

Reporte del proyecto:

Estudio teórico computacional de las interacciones magnéticas en complejos de metales de transición y metaloproteínas

Resumen

El estudio de sistemas moleculares con propiedades magnéticas (magnetos moleculares) ha sido campo de investigación fructífero durante las últimas 3 décadas desde el punto de vista experimental y teórico. El creciente interés por estos sistemas es debido principalmente a las posibles aplicaciones en el campo de la espintrónica, sistemas de almacenamiento masivo de información, computación cuántica, química ambiental, sensores, entre muchas otras. Asimismo, suponen un reto de estudio desde el punto de vista de ciencia básica al intentarse explicar el origen de los fenómenos cooperativos presentes en estos sistemas, lo cual supone la elaboración de complicados modelos y su posterior testado con ayuda de programas computacionales creados para tal fin. Como consecuencia de esto, se ha avanzado en el entendimiento acerca del origen de los fenómenos presentes en estos sistemas, así una adecuada comprensión de las propiedades intrínsecas de los materiales de base molecular, permitirá avanzar en el diseño adecuado y posterior síntesis de nuevas moléculas que presenten las propiedades requeridas, incluso incrementadas. Por otra parte, en nuestro grupo de investigación se han sintetizado compuestos de coordinación basados en Cr(III) y la molécula TCNQ (7,7,8,8-tetracianoquinodimetano) cuyas propiedades magnéticas han sido determinadas. Así, con el fin de explicar tales fenómenos en estos nuevos materiales, se decidió estudiarlos desde un enfoque teórico por medio de cálculos de la mecánica cuántica.

En este escrito se reportan los resultados obtenidos a partir del modelado teórico computacional de los compuestos *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂] y *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂]Cl obtenidos en nuestro grupo de trabajo. De este último han sido determinadas sus propiedades magnéticas, de las que la mayor parte se lograron explicar haciendo uso de teoría DFT, en tanto del primer compuesto se hizo una predicción teórica de sus posibles propiedades magnéticas, las cuales no han sido determinadas experimentalmente a la fecha. Como parte del trabajo de investigación en el grupo, se ha aislado a la proteína Alcohol deshidrogenasa (ADH) presente en la bacteria *Gluconacetobacter-diazotrophicus* la cual contiene centros metálicos de Fe y la molécula radical pirroloquinolinoquinona (PQQ), dichos centros paramagnéticos presentan acoplamientos magnéticos determinados por experimentos de EPR, los cuales se ha propuesto explicar teóricamente.

Descripción de avances

Hasta el momento, se han obtenido resultados satisfactorios en cuanto al modelado molecular de los compuestos de coordinación tetraazamacrocíclicos basados en Cr(III) y el TCNQ. En todos los casos, se empleó teoría DFT. Referente al compuesto *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂], cuya geometría de partida no fue optimizada, en vista de tratarse de una estructura experimental, se determinaron puntos de energía, en base a diferentes multiplicidades de espín y niveles de teoría. Los resultados más satisfactorios fueron para un estado $S = 5/2$, de esta manera, a nivel intramolecular, esto confirma la presencia de centros paramagnéticos de alto espín cuyas interacciones intermoleculares darían lugar a fenómenos cooperativos. En virtud de no contar con mediciones experimentales de las propiedades magnéticas de este compuesto, se está trabajando en la predicción del tipo de ordenamiento magnético que estaría presente en dicho compuesto tomando en cuenta interacciones a pares entre vecinos más próximos, así al evaluar la energía de intercambio entre esos pares por medio del hamiltoniano de Heisenberg, nos proporciona la magnitud y el tipo de intercambio.

Por otra parte, se avanzó en la descripción a nivel intramolecular del catión *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂]⁺. De este compuesto, aún no se cuenta con una estructura experimental, por lo que se obtuvieron varias estructuras optimizadas partiendo de una geometría de partida haciendo uso de niveles de teoría que suponen un costo computacional más bajo, y posteriormente calculando puntos de energía sobre las estructuras optimizadas por medio de conjuntos de funciones de base más complicados. De esta forma, se llegó a una descripción en términos de orbitales moleculares de este compuesto, en la cual el estado más favorecido es $S = 1/2$. Por otro lado, el orbital HOMO se observa altamente deslocalizado sobre toda la molécula, lo cual vendría a explicar el espectro de EPR determinado para este compuesto, el cual es muy isotrópico y delgado, confirmando así la presencia de un electrón altamente deslocalizado.

En el caso del estudio de los fragmentos de la proteína ADH, se ha avanzado en la optimización geométrica del cofactor molecular PQQ, cuyo orbital HOMO se halla deslocalizado sobre la mayor parte de la molécula, confirmando así el radical observado por medio de EPR. En cuanto al otro centro paramagnético, correspondiente al cúmulo de [2Fe-2S] aún se encuentra en proceso de encontrar una geometría óptima, la cual se ha dificultado hallar debido al tamaño de dicho sistema. Una vez hallada una geometría adecuada, se avanzará en el estudio de las interacciones de intercambio entre el PQQ y el cúmulo de hierro.

Cálculos realizados

Para el modelado de todos los sistemas moleculares se hizo uso de teoría de funcionales de la densidad (DFT), empleándose diferentes funcionales así como distintos conjuntos de base. En el caso de *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂], compuesto sobre el cual se calcularon puntos de energía, los funcionales y bases utilizados fueron los siguientes:

B3LYP (6-311+g(d,p))

B3PW91 (6-311+g(d,p))

En este punto, los cálculos más adecuados fueron aquellos logrados con el funcional B3LYP.

La optimización del catión *trans*-[Cr(ciclam)(TCNQ)₂]⁺ se efectuó por medio de los siguientes funcionales y conjuntos de base:

M06 (LanL2DZ, SDD, CEP-121G, D95V)

M05 (LanL2DZ, SDD, CEP-121G, D95V)

wB97XD (LanL2DZ, SDD, CEP-121G, D95V)

Una vez obtenidas estas geometrías, se eligieron aquellas con resultados más satisfactorios y sobre esas se efectuaron cálculos de puntos de energía con el fin de en forma más precisa sus energías. Estos últimos cálculos implicaron los siguientes funcionales:

M06 (ccp-VTZ, 6-311+g(d,p))

WB97XD (ccp-VTZ, 6-311+g(d,p))

Por parte del estudio de los fragmentos paramagnéticos de la proteína, se efectuaron las optimizaciones de acuerdo a los siguientes modelos teóricos:

PQQ:

PM6

[2Fe-2S]:

PM6

Software utilizado

Los cálculos fueron realizados con ayuda del paquete informático gaussian-09 y para las visualizaciones de los resultados gráficos se empleó gauss-view.

Recursos utilizados

Se emplearon aproximadamente un total de 35,000 de cpu-hora.

Lista de colaboradores

Dr. Miguel Castro Martínez

M.C. Héctor García

Lista de artículos publicados

Juan Pablo León-Gómez, R. A. Toscano, Roberto Escudero, Francisco Morales and Martha E. Sosa-Torres, *Synthesis and optical, magnetic and electric properties of a new tetraazamacrocyclic derivative of Cr(III) and TCNQ: trans-[Cr(ciclam)Cl₂]TCNQ*, en proceso de publicación.

Lista de alumnos graduados

Se graduaron para optar por el grado de Maestro en Ciencias los siguientes estudiantes:

Juan Pablo León Gómez (Mención Honorífica).

Pedro David Sarmiento Pavía (Mención Honorífica).

Lista de alumnos inscritos al doctorado

Juan Pablo León Gómez

Pedro David Sarmiento Pavía