

# Magnetic Interactions in CU(L-TYROSINE)

N.M.C. CASADO,<sup>1</sup> D.M. MARTINO,<sup>1,2</sup> C.D. BRONDINO,<sup>1</sup> M.C.G. PASSEGGI,<sup>2</sup> R. CALVO<sup>1,2</sup> Y O.R. NASCIMENTO<sup>3</sup>

<sup>1</sup> FACULTAD DE BIOQUÍMICA Y CIENCIAS BIOLÓGICAS (UNL), CASILLA 530, 3000 SANTA FE, ARGENTINA

<sup>2</sup> INTEC-CONICET, GÜEMES 3450, 3000 SANTA FE, ARGENTINA

<sup>3</sup> INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS (USP), CP 369, 13560 SÃO CARLOS, BRASIL

*e-mail: ncasado@fcb.unl.edu.ar*

## Resumen

En este trabajo se caracterizan por Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) las propiedades magnéticas en monocristales de Cu(L-tirosina)<sub>2</sub>, CuC<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. El compuesto presenta cuatro iones paramagnéticos por celda unidad, ubicados en sitios químicamente equivalentes con simetría axial y dispuestos en cadenas a lo largo del eje c. Los espectros de RPE muestran resonancias colapsadas y no completamente colapsadas dependiendo de la orientación de **H**. Se estudió detalladamente la dependencia angular y con frecuencia de las posiciones y anchos pico a pico de los espectros. Teniendo en cuenta la simetría axial se calcularon  $g_{\perp} = 2.060$  y  $g_{\parallel} = 2.246$ . Se evaluaron los acoplamientos entre iones cobre dentro de cada cadena ( $J > 0.1\text{K}$ ) y entre iones cobre de cadenas adyacentes ( $J' < 0.015\text{K}$ ). Esto sugiere un comportamiento magnético predominantemente unidimensional.

## Abstract

In this work, the magnetic properties of Cu(L-tyrosine)<sub>2</sub> single crystals, CuC<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, were characterized by EPR. The compound have four paramagnetic ions per unit cell, placed in chemically equivalent sites with axial symmetry, and forming chains along the c axis. Depending on the orientation of the magnetic field **H**, the EPR spectra show either collapsed or non completely collapsed resonances. The angular and frequency dependence of the positions and peak-to-peak linewidths of the spectra were studied in detail. Taking into account the axial symmetry, the g-tensor was calculated,  $g_{\perp} = 2.060$  and  $g_{\parallel} = 2.246$ . The exchange couplings were evaluated and give  $J > 0.1\text{K}$  among copper ions within the same chain, and  $J' < 0.015\text{K}$  among copper ions in adjacent chains. These facts suggest a one-dimensional magnetic behavior.

## Introducción

La correlación entre las magnitudes de las interacciones magnéticas y las estructuras cristalográficas, es un tema de interés actual.<sup>1</sup> Los efectos de las interacciones de intercambio de pequeña magnitud ( $|J/k| \approx 0.1\text{K}$ ) entre centros metálicos, se pueden observar cuando los spines desapareados están conectados por caminos químicos demasiado largos o con una baja densidad electrónica. Estas situaciones usualmente ocurren en compuestos biológicos. La técnica de RPE permite obtener información acerca de la dinámica de spines y a través de ella

determinar las constantes de intercambio. La selectividad del proceso de angostamiento de las resonancias es tal que permite discriminar y determinar las interacciones de intercambio entre un ion metálico y sus diferentes vecinos magnéticamente no equivalentes en la red cristalina. Acoplamientos de intercambio en el rango 0.001-1K, pueden ser estimados por RPE a temperatura ambiente, mientras que la medición de las magnitudes termodinámicas (susceptibilidad, calor específico) requieren experimentos a muy bajas temperaturas, y proveen información sobre los valores promedio para las interacciones de intercambio.

En los espectros de RPE el acoplamiento por intercambio tiende a promediar a cero las interacciones causantes del ancho de línea (hiperfina, dipolar magnética, etc.) y produce el *angostamiento* de las resonancias. Además, modula temporalmente las diferencias entre las energías Zeeman de spines anisotrópicos ubicados en posiciones no equivalentes, a un ritmo promedio dado por la frecuencia de intercambio  $\omega_e$  ( $\hbar\omega_e \approx J$ ), produciendo el *colapso* de las resonancias.

En  $\text{Cu(L-tirosina)}_2$  los iones cobre están dispuestos en cadenas. Los puentes carboxilato que conectan cobres dentro de una cadena, resultan más efectivos para la transferencia de la polarización de spin que los puentes de hidrógeno, que unen las cadenas adyacentes. Esta característica nos llevó a estudiar el comportamiento magnético, observándose que los espectros de RPE de monocristales orientados reflejan una dinámica de spines unidimensional. Las mediciones permitieron evaluar las constantes de acoplamiento de intercambio  $J$  y  $J'$ .

### Sección experimental

**Preparación de las muestras:** Los monocristales de  $\text{Cu(L-tirosina)}_2$  se prepararon por evaporación lenta a temperatura ambiente, a partir de una solución saturada de L-tirosina y acetato de cobre. Se obtuvieron láminas azulverdosas de  $1.5 \times 1 \times 0.3 \text{ mm}^3$  en quince días. La medición de los ángulos entre las caras laterales del cristal, usando un microscopio goniométrico, permitió identificar los planos de crecimiento y orientar correctamente el cristal.

**Mediciones de RPE:** Los espectros de RPE del monocristal de  $\text{Cu(L-tirosina)}_2$  se obtuvieron a temperatura ambiente (293 K) en dos frecuencias de microondas 9.8 GHz (banda X) y 35 GHz (banda Q). A 9.8 GHz se usó un espectrómetro Bruker ER-200 con un imán rotatorio de 12" y una cavidad cilíndrica con un campo de modulación de 100 KHz. Para las medidas a 35 GHz se usó un espectrómetro Varian E-line con cavidad cilíndrica.

Se colocó la cara (010) del monocristal sobre un portamuestras cúbico de KCl, en el cual

se definió un sistema de ejes ortogonales  $x, y, z$ . Los ejes ortorrómbicos  $a, b$  y  $c$  se orientaron según las direcciones de  $x, y, z$  del portamuestras respectivamente. Este se ubicó en un plano horizontal sobre el pedestal en el centro de la cavidad de microonda. Las incertezas en la orientación son de aproximadamente  $2^\circ$ .

### Resultados

**Estructura cristalina** La estructura cristalina de  $\text{Cu(L-tirosina)}_2$  es ortorrómbica, perteneciente al grupo espacial  $P2_12_12_1$  con  $Z=4$ .<sup>2</sup> Según las propiedades del grupo, a partir de la molécula I se obtienen, por rotaciones  $C_2$  alrededor de los ejes  $c, a$  y  $b$  respectivamente, las moléculas llamadas II, III y IV (figura 1).

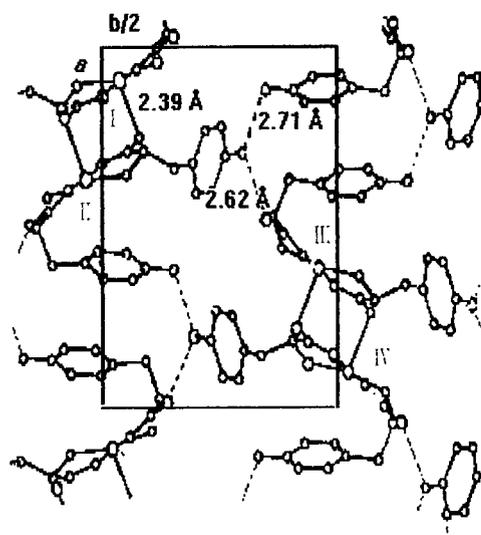


Figura 1. Proyección ortogonal de la celda unidad a lo largo del eje  $c$ .

Los iones  $\text{Cu(II)}$  se encuentran en una coordinación cuadrado piramidal distorsionada. Las normales a los planos ecuatoriales de cada sitio de la celda unidad son aproximadamente perpendiculares al eje  $c$ . Dos residuos de L-tirosina se unen al ión  $\text{Cu(II)}$  a través de N y O en coordinación trans, formando la base de la pirámide (figura 2). En la posición apical, el ión  $\text{Cu(II)}$  coordina con el átomo de oxígeno de un grupo carboxilo de un tercer residuo de L-tirosina. El grupo fenólico del primer residuo se ubica aproximadamente paralelo al plano de la

base de la pirámide a una distancia un poco mayor de 3 Å.

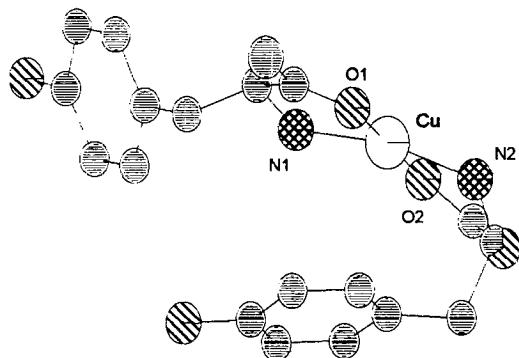


Figura 2. Coordinación del ion Cu(II).

Los iones cobre de los sitios I (III) y II (IV) se conectan a través de puentes carboxilato que unen un O apical con un O ecuatorial (figura 3). Esto da origen a dos tipos de cadenas infinitas a lo largo del eje c. Cadenas vecinas se relacionan por débiles puentes de hidrógeno a través de los grupos fenilo (figura 1)

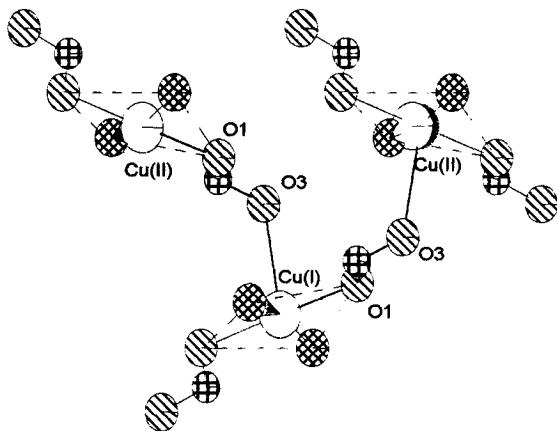


Figura 3. Cadenas de iones cobre extendidas a lo largo del eje c.

**Resultados de RPE:** Se realizaron mediciones de RPE en los planos cristalinos ab, ac y bc en función de la orientación  $\mathbf{h} = \mathbf{H}/|\mathbf{H}| = (\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta)$  del campo magnético  $\mathbf{H}$ . Los ángulos  $\theta$  y  $\phi$  se refieren al sistema de coordenadas  $\mathbf{abc} \equiv \mathbf{xyz}$ . La variación angular de las posiciones de las resonancias obtenidas en las dos frecuencias de microondas 9.8 y 35 GHz se presentan en las figuras. 4 y 5 respectivamente.

La variación angular de los anchos de línea pico a pico  $\Delta H_{pp}$  en los planos cristalinos ab, ac y bc se presentan en las figuras 6 y 7, para cada frecuencia de microonda.

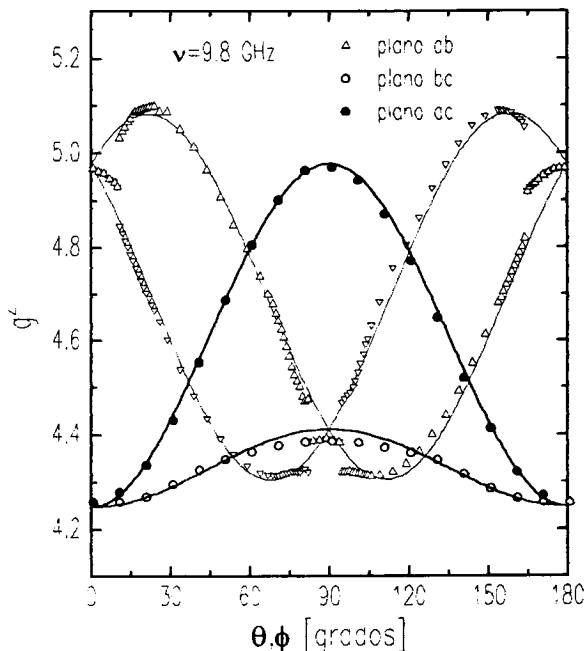


Figura 4 Variación angular del tensor- $g^2$  en los tres planos cristalinos a 9.8 GHz.

## Discusión

**Factor g:** De acuerdo con las operaciones de simetría que relacionan las moléculas en la celda unidad, los sitios I y II pertenecientes a la misma cadena, son magnéticamente equivalentes en el plano ab. Los sitios I y III, y I y IV, correspondientes a cadenas adyacentes, son magnéticamente equivalentes en los planos bc y ac respectivamente. En consecuencia, se esperarían dos resonancias en los tres planos cristalinos. El espectro de RPE en el plano ab presenta dos resonancias separadas (*intercambio débil*) y en los planos ac y bc las resonancias colapsan en una sola línea (*intercambio fuerte*). Las dos señales observadas en el plano ab muestran que el acoplamiento de intercambio  $J'$  entre iones cobre no equivalentes de cadenas adyacentes debe ser  $|J'/k| \leq \frac{1}{2}(g_{c1}-g_{c2})\mu_B H = 0.015 \text{ K}$ . El acoplamiento de intercambio entre iones cobre magnéticamente no equivalentes dentro de las cadenas es mayor que la diferencia de energías Zeeman entre los sitios,  $|J/k| \geq \frac{1}{2}(g_I-g_{II})\mu_B H = 0.1 \text{ K}$ .

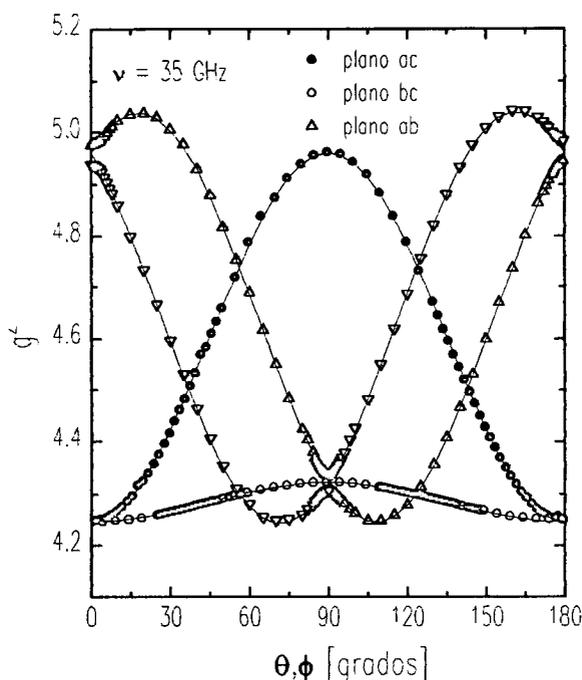


Figura 5. Variación angular del tensor- $g^2$  en los tres planos cristalinos a 35 GHz.

Para orientaciones de  $\mathbf{h}$  en las cuales se observan dos resonancias, las variaciones angulares de la posición de las líneas individuales están determinadas por

$$g_{1c}(\theta, \phi) = (\mathbf{h} \cdot \mathbf{g}_{1c} \cdot \mathbf{h})^{1/2}$$

$$g_{2c}(\theta, \phi) = (\mathbf{h} \cdot \mathbf{g}_{2c} \cdot \mathbf{h})^{1/2}$$

donde  $g_{1c}(\theta, \phi) = \frac{1}{2}[g_I(\theta, \phi) + g_{II}(\theta, \phi)]$  y  $g_{2c}(\theta, \phi) = \frac{1}{2}[g_{III}(\theta, \phi) + g_{IV}(\theta, \phi)]$  representan los promedios aritméticos de los factores- $g$  correspondientes a sitios que pertenecen a la misma cadena. Cuando se observa una única resonancia su posición está determinada por

$$g(\theta, \phi) = \frac{1}{2} [g_{1c}(\theta, \phi) + g_{2c}(\theta, \phi)]$$

Las posiciones de las líneas obtenidas experimentalmente se ajustaron por mínimos cuadrados proponiendo  $g_{1c}(\theta, \phi)$  y  $g_{2c}(\theta, \phi)$  con variaciones angulares correspondientes a tensores de segundo orden. Debido a la simetría del sistema, dichos tensores difieren solo en el signo de la componente no diagonal (tabla 1). Las variaciones angulares están representadas con curvas sólidas en las figuras 4 y 5. Puede observarse un mejor acuerdo en los datos a 35 GHz que a 9.8 GHz. Esto se debe, a que las contribuciones de los términos no seculares no

son despreciables a bajas frecuencias de microondas, e involucran efectos adicionales con variaciones angulares de cuarto orden que no se incluyeron en el ajuste.

Para obtener información acerca de las propiedades electrónicas de los iones metálicos, se evaluaron los tensores- $g$  moleculares de cada sitio a partir de los tensores cristalinos.<sup>3,4</sup> La geometría de coordinación cuadrado-piramidal del Cu(II) permite suponer que el tensor molecular presenta simetría axial alrededor de la normal al plano de ligantes, determinando  $g_{\parallel}$  en esa dirección y  $g_{\perp}$  paralelo al plano. Con esta hipótesis se determinó  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  y su orientación respecto al sistema cristalino ( $\theta_m, \phi_m$ ). El ángulo  $2\theta_m$  entre las normales a los planos de ligandos de los sitios I y II calculado a partir de los datos de RPE ( $171.6^\circ$ ) coincide, dentro del error experimental, con el obtenido de los datos cristalográficos ( $169.5^\circ$ ) (tabla 1). Los valores calculados para  $g_{\parallel}$  y  $g_{\perp}$  indican que el estado fundamental del electron despareado del ion cobre en el complejo cuadrado piramidal es  $d_{x^2-y^2}^2$ .

TABLA I: COMPONENTES DE LOS TENSORES- $G^2$  EN LAS DOS FRECUENCIAS

	9.8 GHz	35 GHz
$(g^2)_{xx}$	4.977(4)	4.962(1)
$(g^2)_{yy}$	4.411(3)	4.321(1)
$(g^2)_{zz}$	4.246(3)	4.247(1)
$(g^2)_{xy}$	0.269(3)	0.238(1)
$(g^2)_{zy} = (g^2)_{yz}$	$\pm 0.000(4)$	$\pm 0.000(4)$
$(g^2)_1$	5.086(4)	5.041(1)
$(g^2)_2$	4.250(3)	4.246(1)
$(g^2)_3$	4.304(3)	4.242(1)
$g_{\perp}$	2.061(3)	2.060(1)
$g_{\parallel}$	2.267(3)	2.245(1)
$2\theta_m$	-	171.6

**Ancho de línea:** El análisis de los datos experimentales a 9.8 GHz y a 35 GHz muestra que al disminuir la frecuencia de microondas se produce un ensanchamiento de la línea en los tres planos cristalinos medidos. Este efecto

sobre el ancho de línea se debe a la presencia de contribuciones no seculares, que adquieren mayor importancia a bajas frecuencias (9.8 GHz). En este complejo, el ángulo  $\theta_m$  entre las normales a los planos de ligandos de los sitios de cobre es muy cercano a  $180^\circ$ . Esta orientación determina que las diferencias entre las variaciones angulares de los tensores-g moleculares sean pequeñas y como consecuencia no existe un efecto apreciable al aumentar el campo de resonancia de 3300 G (9.8 GHz) a 12000 G (35 GHz).

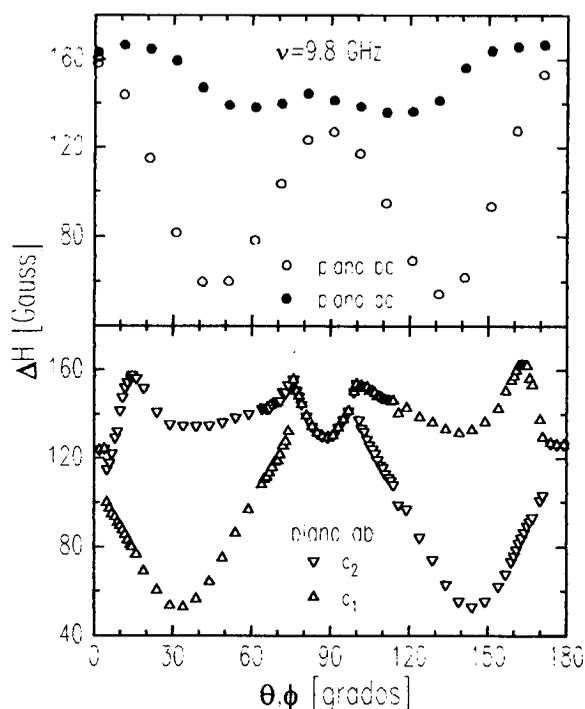


Figura 6. Variación angular del ancho de línea en los tres planos cristalinos medidos a 9.8 GHz.

Las variaciones angulares del ancho de línea observadas en los planos ac y bc en las dos frecuencias (figuras 6 y 7), son similares a la variación angular que se predice para la contribución de la interacción dipolar en régimen difusivo para cadenas lineales aisladas,<sup>6</sup> e indicarían un comportamiento magnético principalmente unidimensional del compuesto. Esta hipótesis está de acuerdo con la naturaleza de los caminos químicos que unen los iones cobres dentro de las cadenas (J), así como la falta de colapso de las líneas en el plano ab (J').

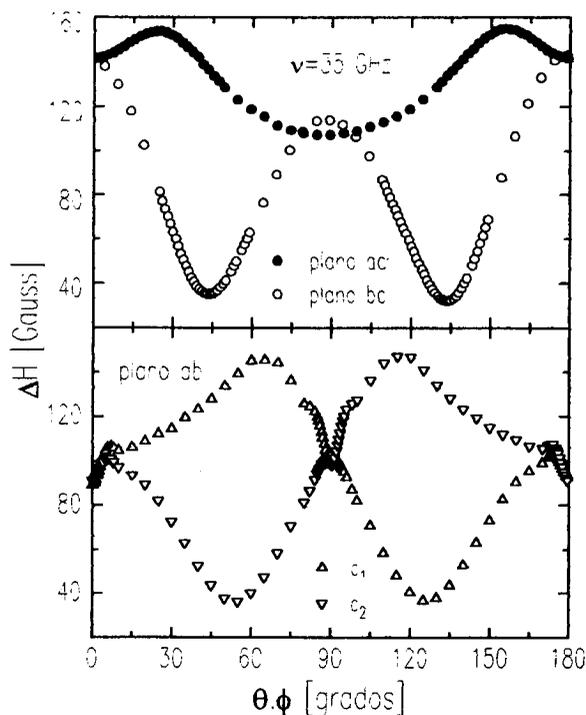


Figura 7: Variación angular del ancho de línea en los tres planos cristalinos medidos a 35 GHz...

La forma de línea observada no corresponde a una función lorentziana para todas las orientaciones de  $\mathbf{h}$ , como se esperaría si el angostamiento de intercambio fuera importante. Solo se verifica para las orientaciones de  $\mathbf{h}$  donde el  $\Delta H_{pp}$  es mínimo.

## Conclusiones

El estudio por RPE del complejo Cu(L-tirosina)<sub>2</sub> nos permitió determinar que el estado fundamental del electrón desapareado en este complejo cuadrado piramidal es  $d_{x^2-y^2}$ . El comportamiento magnético muestra una dinámica de spines de tipo difusivo (unidimensional), con un intercambio fuerte dentro de las cadenas ( $|J/k| > 0.1$  K) y débil entre cadenas ( $|J/k| < 0.015$  K). Esto concuerda con los posibles "caminos químicos" a través de los cuales puede transmitirse la polarización de spin: puentes carboxilatos directos dentro de las cadenas y puentes de hidrógeno que incluyen un gran número de átomos, entre cadenas. La variación angular del ancho de línea y el análisis de la

forma de línea indican una interacción dipolar predominante.

### Agradecimientos

Este trabajo fue subvencionado por CONICET, PID 3761/92 y por la Secretaría de

### Referencias

- 1- R.D. Willet, D. Gatteschi, O. Kahn Eds., *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*, Nato ASI Series, Reidel, Dordrecht (1984).
- 2- Theo Hahn Ed., *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol A Space-Group Symmetry (1987).
- 3- H.H. Abe and K. Ono, *J. Phys. Soc. Japan* 11, 947 (1956).
- 4- R. Calvo y M.A. Mesa, *Phys. Rev. B* 28 1244 (1983).
- 5- H.J. Zeiger y G.W. Pratt, *Magnetic Interactions in Solids*, Oxford University Press, London (1973).
- 6- P.M. Richard in *Local Properties at Phase Transitions*, Eds. K.A. Muller and A. Rigamonti, North Holland, New York, (1976), p 539.

Ciencia y Técnica UNL, CAID 92/93. La colaboración internacional fue apoyada por Fundación Antorchas.