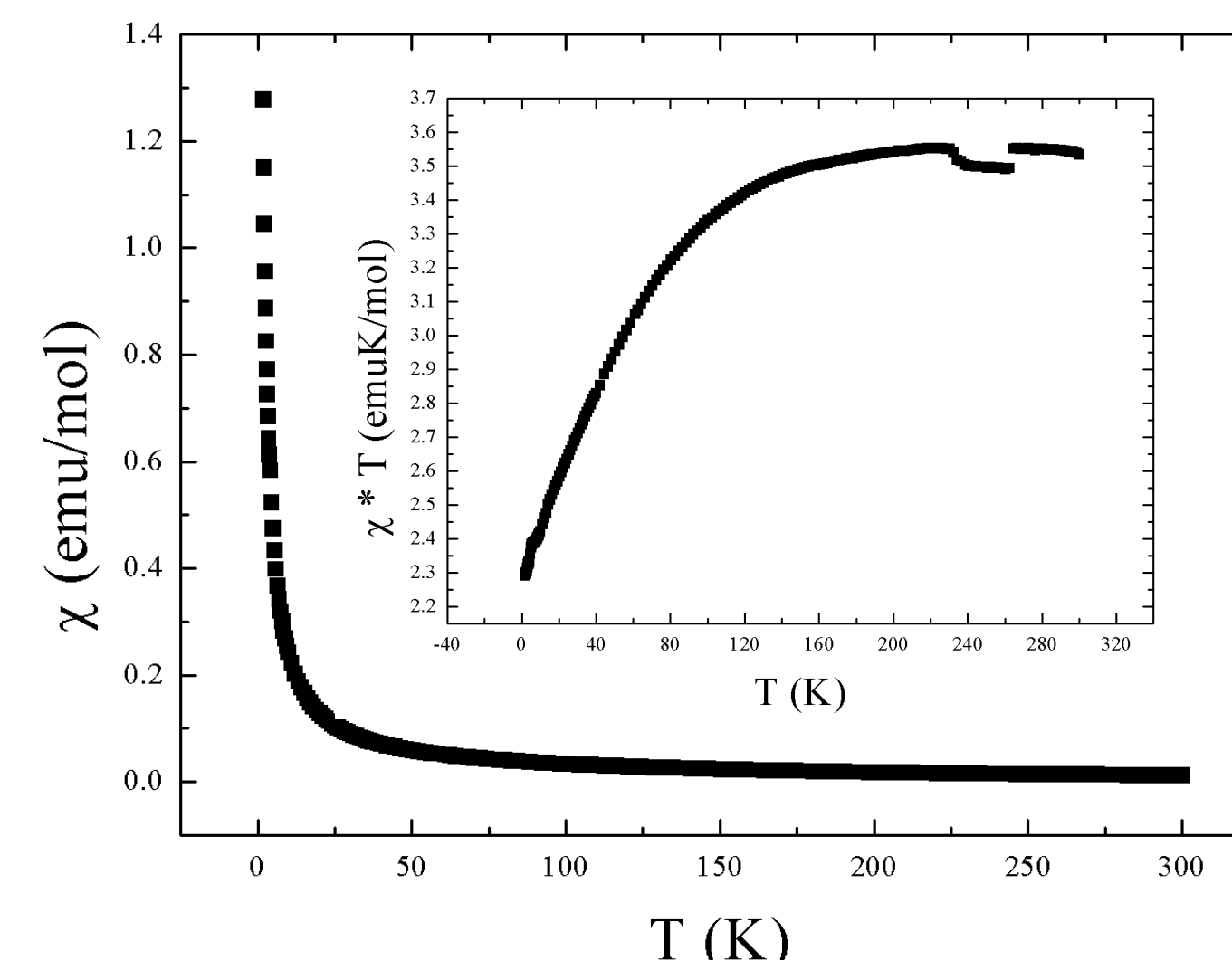


Figura 4

La Fig. 4 muestra medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura (T) para un campo aplicado de 500 Oe, con un comportamiento típico de Curie. Estas medidas fueron corregidas teniendo en cuenta la susceptibilidad diamagnética calculada usando las constantes de Pascal. Los datos se obtuvieron con un magnetómetro comercial (Quantum Design PPMS) sobre una muestra de polvo del compuesto puro de Co(II). El descenso de x*T al enfriar indica la presencia de interacción antiferromagnética entre iones Co(II).

Difracción de Rayos X de muestras poli y monocristalinas

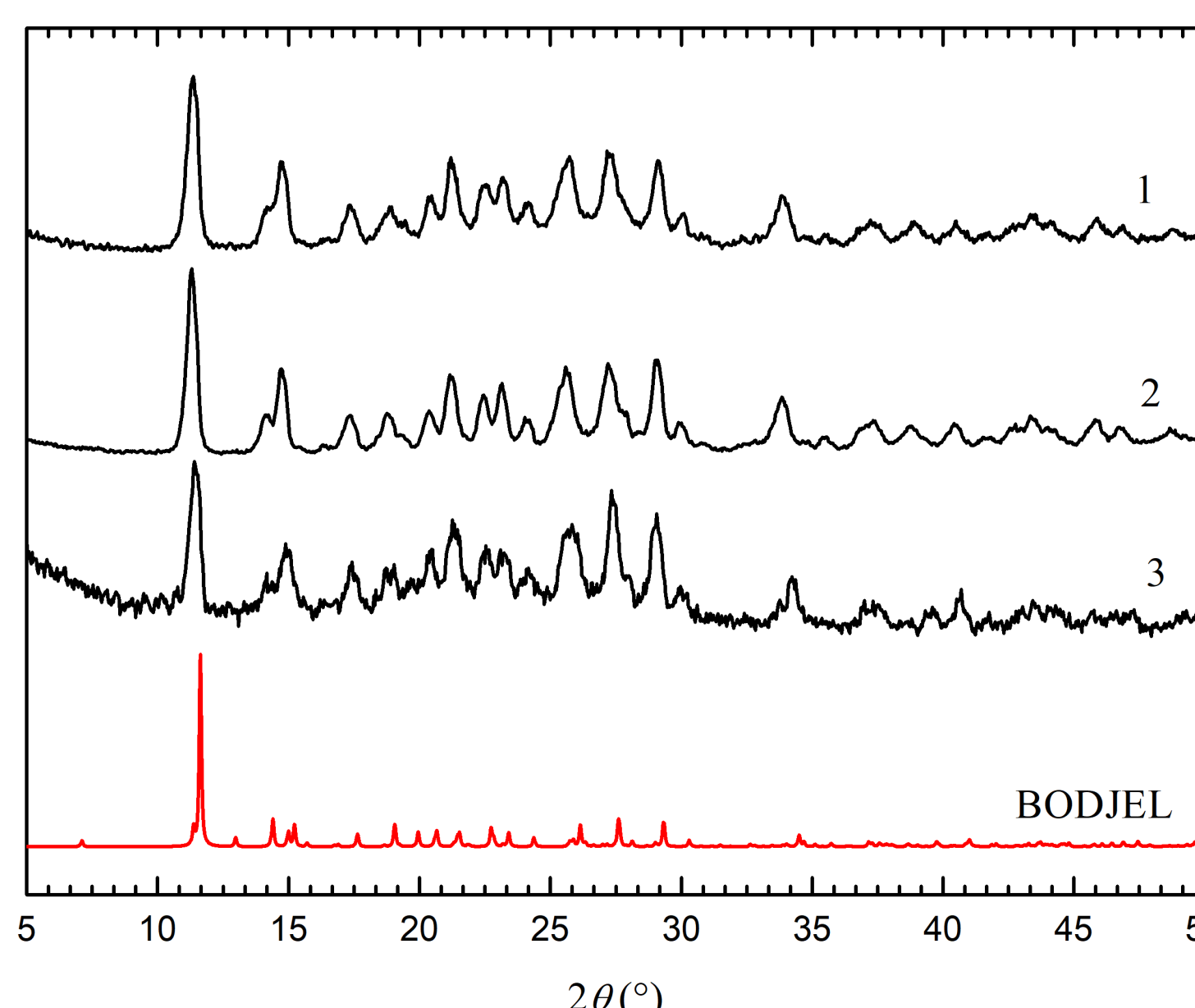


Figura 5

En la Fig. 5 se muestran los difractogramas de polvo obtenidos por DRX para los sistemas puros de Zn Dipic [2] y CoDipic [3], junto con el correspondiente sistema dopado CoZnDipic (1:10) [1]. El difractograma de polvo rojo (BODJEL) corresponden a las simulación obtenida a partir de la Base de Datos Cristalográficos de Cambridge (CCDC) para el compuesto puro ya reportado de CoDipic.

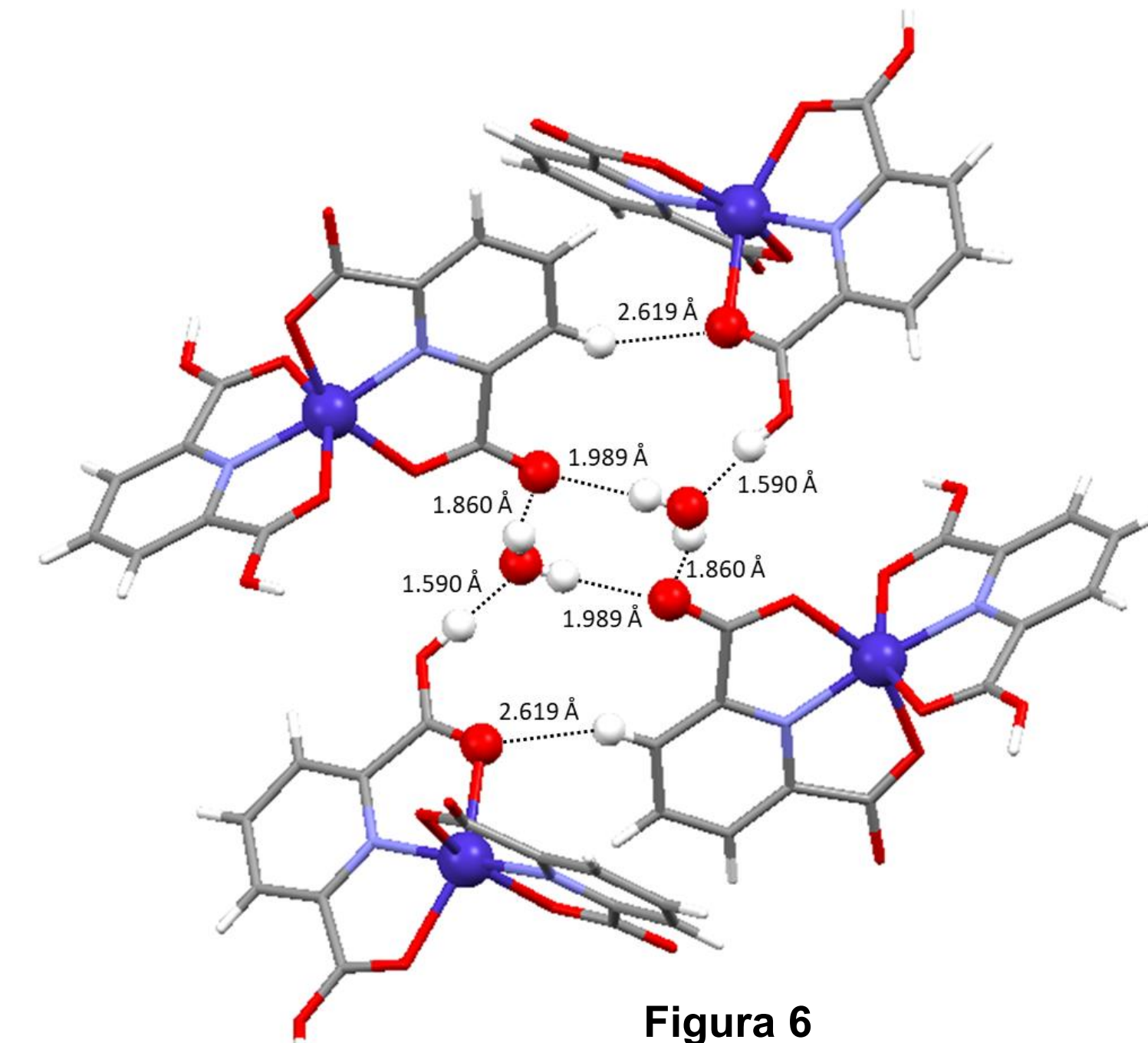


Figura 6

No se observan interacciones directas de enlaces de hidrógeno entre grupos carboxílicos y carboxilatos en el compuesto cristalino, pero sí interacciones entre moléculas de complejos mediadas por una molécula de agua no coordinada que establece varias interacciones de enlaces de hidrógeno O-H...O (Fig. 6). Además, en la misma figura se observan interacciones de enlaces de hidrógeno C-H...O entre los átomos de hidrógeno aromáticos del anillo de piridina y los átomos de oxígeno del grupo carboxilo. Por lo tanto, las moléculas de agua juegan un papel importante en la generación de la arquitectura 3D de este compuesto. Los complejos puros de Co(II) y Zn(II) con ácido dipicolínico como ligando, que fueron sintetizados en este trabajo, presentan un esqueleto cristalográfico extremadamente similar (Fig. 7). Un análisis detallado de los enlaces de H de contacto entre el ligando neutro (donante) y las moléculas de agua (aceptoras), en una interacción esquematizada como COH... OH₂, mostró que el H del carboxilato podría no estar completamente unido a CO, sino que se desvía como se muestra en la estructura de Zn(a), ubicándose en algún lugar entre el donante y el aceptor en una forma CO... H +... OH₂, o incluso migra completamente hacia el lado del aceptor, con lo que se encuentra un escenario de CO... (H₃O)⁺, con una molécula de agua neutra reemplazada por un hidronio cargado positivamente, como en nuestra estructura de Co(b). Por lo tanto, la posición de los átomos de hidrógeno involucrados en la interacción carboxilato-agua no es estructuralmente fija sino más bien móvil, dependiendo del complejo sintetizado. Siendo estos sistemas tan lábiles, se esperaba que la temperatura pudiese jugar un papel significativo en su estabilidad, y de hecho detectamos en las formas Zn(a) y Co(b), transiciones de fase estructural alrededor de 180-190 K a una estructura Cc triclínica, aunque extremadamente pseudo monoclinica, cuatro veces más grande que la variedad a temperatura ambiente, con duplicación a y b, y cuadruplicación z'.

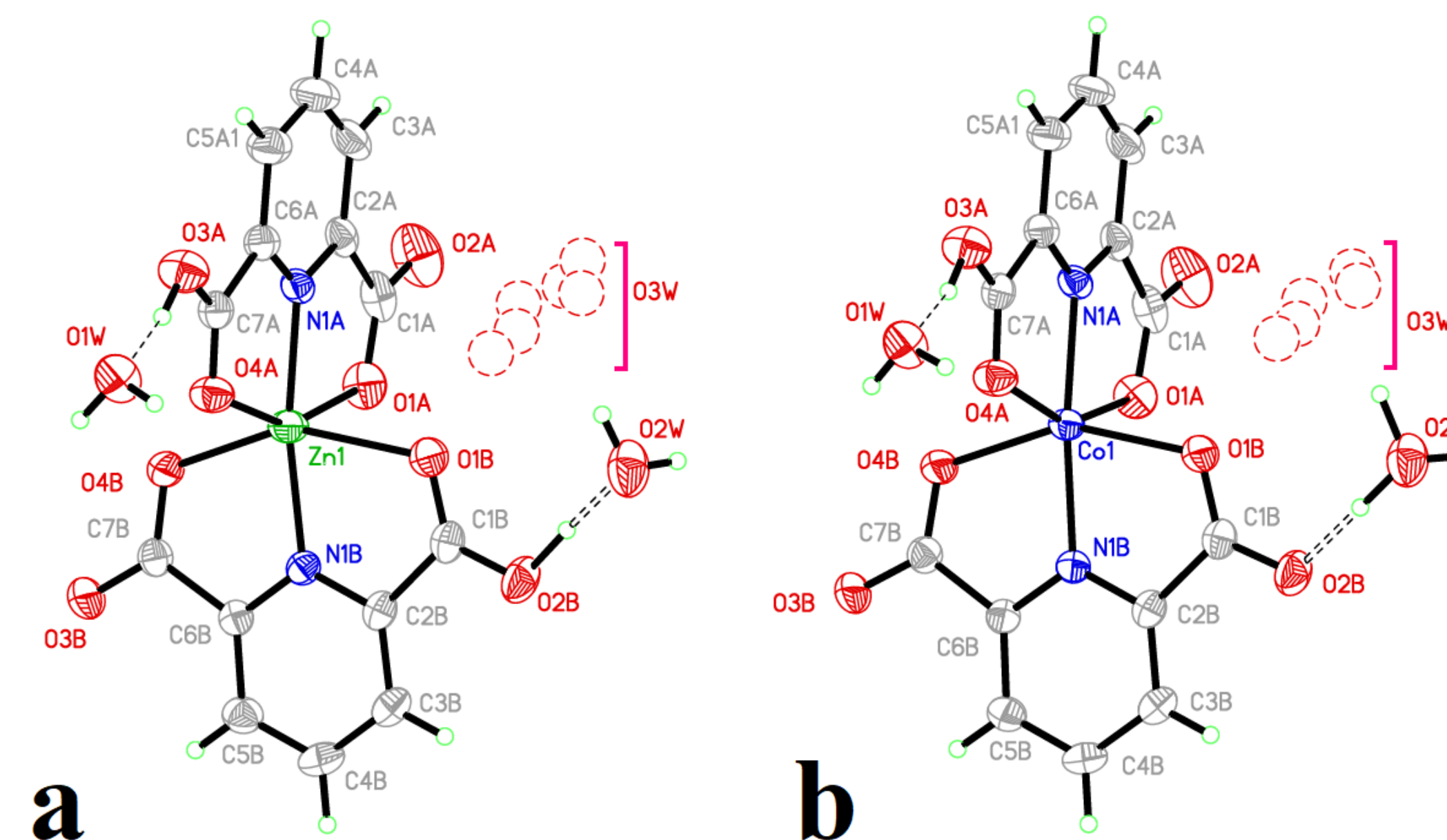


Figura 7

Conclusiones

- Los espectros de EPR de polvo del compuesto puro de Co(II) muestran espectros aproximadamente axiales típicos de Co(II) de alto espín (S=3/2) en coordinación octaédrica. En este compuesto puro no se observa estructura hiperfina resuelta, lo que indica la presencia de interacciones de intercambio entre iones Co(II) que colapsan la estructura hiperfina del ion Co(II) (I=7/2).
- En el compuesto de Zn(II) dopado con Co(II), se observa estructura hiperfina resuelta, lo que indica la presencia de iones Co(II) aislados y no interactuantes.
- Este trabajo muestra que EPR puede ser usado para evaluar interacciones débiles entre centros metálicos.
- EPR junto a técnicas magnéticas y DRX permiten entender y poder realizar análisis detallados de sistemas inorgánicos paramagnéticos y relacionar el magnetismo con la estructura de los caminos químicos que comunica a los iones en una red cristalina.

Referencias:

- (1) M. Pietrzak, et al, J. Am. Chem. Soc., **2007**, 129, 296.
- (2) E. Shimizu, et al, Inorg. Chem. Commun., **2004**, 7, 1191.
- (3) M. Mirzaei, et al, CrystEngComm, **2014**, 16, 5352.