



## ESTUDIO DE PROPIEDADES ELECTRÓNICAS E INTERACCIONES MAGNÉTICAS EN COMPLEJOS METÁLICOS PARAMAGNÉTICOS

Ana Laura Pérez

Doctorado en Ciencias Biológicas

Director: Dr. Carlos Dante Brondino; codirector: Dr. Alberto Claudio Rizzi

Lugar de Realización: Departamento de Física – Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas – Universidad Nacional del Litoral.

Fecha de la defensa: 28 de febrero de 2020

laura24\_89@hotmail.com

### Resumen

El estudio de las propiedades magnéticas en complejos inorgánicos es un campo de investigación muy activo y de mucho desarrollo en las últimas décadas, ya que permite entender distintos tipos de problemáticas en disciplinas científicas tan disímiles como son el Magnetismo Molecular y la Físicoquímica de metaloproteínas. El objetivo de este trabajo de Tesis es estudiar y caracterizar sistemas extendidos donde los iones metálicos están unidos por caminos químicos no covalentes (interacciones hidrofóbicas y puentes de hidrógeno), que pueden transmitir interacciones de intercambio. En particular se estudian las propiedades estructurales, espectroscópicas y magnéticas de compuestos de Cu(II) ( $S = \frac{1}{2}$ ) y Co(II) de alto espín ( $S = 3/2$ ) utilizando difracción de rayos X, espectroscopia de EPR, mediciones magnéticas y cálculos computacionales. Los compuestos estudiados fueron Cu(II)-Ácido Dipicolínico (CuDipic), Co(II)-Ácido Picolínico (CoPic) y CoPic dopado con Cu(II) [CuCoPic] y su análogo isoestructural Zn(II)-Ácido Picolínico (ZnPic) dopado con iones Cu(II) y Co(II) (CuZnPic y CoZnPic, respectivamente).

CuDipic presenta una red extendida de iones Cu(II) magnéticamente equivalentes en el que los centros metálicos están unidos por interacciones hidrofóbicas y puentes de hidrógeno que involucran diferentes topologías. Mediciones de Weiss en el rango de susceptibilidad magnética muestran un comportamiento Curie 100 K, que permitió evaluar una constante de acoplamiento por intercambio de  $1,8$  entre iones Cu(II)  $J_0,79$  (4)  $\text{cm}^3 = 10^3$ , lo que indica que los iones Cu(II) están débilmente acoplados antiferromagnéticamente. El experimento de EPR de monocristal analizado de acuerdo con el modelo de Anderson de colapso por intercambio, permitió evaluar  $|J| = 0,6$  (1)  $\text{cm}^3$ . Cálculos computacionales permitieron concluir que los caminos químicos más relevantes para transmitir intercambio son las interacciones hidrofóbicas ( ) y el camino químico mixto que involucra un puente de metal y CO...O-Cu-hidrógeno con un grupo carboxilato ( $\text{ecO} \dots \text{O} = \text{C}_{\text{ec}}$ ).

El otro compuesto estudiado en ésta Tesis, CoPic, cristaliza en el sistema cristalino monoclinico y consiste de cadenas de iones Co(II) magnéticamente inequivalentes que se extienden a lo largo del eje *b* del cristal, donde los iones Co(II) equivalentes dentro de cada cadena están unidos por un doble puente de hidrógeno simétrico. Mediciones de magnetización permitieron evaluar el parámetro axial *D* del ZFS ( $D = 68,0(1) \text{ cm}^4$ ) lo que indica que el doblete fundamental del ion Co(II) de alto espín ( $S = 3/2$ ) corresponde al doblete  $\pm 1/2$ . El análisis de los resultados obtenidos por mediciones de susceptibilidad magnética a baja temperatura mostró una interacción antiferromagnética  $J_{1/2 \text{ Co}}(\text{Co}) = 1,07(1) \text{ cm}^4$ , que puede atribuirse principalmente a la interacción de intercambio entre iones Co(II) magnéticamente equivalentes.

Para evaluar acoplamiento por intercambio en sistemas formados por dos iones metálicos paramagnéticos de distinta naturaleza química y con propiedades electrónicas diferentes, se sintetizaron y cristalizaron los compuestos CuCoPic y CuZnPic. Utilizando el modelo de Anderson de colapso por intercambio en los resultados obtenidos de los experimentos de EPR se pudo evaluar  $|J|_{\text{Cu-Co}} = 0,0015(2) \text{ cm}^4$ . Los experimentos de EPR en conjunto con los cálculos computacionales, permitieron comprobar que el ion Cu(II) puede sustituir a los iones Co(II) o Teller a lo largo de las  $\text{Zn(II)}$ , respectivamente, sufriendo distorsión Jahn moléculas de agua en posiciones apicales del ion Cu(II), independientemente de la matriz del huésped. Esto genera una pérdida de simetría del doble puente de hidrógeno entre los centros metálicos, lo que provoca una disminución en la densidad de espín sobre los ligandos apicales del cobre. Todos estos resultados determinan el menor valor hallado para la constante de acoplamiento por intercambio entre Cu(II) y Co(II), Co(II) en CoPic. respecto a la Co(II)

Los resultados obtenidos en esta Tesis no son solo relevantes desde el punto de vista del Magnetismo Molecular para el diseño de materiales magnéticos con propiedades predecibles, sino que también permiten establecer conclusiones estructurales extrapolables a compuestos estructuralmente más complejos, como ser metaloproteínas.

## Abstract

### **STUDY OF ELECTRONIC PROPERTIES AND MAGNETIC INTERACTIONS IN PARAMAGNETIC METAL COMPLEXES**

The study of magnetic properties in inorganic complexes is a very active and highly developed research field in recent decades, since it allows one to understand different types of problems in scientific disciplines as diverse as Molecular Magnetism and Physicalchemistry of metalloproteins. The objective of this Thesis work is to study and to characterize extended systems where metal ions are linked by non-covalent chemical pathways (hydrophobic interactions and hydrogen bonds) which can transmit exchange interactions. In particular, structural, spectroscopic and magnetic properties of Cu(II) ( $S = 1/2$ ) and high spin Co(II) ( $S = 3/2$ ) compounds are studied using X-ray diffraction, EPR spectroscopy, magnetic

measurements and computational calculations. The results obtained are not only relevant from the point of view of Molecular Magnetism, but also allow one to establish magneto-structural correlations in structurally more complex compounds, such as metalloproteins. Due to the fact that many paramagnetic ions such as Cu(II) and in a greater extent Co(II) have anisotropy in their magnetic properties, the detailed study of coupled compounds of these and other paramagnetic ions contributes to the understanding of subtle relationships between structure and magnetic interactions that can be applied to studies in more complex biological systems and/or to the design of magnetic materials with predictable properties.