

Introducción

El Co(II) es un ión de transición $3d^7$ que puede presentarse bajo la forma de bajo spin ($S=1/2$) o alto spin ($S=3/2$) dependiendo de la relación entre la energía del campo cristalino y la energía de apareamiento de los electrones. Así como existen en la naturaleza muchas metaloproteínas que contienen metales de transición con un único electrón desapareado, como por ejemplo proteínas de cobre y molibdeno, también existen muchas que contienen metales de transición con un número mayor de electrones desapareados, es decir con spins mayores que 1/2 (proteínas de Fe(II) y Fe(III)). 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 spin (1).

La evaluación de estas propiedades es importante pues permite analizar la capacidad de un camino químico para efectuar deslocalización electrónica y entender sistemas más complejos como son las enzimas redox y las proteínas de transferencia electrónica. En este trabajo se sintetizó y cristalizó un complejo dímérico puro de Co(II) con ácido tiodiacético y fenantrolina, y también se generaron sistemas dopados en matrices de Zn(II) utilizando el mismo ligando. Se realizaron mediciones magnéticas y de EPR en muestras de polvo, lo que permitió evaluar propiedades electrónicas del ión Co(II).

Las propiedades magnéticas de sistemas díméricos de Co(II) son poco comprendidas respecto al caso de los iones aislados. Debido a que los iones Co(II) presentan propiedades magnéticas muy anisotrópicas, las interacciones magnéticas entre dos o más iones también son intrínsecamente anisotrópicas. La anisotropía de estas interacciones no se entiende completamente, y el trabajo aquí se centra en tratar de dilucidar este tipo de interacciones.

Síntesis y cristalización

El complejo puro $[Co(II)(tda)(phen)]_2$ [1] se preparó mezclando tres soluciones. Una solución de $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$, la cual se obtuvo al disolver 1.1218 g (4.5 mmol) del reactivo en 50 ml de agua, una solución de ácido tiodiacético, la cual se obtuvo al disolver 1.8018 g (12.0 mmol) en 20 ml de etanol 99% y una solución de 1,10-fenantrolina, la cual se obtuvo al disolver 0.9192 g (5.0 mmol) en 30 ml de etanol 99%.

Se agitó cada solución en forma individual y luego se agregaron en el siguiente orden: 1ro: solución de $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ en agua; 2do: solución de ácido tiodiacético en etanol; 3ro: solución de 1,10-fenantrolina en etanol. Se dejó en agitación y una vez disueltos todos los componentes, se filtró la solución utilizando una membrana de acetato de celulosa de 0,22 mm de tamaño de poro. Luego, se almacenó dicha solución a 50°C en estufa. La solución final obtenida presentó coloración naranja-rojiza intensa y luego de una lenta evaporación (aproximadamente 8-9 días) se observaron cristales de la misma coloración. El rendimiento de la síntesis obtenido fue de aproximadamente 87% (1.3313 g).

Los compuestos dopados se prepararon mezclando la solución del complejo puro $[Co(II)(tda)(phen)]_2$ antes mencionada con una solución de $[Zn(II)(tda)(phen)]_2$ en la proporción adecuada de manera de obtener la relación Co(II)-Zn(II) deseada. La solución $[Zn(II)(tda)(phen)]_2$ se preparó disolviendo $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot (H_2O)_2$ 0,1243 g (1,1 mmol) en 12,5 ml de agua destilada, 0,2245 g (3,0 mmol) de ácido tiodiacético en 5 ml de agua destilada y 0,1126 g (1,3 mmol) de 1,10-fenantrolina en 7,5 ml de una mezcla 50%-50% de etanol-agua destilada.

Así, se cristalizaron los compuestos dopados $Co(II)Zn(II)(tda)(phen)_2$ (1:1) [2], $Co(II)Zn(II)(tda)(phen)_2$ (1:5) [3], y $Co(II)Zn(II)(tda)(phen)_2$ (1:10) [4], los cuales contienen 50% [2], 20% [3] y 10% [4] de Co(II), respectivamente.

A partir del estudio de estos compuestos se pretende obtener información sobre las propiedades electrónicas del ión Co(II) en entornos de coordinación similares a los ya estudiados para el compuesto de cobre (2) y zinc (3).

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 los compuestos dopados, 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

En la Fig. 3 se observa el espectro de EPR de polvo del compuesto puro [1] y de los dopados con zinc ([2], [3] y [4]) en relación Co(II)/Zn(II) 1:1, 1:5 y 1:10 respectivamente, tomados a temperatura de helio líquido. El primero corresponde a un espectro con resonancias anchas entre 55 y 200 mT correspondiente a la señal de un dímero de Co(II) de alto spin con ausencia de estructura hiperfina resuelta, lo cual indica la presencia de interacciones de intercambio que está colapsando dicha estructura.

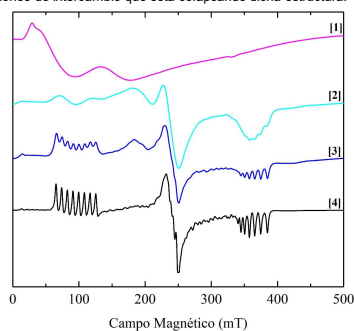


Figura 3

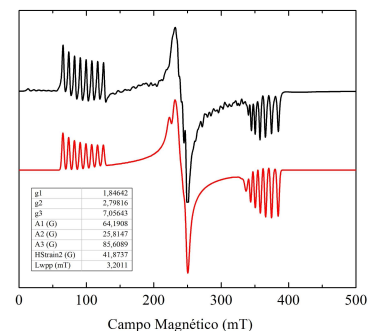


Figura 4

En el espectro correspondiente al compuesto magnéticamente más diluido [4] ($CoZnTF$ 1:10 \equiv 1 ion de Co por cada 10 iones de Zn) de la Fig. 3, se observa una gran cantidad de resonancias. Esta proporción de iones Zn(II) respecto a los iones Co(II) permite considerar ausencia de interacciones de intercambio entre iones Co(II), razón por la cual se observa un patrón de resonancias de un ión Co(II) aislado con 2+1 líneas hiperfinas, siendo $I = 7/2$ (espín nuclear del Co(II)).

En la Fig. 4 se muestra el espectro del compuesto [4] ($CoZnTF$ 1:10) y la simulación del mismo, en donde se obtiene como resultado un espectro con simetría rómbica ($g_{1,2,3} = 1,846, 2,798, 7,056$), típicos de iones Co(II) aislados de alto spin en coordinación octaédrica, con valores de parámetros hiperfinos $A_{1,2,3} = 64,2, 25,8$ y $85,6$ mT y un ancho de línea Lorentziano de 3,2 mT.

Susceptibilidad y Magnetización

También se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética y de magnetización en muestras del dímero puro [1].

Las mediciones de susceptibilidad magnética se realizaron entre (2-300) K aplicando un campo magnético de 50 mT y las mediciones de magnetización se realizaron entre (0-50000) Oe a tres temperaturas diferentes. Los resultados se pueden observar en la Fig. 5 y 6 respectivamente.

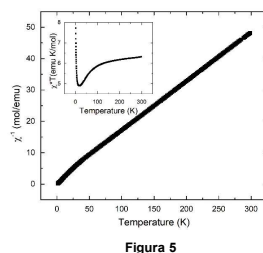


Figura 5

Inversa de la susceptibilidad magnética χ^{-1} vs temperatura (K) para el compuesto puro $[Co(II)(tda)(phen)]_2$. En el inset se muestran los valores de $\chi \cdot T$ vs temperatura (K).

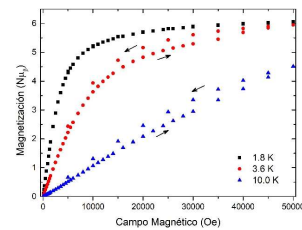


Figura 6

Curva de magnetización molar obtenida para muestra policristalina del compuesto puro $[Co(II)(tda)(phen)]_2$ en función de campo magnético para tres valores de temperatura.

Estructura Cristalina y Molecular

El compuesto puro $[Co(II)(tda)(phen)]_2 \cdot 2H_2O$ [1] cristaliza bajo el grupo espacial monoclinico $C2/c$, $Z=4$, siendo ésta una estructura no reportada aún. La estructura cristalina consiste en un dímero de centros simétricos de iones Co(II) separados por una distancia de 3,216 Å, unidos por dos puentes $\mu-O$ (Fig. 1).

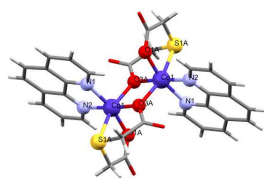


Figura 1

Cada átomo de Co(II) se encuentra en un entorno octaédrico distorsionado, donde la posición ecuatorial está ocupada por dos átomos de nitrógeno (N1 y N2) y dos átomos de oxígeno (O2 y O4) provenientes de los ligandos 1,10-fenantrolina y ácido tiodiacético, respectivamente.

Las posiciones axiales están ocupadas por un átomo de azufre (S1) y uno de oxígeno (O2) provenientes de las dos moléculas de tiodiacetato relacionadas por el centro de inversión. Los iones Co(II) comparten los ligandos O2, que se encuentra en posición apical respecto a uno de los átomos de Co(II) y en posición ecuatorial respecto al otro átomo de Co(II).

Se encuentran cuatro dímeros químicamente idénticos dentro de la celda unitaria relacionados por las operaciones de simetría del grupo espacial $C2/c$ (Fig. 2). Los dímeros tipo A o tipo B, relacionados por una traslación, son magnéticamente equivalentes. Los dímeros A y B están relacionados por una rotación de 180° (C_2) más una traslación y por lo tanto son magnéticamente no equivalentes.

Los planos de las moléculas de fenantrolina de dos dímeros adyacentes del mismo tipo (A-A o B-B) son paralelos y se encuentran a una distancia de 3,347 Å, mientras que los planos de las fenantrolinas de distintos tipos de dímeros (A-B) forman un ángulo de $4,84^\circ$, con la distancia más pequeña entre ellos siendo 3,182 Å.

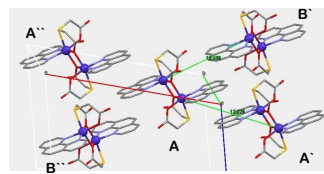


Figura 2

Estas distancias sugieren una interacción $\pi-\pi$ entre los electrones deslocalizados de cada fenantrolina (π -stacking), las cuales son capaces de transmitir interacciones magnéticas⁹. En la Fig. 2 se muestra un dímero (tipo A) con sus cuatro primeros vecinos (dos tipo A y dos tipo B), y las distancias entre sus centros de inversión.

Referencias:

- (1) Rizzi et al. Inorg. Chem., 2003, 42, 4409-4416.
- (2) Neuman et al. Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114: 13069-13075.
- (3) Neuman et al. Inorganic Chemistry Frontiers, 2015, 2: 837-845.

Conclusiones

- Los resultados obtenidos por EPR de polvo para el compuesto puro muestran un espectro típico de un dímero de Co(II) de alto spin con ausencia de estructura hiperfina resuelta, lo cual indica la presencia de interacciones de intercambio entre iones Co(II).
- En el espectro correspondiente al compuesto magnéticamente más diluido ($CoZnTF$ 1:10 \equiv 1 ion de Co por cada 10 iones de Zn) se observa una gran cantidad de resonancias, dado que esta proporción de iones Zn respecto a los iones Co permite considerar ausencia de interacciones de intercambio entre iones Co(II), y como resultado se observa un patrón de resonancias de un ión Co(II) aislado con 2+1 líneas hiperfinas, con $I = 7/2$ (espín nuclear del Co(II)).