

# Transición de fase reversible en un complejo metálico de histidina. Detección por RPE y por calorimetría diferencial

S. D. DALOSTO y R. CALVO

INTEC Y FAC. DE BIOQUÍMICA Y CIENCIAS BIOLÓGICAS (U N L-CONICET)  
GÜEMES 3450, C. C. 91-3000 SANTA FE, ARGENTINA L  
*e-mail: sdalosto@fbc.unl.edu.ar*

Se midió la variación con temperatura del espectro de resonancia paramagnética electrónica (RPE) en muestras de  $\text{Zn(D,L-histidina)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1) y del mismo compuesto parcialmente deuterado ambos dopados con Cu(II). En ambos casos se observó una fuerte variación con la temperatura del espectro de RPE del Cu(II) alrededor de 267 K. Se hicieron mediciones de calor específico diferencial ( $C_d$ ) del complejo (1) y de los dopados con Cu(II) estudiados por RPE, observándose una discontinuidad en  $C_d$  en los tres sistemas, en la misma región de temperatura que en las mediciones de encontrados por RPE. Concluimos que se trata de un cambio de fase estructural presente en el complejo puro (1) y que no se debe al efecto Jahn-Teller de impurezas de cobre. Se sugiere una posible característica de la transición de fase.

EPR experiments have been performed in protonated and partially deuterated  $\text{Zn(D,L-histidine)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  doped with Cu(II). An anomalous temperature dependence of the EPR spectra was found around 267 K. We also report specific heat ( $C_d$ ) measurements of the pure material and of the materials studied by EPR. A discontinuity of  $C_d$  appearing between 235 and 270 K is analyzed together with the EPR results in terms of a structural phase transition.

## Introducción

Este trabajo fue realizado dentro de una línea de investigación orientada a estudiar propiedades electrónicas y magnéticas en complejos metálicos de aminoácidos. Esto es importante considerando que algunas de sus propiedades espectroscópicas reproducen características de las proteínas de cobre.

El complejo  $\text{Zn(D,L-histidina)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , (1) es monoclinico perteneciente al grupo espacial  $C2/c$ . Muestras policristalinas y de soluciones congeladas dopadas con Cu(II), (Cu:(1)), fueron estudiadas usando RPE a diferentes temperaturas por Rockenbauer et al.<sup>1</sup> Quienes observaron una variación anómala con la temperatura (T) de los factores  $g$  y del acoplamiento hiperfino en la dirección axial ( $g_{||}$  y  $A_{||}$ ). Explicaron este fenómeno proponiendo que el cobre cambia su simetría por efecto Jahn-Teller (J-T). En nuestro trabajo<sup>2,3</sup> se realizaron nuevas mediciones de RPE, en banda X, de muestras monocristalinas y policristalinas del mismo material. Encontramos que a T ambiente el ión cobre reemplaza al zinc en sitios con simetría aproximadamente axial con distorsión ortorrómbica. Esto sugirió que no hay efecto J-

T. Se observó también que los espectros de RPE de polvo y de monocristales orientados muestran grandes cambios del ancho de línea con la componente hiperfina, una clara indicación de la presencia de distorsiones aleatorias en la muestra. Estudiamos en detalle la dependencia del factor  $g$  y del ancho de línea con la temperatura para investigar cerca de la transición su relación con la naturaleza y características de la transición.

Como parte de este estudio realizamos mediciones de calor específico diferencial ( $C_d$ ) de muestras policristalinas de los complejos  $\text{Zn(D,L-histidina)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , de este último parcialmente deuterado (2) y de Cu:(1). Se describen los resultados.

## Resultados y discusión

### RPE

Estudiamos la variación con la temperatura en el rango 150-320 K de los espectros de RPE de monocristales, con el campo magnético  $B$  según las direcciones principales del tensor giromagnético  $g$  (las direcciones principales de  $g$  y del tensor hiperfino  $A$  coinciden<sup>2</sup>). La

magnitud del acoplamiento hiperfino (figuras 1) y los anchos de línea pico a pico ( $\Delta B_{pp}$ ) (figuras 2) muestran una fuerte variación alrededor de 267 K para todas las direcciones de  $\mathbf{B}$ . La figura 1, muestra el cambio con  $T$  de la componente  $A_2$  del tensor  $A$ . Esta dirección coincide con el eje  $b$  o eje  $C_2$  del cristal. Este cambio continuo sugiere una transición de fase de segundo orden. El cambio de  $\Delta B_{pp}$  con  $T$ , figura 2, muestra una discontinuidad a partir de 267 K. El sistema se vuelve más desordenado y los anchos aumentan.

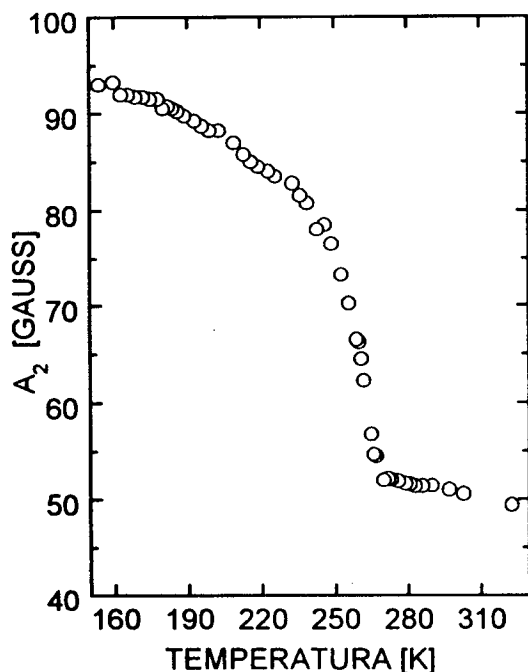


Figura 1: Variación con  $T$  de la componente  $A_2$  del tensor hiperfino en el complejo Cu:(1). Estos resultados se obtienen con  $\mathbf{B}$  en la dirección del eje  $C_2$  o eje  $b$  del cristal.

Para comprender el rol de los puentes de hidrógeno repetimos el experimento con muestras policristalinas del complejo (2) dopado con cobre, Cu:(2). Dentro del error experimental se observó el mismo comportamiento que en Cu:(1).

#### Calor Específico Cd

Se hicieron mediciones de calorimetría diferencial en muestras policristalinas en el rango 110 a 370 K, de los complejos (1), (2) y Cu:(1). Los valores experimentales para  $C_d$  del complejo (1) (figura 3) muestran una discontinuidad sobre

un amplio rango de temperaturas que va desde 235 a 270 K aproximadamente. La forma de la curva es indicativa de una transición de segundo orden presente en el complejo puro, no mostrando características de transición del tipo  $\lambda$ . El  $C_d$  del complejo (2) y del complejo Cu:(1) presentan una discontinuidad similar a la del complejo puro (1), aunque el  $C_d$  de (2) está corrido hacia temperaturas más altas, debido posiblemente a la presencia de deuterios en la red. La discontinuidad en  $C_d$  observada indica un cambio cooperativo en las posiciones atómicas en la red diamagnética del complejo puro (1) y no está entonces relacionada con el ion cobre.

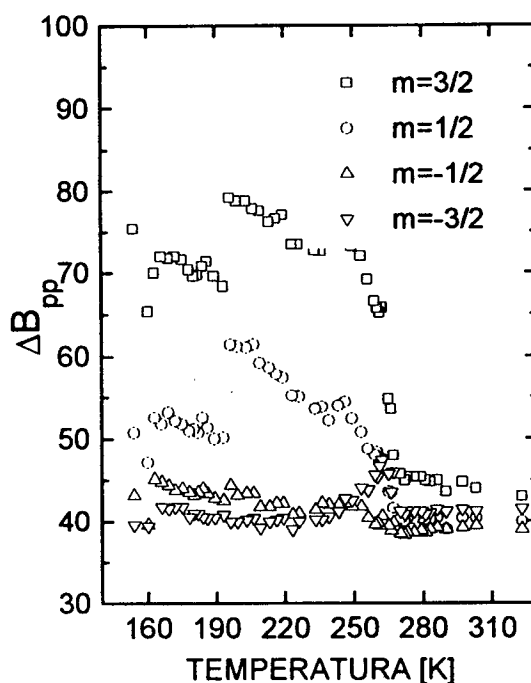


Figura 2: Ancho de línea como función de  $T$  de las cuatro componentes hiperfinas, con  $\mathbf{B}$  en la misma dirección que en fig. 1.

Una discontinuidad en  $C_d$  semejante a la observada aquí encontrada en otros complejos de aminoácidos como sulfato de triglicina (TGS) y otros compuestos isoestructurales, indicando una transición ferroeléctrica-paraeléctrica y puede entenderse como debido a la aparición de una polarización eléctrica espontánea. Debido a la simetría alrededor del zinc del compuesto estudiado aquí, todas las moléculas son polares. Sin embargo el momento dipolar total es cero a temperatura ambiente, ya que el cristal es centrosimétrico. Sin embargo es posible que en

la transición el sistema pierda la simetría de inversión dando lugar a un momento dipolar eléctrico neto, acompañado de una discontinuidad en el  $C_d$ .

### Conclusiones

La medición de variación de los factores  $g$  y anchos de las líneas de RPE de impurezas de Cu(II) en  $Zn(D,L\text{-histidina})_2 \cdot 5H_2O$  con la temperatura y del calor específico de muestras puras y dopadas indican la presencia de una transición de fase de segundo orden del tipo estructural entre 230 y 267 K. Los cambios de los espectros de RPE del Cu(II) son consecuencia de este cambio estructural del compuesto de Zn y no de distorsiones tipo J-T alrededor de la impureza. Los grandes cambios de los anchos de línea con la componente hiperfina y con la temperatura son el resultado de esa transición.

nuevo compuesto ferroeléctrico que se continuara estudiando por otras técnicas experimentales.

### Referencias

- 1 A. Rockenbauer, M. Györ y T Szabó-Planka, J. Chem. Phys. 86, 976 (1987).
- 2 S. D. Dalosto, D.M. Martino y R. Calvo Añales AFA 92.
- 3 S.D. Dalosto, D.M. Martino y R. Calvo Reunion AFA 93.

**Agradecimientos.** A la Dra. A. M. Gennaro por su colaboración. Este trabajo fue subvencionado por CONICET (PID 3761/92) y por UNL, (CAID 291/93).

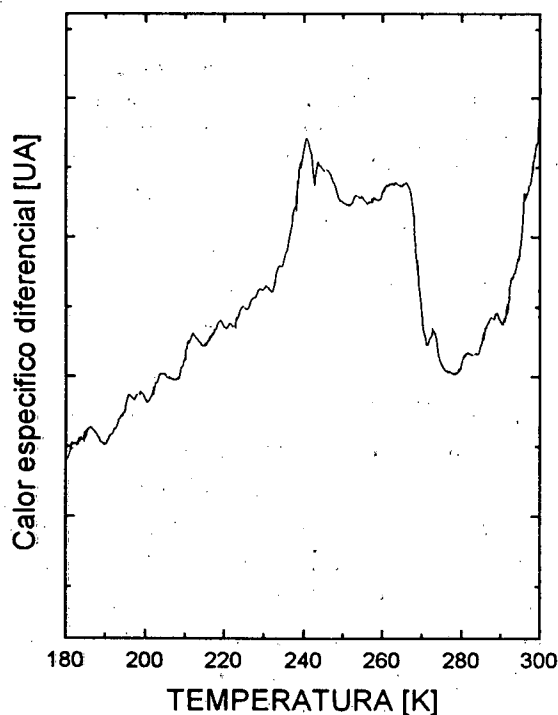


Figura 3:  $C_d$  en función de  $T$  para una muestras policristalinas de (1).

Si bien los espectros de RPE de cobre ubican claramente la transición en 267 K, los valores de  $C_d(T)$  indican una transición más compleja, ubicada entre 230 y 267 K. Los resultados obtenidos sugieren que  $Zn(D,L\text{-histidina})_2$  es un

