

# PROPIEDADES MAGNETICAS Y ESTRUCTURALES DEL COMPLEJO DI (ISOLEUCINA) COBRE (II)\*

D. M. Martino, C. A. Steren, R. Calvo  
INTEC, Guemes 3450, 3000 Santa Fe

E. Piro

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

Se realizaron mediciones de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) en banda X y a temperatura ambiente en monocristales del derivado de Cu (II) del amino ácido D, L - Isoleucina,  $[\text{Cu}((\text{CH}_3)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{NH}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ . Se midió la variación angular de la posición y el ancho pico a pico de la única línea de resonancia en tres planos perpendiculares. Los resultados muestran un tensor giromagnético con simetría cuasi-axial, pero con una pequeña anisotropía en el plano normal al eje, que indica que el cristal es ortorrómbico. Los valores principales del tensor  $g$  son:  $g_1 = 2.2619(3)$ ,  $g_2 = 2.0607(5)$ ,  $g_3 = 2.0616(5)$ . Datos preliminares de la estructura del compuesto, desconocida hasta el momento, obtenidos por difracción de rayos X, confirman que el cristal es ortorrómbico, perteneciente al grupo espacial  $\text{Aba}2$  y que los iones Cu (II) ocupan posiciones con simetría puntual  $\text{C}_2$ . Los parámetros de red obtenidos son:  $a = 11.164 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.111 \text{ \AA}$ ,  $c = 25.986 \text{ \AA}$  y sus direcciones coinciden con las obtenidas por RPE. Las moléculas del cristal están constituidas por pares de amino ácidos del mismo tipo, D - D o L - L, coordinados por el ion cobre. La variación angular del ancho de línea indica una estructura magnética bidimensional.

## INTRODUCCION

Los derivados metálicos de amino ácidos son sistemas modelo que reproducen algunas propiedades de las metalo-proteínas, y son suficientemente simples como para estudiarlos con técnicas de la física del sólido<sup>1-4</sup>. En este trabajo se presentan resultados de mediciones cristalográficas y de RPE en monocristales del derivado de Cu (II) del amino ácido D, L-Isoleucina. La estructura del compuesto se estudió por difracción de rayos x y aunque esos resultados aún no son completos, se relacionan con los de RPE. El objetivo de esta investigación es obtener información acerca de la estructura electrónica y las interacciones magnéticas en el compuesto.

## METODOS EXPERIMENTALES

Monocristales de Cu (D, L - Ile) de color azul intenso, con forma de láminas delgadas y cuadradas, se obtuvieron por evaporación lenta (12-13 días) de una solución saturada del complejo<sup>5</sup>. Un cristal de  $0.76 \times 0.72 \times 0.1 \text{ mm}^3$ , con lados y caras bien delimitadas y con ángulos bien definidos, fue adherido a un portamuestras de rexolite en forma de L que de

fine una terna ortogonal XYZ. Se ubicaron los lados del cuadrado X e Y y su normal según z. Se fijó el portamuestras sobre la superficie horizontal de un pedestal, que al introducirse en la cavidad resonante queda paralelo al plano de rotación del imán. Modificando el plano de apoyo del portamuestra y el ángulo del imán en el plano, se midió la variación angular de la posición y el ancho pico a pico de la única línea de resonancia observada en tres planos perpendiculares de la muestra. Las mediciones se realizaron en banda X (9.7 GHz) y a temperatura ambiente (293 K).

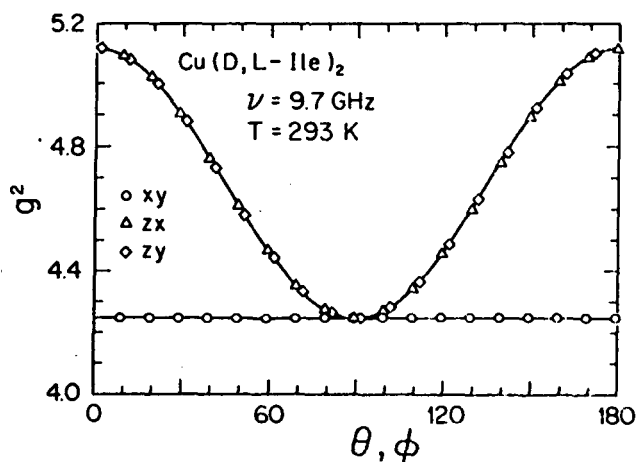
## RESULTADOS Y DISCUSIONES

El grupo espacial y los parámetros de la celda unidad de Cu (D, L - Ile)<sub>2</sub> fueron determinados. El cristal es ortorrómbico, perteneciente al grupo espacial  $\text{Aba}2$  con parámetros de red  $a = 11.164 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.111 \text{ \AA}$ ,  $c = 25.986 \text{ \AA}$ , ocupando los cobres sitios con simetría puntual  $\text{C}_2$  alrededor de  $\hat{z}$ . El hábito de crecimiento del cristal es tal que los ejes  $\hat{a}$  y  $\hat{b}$  están a  $45^\circ$  de los lados de las láminas cuadradas. Cada molécula del cristal está constituida por pares de amino ácidos coordinados por un ion Cu (II), y relacionados por una operación  $\text{C}_2$  alrededor de  $\hat{z}$ . La ubicación del Cu (II) en un sitio de simetría puntual  $\text{C}_2$  determina la configuración trans de la molécula, y requiere que esté formada por dos amino ácidos del mismo tipo, L - L o D - D, coordinados por el ion Cu (II). Tenemos entonces un cristal que contiene

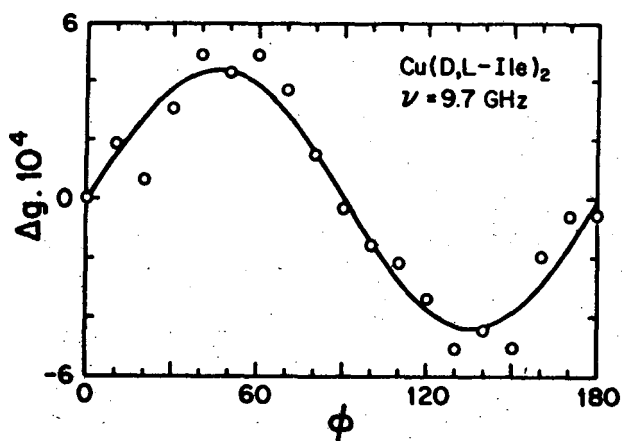
\* Trabajo subvencionado por CONICET, TWAS y Fundación Antorchas.

ne moléculas de dos tipos  $\text{Cu}(\text{D}-\text{Il})_2$  y  $\text{Cu}(\text{L}-\text{Il})_2$ . Una situación similar se presenta con el complejo  $\text{Zn}(\text{II})(\text{D},\text{L}-\text{His})_2$ <sup>6</sup>. Los ligandos ecuatoriales más próximos al cobre son dos nitrógenos de los grupos aminos y dos oxígenos de los grupos carboxilos, pertenecientes a las dos moléculas de amino ácido que forman el complejo. La estructura molecular, la posición y el número de moléculas por celda unidad no fueron determinados debido a desórdenes internos en los cristales.

Cuando la interacción de intercambio entre dos iones A y B magnéticamente no equivalentes en



**Figura 1:** Variación angular del cuadrado del factor giromagnético medido en banda x en tres planos ortogonales de  $\text{Cu}(\text{D}, \text{L}-\text{Ile})_2$ . La curva fue obtenida usando los valores del tensor  $g^2$  calculados en el ajuste.

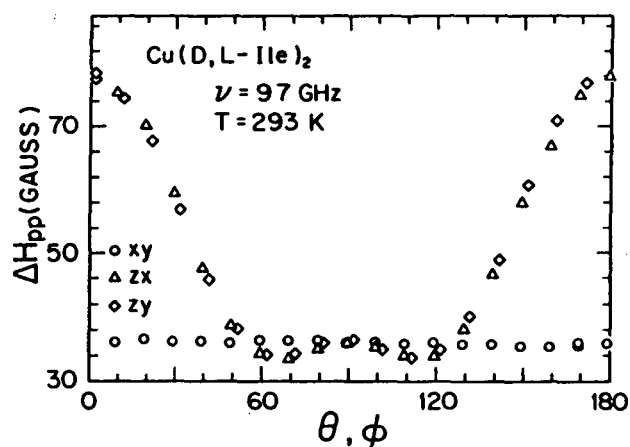


**Figura 2:** Variación angular de  $g$  en el plano  $xy$ ; se grafica la diferencia entre los valores experimentales y el valor medio  $g_1 = 2.0612(4)$  del tensor en el plano. Los ejes cristalinos  $a$  y  $b$  se encuentran en  $\phi = 45^\circ$  y  $135^\circ$ .

una red cristalina es mayor que la diferencia entre sus energías Zeeman, las resonancias de ambos iones colapsan en una única resonancia colectiva<sup>7,8</sup>. En la figura 1 presentamos los valores obtenidos para el cuadrado del factor giromagnético de la única línea de resonancia observada. El hamiltoniano de spin que describe el sistema es

$$H = \mu_B \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H}$$

donde  $S$  es el spin efectivo ( $S = 1/2$ ),  $\mu_B$  el magneton de Bohr y  $\vec{H}$  el campo magnético aplicado según  $\hat{h} = \vec{H} / |\vec{H}| = (\sin \vartheta \cos \phi, \sin \vartheta \sin \phi, \cos \vartheta)$  donde  $\theta$  y  $\phi$  son los ángulos polar y azimutal que forma  $\vec{H}$  con los ejes del portamuestras. La posición de esta única resonancia viene dada por  $g^2(0, \phi) = (\hat{h} \cdot \vec{g} \cdot \vec{g} \cdot \hat{h})$ , media aritmética de los factores giromagnéticos  $g_A$  y  $g_B$  de los iones A y B, correspondientes a moléculas químicamente diferentes. La figura 1 muestra simetría axial con  $g_{||} = 2.2619(3)$  a lo largo del eje  $z$  y  $g_{\perp} = 2.0612(5)$  en el plano  $XY$ . Simetría axial del tensor giromagnético  $\vec{g}$  indicaría simetría tetragonal  $C_4$  en el sitio de cobre, y por lo tanto una estructura tetragonal del cristal, hipótesis que está apoyada por la morfología externa. Sin embargo la variación angular de  $g$  en el plano  $XY$  mostró una pequeña anisotropía  $\Delta g = (g - g_{\perp}) \cong 6 \cdot 10^{-4}$  respecto al valor de  $g_{\perp}$ , que se presenta en la figura 2. Para mayor claridad graficamos la diferencia entre los valores experimentales y el valor medio  $g_{\perp}$  del factor giromagnético en ese plano. Los valores extremos de  $g$  en el plano se hallan a  $45^\circ$  de los ejes  $X$  e  $Y$  de la muestra, confirmando el carácter ortorrómbico del cristal y coincidiendo con los datos



**Figura 3:** Variación angular del ancho pico a pico medido en banda X en tres planos ortogonales del cristal de  $\text{Cu}(\text{D}, \text{L}-\text{Ile})_2$ .

crystalográficos existentes. Debido a la indistinguibilidad morfológica de los ejes, no es posible determinar que valor de  $g$  corresponde a cada eje. Se puede demostrar que  $\bar{g}^2 = \bar{g}_A \cdot \bar{g}_B$  transforma como un tensor de segundo orden<sup>9</sup> y que:

$$\bar{g}^2 = (\bar{g}_A^2 + \bar{g}_B^2) / 2$$

Experimentalmente se determinó  $\bar{g}^2(\vartheta, \phi)$  en el sistema de ejes XYZ solidario al portamuestra y a partir de estos datos se evaluó el tensor  $g^2$  por cuadrados mínimos. Las componentes de  $g^2$  obtenidas son:  $(g^2)_{xx} = 4.2484(4)$ ,  $(g^2)_{yy} = 4.2485(4)$ ,  $(g^2)_{zz} = 5.1163(3)$ ,  $(g^2)_{xy} = -0.0018(4)$  y  $(g^2)_{xz} = (g^2)_{yz} = 0$ . Los autovalores coinciden, dentro de su incerteza, con las direcciones cristalinas obtenidas por cristalografía. Los escasos datos cristalográficos existentes impiden obtener los tensores giromagnéticos moleculares  $\bar{g}_A$  y  $\bar{g}_B$  de cada sitio, necesarios para obtener información sobre la estructura electrónica. El electrón desapareado se encuentra en el orbital  $d_{x^2-y^2}$ , como en compuestos similares derivados de  $\text{Cu(II)}$  de amino ácidos<sup>1,4</sup>.

La variación angular del ancho de línea observado (figura 3) refleja las propiedades magnéticas del compuesto y señala un comportamiento magnético bidimensional donde el máximo observado cuando  $\bar{H}/c$  indica que  $c$  es la normal a las capas de cobres.

Este trabajo muestra que mediciones de RPE son útiles para obtener información sobre la estructura química. Sin embargo, más datos experimentales, particularmente sobre la estructura cristalográfica, serían necesarios para analizar e interpretar resultados.

## REFERENCIAS

1. R. Calvo, H. Isern and M. A. Mesa, *Chem. Phys.* **100** (1985) 89.
2. A. M. Gennaro, P. R. Levstein, C. A. Steren and R. Calvo, *Chem. Phys.* **111**(1987) 431.
3. P. R. Levstein, C. A. Steren, A. M. Gennaro and R. Clavo, *Chem Phys.* **120** (1988) 449.
4. C. A. Steren, A. M. Gennaron, P. R. Levstein and R. Calvo, *J. Phys: Condens. Matter* **1**(1989) 637.
5. T. Szabó-Plánka, *Acta Chimica Hungarica* **120** (1985) 143.
6. M. M. Harding and S. J. Cole, *Acta Cryst.* **16** (1963) 643.
7. P. W. Anderson and P. R. Weiss, *Rev. Mod. Physic.* **25** (1953) 269.
8. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism* (OUP, Oxford, 1961).
9. Y. Servant, J. C. Bissey and M. Maini, *Physica B* **106** (1981) 343