

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE Cu(II) EN DIAQUA(L-ASPARTATO) Zn(II) HIDRATADO: I. DEPENDENCIA TÉRMICA DE LOS ESPECTROS DE RPE

M. Massa,^a S. Dalosto,^{b,c} M. G. Ferreyra,^c R. Calvo,^{b,c}

- a) Facultad de Cs. Exactas, Ingeniería y Agrimensura, Univ. Nac. de Rosario, Avda. Pellegrini 250, 2000 Rosario.
b) Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Casilla 530, 3000 Santa Fe
c) INTEC (CONICET, UNL), Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina.
e-mail: mmassa@fceia.unr.edu.ar

Se investigaron las propiedades electrónicas de impurezas de Cu(II) sustituyendo a los iones Zn(II) en el complejo diaqua (L-aspartato) Zn(II) hidratado ($ZnC_4H_5O_4N \cdot 3H_2O$), denominado Zn(L-asp). En este complejo la coordinación del Zn(II) es octaédrica con una distorsión en el plano ecuatorial, debida a que el ion aspártico actúa como ligando tridentado. Los espectros de RPE en monocristales de Zn(L-asp) dopados con Cu(II) (0.1% Cu/Zn), obtenidos a 9.8 GHz entre 77 y 300 K permitieron obtener los autovalores y autovectores de los tensores g e hiperfino del $^{63}Cu(II)$ (A_{Cu}) a diferentes temperaturas. A 77 K se midió la estructura superhiperfina con el ligando N (A_N). Los tensores g y A_{Cu} tienen simetría ortorrómbica, con direcciones principales coincidentes con las direcciones del Zn al oxígeno del H_2O y del Zn al N del grupo amina. Estas direcciones no varían con la temperatura, observándose sólo la variación de los autovalores asociados con las direcciones de las dos H_2O . Esto permitió calcular los autovalores para distintas temperaturas a partir de los espectros registrados con el campo magnético orientado en la dirección de los ejes a , b y c del monocristal.

We investigate the electronic properties of copper ions substituting zinc ions in Diaqua (L-aspartato)Zn(II)Hydrate ($ZnC_4H_5O_4N \cdot 3H_2O$), to be called Zn(L-asp). In this compound the coordination of the Zn ion is octahedral with a small distortion in the equatorial plane, and the aspartate ion is acting as a tridentate ligand. The Cu (II) impurities replace Zn ions in the orthorhombic structure of Zn(L-asp). EPR spectra of single crystals of Zn(L-asp) doped with $^{63}Cu(II)$ (0.1% Cu/Zn) were obtained at 9.8 GHz between 77 and 300 K. We obtained the eigenvalues and eigenvectors of the g - and the $^{63}Cu(II)$ hyperfine (A_{Cu}) tensors. Both tensors have orthorhombic symmetry. Their eigenvectors are coincident within experimental uncertainties and they are along the Zn-oxygen (belonging to the water molecules) directions, and along the Zn-nitrogen direction. The eigenvectors of the g - and the $^{63}Cu(II)$ hyperfine (A_{Cu}) tensors do not change with temperature. The eigenvalues associated with the water directions change with the temperature. At 77 K the hyperfine coupling with the ^{14}N is resolved. EPR spectra with the magnetic field along the crystal axes a , b y c were also obtained as a function of temperature.

I. INTRODUCCIÓN

Las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de los complejos metal-aminoácidos proveen información sobre el comportamiento de los iones metálicos presentes en metalo-proteínas.⁽¹⁾ El ácido aspártico presenta dos grupos carboxilatos: uno perteneciente al grupo aminoácido y otro al terminal, a través de los cuales ligan los iones metálicos en los complejos en los que participan.

La estructura del complejo de Cu con ácido aspártico ha sido recientemente comunicada⁽²⁾ y sus propiedades electrónicas estudiadas por la técnica de RPE. Esto permitió obtener información sobre la coordinación de los ligandos y las uniones químicas del ion. Sin embargo, en $Cu(L-asp)(H_2O)_2$, las interacciones de intercambio entre los iones de Cu son lo suficientemente intensas como para producir el colapso de las diferentes líneas en una sola resonancia para los diferentes iones de Cu presentes en la red y de las componentes del acoplamiento hiperfino. Este

fenómeno de "angostamiento por intercambio"⁽³⁾ limita severamente la información acerca de las propiedades electrónicas obtenidas por los espectros de RPE. Con el objeto de estudiar el comportamiento de los iones de Cu unidos al ácido aspártico, se efectuó el estudio por RPE de monocristales de diaqua (L-aspartato)Zn(II)Hydrate ($ZnC_4H_5O_4N \cdot 3H_2O$) dopado con Cu(II). Éstos sustituyen algunos iones de Zn en la red diamagnética isomorfa.

En este trabajo se completa la información sobre la estructura electrónica, el acoplamiento hiperfino con los núcleos de ^{63}Cu ($I=3/2$) y con el núcleo de un ligando ^{14}N ($I=1$). Se comunican los resultados del estudio de la dependencia con la temperatura de los espectros de RPE de impurezas de Cu en monocristales orientados de Zn(L-asp) y en muestras de polvo, entre 300 y 77K. Se determinaron los autovalores y autovectores de los tensores g e hiperfino de cobre (A_{Cu}) y superhiperfino del nitrógeno (A_N). Estos

resultados se discuten en términos de la estructura de Zn(L-asp).

II. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Preparación de las muestras

Cristales de Zn(L-asp) dopados con ^{63}Cu se obtuvieron agregando nitrato de Cu(II) trihidratado enriquecido al 99% con ^{63}Cu y carbonato de Zn, en la relación 0.1% Cu/Zn, en una solución acuosa saturada de ácido L-aspartico, en cantidades estequiométricas. Se obtuvieron monocristales, con dimensiones de $3.5 \times 2.0 \times 1.5$ mm, por crecimiento en un baño termostatizado a 60°C durante 2 días.

Mediciones de RPE

Se realizaron a temperatura ambiente con un espectrómetro BRUKER ER-200, a 9.8GHz, utilizando una cavidad cilíndrica con una modulación de campo magnético de 100 KHz. Las muestras medidas eran monocristales irregulares con caras (110) bien definidas. Los espectros fueron tomados con el campo magnético aplicado en tres planos perpendiculares *ab*, *bc*, *ca* a intervalos de 5° en un rango angular de 180° . El eje cristalino *c* se identifica como la intersección de dos caras laterales (110). Para montar la muestra se utilizó un soporte de rexolite construido de acuerdo con los datos cristalográficos, los que definen un sistema de ejes ortogonales $x(\equiv a)$, $y(\equiv b)$ y $z(\equiv c)$. La posición de los ejes cristalinos en cada plano se determinó con precisión del 1% a partir de la simetría observada en la variación angular del factor *g*.

Las mediciones de RPE a 77 K fueron realizadas a 9.38 GHz, utilizando un sistema dewar de inmersión para el control de la temperatura. Ésta fue medida con un termómetro de platino con una precisión de 0.5° .

Estructura cristalina y molecular

El complejo Zn(L-asp) cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico $P2_12_12_1$ con $a=9.338(1)$ Å, $b=7.8066(7)$ Å, $c=11.550(1)$ Å y $z=4$.⁽³⁻⁶⁾

El Zn se encuentra en coordinación octaédrica con una pequeña distorsión en el plano ecuatorial. Cada aspartato actúa como ligando tridentado a través del nitrógeno (N), un oxígeno (O1) de un grupo α -carboxilato y un oxígeno (O4) de un grupo β -carboxilato. Dos oxígenos (Ow1 y Ow2) de dos moléculas de agua y un oxígeno (O3') de un grupo β -carboxilato de un aspartato perteneciente a un sitio vecino completa el octaedro de ligandos. La menor distancia con el O3' da origen a un fuerte enlace Zn-O que forma cadenas de Zn(L-asp) mediante puentes carboxilatos a lo largo del eje *a*.

En cada dirección del octaedro se encuentra un ligando con dos protones (Ow1, Ow2, N) y opuesto a ellos se halla un oxígeno de un grupo carboxilato (ángulos ZnO4C4 = $127.9(1)^\circ$, ZnO1C1 = $109.9(1)^\circ$, ZnO3'C4 = $122.3(1)^\circ$). El N está desplazado hacia un oxígeno (O1) como consecuencia de la unión rígida en

el grupo α -carboxilato. Esto introduce una importante distorsión angular en el plano ecuatorial (ángulos O1ZnN = $77.8(1)^\circ$) y reduce la simetría local que es aproximadamente C_2 .

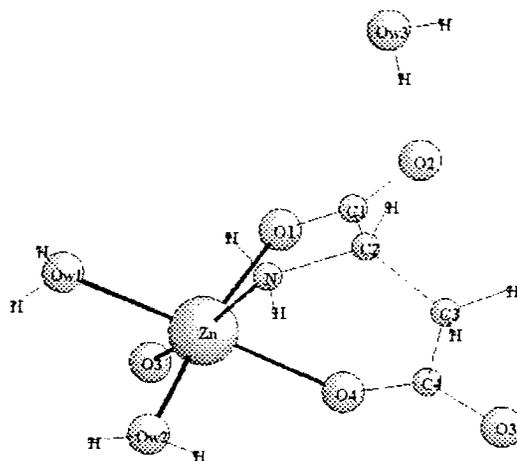


Figura 1: Molécula de diaqua (L-aspartato)Zn(II) hidratado ($\text{ZnC}_4\text{H}_8\text{O}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

En cada celda unidad hay 4 moléculas relacionadas por simetría. A partir de los datos cristalográficos pueden hallarse las tres restantes por rotación de 180° alrededor de los tres ejes *c*, *a* y *b* seguida por una traslación.

Comparando, en el complejo Cu(L-asp) el Cu se encuentra en una coordinación piramidal tetragonalmente distorsionada. En el plano de la base el entorno de ligandos es similar al descrito para Zn(L-asp). Las distancias de las uniones con los ligandos de coordinación son menores debido a la diferencia entre los radios iónicos ($r_{\text{Cu}} = 0.69$ Å y $r_{\text{Zn}} = 0.76$ Å). Un oxígeno (Ow1) de una molécula de agua se ubica en el vértice de la pirámide. Los átomos C α -COO en la molécula de aspartato son coplanares dentro de los errores experimentales, mientras que esta tendencia se pierde en Zn(L-asp) debido a la coordinación apical del O4.

Análisis de los datos de RPE

El Hamiltoniano de espín que describe los niveles de energía de las impurezas de Cu(II) relevantes para el análisis de los espectros de RPE es:⁽⁷⁾

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha=L, \dots, IV} [\mu_B \mathbf{S}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{B} + \mathbf{I}_\alpha \cdot \mathbf{A}_{\text{Cu}\alpha} \mathbf{S}_\alpha + \mathbf{I}_\alpha \cdot \mathbf{A}_{\text{N}\alpha} \mathbf{S}_\alpha] \quad [1]$$

donde μ_B es el magnetón de Bohr, \mathbf{g}_α , $\mathbf{A}_{\text{Cu}\alpha}$ y $\mathbf{A}_{\text{N}\alpha}$ son los tensores giromagnético, hiperfino del cobre y superhiperfino del nitrógeno. La sumatoria se realiza sobre los cuatro sitios de la celda unidad. El primer término es la interacción Zeeman del espín efectivo $S=1/2$ del cobre con el campo magnético externo \mathbf{B} , que da origen a una resonancia para cada sitio de cobre. El segundo término es la interacción hiperfina con el espín

nuclear $I=3/2$ del ^{63}Cu . Esta interacción separa en cuatro componentes la resonancia para cada sitio. El tercer término es la interacción hiperfina con el espín nuclear $I(^{14}\text{N})=1$ del ligando nitrógeno, que produce una separación en tres componentes de cada una de las anteriores líneas.

Las componentes de los tensores g_{α} , $A_{Cu\alpha}$ y $A_{N\alpha}$ se obtuvieron utilizando las fórmulas perturbativas de Weil⁽⁴⁾ y el procedimiento descrito por Calvo et al.⁽⁵⁾ Para cada sitio α , la posición de la transición ($M=1/2$, m_{Cu} , m_N) \leftrightarrow ($M=-1/2$, m_{Cu} , m_N) para $S=1/2$ es:

$$B(m_{Cu}, m_N) = \{ \nu_0 / g \mu_B - K_{Cu} m_{Cu} / g \mu_B - K_N m_N / g \mu_B - [(\text{Tr}(A_{Cu}, A_{Cu}) - k_{Cu}^2) I_{Cu}(I_{Cu} + 1)] / (4 g_{\alpha}^2 \mu_B^2 B) \} + \Sigma (m_{Cu}^2 / 2 g^2 \mu_B^2 B) \{ 1/2 \text{Tr}(A_{Cu}, A_{Cu}) + K_{Cu}^2 - 3/2 k_{Cu}^2 \} \quad [2]$$

donde ν_0 es la frecuencia de microondas, $\eta = \mathbf{B}/|\mathbf{B}|$ es la dirección del campo magnético, $g = (\eta \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{g} \cdot \eta)^{1/2}$, $gK_i = (\eta \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{g} \cdot \eta)^{1/2}$ y $gK_i k_i = (\eta \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{g} \cdot \eta)^{1/2}$ son las proyecciones de los tensores \mathbf{g} , $\mathbf{g} \cdot \mathbf{A}_i$ y $\mathbf{g} \cdot \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{A}_i$ en la dirección η ($i = \text{Cu}, \text{N}$) para cada sitio α (ver ec. [1]).

Se observaron dos grupos de cuatro líneas de RPE para diferentes orientaciones del campo \mathbf{B} . Ellas colapsan en un único grupo de cuatro líneas para \mathbf{B} orientado en la dirección de los ejes cristalinicos. Las posiciones de las resonancias $B(m_{Cu})$ a temperatura ambiente se obtuvieron por simulación del espectro digitalizado observado con la suma de dos grupos de cuatro resonancias, usando un programa de mínimos cuadrados no lineal. Las formas de líneas gaussianas estaban en acuerdo con los datos experimentales. La simulación permitió calcular las posiciones y anchos de línea de cada componente hiperfina. Cuando \mathbf{B} se orientaba en la dirección de cada eje cristalográfico, el espectro se simulaba con un sólo conjunto de cuatro resonancias. A 77 K las posiciones $B(m_{Cu}, m_N)$ de las resonancias correspondientes a la resolución de la estructura superhiperfina de $^{14}\text{N}(I=1)$, requirieron trabajar con la suma de un conjunto de cuatro grupos (para cada valor de m_{Cu}) con tres resonancias ($m_N = -1, 0, 1$). Este método permitió calcular $g^2(\theta, \phi)$ y $g^2(\theta, \phi) K_{Cu}^2(\theta, \phi)$ para los dos sitios no equivalentes en los tres planos *ab*, *bc* y *ca* a 300 y 77 K y $g^2(\theta, \phi) K_N^2(\theta, \phi)$ a 77 K. Estos valores fueron combinados para obtener los parámetros del Hamiltoniano de espín (Ec. [1]), para cada sitio de Cu ($\alpha=1\dots 4$).

Se obtuvieron ocho posibles conjuntos de componentes de los tensores \mathbf{g} , $\mathbf{g} \cdot \mathbf{A}_{Cu}$, $\mathbf{A}_{Cu} \cdot \mathbf{g}$ y $\mathbf{g} \cdot \mathbf{A}_N$, $\mathbf{A}_N \cdot \mathbf{g}$ en lugar de los correspondientes a los cuatro sitios en el complejo. Se calcularon por mínimos cuadrados los parámetros de dichos tensores en el sistema de ejes cristalinicos para cada uno de los ocho conjuntos de valores. Se identificaron dos grupos de parámetros con igual valor absoluto y diferentes signos en los términos no diagonales. Después de la diagonalización estos ocho tensores pueden ser divididos en dos grupos (A y B) de cuatro tensores cada

uno que presentan los mismos autovalores. Para decidir cuál de los dos conjuntos de valores correspondían al complejo, se utilizaron tres métodos:

1. simulación del espectro de polvos
2. cálculo de los valores máximos y mínimos de las posiciones en campo de las resonancias cuando se varía el campo magnético \mathbf{B} sobre un plano no cristalino.⁽⁹⁾
3. relación de las direcciones principales de los tensores asociados a cada grupo (A y B) con los datos estructurales.

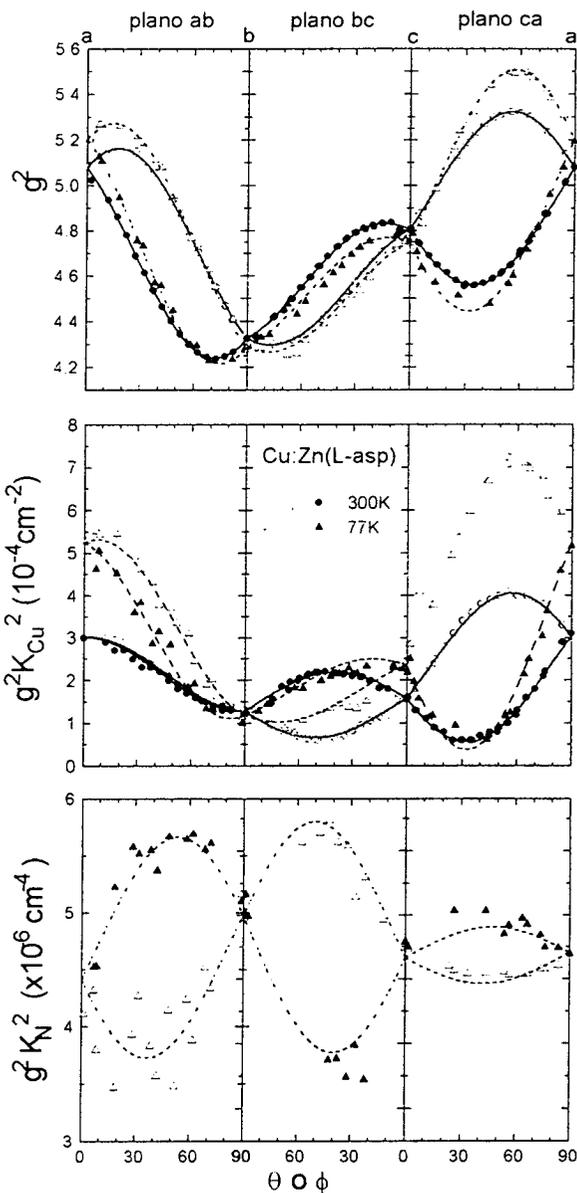


Figura 2: Variación angular de $g^2(\theta, \phi)$, $g^2 K_{Cu}^2(\theta, \phi)$ y $g^2 K_N^2(\theta, \phi)$ a 77 y 300 K y 9.38 GHz, para el campo magnético aplicado en los planos cristalinicos *ab*, *bc* y *ca*

Los tres métodos revelaron que la solución válida corresponde al grupo A, cuyos autovalores y autovectores se indican en la Tabla I. Los autovalores y autovectores del tensor A_N presentan incertezas grandes debido a las dificultades para simular los espectros en

el plano *bc* donde se encuentran muy próximas las posiciones en campo de los dos sitios no equivalentes.

III. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Las variaciones de $g^2(\theta, \varphi)$ y $g^2(\theta, \varphi) K_{Cu}^2(\theta, \varphi)$ son mayores cuando **B** se encuentra a lo largo del eje *a*, menores pero significativas en la dirección del eje *c* y despreciables en la dirección del eje *b*.

Los tensores **g** y **A_{Cu}** presentan simetría ortorrómbica con autovectores coincidentes dentro de los errores experimentales. En la Tabla I se muestran los autovalores y autovectores correspondientes a 300 y 77 K.

TABLA I: AUTOVALORES Y AUTOVECTORES DE LOS TENSORES **G** E HIPERFINO DEL **CU**

| (a) 300 K | Autovalores | Autovectores |
|------------|------------------------|-------------------------|
| g_1 | 2.0377(5) | (0.387, 0.844, 0.370) |
| g_2 | 2.1701(5) | (-0.379, 0.508, -0.774) |
| g_3 | 2.3127(4) | (-0.841, 0.161, 0.517) |
| A_{Cu}^1 | 61.5(4) | (0.409, 0.845, 0.344) |
| A_{Cu}^2 | 20.5(1) | (-0.419, 0.508, -0.753) |
| A_{Cu}^3 | 87.8(2) ^(a) | (-0.811, 0.164, 0.562) |

| (b) 77 K | Autovalores | Autovectores |
|------------|-------------|-------------------------|
| g_1 | 2.028(1) | (0.385, 0.822, 0.423) |
| g_2 | 2.144(2) | (-0.354, 0.552, -0.755) |
| g_3 | 2.351(2) | (-0.852, 0.143, 0.503) |
| A_{Cu}^1 | 58.0(3) | (0.232, 0.886, 0.401) |
| A_{Cu}^2 | 3.6(3) | (-0.482, 0.463, -0.744) |
| A_{Cu}^3 | 114.5(4) | (-0.845, 0.021, 0.534) |

Los mayores autovalores (g_3 y A_{Cu}^3) corresponden a una dirección normal al plano ecuatorial, orientado según la unión Zn-Ow1. Los valores menores (g_1 y A_{Cu}^2) están en el plano ecuatorial, orientados según las direcciones Zn-N y Zn-Ow2, respectivamente. Los valores intermedios (g_2 y A_{Cu}^1) se hallan en las direcciones Zn-Ow2 y Zn-N, respectivamente. Los autovectores de los tensores **g** y **A_{Cu}** a 77 y 300 K son coincidentes dentro de las incertezas experimentales y pueden ser considerados como los ejes moleculares. A 77 K se incrementa la anisotropía del tensor **g**, conservándose su traza. Los tensores **g** y **A_{Cu}** reflejan la presencia de ligandos no equivalentes en la estructura y la importante distorsión angular (ángulo N-metal-O1 ≈ 78°). El tensor **A_N** presenta simetría axial alrededor de la unión Cu-N.

El estado fundamental del $d_{x^2-y^2}$ del **Cu(II)** es asociado con una elongación octaédrica elongada, con una pequeña mezcla de d_{z^2} , que tiene en cuenta la anisotropía de los tensores **g** y **A_{Cu}** en el plano ecuatorial.

References

- 1- Lippard, S. J., Berg, J. M. "Principles of Bioinorganic Chemistry", University Science Books: Mill Valley (1994).
- 2- Calvo, R., Steren, C. A., Piro, O. E., Rojo, T., Zufiga, F., J. Castellano, E. E. Inorg. Chem., **32**, 6016 (1993).
- 3- Pake, G. "Paramagnetic Resonance", 1st. ed., W.A. Benjamin: New York, (1962).
- 4- Doyne, T., Pepinsky, R., Watanabe, T. Acta Cryst., **10**, 438 (1957).
- 5- Kryger, L., Rasmussen, S. E. Acta Chem. Scand., **27**, 2674 (1973).
- 6- Antolini, L., Menabue, L., Pellacani, G. C., Marcotrigiano, G. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2541 (1982).
- 7- Castellano, E. E., Zuckerman-Schpector, J., comunicación privada.
- 8- Weil, J. A. J. Magn. Reson., **18**, 113 (1975).
- 9- Calvo, R., Oseroff, S. B., Abache, H. C. J. Chem. Phys., **72**, 760 (1980).
- 10- Isaacson, R. A., Lenzian, F., Abresch, E. C., Lubitz, W., Feher, G. Biophys. J., **69**, 311 (1995).