



Encuentro
de JÓVENES
INVESTIGADORES

SÍNTESIS, CRISTALIZACIÓN Y ANÁLISIS POR EPR Y UV-VIS DEL COMPLEJO DE CU-DIPICOLÍNICO

Alejandro J. Zapata

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

Director: Dr. Carlos D. Brondino

Co-Directora: Dra. Ana Laura Pérez

Área: Ciencias Exactas

Palabras clave: Complejos metálicos, EPR, Cobre

INTRODUCCIÓN

El estudio de la estructura electrónica y las propiedades magnéticas de compuestos de metales de transición paramagnéticos de Cu(II) es un área de relevancia en la química bioinorgánica, magnetismo molecular y en los últimos años en spintrónica. El ion Cu(II) es un metal de transición de configuración electrónica [Ar] $3d^9$ con un electrón desapareado ($S = 1/2$) y de gran relevancia en la biología ya que participa en el sitio activo de varias enzimas redox, como por ejemplo la nitrito-reductasa, la tirosinasa y la catecol oxidasa, proteínas de transporte como la hemocianina y proteínas de transferencia electrónica como la pseudoazurina (Solomon E.I. et al, 2001). Por otro lado, los ácidos policarboxílicos se utilizan en la síntesis de complejos metálicos de Cu(II) ya que sirven como bloques de construcción de redes iónicas complejas, involucradas en proceso de transferencia de protones (Shimizu E., et al, 2004). Entre estos ácidos, el ácido dipicolínico (ácido-2,6-piridindicarboxílico) ha despertado gran interés por su alta afinidad para formar puentes de hidrógeno fuertes y estar presentes en varias actividades biológicas del metabolismo humano. Los estudios estructurales en estos compuestos proveen información relevante sobre las interacciones entre centros metálicos.

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 de relevancia ya que puede extenderse al estudio de procesos de transferencia electrónica en enzimas redox (Rizzi A.C., et al, 2016).

TITULO DEL PROYECTO: Metaloenzimas de los ciclos del carbono y nitrógeno: Correlación entre la estructura y las propiedades fisicoquímicas de centros metálicos.

INSTRUMENTO: CAI+D TIPO II 50620190100048LI

AÑO DE CONVOCATORIA: 2020

ORGANISMO FINANCIADOR: UNL

DIRECTOR: Carlos Dante Brondino



OBJETIVOS

- Sintetizar, cristalizar y caracterizar por espectroscopía de EPR y UV-Vis el complejo del ion Cu(II) con ácido dipicolínico (CuDo).
- Realizar estudios de EPR en muestras policristalinas y en monocristales orientados con el fin de evaluar la estructura electrónica del ion y las interacciones que aparecen entre ellos.
- Estudiar las propiedades electrónicas del ion Cu(II) en CuDo mediante espectroscopia UV-Vis en solución.

METODOLOGÍA

Para obtener el complejo Cu-Dipicolínico (CuDo) se disolvieron 1 mmol de acetato de cobre (Fluka) y 2 mmol de ácido dipicolínico (Sigma) en 50 mL agua destilada, agitando a temperatura 50°C durante 10 minutos, lo que resultó en una solución azul-celeste. Luego, se filtró la solución utilizando una membrana de acetato de celulosa (Maine Manufacturing, LLC) de 0,22 μm de poro. La solución filtrada se evaporó en una estufa a 40°C por dos semanas, proceso que derivó en la obtención de monocristales prismáticos de color azul oscuro, los cuales son estables fuera de la solución madre e insolubles en agua.

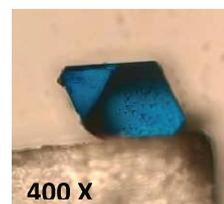


Figura 1. Vista de un monocristal de CuDo con el microscopio

Los espectros de EPR fueron tomados con un espectrómetro Bruker EMX plus, usando una cavidad rectangular y un campo de modulación de 100 kHz. Las mediciones en muestras policristalinas fueron obtenidas en bandas X y Q a temperatura ambiente. Para las mediciones en monocristal orientado, se determinó previamente la morfología del cristal usando un microscopio goniométrico Carl Zeiss. Para las medidas de EPR en monocristal se montó un monocristal sobre un cristal cúbico de KCl (definiendo un sistema de referencia ortogonal xyz), que luego se apoyó sobre una cuña con un ángulo de 54,44°. Este sistema se colocó en un pedestal cilíndrico de Rexolite® solidario a un goniómetro, el cual se introdujo en la cavidad resonante del espectrómetro de EPR, y se adquirieron espectros desde 0° a 180° cada 10°, en los planos cristalinos *ab*, *ca* y *cb* del monocristal.

En las mediciones de EPR del monocristal se determinó la posición central B_0 de las resonancias observadas y se calculó el factor g para cada orientación, utilizando la ecuación (1)

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

La variación angular del factor g^2 fue ajustada con la ecuación (2)

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



RESULTADOS

Estructura cristalina y molecular

Se sintetizó y cristalizó un compuesto puro de Cu(II) con ácido dipicolínico (CuDo), cuya estructura fue previamente reportada por otros autores mediante difracción de rayos X de monocristal (Sileo E.E., 1996). CuDo cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico $Pnna$ ($Z = 4$). El metal está coordinado a cuatro átomos de oxígeno carboxílicos y dos átomos de nitrógeno piridínicos, dando una geometría octaédrica ligeramente distorsionada (Figura 2). Las posiciones apicales están ocupadas por los átomos de oxígeno O3 y O3A, con distancias de enlace $\text{Cu1-O3} = 2,425(13) \text{ \AA}$ y $\text{Cu1-O3A} = 2,425(13) \text{ \AA}$. El plano ecuatorial está formado por dos átomos de oxígeno, O1 y O1A, con distancias de enlace $\text{Cu1-O1} = 2,008(13) \text{ \AA}$ y $\text{Cu1-O1A} = 2,008(13) \text{ \AA}$, y dos átomos de nitrógeno N1 y N2, con longitudes de enlace Cu1-N1 y Cu1-N2 de $1,911(14) \text{ \AA}$ y $2,011(14) \text{ \AA}$ respectivamente.

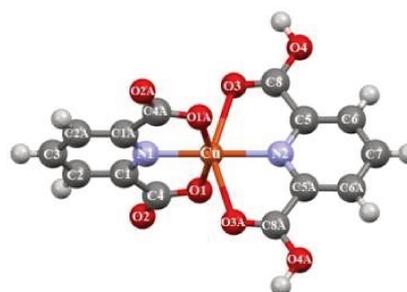


Figura 2. Coordinación octaédrica del ion Cu(II) en CuDo

EPR de muestras poli y monocristalina

En la Figura 3 se muestran los espectros de EPR de polvo de CuDo obtenidos a temperatura ambiente en bandas X y Q (Paneles A y B, respectivamente). Los espectros muestran simetría rómbica sin evidencia de estructura hiperfina resuelta con el núcleo de cobre ($I = 3/2$).

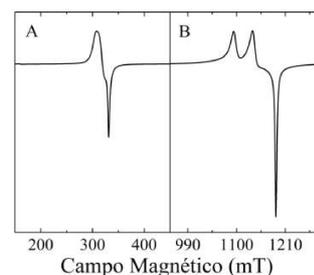


Figura 3. Espectros de EPR de polvo

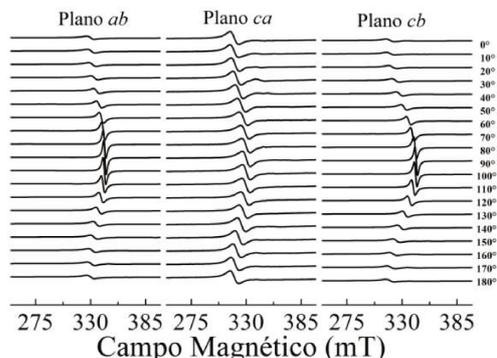


Figura 4. Espectros de EPR del monocristal de CuDo en los tres planos cristalinos (ab , ca y cb).

utilizando derivadas de funciones Lorentziana y se determinó el factor g para cada orientación utilizando la ecuación (1). Utilizando la ecuación (2), se determinó la matriz g^2 cuyos autovalores fueron: $g_1 = 2,0492(7)$, $g_2 = 2,1331(7)$, $g_3 = 2,2148(6)$, a partir de los cuales se determinaron los parámetros moleculares $g_{\perp} = 2,0492(7)$ y $g_{\parallel} = 2,293(1)$.

Espectros UV-Vis de muestra en solución

Cuando el ion Cu(II) se encuentra coordinado a un conjunto de ligandos con simetría octaédrica, sus orbitales $3d$ se desdoblan en dos grupos: T_{2g} y E_g con diferente energía. En particular, el ion Cu(II) por poseer un espín semientero ($S = 1/2$) experimenta el efecto Jahn-Teller, que consiste en un desdoblamiento de los orbitales E_g y T_{2g} , minimizando la energía del sistema. La distorsión Jahn-

Teller en Cu(II) implica la elongación del octaedro regular resultando en un octaedro elongado a lo largo de una dirección denominada "z" o axial (octaedro con distorsión tetragonal), como es el caso de CuDo. La banda ancha entre 600 y 900 nm observada en el espectro electrónico UV-Vis (Figura 5) medido en solución acuosa se debe transiciones entre orbitales d con energías diferentes producto de la distorsión Jahn-Teller (Transiciones $d-d$).

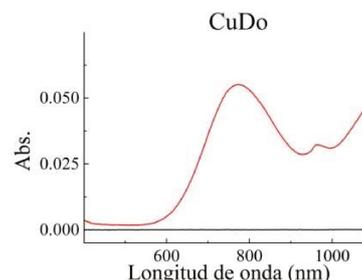


Figura 5. Espectro UV-Vis de solución acuosa del complejo CuDo

CONCLUSIONES

- Se logró obtener el complejo CuDo reportado previamente por otros autores.
- Se determinó el hábito (morfología externa del cristal) de crecimiento cristalino, lo cual permitió realizar mediciones de espectroscopía de EPR en monocristal orientado.
- El hecho que los espectros de EPR muestren una única línea de resonancia con forma Lorentziana indica que los iones Cu(II) magnéticamente equivalentes y no equivalentes se encuentran colapsados por intercambio (J).
- Los valores de g_{\perp} , y g_{\parallel} permitieron determinar que el electrón desapareado se encuentra en el orbital $d_{x^2-y^2}$ del ion Cu(II).
- La banda de absorción entre 600 y 900 nm se origina debido a transiciones entre orbitales d del sitio de Cu(II) que se desdoblan en energía por efecto Jahn-Teller.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Rizzi, A. C.; Neuman, N. I.; González, P. J.; Brondino, C. D., 2016. EPR as a Tool for Study of Isolated and Coupled Paramagnetic Centers in Coordination Compounds and Macromolecules of Biological Interest. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 192-207. DOI: 10.1002/ejic.201501111

Shimizu E., et al, 2004. Synthesis and Crystal Structure of Metal Complexes with 4,5-imidazole-dicarboxylate Chelates: Self-assembled Structures Via $NH\cdots O=C$ Intermolecular Hydrogens Bonds. *Inorganic Chemistry Communication*, 7,1191-1194.

Sileo E. E., Blesa M. A., Rigotti G., Rivero B. E., Castellano E. E., 1996. The Crystal Chemistry of Copper(II) Dipicolinates. *Polyhedron*, Vol 15, 4531-4540. DOI10.1016/0277-5387(96)00189-1.

Solomon, E. I.; Chen, P.; Metz, M.; Lee, S. K.; Palmer, A. E., 2001. Oxygen Binding, Activation, and Reduction to Water by Copper Proteins. *Angewandte Chemie – International Edition*, Vol 40, 4570-4590.

