

# ESTRUCTURA MOLECULAR Y RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA EN CRISTALES DE BIS (L - VALINATO) COBRE, $\text{Cu}[\text{H}_2\text{NCHCO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

C. A. Steren, R. Calvo  
INTEC, Güemes 3450, 3000 Santa Fe

E. E. Castellano, M. S. Fabiane  
IFQSC, Universidad de San Pablo, San Pablo, Brasil

O. E. Piro  
Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,  
C.C. 67, 1900 La Plata

Se presenta un estudio magneto-estructural del compuesto bis (L-valinato) cobre (II) monohidratado,  $\text{Cu}(\text{L-Val})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , empleando RPE y difracción de rayos X. El compuesto cristaliza en el grupo espacial C2 con  $a = 21.314(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.586(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.417(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.89^\circ$  y  $z = 4$ . Los cobres se encuentran en una coordinación piramidal de base cuadrada con dos valinas, y el oxígeno de la molécula de agua. Se ubican en el cristal formando capas paralelas al plano (100). Se realizaron mediciones de RPE en monocristales de  $\text{Cu}(\text{L-Val})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , en banda X (9.7 GHz) y a temperatura ambiente. Se midió la posición y el ancho de la única resonancia observada, en tres planos mutuamente perpendiculares. La resonancia se debe al colapso por intercambio de las resonancias de dos iones cobre magnéticamente no equivalentes. Las componentes del tensor molecular fueron calculadas suponiendo simetría axial alrededor de los cobres. Se obtuvo  $g_{\parallel} = 2.254$  y  $g_{\perp} = 2.061$ , que indican un orbital  $d(x^2-y^2)$  para el electrón desapareado. La variación angular del ancho de línea se debe a la contribución de la interacción dipolar angostada por intercambio en una red magnética bidimensional y al colapso incompleto de la interacción hiperfina.

## INTRODUCCION

Los derivados de cobre de aminoácidos constituyen sistemas modelos adecuados para el estudio de propiedades electrónicas de iones metálicos en macromoléculas<sup>1,2</sup>. Ellos permiten analizar el rol de diferentes fragmentos de aminoácidos como caminos electrónicos de la interacción de intercambio conectando los iones cobres. Además, debido a la tendencia de estos complejos de cristalizar con los iones cobres formando capas, exhiben un comportamiento magnético de baja dimensión como fue observado por susceptibilidad magnética y medidas de RPE<sup>3,5</sup>. En este trabajo reportamos mediciones de RPE del derivado cúprico del aminoácido L-valina. Para relacionar los resultados magnéticos con la estructura del compuesto, se determinó dicha estructura utilizando difracción de rayos X.

## METODOS EXPERIMENTALES

Los monocristales de  $\text{Cu}(\text{L-Val})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se obtuvieron por evaporación lenta a  $40^\circ\text{C}$  de una solución saturada del compuesto. Para las mediciones de RPE, los cristales fueron montados en portamuestras con los ejes  $a' = b \times c$ ,  $b$  y  $c$  orientados a lo

largo de un sistema de ejes ortogonales  $x$ ,  $y$  y  $z$  definidos en el portamuestra ( $a'bc \equiv xyz$ ). Las mediciones de RPE se realizaron en banda X y a temperatura ambiente. Se midió la posición y el ancho de la única resonancia observada en función de la orientación del campo magnético aplicado en tres planos mutuamente perpendiculares  $xy$  ( $a' b$ ),  $zy$  ( $bc$ ) y  $zx$  ( $a' c$ ).

## RESULTADOS Y DISCUSION

$\text{Cu}(\text{L-Val})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  cristaliza en el grupo espacial monoclinico C2 (Nº 5), con  $a = 21.314(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.586(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.417(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.89^\circ$  y  $Z = 4$ . La coordinación de dos moléculas de valina por cobre producen un arreglo aproximadamente planar de ligantes  $\text{N}_2\text{O}_2$ . Este conjunto forma la base de una pirámide de base cuadrada en cuyo vértice se encuentra el oxígeno de la molécula de agua de cristalización. En el cristal, los cobres se encuentran formando capas paralelas al plano (100). La distancia entre capas de  $10.7 \text{ \AA}$ , mientras que la distancia entre un cobre y sus vecinos más cercanos dentro de la capa es de  $\approx 6.1 \text{ \AA}$ . Los cobres vecinos dentro de la capa están conectados mediante puentes hidrógenos como se observa en la figura 1. Es-

tos puentes son posibles caminos de intercambio que serán estudiados más adelante.

Las moléculas de  $\text{Cu}(\text{L-Val})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  presentan dos orientaciones en la red. Por lo tanto, si asumieramos respuestas moleculares independientes a un campo magnético exterior  $\vec{B}$  se esperarían dos espectros de RPE diferentes para una orientación arbitraria de  $\vec{B}$ . Sin embargo la interacción de intercambio entre cobres vecinos pertenecientes a moléculas con diferentes orientaciones, produce el colapso de las respectivas líneas de RPE, resultando en una sola resonancia colectiva angostada por intercambio<sup>6,7</sup>. La posición de esta resonancia puede describirse con el siguiente Hamiltoniano:

$$H = \beta \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (1)$$

donde  $\beta$  es el magnetón de Bohr,  $\vec{g}$  el tensor giromagnético y  $S$  el operador de espín efectivo para el cobre ( $S = 1/2$ ). Los valores medidos para  $g^2(0, \theta) = \vec{h} \cdot \vec{g} \cdot \vec{g} \cdot \vec{h}$ , con  $\vec{h} = \vec{B} / |\vec{B}| = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$  se muestran en la figura 2. Estos valores fueron utilizados para calcular el tensor  $\vec{g}^2$  por el método de mínimos cuadrados. Obtuvimos  $(g^2)_{xx} = 4.800(1)$ ,  $(g^2)_{yy} = 4.236(1)$ ,  $(g^2)_{zz} = 4.512(1)$ ,  $(g^2)_{xy} = (g^2)_{yx} = 0.000(1)$ ,  $(g^2)_{zx} = -0.382(1)$ . Las curvas de  $g^2(\theta, \phi)$  de la fig. 3 fueron calculadas con estos parámetros. Para obtener los valores moleculares de  $\vec{g}$ , es necesario hacer ciertas suposiciones. A partir de los datos estructurales se consideró simetría axial para el campo ligante actuando sobre el cobre. Por lo tanto, describimos el tensor giromagnético molecular en términos de los autovalores  $g_{\parallel}$  y  $g_{\perp}$  a lo largo y perpendicular a la dirección aproximadamente normal al plano definido por los ligantes planares  $\text{N}_2\text{O}_2$ . Bajo estas suposiciones se calculó a partir de  $g^2$ ,  $g_{\parallel} = 2.254$  y  $g_{\perp} = 2.061$ . Estos valores indican un orbital  $d(x^2-y^2)$  para el electrón desapareado del ion Cu (II). También se obtuvo la dirección del eje molecular  $\theta_m = 124^\circ$ ,  $\phi_m = 9^\circ$ . Esta dirección es igual, dentro del grado, a la dirección de la normal al plano de ligandos obtenida por mínimos cuadrados a partir de los datos cristalográficos.

El ancho de línea de la resonancia se debe a la contribución de interacciones magnéticas moduladas por la interacción de intercambio<sup>6,7,9</sup>. Considerando las teorías de angostamiento por intercambio, la interacción hiperfina entre el espín del electrón desapareado y el espín del núcleo del cobre ( $I = 3/2$ ) producen un espectro de cuatro líneas de resonancia para cobres aislados. El intercambio modula esta interacción y produce el colapso de la estructura hiperfina. Sin embargo, cuando el intercambio no es demasiado grande la interacción puede contribuir al ancho de línea con<sup>10,11</sup>  $\Delta B(0, \theta) \propto M_H^2$  (donde  $M^2$  es el segundo momento de la inte-

racción hiperfina). La diferencia entre los tensores giromagnéticos de los sitios inequivalentes del cobre pueden dar una contribución al ancho de línea proporcional a  $\{v^2 (g_A - g_B)^2\}$ , donde  $g_A$  y  $g_B$  indican los factores giromagnéticos correspondientes a cobres inequivalentes en el cristal, y  $v$  es la frecuencia de microondas<sup>4,12</sup>. Finalmente el acoplamiento dipolo-dipolo entre pares de espines está modulado por el intercambio, y da una contribución proporcional al segundo momento<sup>6,7,9</sup>  $M_D^2$ . Sin embargo en sistemas bidimensionales se espera un decaimiento más lento de la función de correlación de espines debido al comportamiento difusivo de la dinámica de espines en sistemas magnéticos de baja dimensionalidad. En este caso la interacción dipolar produce una contribución al ancho de línea proporcional a  $A_1 + A_2 (3\cos^2 \theta_n - 1)^2$ , donde  $\theta_n$  es el

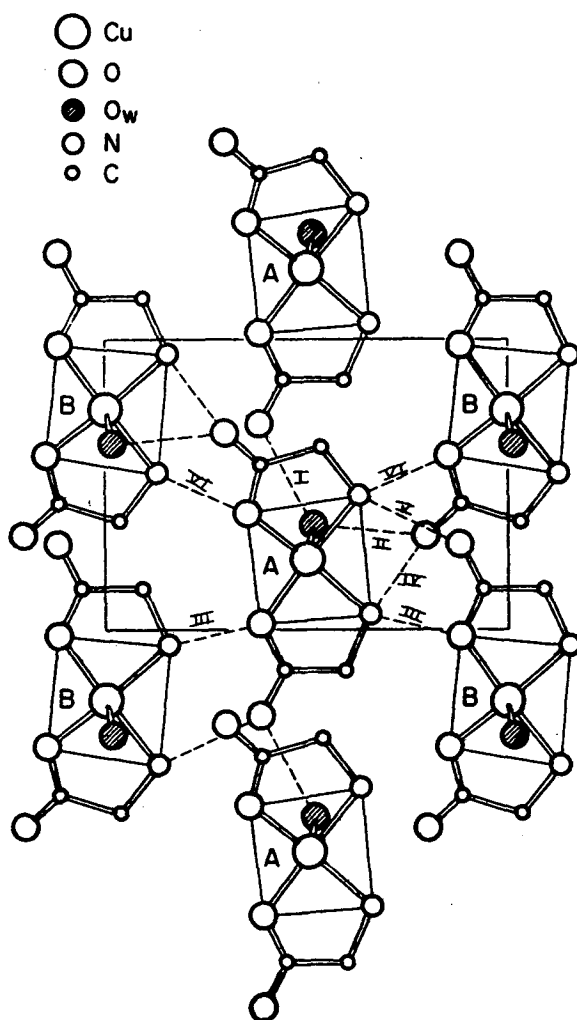


Figura 1: Proyección de la estructura cristalina de  $\text{Cu}(\text{L-Val})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a lo largo del eje  $a$ , mostrando el ordenamiento de las moléculas en una capa paralela al plano  $bc$  (100). Las líneas cortadas indican los puentes hidrogenos.

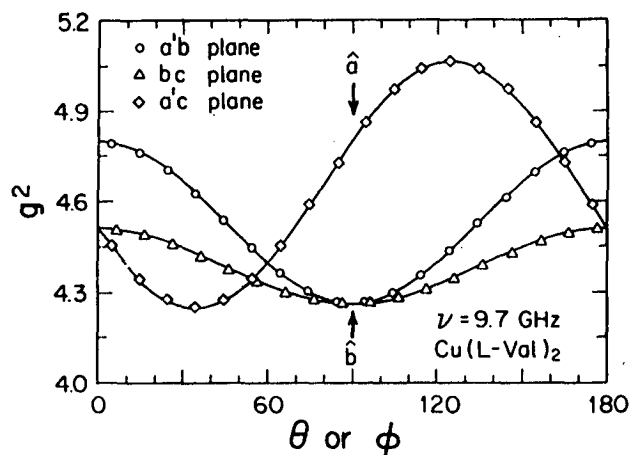


Figura 2: Variación angular del cuadrado del factor giromagnético en tres planos ortogonales del cristal de  $\text{Cu(L-Val)}_2\text{H}_2\text{O}$ .

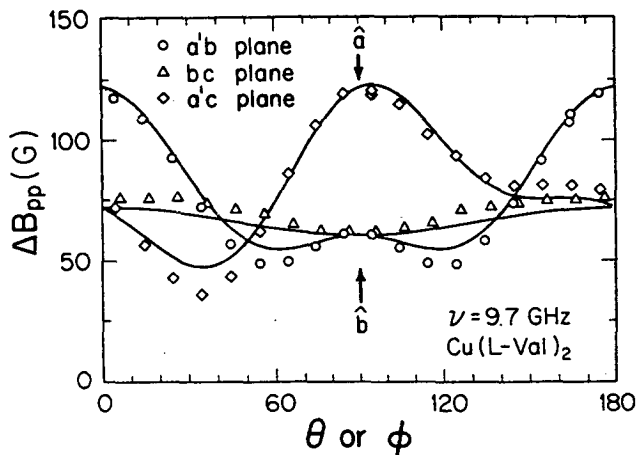


Figura 3: Variación angular del ancho de línea pico a pico en tres planos ortogonales del cristal de  $\text{Cu(L-Val)}_2\text{H}_2\text{O}$ .

ángulo entre la normal a las capas de cobre y el campo magnético<sup>13</sup>.

La variación angular del ancho de línea se muestra en la fig. 3. Esta no revela una contribución apreciable debida a la diferencia de las interacciones Zeeman de los dos sitios. Esto era esperable dado que la contribución es pequeña en banda X y no fue observado en otros complejos similares<sup>4,11</sup>. Además el ángulo entre los sitios no equivalentes es cercano a  $180^\circ$  de modo que la contribución  $(g_A - g_B)$  es pequeña. La contribución dipolar bidimensional se observa en la variación angular del ancho de línea en el plano a' b. Por otra parte el máximo en el plano a' c sugiere la contribución de la interacción hiperfina no resuelta.

En consecuencia

$$\Delta B(\theta, \phi) = A_1 + A_2(3\cos^2\theta_n - 1)^2 + A_3 M_H^2(\theta, \phi) \quad (2)$$

Los valores de los coeficientes fueron obtenidos ajustando  $\Delta B(\theta, \phi)$  con la ecuación 2 por mínimos cuadrados. Los valores obtenidos son  $A_1 = 40(1) \text{ G}$ ,  $A_2 = 11.0(5) \text{ G}$ ,  $A_3 = 7.2(5) 10^{-4} \text{ G}^{-1}$ .

Las curvas  $\Delta B(\theta, \phi)$  mostradas en la fig. 3 fueron calculadas con estos parámetros y la ec. 2. A partir de la contribución hiperfina al ancho de línea, y siguiendo los resultados de Farach et al.<sup>10</sup> se estimó un valor para el intercambio de  $|J| \cong 0.30 \text{ K}$ . Como hemos mencionado, los puentes hidrógenos que conectan cobres vecinos proveen caminos convenientes para el intercambio. Sin embargo los puentes hidrógenos I, II, IV y V involucran muchos átomos en el camino y pueden ser descartados como caminos de intercambio. En consecuencia, el  $|J|$  estimado puede atribuirse a los caminos III y VI que sólo conectan cobres no equivalentes.

## REFERENCIAS

1. A. S. Brill. Transition Metal Ions en Biochemistry, Springer Verlag, Berlin (1977).
2. E. I. Solomon, K. W. Penfield y D. E. Wilcox, Structure y Bonding, Vol. 51 pags. 1-57, Springer, Berling (1983).
3. P. R. Newman, J. L. Imes y J. A. Cowen, Phys. Rev. B 13 (1976) 4093.
4. P. R. Levstein, C. A. Steren, A. M. Gennaro y R. Calvo. Chem. Phys. 120 (1988) 449
5. R. Calvom, M. A. Mesa, G. Oliva, J. Zukerman-Schpector, O. R. Nascimento, M. Tovar y R. Arce, J. Chem. Phys. 81 (1984) 4584.
6. P. W. Anderson, J. Phys. Soc. Jpn. 9 (1954) 316.
7. R. Kubo y K. Tomita, J. Phys. Soc. Jpn. 9 (1954) 888.
8. H. Abe y K. J. Ono, J. Phys. Soc. Jpn. 11 (1956) 947; vease también R. Calvo y M. A. Mesa, Phys. Rev. B 2B (1983) 1244.
9. A. Abragam 1961 The principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press (1961).
10. H. A. Farach, E. F. Strother y C. P. Jr. Poole, J. Phys. Chem. Solids 31 (1970) 1491.
11. R. Calvo, H. Isern y M. A. Mesa, Chem. Phys. 1090 (1985) 89.
12. M. Yokota y S. Koide, J. Phys. Soc. Jpn., 9 (1954) 953.
13. P. M. Richards y M. B. Salomon, Phys. Rev. B 9 (1974) 32; vease también P. M. Richards Local properties at phase transitions, Editrice Compositori, Bologna, p. 539 (1975).