

Estructura molecular y espectro de RPE de $[\text{Cu}(\text{L-prolina})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

E.E. CASTELLANO^A, O.E. PIRO^B, R. SARTORIS^C, L. ORTIGOZA^C, N. CASADO^C, R. CALVO^{C,D}

A- INSTITUTO DE FÍSICA DE SAO CARLOS, UNIVERSIDAD DE SAO PAULO

C.P. 369 - (13560) - SAO CARLOS - SP - BRASIL

B- DEPARTAMENTO DE FÍSICA, FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA Y PROGRAMA PROFIMO (CONICET), C.C. 67 - (1900) - LA PLATA - ARGENTINA

C- DEPARTAMENTO DE FÍSICA, FACULTAD DE BIOQUÍMICA Y CIENCIAS BIOLÓGICAS, UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL. C.C. 530 - (3000) - SANTA FE - ARGENTINA

D- INTEC (CONICET - UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL) C.C. 91 - (3000) - SANTA FE - ARGENTINA

Summary

We report a magnetic and structural characterization of the new compound $[\text{Cu}(\text{L-proline})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. It crystallizes in the space group $P2_1$, with $a=11.187(1)\text{Å}$, $b=12.171(3)\text{Å}$, $c=11.661(1)\text{Å}$, $\beta=114,96(1)^\circ$ and $Z=2$. The non H-atoms were located employing 1834 X-ray diffractions with $I>3\sigma(I)$. A map of Fourier differences showed eight of the ten hydrogens of the five water molecules. These hydrogens, together with those of the prolines, were incorporated to the molecular model for the final refinement ($R=3.8\%$). In the two $\text{Cu}(\text{L-proline})_2$ independent groups, the Cu(II) ion exhibits a *trans* square equatorial coordination, with pairs of oxygens and nitrogens belonging to the two prolines. In one group, a pyramidal coordination is completed with an apical water. In the other, an octahedral coordination is completed with two axial water molecules. The electronic paramagnetic resonance (EPR) spectra at 9.7 GHz of single crystal samples showed a single resonance for all magnetic field orientations and we measured its position and linewidth in the three crystalline planes. We discuss the eigenvalues obtained for the g -tensor in terms of the molecular geometry and electronic structure of the compound.

Resumen

Reportamos una caracterización estructural y magnética del nuevo compuesto de $[\text{Cu}(\text{L-prolina})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{20}\text{Cu}_2\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_{13}$). Cristaliza en el grupo espacial $P2_1$ con $a=11.187(1)\text{Å}$, $b=12.172(3)\text{Å}$, $c=11.661(1)\text{Å}$, $\beta=114.96(1)^\circ$ y $Z=2$. Los átomos no-H fueron localizados empleando 1834 difracciones de rayos-X con intensidades $I>3\sigma(I)$. Un mapa de diferencias de Fourier mostró ocho de los diez hidrógenos de las cinco moléculas de agua. Esos hidrógenos, junto con los de las prolina ubicados estereoquímicamente, fueron incorporados al modelo molecular para el refinamiento final ($R=3.8\%$). En los dos grupos $\text{Cu}(\text{L-prolina})_2$ independientes, el Cu(II) exhibe una coordinación equatorial cuadrada *trans* con un par de oxígenos y de nitrógenos pertenecientes a sendas prolina. En un grupo, la coordinación piramidal se completa con un agua apical. En el otro, la coordinación es octaédrica elongada y se completa con dos aguas axiales. Los espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE) a 9.7 GHz de muestras monocristalinas mostraron una única resonancia para toda orientación del campo magnético y se midió su posición y ancho en tres planos cristalinos. Se discuten los autovalores obtenidos para el tensor g molecular en términos de la geometría y estructura electrónica moleculares de $[\text{Cu}(\text{L-prolina})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y de las interacciones de intercambio entre iones cobre.

Introducción

El estudio de las diferentes formas de coordinación de los complejos cobre-aminoácido es importante para la discusión de modelos de sitios de unión de metales a proteínas. Se han publicado estudios estructurales y magnéticos de complejos formados con los isómeros L y DL de un mismo aminoácido.¹ En este trabajo se reporta una caracterización estructural y magnética de un nuevo complejo, $[\text{Cu}(\text{L-prolina})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Experimental

Preparación del complejo

El complejo $[\text{Cu}(\text{L-prolina})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se obtuvo de la reacción de 2 mmoles de L-prolina y 1 mmol de carbonato básico de Cu(II) en 10 ml de H_2O . La solución azul resultante se colocó en atmósfera de acetona. Al cabo de dos días se obtuvieron monocristales en forma de prismas azules de base rectangular, elongados a lo largo del eje b .

Difracción de Rayos-X

Un cristal prismático de $0.1 \times 0.1 \times 0.4$ mm fue montado en un difractor Enraf-Nonius CAD-4. Las dimensiones de la

celda unidad y la matriz de orientación para la colección de datos de difracción se obtuvieron por cuadrados mínimos a partir de 15 reflexiones centradas. Las intensidades de difracción fueron medidas por la técnica de barrido ω - 2θ con una velocidad 2.85 - 20.0 grad min^{-1} , determinada a partir de un barrido previo a 20.0 grad min^{-1} . Los datos de difracción fueron corregidos por efectos de Lorentz, polarización y absorción.² Se usaron los factores de dispersión atómicos de Cromer y Waber y los coeficientes de dispersión anómalos correspondientes de Cromer y Ibers.³ Estos cálculos se realizaron con los sistemas de programas SHELX⁴ y SDP⁵. La figura de la molécula del compuesto fue dibujada con el programa ORTEP⁶ (figura 1).

Mediciones de RPE

Las mediciones de RPE a 9.7 GHz se realizaron a temperatura ambiente en muestras monocristalinas usando un espectrómetro Bruker ER200. Un monocristal de $1 \times 1 \times 3$ mm se colocó sobre un portamuestras de CIK ubicando los ejes $c^* = a \wedge b$, a y b alineados con los ejes z , x , y del portamuestra. Este se colocó sobre un pedestal dentro de la cavidad de microondas y se

tomaron los espectros de RPE variando la orientación del campo magnético B en los planos cristalinos xy, yz y xz a intervalos de 10°

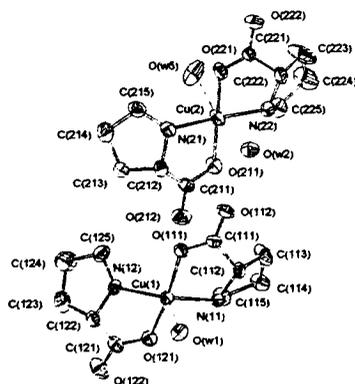


Figura 1: molécula de $[Cu(L-prolina)_2]_2 \cdot 5 H_2O$

Resultados y discusión

Datos cristalográficos y descripción de la estructura

El compuesto $C_{20}Cu_2H_{42}N_4O_{13}$ cristaliza en el grupo espacial P2₁ con $a=11.187(1)\text{Å}$, $b=12.172(3)\text{Å}$, $c=11.661(1)\text{Å}$, $\beta=114.96(1)^\circ$ y $Z=2$ moléculas por celda unidad, $V=1439.6(4)\text{Å}^3$, $D_{\text{calc}}=1554(\text{Kg.m}^{-3})$. En la tabla I se reportan las coordenadas fraccionales y los parámetros isotrópicos equivalentes⁷ de los átomos no H de $[Cu(L-prolina)_2]_2 \cdot 5H_2O$.

Los dos iones Cu(II) inequivalentes, $Cu(L-prolina)_2 \cdot H_2O$ y $Cu(L-prolina)_2 \cdot (H_2O)_2$, se encuentran *trans* coordinados ecuatorialmente por un par de aminoácidos prolina mediante un arreglo aproximadamente planar de ligandos N_2O_2 [promedios $d(Cu-O)=1.947(9)\text{Å}$ y $d(Cu-N)=1.987(8)\text{Å}$]. La coordinación piramidal de base rectangular del Cu(II) en el grupo $Cu(L-prolina)_2 \cdot H_2O$ se completa con un agua apical [distancia $Cu(1)-O(w1)=2.321(6)\text{Å}$]. El ion Cu(1) está desplazado de la base N_2O_2 en $0.2235(5)\text{Å}$ hacia dicha agua de coordinación. La coordinación octahédrica distorsionada del Cu(II) en el grupo $Cu(L-prolina)_2 \cdot (H_2O)_2$ se completa con dos aguas axiales [distancias $Cu(2)-O(w2) = 2.788\text{Å}$ y $Cu(2)-O(w5) = 2.649\text{Å}$]. El ion Cu(2) está desplazado del plano de ligandos N_2O_2 en $0.091(1)\text{Å}$ hacia O(w5). Los planos ecuatoriales de los grupos $Cu(L-prolina)_2 \cdot H_2O$ y $Cu(L-prolina)_2 \cdot (H_2O)_2$ se apartan del paralelismo en $14.5^\circ(5)$.

Atom	X A	Y B	Z C	Biso
Cu(1)	0.4353(1)	0.5000(0)	0.3149(1)	3.33(2)
N(11)	0.5998(5)	0.5021(6)	0.2897(5)	3.5(2)
O(111)	0.5173(5)	0.6201(5)	0.4333(5)	4.6(2)
O(112)	0.6879(6)	0.7318(5)	0.5034(6)	5.4(2)
C(111)	0.6308(8)	0.6491(6)	0.4446(7)	3.7(2)
C(112)	0.6976(7)	0.5747(8)	0.3849(7)	3.8(2)
C(113)	0.765(1)	0.640(1)	0.312(1)	7.6(4)
C(114)	0.720(1)	0.5842(9)	0.1883(9)	5.9(3)
C(115)	0.5841(9)	0.5424(8)	0.1625(7)	5.2(3)
N(12)	0.2605(6)	0.5295(5)	0.3146(5)	3.6(2)
O(121)	0.3370(5)	0.4063(5)	0.1695(5)	4.5(2)
O(122)	0.1420(7)	0.3363(7)	0.0565(6)	7.1(3)
C(121)	0.2177(9)	0.3919(8)	0.1426(7)	4.3(3)
C(122)	0.1626(8)	0.4499(8)	0.2251(8)	4.3(2)
C(123)	0.043(1)	0.518(1)	0.150(1)	8.6(5)
C(124)	0.074(1)	0.632(1)	0.202(2)	10.0(5)
C(125)	0.2111(9)	0.6426(8)	0.2719(9)	5.5(3)
Cu(2)	0.6121(1)	1.0761(1)	0.2665(1)	5.24(4)
N(21)	0.4527(6)	1.0312(6)	0.2910(5)	4.1(2)
O(211)	0.5675(6)	0.9547(5)	0.1487(5)	4.8(2)
O(212)	0.4401(7)	0.8066(6)	0.0852(7)	6.6(2)
C(211)	0.4762(8)	0.8920(7)	0.1490(7)	4.0(2)
C(212)	0.4097(7)	0.9224(7)	0.2324(7)	3.8(2)
C(213)	0.2582(9)	0.9318(8)	0.159(1)	5.9(3)
C(214)	0.222(1)	1.036(1)	0.208(1)	7.3(4)
C(215)	0.337(1)	1.1044(8)	0.234(1)	5.6(3)
N(22)	0.7835(6)	1.1081(5)	0.2620(6)	3.9(2)
O(221)	0.6597(5)	1.1927(6)	0.3923(5)	5.1(2)
O(222)	0.7975(7)	1.3276(5)	0.4736(7)	6.1(2)
C(221)	0.7638(7)	1.2417(6)	0.4123(7)	3.5(2)
C(222)	0.8547(8)	1.1910(8)	0.3589(8)	4.6(3)
C(223)	0.916(2)	1.270(1)	0.300(2)	11.2(7)
C(224)	0.897(1)	1.224(1)	0.180(1)	8.9(5)
C(225)	0.790(1)	1.1411(9)	0.1406(9)	5.8(3)
O(w1)	0.5078(5)	0.3593(5)	0.4628(5)	4.9(2)
O(w2)	0.7644(6)	0.9346(5)	0.4615(5)	4.8(2)
O(w3)	0.0339(6)	0.4180(5)	0.6144(6)	6.0(2)
O(w4)	0.1959(6)	0.3535(6)	0.8482(6)	6.8(2)
O(w5)	0.5053(8)	1.2474(7)	0.1184(7)	8.0(3)

Tabla I. COORDENADAS ATÓMICAS FRACCIONALES Y PARÁMETROS TÉRMICOS ISOTRÓPICOS EQUIVALENTES (Å^2) DE $[Cu(L-prolina)_2]_2 \cdot 5H_2O$.

Los dos sitios de Cu de cada grupo molecular $Cu(L-prolina)_2 \cdot H_2O$ y $Cu(L-prolina)_2 \cdot (H_2O)_2$ (llamados 1,a y 2,a respectivamente) están relacionados por una rotación de 180° alrededor del eje b con los sitios 1,b y 2,b en la celda unidad. Los ángulos entre las direcciones axiales a los sitios relacionados por simetría son para la molécula de $Cu(L-prolina)_2 \cdot H_2O$ ($1,a-1,b$) $2\alpha_1 = 86.3^\circ$ y para la molécula de $Cu(L-prolina)_2 \cdot (H_2O)_2$ ($2,a-2,b$) $2\alpha_2 = 100.2^\circ$ obteniéndose un promedio de $2\alpha=92.6^\circ$.

Complejos $Cu(L-prolina)_2 \cdot H_2O$ vecinos próximos interactúan a través de un puente de hidrógeno involucrando la molécula de agua w1 y el oxígeno carboxilato O(112). Análogamente, grupos $Cu(L-prolina)_2 \cdot (H_2O)_2$ vecinos interactúan a través de una red de puentes de H involucrando las moléculas de agua w2 y w3 y el oxígeno O(222), por un lado, y la molécula de agua w5 y el oxígeno O(212) por el otro.

El acoplamiento más fuerte entre grupos $Cu(L-prolina)_2 \cdot H_2O$ y $Cu(L-prolina)_2 \cdot (H_2O)_2$ vecinos ocurre mediante un puente de H involucrando la molécula de agua w2 y el oxígeno carboxilato O(112).

Mediciones de RPE

Para todas las mediciones del campo magnético se observó una única línea de forma lorentziana. Las variaciones angulares del factor g y el ancho pico a pico ΔB_{pp} se muestran en las figuras 2 y 3 respectivamente.

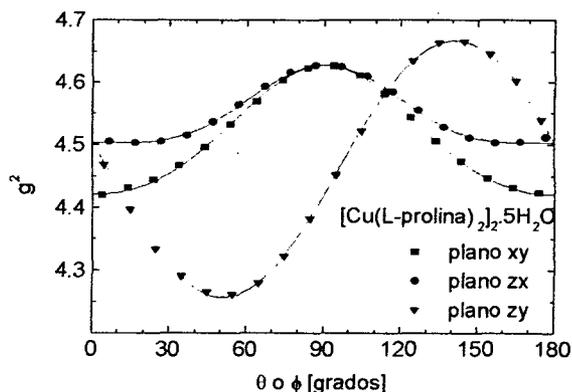


Figura 2. Variación angular de $g^2(\theta, \phi)$ medida a 9.7 GHz, para el campo magnético aplicado en los planos cristalinos xy, zx y zy de $[Cu(L-prolina)_2]_2 \cdot 5H_2O$. Las líneas sólidas corresponden al ajuste de un tensor de segundo orden.

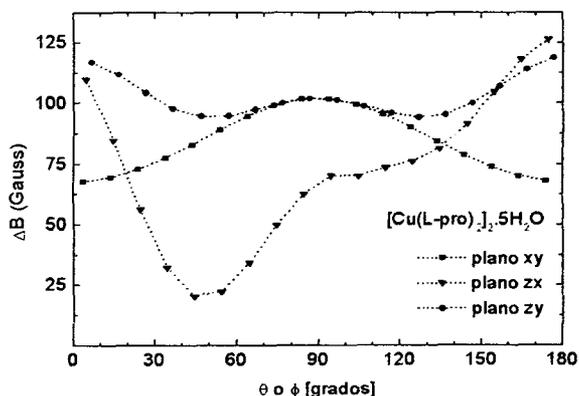


Figura 3. Variación angular del ancho de línea pico a pico medida a 9.7 GHz, para el campo magnético aplicado en los planos cristalinos xy, zx y zy de una muestra de $[Cu(L-pro)_2]_2 \cdot 5H_2O$.

Análisis de los datos de RPE

Dada la simetría del grupo $P2_1$ se esperan cuatro resonancias en los planos xy, zy y dos resonancias en el plano perpendicular al eje b (xz) donde los Cu 1,a y 1,b (2,a y 2,b) no se distinguen magnéticamente. Sin embargo, se observó una única línea de resonancia en los tres planos medidos indicativa de intercambio magnético suficientemente grande como para colapsar las resonancias individuales.

El factor g correspondiente a la única línea observada debe ser el promedio de los factores g de cada sitio.⁸

$$g(\theta, \phi) = 1/2 [g_a(\theta, \phi) + g_b(\theta, \phi)]$$

donde, a su vez

$$g_a(\theta, \phi) = 1/2 [g_{1,a}(\theta, \phi) + g_{2,a}(\theta, \phi)]$$

y

$$g_b(\theta, \phi) = 1/2 [g_{1,b}(\theta, \phi) + g_{2,b}(\theta, \phi)]$$

Los datos experimentales de g^2 fueron ajustados por cuadrados mínimos a la expresión:

$$g^2(\theta, \phi) = (g^2)_{XX} \sin^2 \theta \cos^2 \phi + (g^2)_{YY} \sin^2 \theta \sin^2 \phi + (g^2)_{ZZ} \cos^2 \theta + (g^2)_{XY} \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi + (g^2)_{XZ} \sin \theta \cos \theta \cos \phi + (g^2)_{ZY} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$$

que da la variación angular esperada para un tensor de segundo orden.

Las componentes principales del tensor g^2 resultantes del ajuste y sus autovectores en el sistema xyz se indican en la tabla II.

Para estudiar la estructura electrónica del compuesto necesitamos conocer los tensores moleculares g_a y g_b . La coordinación cuadrado planar de los ligandos sugiere simetría axial para los tensores g moleculares, con g_{\perp} en el plano de los ligandos y g_{\parallel} a lo largo de su normal. La orientación de los ejes de simetría de la molécula 1,a es, en forma aproximada, magnéticamente equivalente a la de la molécula 2,a, lo mismo vale para el par 1,b-2,b. Si suponemos además que g_{\perp} y g_{\parallel} son similares para ambas moléculas (sitios 1 y 2)

$$g_{\perp 1} \cong g_{\perp 2} \cong g_{\perp}$$

y

$$g_{\parallel 1} \cong g_{\parallel 2} \cong g_{\parallel}$$

entonces, a partir del tensor g^2 obtenido de los datos de RPE, y utilizando únicamente la simetría del cristal podemos calcular g_{\parallel} y g_{\perp} y el ángulo promedio 2α entre los ejes de las moléculas relacionadas por rotación.⁹ Los valores obtenidos, que están en buen acuerdo con los datos cristalográficos, se muestran en la parte inferior de la tabla II.

$$\begin{aligned} (g^2)_{XX} &= 4.4214(6) & (g^2)_{YY} &= 4.6280(6) & (g^2)_{ZZ} &= 4.5034(6) \\ (g^2)_{ZX} &= 0.2010(7) & (g^2)_{XY} &= (g^2)_{ZY} &= 0 \\ (g^2)_1 &= 4.2573(9) & a_1 &= [0.7743(1); 0; 0.6327(7)] \\ (g^2)_2 &= 4.6676(7) & a_2 &= [0.632(1); 0; -0.774(1)] \\ (g^2)_3 &= 4.6280(8) & a_3 &= [0; -1; 0] \\ g_{\perp} &= 2.245(1) & g_{\parallel} &= 2.0630(1) & 2\alpha &= 92.9^\circ \end{aligned}$$

TABLA II. VALORES DE LAS COMPONENTES DEL TENSOR g^2 EN EL SISTEMA DE EJES XYZ, OBTENIDOS POR ANÁLISIS DE CUADRADOS MÍNIMOS Y SUS CORRESPONDIENTES AUTOVALORES Y AUTOVECTORES. VALORES DE g_{\parallel} , g_{\perp} Y EL ÁNGULO 2α OBTENIDO DE LOS DATOS DE RPE.

La variación angular del ancho de línea (figura 3) sugiere contribuciones debidas a la estructura hiperfina colapsada debida a los núcleos de Cu ($I=3/2$) y a la interacción dipolar magnética en una red tridimensional. No hay evidencia de contribuciones debidas a las diferentes posiciones en campo de las líneas de los sitios no equivalentes.

Conclusiones

En este trabajo se determinó la estructura cristalina y molecular y se midieron a temperatura ambiente los espectros

de RPE de una muestra monocristalina de $[\text{Cu}(\text{L-prolina})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.

Los valores de g_{\parallel} y g_{\perp} son muy similares a los observados en otros complejos de cobre-aminoácido indicando que el orbital fundamental en el que se encuentra el electrón desapareado es $d(x^2 - y^2)$.¹⁰ El valor de 2α determinado por RPE (92.9°) concuerda con el valor 2α promedio (92.6°) entre las normales de los sitios relacionados por simetría obtenido de los datos cristalográficos. Estos resultados indican que las hipótesis de similitud de tensores g y de simetría local axial en los diferentes sitios de Cu(II) son apropiadas para el análisis de los datos experimentales en este sistema.

Dado que las resonancias de los iones Cu(II) inequivalentes colapsan en una sola línea para todas las orientaciones del campo magnético, a partir de las posiciones previstas de las líneas se puede fijar un límite inferior ($J \geq 0.031$ K) a la interacción por intercambio entre los iones Cu vecinos.

Los puentes de H que conectan diferentes sitios de Cu(II) son similares, lo que permite suponer que la interacción de intercambio se transmite a través de una red tridimensional. Esta hipótesis está apoyada por la variación angular observada para el ancho de línea.

Se ha realizado una interpretación cualitativa de los resultados de ancho de línea. Se está realizando un análisis cuantitativo, que se espera reportar en breve. También se están planificando mediciones de RPE a 35 GHz, que permitirán realizar una estimación más precisa de las interacciones de intercambio. Además, se encuentra en estudio el compuesto $\text{Cu}(\text{D,L-prolina})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$. La comparación de los resultados de RPE en ambos sistemas, que son similares a nivel molecular pero con diferente estructura cristalina, arrojará más luz sobre el comportamiento de las interacciones magnéticas en este tipo de compuestos.

- ¹ - P.R. Levstein, R. Calvo, E. E. Castellano, O. E. Piro, B. E. Rivero, *Inorg. Chem.*, **29**, 3918 (1990). M. L. Siqueira, R. Rapp, R. Calvo, *Phys. Rev.*, **48**, 3257 (1993)
- ² - W.R. Busing, H.A. Levy, *Acta Cryst.*, **10**, 180 (1957).
- ³ - D.T. Cromer, J.T. Waber, *International Tables for X-ray Crystallography*, Knoch Press: Birmingham, England, (1974); Vol. IV, p 71. D.T. Cromer y J.A. Ibers, *Ibid.*; p 149.
- ⁴ - G.M. Sheldrick, *SHELX, a Program for Crystal Structure Determination*; University of Cambridge: Cambridge, England (1976)
- ⁵ - B.A. Frenz, *Enraf-Nonius Structure Determination Package*, Enraf-Nonius: Delft; The Netherlands (1983)
- ⁶ - C.K. Johnson, *ORTEP. Report ORNL-3794*, Oak Ridge, TN (1965).
- ⁷ - W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, **12**, 609 (1959).
- ⁸ - P. W. Anderson, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9**, 316 (1954). R. Kubo, K. Tomita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9**, 888 (1954)
- ⁹ - H. Abe, K. Ono, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **11**, 947 (1956). Calvo, R; Mesa, M.A. *Phys. Rev. B* **1983**, **28**, 1244.
- ¹⁰ - H. J. Zeiger, G. W. Pratt, *Magnetic Interactions in Solids*. Oxford University Press. London (1973).