

## 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, y se analizaron y racionalizaron mediante cálculos computacionales sobre la base de la teoría DFT.

## 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 (**1**) se disolvieron  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (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 (**2**) se disolvió  $\text{CO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2\text{Cu}$  (4 mmol, 0,221 g, Fluka) junto con ácido 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  $\mu\text{m}$  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.

## Estructura Cristalina y Molecular

La confirmación de que los sistemas obtenidos correspondían a las estructuras cristalinas reportadas se realizó mediante mediciones de difracción de rayos X en polvo en un difractómetro Shimadzu XD-D1. La estructura de **1** fue informada por primera vez por Takenaka et al (Takenaka, Furusaki et al. 1970), seguido de varios reportes sobre la misma estructura pero de calidad variable. La estructura de **2** se informó por primera vez por Cingi et al. (Cingi, Villa et al. 1971).

CuPic cristaliza en el sistema triclínico, grupo espacial P-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  $\pi-\pi$  entre anillos piridínicos.

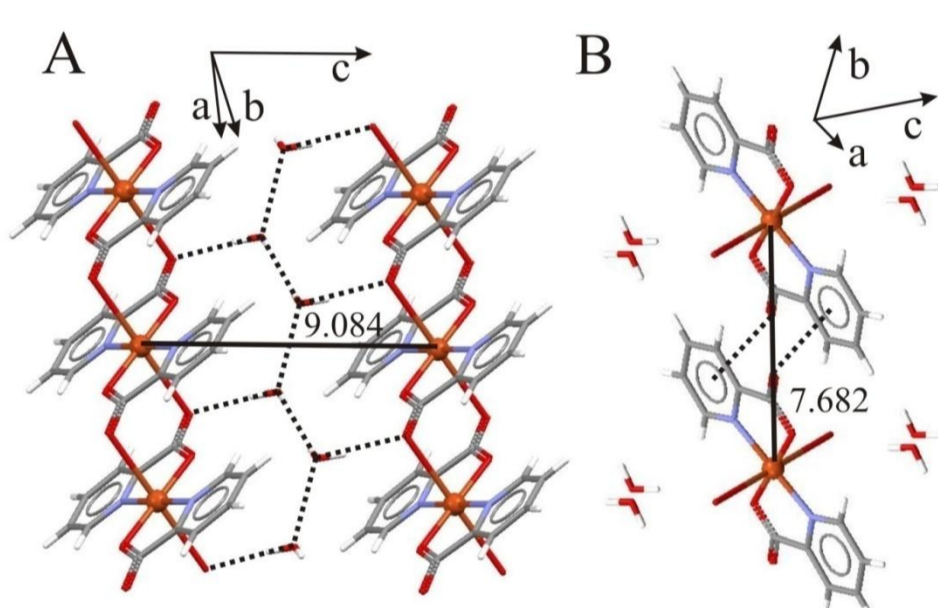


Figura 1

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 cristalográfico *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... $\pi$  entre el grupo carboxilato y el anillo piridínico de moléculas de picolínico adyacentes (Fig. 1B).

Hay 24 estructuras cristalográficas reportadas de CuPic en el Base Crystallográfica de Cambridge (CCDC). La mayoría de ellas se determinaron a temperatura ambiente, mientras que otras a temperaturas en el rango de 99-180 K. Una inspección minuciosa de los parámetros de celda para 22 de estas estructuras revela una distorsión leve pero no despreciable de la celda unitaria del cristal en función de la temperatura (Fig. 2).

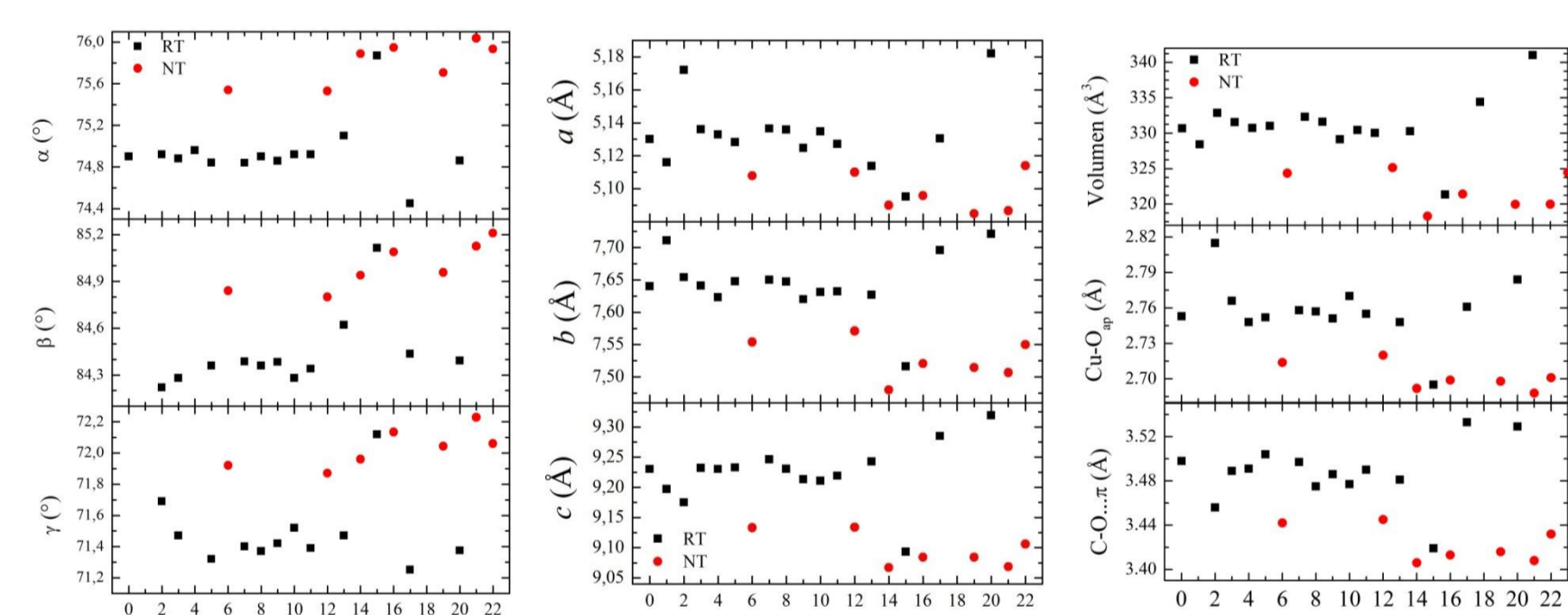


Figura 2

A medida que la temperatura disminuye, las longitudes de los ejes cristalográficos de la celda unitaria (*a*, *b*, *c*) y el volumen de la celda unitaria disminuyen, mientras que los ángulos entre los ejes ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) aumentan (Fig. 2). Sorprendentemente, esta distorsión dependiente de la temperatura produce a bajas temperaturas el acortamiento tanto de la distancia Cu-O<sub>ap</sub> como de la separación entre los restos de ácido picolínico que interactúan a través de interacciones C-O... $\pi$  (Fig. 2).

CuDipic cristaliza en el sistema monoclínico, grupo espacial P2<sub>1</sub>/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<sub>2</sub> 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. 3A. CuA y CuB están unidos por un camino químico mixto con subcamino -Cu-O3-Cu-, en las que O3 es un ligando ecuatorial para uno de los átomos de cobre mientras que apical para el otro, -Cu-O5...O1-Cu-, y -Cu-O6...O2-C-O1-Cu-.

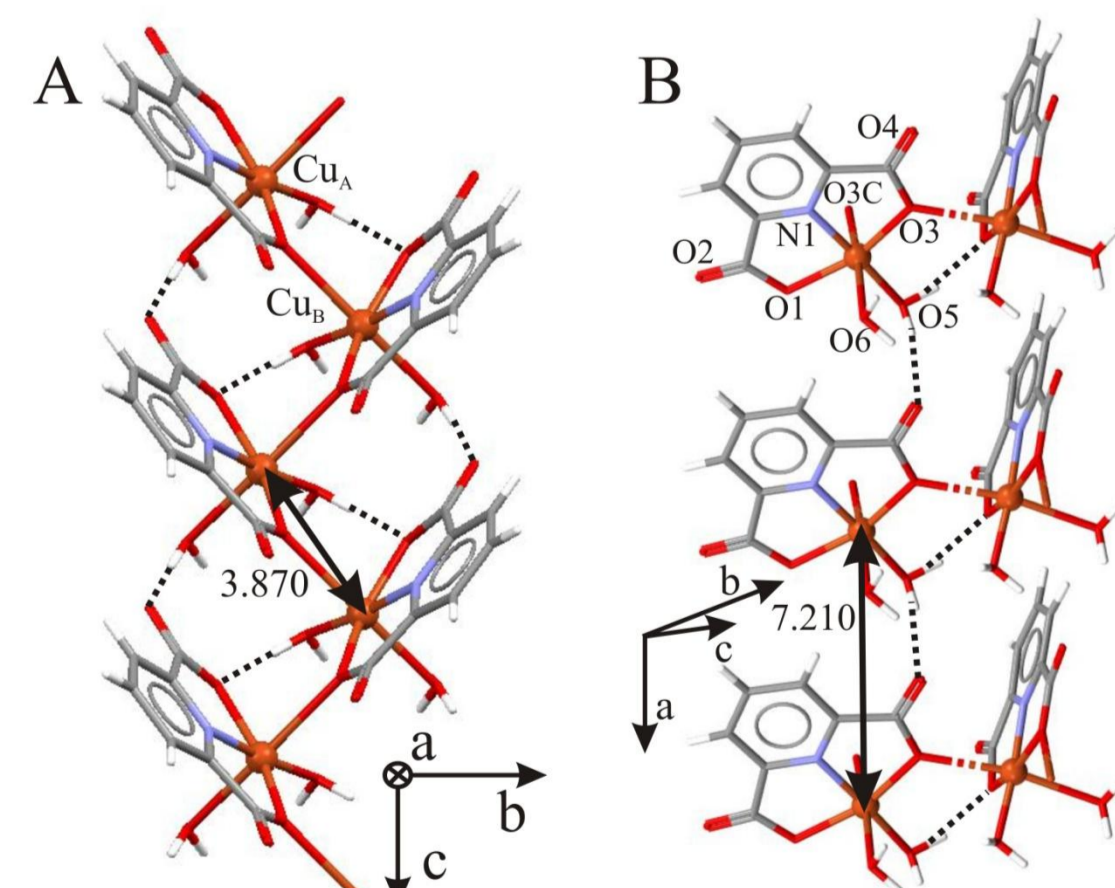


Figura 3

Estas interacciones dan lugar a cadenas en zigzag 1D de iones Cu(II) que corren a lo largo del eje cristalográfico *c* (ver Fig. 3A), que además se estabilizan como se muestra en la Fig. 3B.

## Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)

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.

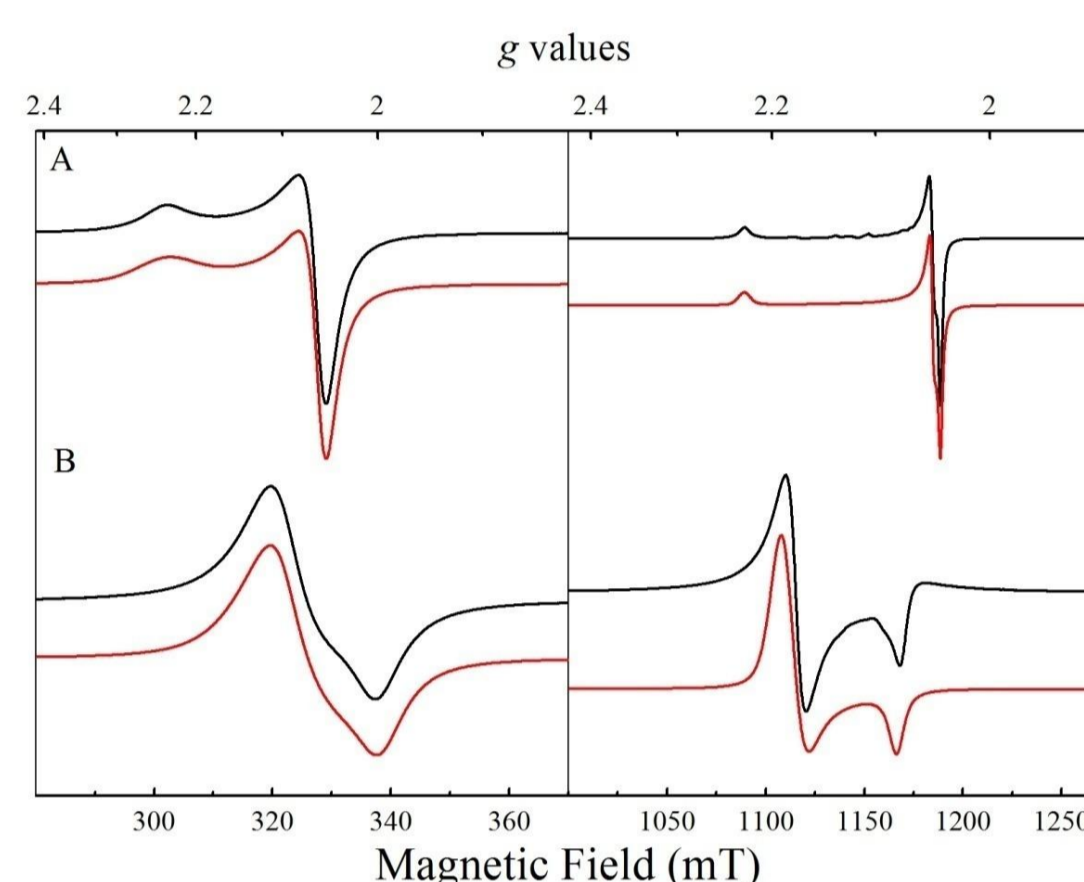


Figura 4

Los espectros de EPR en muestras policristalinas tomados en bandas X y Q de CuPic a temperatura ambiente (Fig. 4A) muestran una simetría casi axial ( $g_{\parallel, \perp} = 2,239, 2,059$ , banda X;  $g_{\parallel, \perp} = 2,229, 2,049, 2,042$ , 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  $g_{\parallel} > g_{\perp}$  ( $g_{\parallel, \perp} = 2,089, 2,191$ , banda X;  $g_{\parallel, \perp} = 2,085, 2,188$ , banda Q) (Fig. 4B). 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 muestra un comportamiento ambiguo, y no puede clasificarse como 1D o 3D desde un punto de vista magnético.

## Susceptibilidad Magnética

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.

Los resultados de la susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura ( $\chi$ ) de CuPic y CuDipic se muestran en los paneles superior e inferior, respectivamente, de la Fig. 5. Ambos compuestos muestran un comportamiento de Curie-Weiss típico de los centros mononucleares de Cu(II) débilmente acoplados por intercambio. A pesar de que  $1/\chi$  vs  $T$  gráfico de CuPic muestra un comportamiento lineal, el gráfico de  $\chi T$  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. 5, 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  $\chi T$  vs  $T$  de CuDipic indica acoplamiento ferromagnético entre iones de Cu(II) en todo el rango de temperatura (Fig. 5, 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.

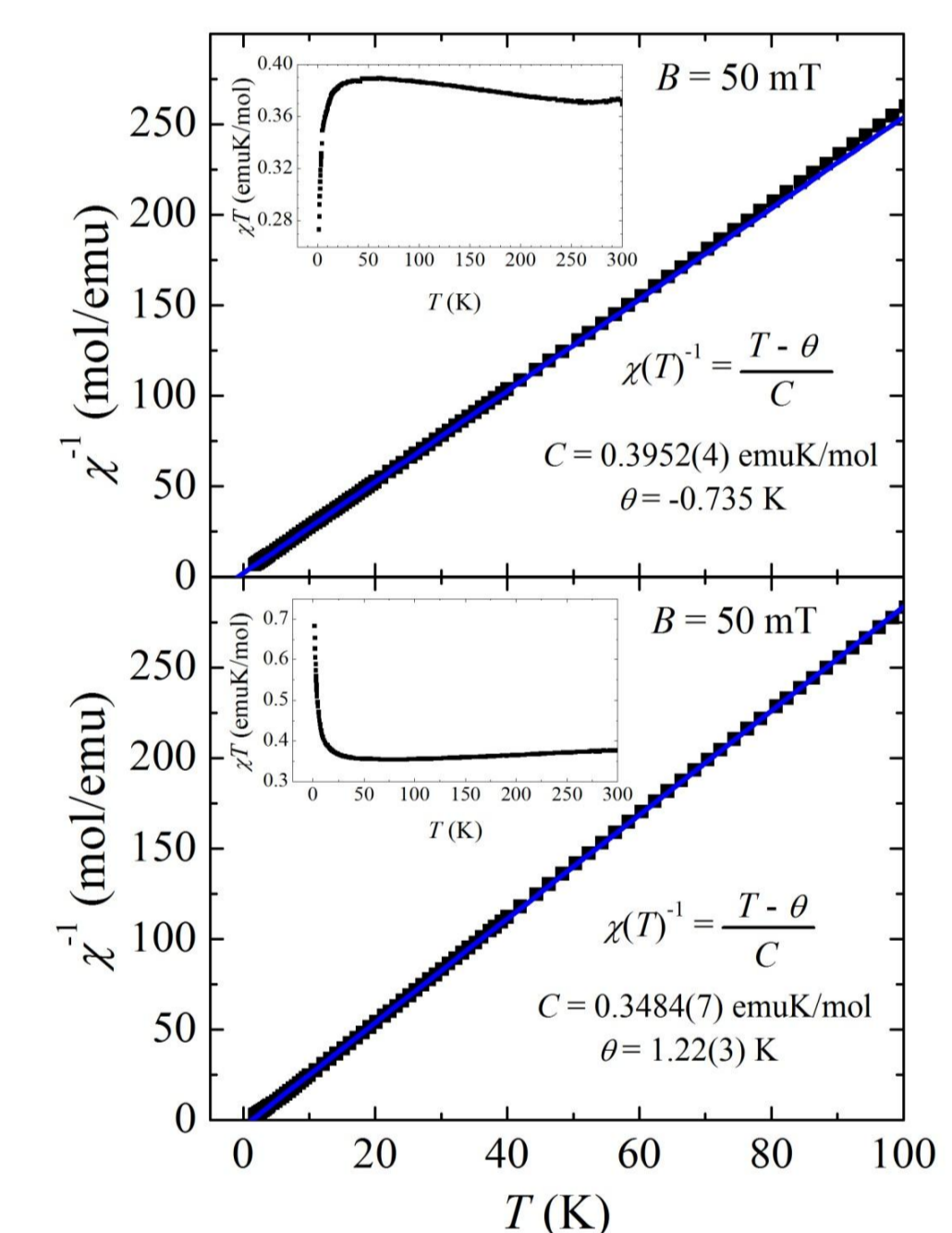


Figura 5

## Cálculos Computacionales

Los cálculos computacionales utilizando dos estructuras cristalográficas reportadas para CuPic, muestran un acoplamiento intracadena ferromagnético con  $2J = 0,85$  cm<sup>-1</sup> y 1,2 cm<sup>-1</sup> para esas estructuras, respectivamente. Los valores diferentes están relacionados con pequeñas diferencias estructurales, es decir, distancias Cu-O<sub>ap</sub> y Cu-O<sub>eq</sub>, pero son indicativos del signo y la magnitud de la interacción de intercambio para este compuesto.

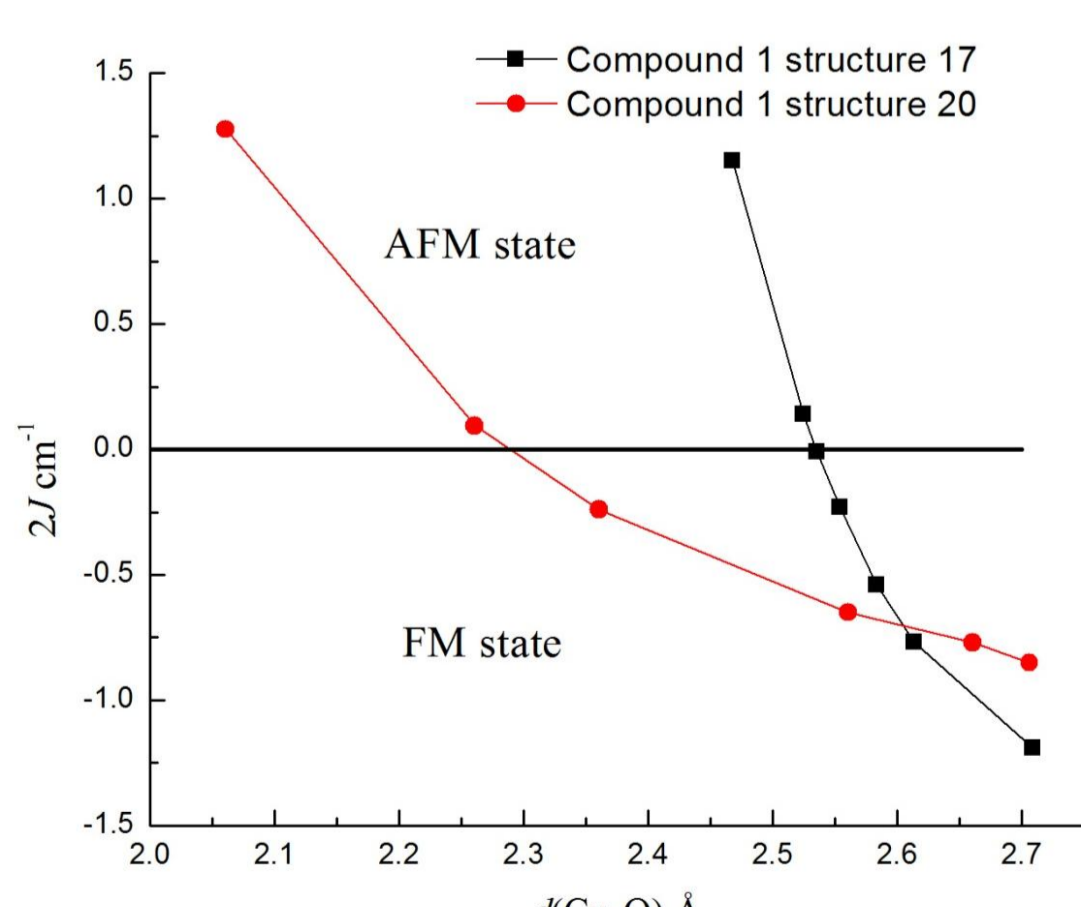


Figura 6

Esta interacción de intercambio corresponde a los dobles enlaces Cu-O<sub>eq</sub>-C-O<sub>ap</sub>-Cu y las interacciones hidrofóbicas entre las moléculas aromáticas (Fig. 1). La constante de acoplamiento intracadena calculada asumiendo dos modelos diméricos de cadenas aisladas está dentro del error del método teórico utilizado ( $J < 0,01$  cm<sup>-1</sup>), lo que sugiere la naturaleza 1D de CuPic. Los cálculos están en línea con los datos de susceptibilidad magnética (Fig. 5) en el rango de temperatura 2 - 50 K.

Además, los cálculos mostraron que el acortamiento de la distancia Cu-O<sub>ap</sub> produce acoplamientos ferromagnéticos más bajos, que se vuelven antiferromagnéticos a distancias inferiores (Fig. 6). Esta transición implica la deslocalización de la densidad de espín no apareado de cobre en el ligando apical a cobre.

Los cálculos computacionales para CuDipic indicaron en conjunto que los caminos químicos que unen los centros de Cu(II) transmiten interacciones de intercambio ferromagnético, y permitieron determinar  $J_1 = 1,52$  cm<sup>-1</sup>,  $J_2 = 0,7$  cm<sup>-1</sup> y  $J_3 = 0,15$  cm<sup>-1</sup>, donde los diferentes valores corresponden a diferentes caminos químicos que conectan los iones Cu(II).

## 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. Esto se confirmó a partir de la espectroscopia de EPR en monocristal orientado.
- El acortamiento de la distancia Cu-O<sub>ap</sub> al bajar la temperatura provoca en CuPic una transición FM  $\rightarrow$  AFM.
- CuDipic presenta un comportamiento magnético ambiguo. El EPR en monocristal indica que la cadena en zigzag estructural 1D presenta un comportamiento magnético que no se puede asignar ni como 3D ni como 1D. Las mediciones de susceptibilidad magnética junto con los cálculos computacionales mostraron que los caminos químicos que dan lugar a la cadena 1D transmiten interacciones de intercambio ferromagnéticas.

## Referencias:

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