



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE BIOQUÍMICA Y CIENCIAS BIOLÓGICAS

Propiedades magnéticas en compuestos de interés biológico:

**b) El rol de los puentes de hidrógeno en la
transmisión de las interacciones de
superintercambio**

Nieves Casado

**Trabajo de Tesis para acceder al Grado
Académico de Doctor en Ciencias
Biológicas
de la Universidad Nacional del Litoral**

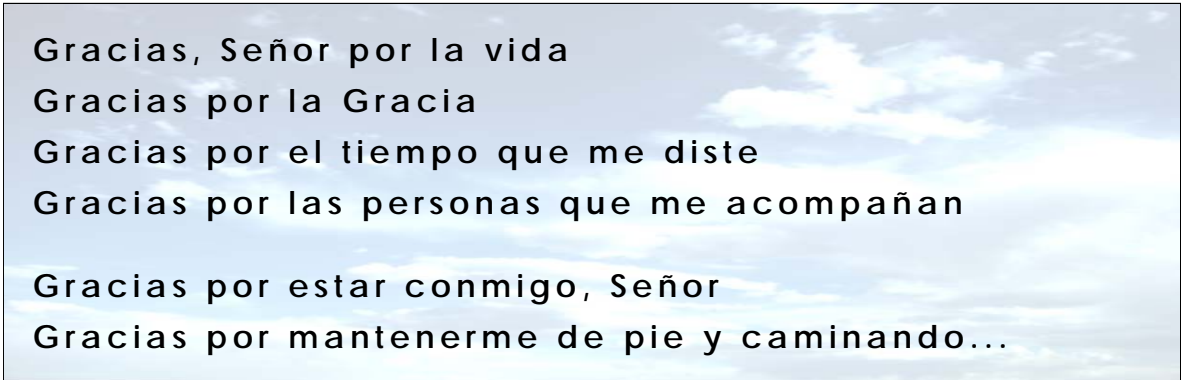
Director: *Dr. Rafael Calvo*

**Trabajo realizado en el Departamento de Física
- Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas
- UNL y en el Laboratorio de Magnetismo -
INTEC (CONICET - UNL)**

**Con cargo Docente en la Facultad de
Bioquímica y Ciencias Biológicas**

**Esta Tesis fue realizada con el apoyo económico de la
Universidad Nacional del Litoral, de CONICET y de la
Fundación Antorchas.**

Agradecimientos



Gracias, Señor por la vida
Gracias por la Gracia
Gracias por el tiempo que me diste
Gracias por las personas que me acompañan
Gracias por estar conmigo, Señor
Gracias por mantenerme de pie y caminando...

A mi director, el Dr. Rafael Calvo por su *paciencia* y experiencia transmitida en todos estos años de trabajo.

A quienes colaboraron directamente con este trabajo: Al Dr. Oscar Piro (Facultad de Ciencias Exactas-UNLP) por el aporte del monocristal del complejo de Cu(II) con L-alanil-L-fenilalanina y la determinación de su estructura cristalina. Al Dr. Ricardo Baggio (CNEA) y la Dra. María Teresa Garland (Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas-Universidad de Chile) por la determinación de la estructura cristalina del complejo de Cu(II) con L-tirosil-L-leucina y al Dr. Ricardo Santana (Instituto de Física-Universidad Federal de Goiás, Brasil) por la medición de los espectros de RPE en banda Q de ese compuesto.

Al Departamento de Física de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas y al Laboratorio de Magnetismo de INTEC (CONICET – UNL) por facilitarme el instrumental disponible.

A mis compañeros del Departamento de Física de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas: Débora, Alberto, Ana y Daniel por el apoyo en la tarea diaria, a Carlos por la lectura crítica de la versión preliminar de esta tesis y al Dr. Mario Passeggi por su aporte a la comprensión de los aspectos teóricos de este trabajo. A Liliana, Rosana y Alejandra por su colaboración en la tarea docente.

A mi hija Carolina por su ayuda en la tarea de diagramación y al resto de mi familia Mario, Leo, Marce y Meli por su apoyo incondicional. A mis padres por su comprensión y estímulo.

Resumen

Propiedades magnéticas en compuestos de interés biológico:

El rol de los puentes de hidrógeno en la transmisión de las interacciones de superintercambio

En este trabajo se estudiaron complejos de iones Cu(II) con los dipéptidos L-leucil-L-tirosina [Cu(leutyr)], L-tirosil-L-leucina [Cu(tyrleu)], L-alanil-L-fenilalanina [Cu(alaphe)] y con el aminoácido tirosina [Cu(tyr)₂]. Todos los compuestos cristalizan en el grupo espacial P2₁2₁2₁ formando cadenas de iones Cu(II) unidos por puentes carboxilato paralelas a uno de los ejes cristalinos. Los iones Cu(II) de cadenas vecinas se conectan a través de puentes químicos extendidos con aproximadamente la misma longitud (19 Å) formados por los grupos laterales de los aminoácidos unidos por puentes de hidrógeno de distintas características. Esos caminos químicos son iguales en dos de los complejos [Cu(leutyr) y Cu(tyrleu)] y en el tercero [Cu(tyr)₂] solo se reemplaza un N ecuatorial por un átomo de O. Están formados por 12 átomos diamagnéticos y el grupo fenilo de una de las cadenas se une por un puente de hidrógeno fuerte del tipo de “puente de hidrógeno asistido por resonancia” (RAHB) al grupo carbonilo de la cadena vecina. En Cu(alaphe) el camino químico está formado por 9 átomos diamagnéticos e incluye dos puentes de hidrógeno débiles y uno moderado.

Los estudios de RPE realizados en monocristales de cada uno de los complejos permitieron determinar que: a) las *componentes principales de los tensores-g moleculares*, g_{\perp} y g_{\parallel} , son similares en todos los compuestos e indican que el electrón desapareado en su estado fundamental se encuentra en el orbital $d_{x^2-y^2}$; y, b) la *interacción de superintercambio débil* (J') entre iones Cu(II) de cadenas vecinas tiene constantes de acoplamiento con magnitudes del orden de los mK para los complejos Cu(leutyr), Cu(tyrleu) y Cu(tyr)₂ y un orden de magnitud menor para Cu(alaphe). De acuerdo con el modelo de Kahn, los valores de J' se atribuyen fundamentalmente a

la componente antiferromagnética del superintercambio, determinada por el overlap entre las funciones de onda de los átomos diamagnéticos que forman el puente químico.

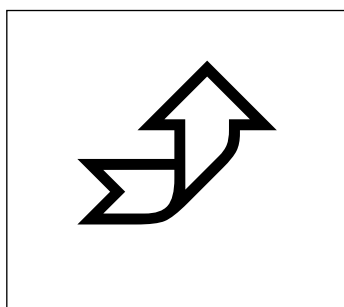
Se estableció la relación entre los valores de las constantes de acoplamiento débiles (J') y las características de los caminos químicos entre iones Cu(II) de cadenas vecinas. Se propuso un modelo empírico simple que permitió atribuir las diferencias entre las magnitudes de J' exclusivamente a la presencia de los distintos tipos de puentes de hidrógeno de los caminos químicos que transmiten el superintercambio. Esta comparación se pudo realizar porque, debido a la semejanza estructural de los compuestos, se mantuvieron constantes una serie de mecanismos no bien definidos que influyen sobre los valores de las constantes de acoplamiento. Los puentes de hidrógeno constituyen, entonces, la *única variable estructural* y por ello son el *factor determinante* de la diferencia entre las constantes de acoplamiento medidas. Esta conclusión se puede generalizar afirmando que *los caminos químicos extendidos entre centros paramagnéticos que incluyan puentes de hidrógeno fuertes, con marcado carácter covalente, serán más eficientes en la transmisión de la interacción por superintercambio que aquellos que incluyan puentes de hidrógeno débiles*, a pesar que puedan estar presentes otros factores que sumen su influencia en el valor final de la constante de intercambio.

Parte del trabajo presentado se ha dado a conocer previamente en las siguientes publicaciones científicas

1. . "Exchange Interaction Between Copper(II) Ions Through Glutamic Acid Molecules". C. D. Brondino, N. M. C. Casado, M. C. G. Passeggi, R. Calvo, *Inorganic Chemistry* 32, 2078-2084 (1993).
2. "Interacciones Magnéticas en el Complejo Cu(L-tir)₂". N.M.C. Casado, D.M. Martino, C.D. Brondino, M.C.G. Passeggi, R. Calvo, O. R. Nascimento. *Anales de la Asociación Física Argentina*, 6,181-186 (1996)
3. "Crystal and Molecular Structure and EPR Spectra of Glycylglycylglycino Copper(II) Bromide Sesquihydrate". E.E. Castellano, O.E. Piro, N.M.C. Casado, C.D. Brondino, R. Calvo, *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research*, 28, 61-66.(1998).
4. "Structure, Single Crystal EPR Spectra and Exchange Interactions in [Cu(II)(L-proline)₂]₂·5H₂O and Cu(II)(D,L-proline)₂·2H₂O", R. Sartoris, L. Ortigoza, N.M.C. Casado, R. Calvo, E.E. Castellano, O.E. Piro, *Inorganic Chemistry*, 38, 3598-3604 (1999).
5. "EPR Study of the Electronic Properties and Weak Exchange Interactions in Bis(L-phenylalaninato)Cu(II)", N.M.C. Casado, R. A. Isaacson and R. Calvo, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 84, 201-206 (2001)

TABLA DE CONTENIDOS

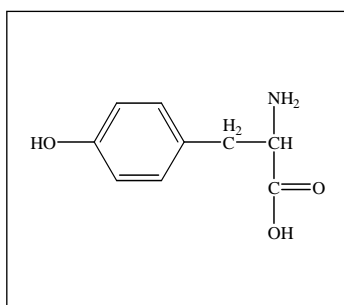
Capítulo 1



Introducción

| | |
|--|---|
| 1.1 LAS INTERACCIONES MAGNÉTICAS: INTERACCIÓN DE SUPERINTERCAMBIO | 2 |
| 1.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS PUENTES DE HIDRÓGENO Y SU IMPORTANCIA EN MOLÉCULAS BIOLÓGICAS | 5 |
| 1.3 LOS COMPLEJOS ESTUDIADOS Y LA PROPUESTA PARA ESTE TRABAJO DE TESIS | 6 |
| 1.4 SOBRE LA PRESENTACIÓN DE ESTA TESIS | 9 |

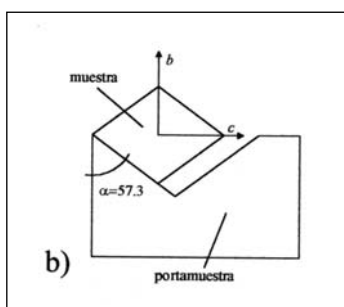
Capítulo 2



Estructuras cristalinas y moleculares de los complejos estudiados

| | |
|---|----|
| 2.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS | 11 |
| 2.2 CARACTERÍSTICAS PARTICULARES DE CADA COMPUESTO | 15 |
| Cu(leutyr) | 15 |
| Cu(tyrleu) | 16 |
| Cu(tyr) ₂ | 16 |
| Cu(alaphe) | 17 |

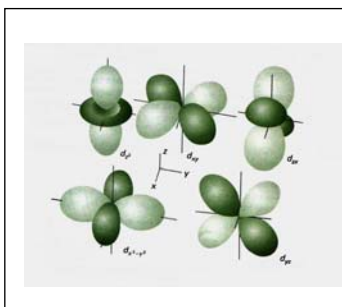
Capítulo 3



Sección experimental

| | |
|---|----|
| 3.1 SÍNTESIS Y CRISTALIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS | 25 |
| Cu(tyr) ₂ | 25 |
| Cu(leutyr) | 25 |
| Cu(tyrleu) | 25 |
| 3.2 MEDICIONES DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA | 26 |
| Instrumental | 26 |
| Montaje de los cristales y obtención de los espectros de RPE | 28 |

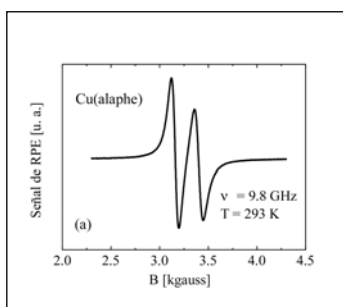
Capítulo 4



Teoría

| | | |
|-----|---|----|
| 4.1 | CONCEPTOS GENERALES | 31 |
| | Dipolos magnéticos en un campo \mathbf{B} externo | 31 |
| | Experimento de RPE | 31 |
| 4.2 | IONES DE METALES DE TRANSICIÓN: NIVELES DE ENERGÍA DE LOS ELECTRONES D | 32 |
| | Complejos cristalinos de iones metálicos: descripción del campo cristalino | 33 |
| | Interacción espín-órbita | 35 |
| 4.3 | HAMILTONIANO DE ESPÍN PARA COMPLEJOS DE CU(II) | 36 |
| | La interacción Zeeman | 37 |
| | La interacción hiperfina | 38 |
| | Las interacciones entre espines | 39 |
| 4.4 | CARACTERÍSTICAS DE LOS ESPECTROS DE RPE EN LOS COMPLEJOS DE CU(II) ESTUDIADOS | 42 |
| | Hamiltoniano de espín para interpretar los espectros de RPE | 42 |
| | Régimen de resonancias separadas | 45 |
| | Régimen de resonancias colapsadas | 46 |
| 4.5 | INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO Y CAMINOS DE SUPERINTERCAMBIO | 48 |
| | Modelo de Kahn | 48 |

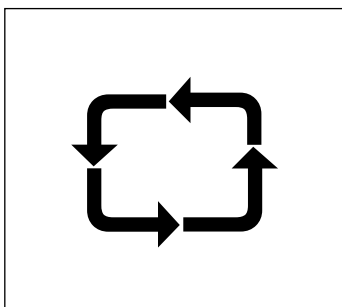
Capítulo 5



Resultados experimentales

| | | |
|-----|--|----|
| 5.1 | ESPECTROS OBTENIDOS | 52 |
| 5.2 | TENSOR G CRISTALINO Y TENSOR G MOLECULAR | 53 |
| 5.3 | ANCHO DE LÍNEA: ESTIMACIÓN DEL PARÁMETRO DE INTERCAMBIO DÉBIL J' | 54 |
| | Análisis de los errores en la determinación de J' | 55 |

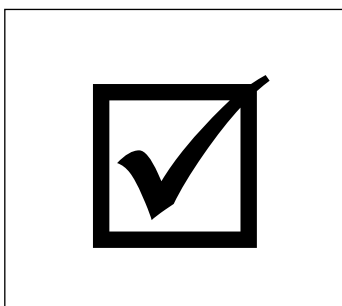
Capítulo 6



Interacciones magnéticas y caminos de superintercambio

| | | |
|-----|--|----|
| 6.1 | CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS | 62 |
| 6.2 | INTERACCIÓN DE SUPERINTERCAMBIO (J) TRANSMITIDA POR PUENTES CARBOXILATO | 63 |
| 6.3 | INTERACCIÓN DE SUPERINTERCAMBIO (J') TRANSMITIDA POR CAMINOS QUÍMICOS EXTENDIDOS | 64 |
| | Interacciones que determinan el valor de J' | 64 |
| | Características de los caminos químicos y las magnitudes de superintercambio | 65 |

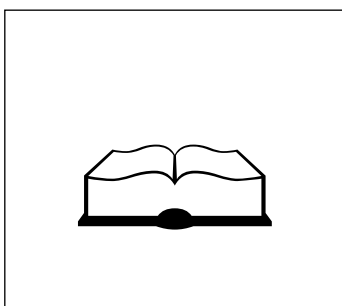
Capítulo 7



Síntesis de resultados obtenidos y conclusiones

| | |
|--------------|----|
| Conclusiones | 69 |
|--------------|----|

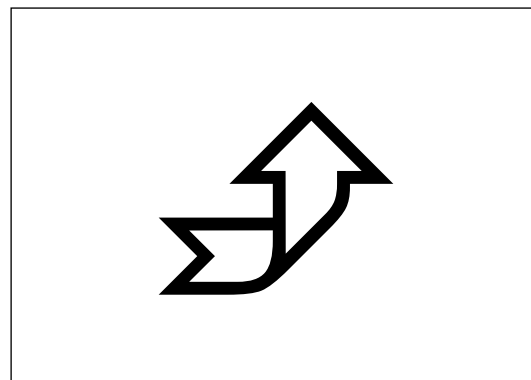
Bibliografía



| | |
|--------------|----|
| Bibliografía | 72 |
|--------------|----|

Capítulo 1

Introducción



En este trabajo se estudian interacciones de superintercambio débiles que acoplan iones de transición en complejos de cobre con aminoácidos y péptidos. Esas interacciones se transmiten a través de puentes químicos extendidos formados por cadenas laterales de aminoácidos unidas por puentes de hidrógeno de características diferentes (fuertes y débiles). Sus magnitudes se evalúan experimentalmente utilizando técnicas de resonancia magnética y los resultados se analizan en términos de la estructura de las uniones. Los puentes químicos que se investigan en compuestos simples, son similares a los que se observan en la unidad catalítica de metaloproteínas transportadoras de electrones con sus sustratos específicos. La velocidad de transferencia electrónica entre centros paramagnéticos está relacionada en esos casos con la constante de acoplamiento de intercambio que caracteriza al puente químico (Hopfield, 1974; Okamura *et al.*, 1979a-1979b; De Vault, 1984; Calvo *et al.*, 2000). Entonces, el estudio de la magnitud de la interacción de intercambio puede proponerse como método alternativo en la investigación de la capacidad de los caminos químicos descritos como posibles caminos químicos en la transferencia de electrones que ocurre en los procesos catalíticos de oxido-reducción.

En este primer capítulo se introduce el tema desarrollado en la tesis con una presentación de los principios básicos de las interacciones magnéticas, en particular la de intercambio, y se describe el desarrollo histórico de las teorías fundamentales. Se consideran diferentes caminos químicos analizando las características estructurales que favorecen la transmisión de la interacción por intercambio. Se discuten los distintos tipos de puentes de hidrógeno y su importancia en los sistemas biológicos. Se explicitan los objetivos de la tesis y se describen los sistemas estudiados y la metodología utilizada. Finalmente se describe la organización en capítulos de este trabajo.

1. Las interacciones magnéticas: interacción de superintercambio.

Las interacciones entre espines desapareados son de dos tipos:

- La *interacción dipolar magnética* es el acoplamiento dipolo-dipolo introducido en el magnetismo clásico, entre los momentos magnéticos de los electrones desapareados. Depende de la ubicación relativa de los dipolos puntuales y su magnitud disminuye con r^3 , donde r es la distancia entre los espines interactuantes (Pake y Estle, 1973). La magnitud de las interacciones dipolares magnéticas proveen información acerca de la distancia y la orientación relativa de los centros paramagnéticos interactuantes.
- La *interacción de intercambio isotrópico* es el acoplamiento entre los electrones desapareados que se produce cuando existe solapamiento (“overlap”) directo entre sus orbitales (*intercambio*) o indirecto a través de los orbitales de los ligandos (*superintercambio*) (Willett *et al.*, 1985). La magnitud de las interacciones de intercambio o superintercambio provee información acerca de las funciones de onda electrónicas (estructura electrónica) de los espines interactuantes y de sus ligandos.

Las ideas básicas acerca del magnetismo de átomos y moléculas se establecieron entre 1930 y 1950 con el desarrollo de la teoría cuántica y los aportes de Heisenberg, Dirac, Van Vleck y otros (Van Vleck, 1932). En ese período se incorporó también el concepto de hamiltoniano de espín y la teoría de campo cristalino y se introdujeron nuevas técnicas experimentales para estudios cuantitativos de propiedades magnéticas (resonancia magnética, difracción de neutrones). Se

propusieron los mecanismos básicos de las interacciones de intercambio y superintercambio tratando de explicar porque las magnitudes de las interacciones podían superar en varios ordenes a la magnitud de las interacciones dipolares magnéticas. En 1959 Anderson introdujo una teoría que por primera vez describió adecuadamente el origen del acoplamiento por intercambio a partir de conceptos fundamentales de la mecánica cuántica (Anderson, 1959). A principio de la década del '70, los físicos y químicos experimentales comenzaron a sintetizar materiales que permitieron verificar y profundizar las teorías propuestas o utilizarlos en sistemas específicos. En ese período se desarrollaron nuevos modelos de la interacción de superintercambio basados en la teoría de orbitales moleculares como los propuestos por Hay (1975) y Kahn (1976). Estos modelos se discuten detalladamente en el libro de Bencini y Gatteschi (1990). Una descripción detallada del modelo de Kahn que permite interpretar adecuadamente los resultados obtenidos en esta tesis, se incluye en el Capítulo 4. Finalmente, en las últimas dos décadas, las investigaciones se orientaron a estudiar la relación entre las interacciones magnéticas y la estructura de los sistemas moleculares (*correlaciones magnetoestructurales*) para comprender los factores fundamentales que determinan las propiedades magnéticas (Willett *et al.*, 1985; Kahn, 1993). Un campo de investigación dominado por físicos pasó a ser un campo multidisciplinario donde tanto físicos como químicos, bioquímicos moleculares y especialistas en ciencias de materiales han hecho aportes relevantes (Kahn, 1993). En este trabajo de tesis, el estudio de las interacciones débiles entre iones Cu(II) en compuestos con aminoácidos y péptidos permitió concluir acerca de las características estructurales de los caminos extendidos que los unen.

Las interacciones de superintercambio entre iones paramagnéticos se transmiten a través de puentes químicos formados por átomos diamagnéticos. Las constantes de acoplamiento que las caracterizan varían en un amplio rango desde valores pequeños difícilmente detectables (10^{-4} cm^{-1})

hasta cercanos a 1500 cm^{-1} . * Los *acoplamientos de superintercambio débiles* están normalmente asociados a *caminos químicos largos*. Coffman y Buettner (1979) propusieron una relación empírica entre valores límite de la constante de acoplamiento J y longitud del camino químico que actúa como puente. Posteriormente Hoffman y colaboradores (1994), a partir de mayor número de datos de acoplamientos débiles ($|J| < 0.1 \text{ cm}^{-1}$), propusieron un nuevo límite para valores de J pequeños. Esa relación se analiza en el Capítulo 6. Sin embargo, la magnitud del superintercambio no depende solo de la distancia sino de la estructura del puente químico que conecta los centros paramagnéticos. Esos puentes poliatómicos poseen características estructurales muy variadas como puentes carboxilato, cadenas hidrocarbonadas saturadas y no saturadas, puentes de hidrógeno y combinaciones de los grupos anteriores. Las uniones covalentes garantizan el overlap entre los orbitales de los átomos que forman el puente, facilitando el acoplamiento de los espines desapareados. Con respecto a las uniones puentes de hidrógeno, recientemente se informaron resultados de investigaciones teóricas en dímeros de Cu(II) que concluyen que la interacción de superintercambio se transmite a través del overlap directo entre los orbitales de los átomos donador-aceptor y que el puente de hidrógeno actúa estructuralmente, manteniendo dichos átomos a la menor distancia posible (Desplanches *et al.*, 2002).

Dada la importancia de los puentes de hidrógeno, dentro de esta línea de investigación se plantearon como interrogantes: cuáles son las magnitudes de las interacciones, cuáles son los factores estructurales que las determinan y cuál es el mecanismo que posibilita la transmisión de la interacción por superintercambio a través de caminos químicos que incluyen puentes de hidrógeno. Se enfocó el problema en forma empírica, eligiendo y generando compuestos apropiados y determinando en ellos las magnitudes de las interacciones de superintercambio entre iones metálicos, que se discuten en términos de la información estructural.

* La energía Zeeman $\Delta E = g\beta B$ para un espín $1/2$, con $g = 2$ en un campo magnético $B = 10^{-4} \text{ T}$ es $\Delta E/k_B = 1.343 \cdot 10^{-4} \text{ K}$; $\Delta E/h = 2.799 \text{ MHz}$; $\Delta E/e = 1.158 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$ o $\Delta E/hc = 0.9337 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

2. Características de los puentes de hidrógeno y su importancia en moléculas biológicas.

En esta sección se discuten las características estructurales de los puentes de hidrógeno, analizadas detalladamente en el libro de Jeffrey (1997), que permitirán discutir los resultados obtenidos.

Los puentes de hidrógeno son una componente esencial en la estructura y función de las moléculas biológicas y están presentes en todos los procesos biológicos que requieren reconocimientos intermoleculares rápidos, del orden de 10^9 s^{-1} . Son esenciales para mantener las moléculas en estados activos, permitiendo que las reacciones biológicas se produzcan. La formación simultánea de varios puentes de hidrógeno entre donores y aceptores estéricamente complementarios determina la gran especificidad que requieren estos procesos.

El enlace puente de hidrógeno se puede considerar como una interacción donador-aceptor que incluye un átomo de hidrógeno. Esta definición se aplica a un amplio rango de interacciones, desde los puentes de hidrógeno muy fuertes considerados como enlaces covalentes de “tres-centros-cuatro-electrones”, hasta los muy débiles con energías de unión cercanas a las fuerzas de van der Waals (Jeffrey, 1997).

- Los *puentes de hidrógeno fuertes*, con energías de enlace en el rango de 15-40 kcal/mol, se forman cuando el donador tiene deficiencia de densidad electrónica ($-\text{O}^+-\text{H}---\text{A}$) o el aceptor tiene exceso de densidad electrónica ($\text{D}-\text{H}---\text{O}^-$). A estos casos, donde la barrera entre los dos mínimos de energía potencial disminuye y la posición de equilibrio del átomo de hidrógeno es muy variable y sensible al entorno molecular, se los denomina “puentes de hidrógeno de barrera baja” (*low-barrier hydrogen bond: LBHB*). También se denominan puentes de hidrógeno *fuertes* a los que se forman entre moléculas con múltiples enlaces π conjugados llamados “puentes de hidrógeno asistidos por resonancia” (*resonance assisted hydrogen bond: RAHB*) (Gilli *et al.*, 1989).
- Los *puentes de hidrógeno moderados*, con energías de enlace en el rango de 4-15 kcal/mol, se establecen entre átomos en los que el donador es más electronegativo que el hidrógeno y el

aceptor posee un par solitario de electrones no compartidos. Son los más frecuentes (puentes de hidrógeno *normales*) y son esenciales en muchos procesos biológicos.

- Los *puentes de hidrógeno débiles*, con energías de enlace en el rango de 1-4 kcal/mol, se forman cuando el hidrógeno está unido a átomos de C o Si, o cuando el aceptor no tiene un par solitario disponible pero posee electrones π ($-\text{C}\equiv\text{C}-$, o anillos aromáticos). Se distinguen de las interacciones de van der Waals por la dirección preferencial del enlace donador-H orientado hacia el aceptor.

Si bien los puentes de hidrógenos moderados son los más frecuentes en las estructuras biológicas, el interés por los puentes de hidrógeno fuertes se ha desarrollado recientemente debido a las hipótesis acerca de su rol en la catálisis enzimática. Las metaloenzimas, proteínas que contienen iones metálicos en sus centros catalíticos, se conjugan reversiblemente con las sustancias sobre las que actúa (sustratos). Durante el proceso enzimático se producen enlaces transitorios entre la enzima y el sustrato. En la última década se propusieron diferentes hipótesis acerca del rol que desempeñan los puentes de hidrógeno fuertes de barrera baja (LBHB) en la formación de los estados de transición y la catálisis de las reacciones (Cleland, 1992; Gerlt y Gassman, 1993; Cleland y Kreevoy, 1994; Neidhart *et al.*, 2001; Ryan *et al.*, 2001). Recientemente se publicaron estudios teóricos que incluyen en sus modelos la formación de puentes de hidrógeno fuertes en el mecanismo catalítico de la RNasa A (Vishveshwara *et al.*, 2001) y de la anhidrasa carbónica (Thoms, 2002).

3. Los compuestos estudiados y la propuesta para este trabajo de tesis

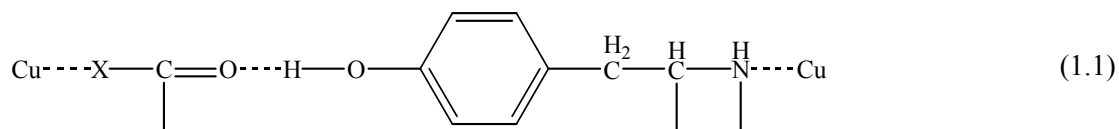
En este trabajo, se planteó como *objetivo* medir las magnitudes del acoplamiento de superintercambio transmitidas por caminos químicos de longitudes muy similares, formados por cadenas laterales de aminoácidos unidas por puentes de hidrógeno y compararlas en términos de modelos empíricos.

Se estudiaron los complejos de iones Cu(II) con los dipéptidos L-alanil-L-fenilalanina [Cu(alaphe)] (Facchin *et al.*, 2000), L-leucil-L-tirosina [Cu(leutyr)] (Van der Helm *et al.*, 1975) y L-tirosil-L-leucina [Cu(tyrleu)] (Casado, Baggio *et al.*, manuscrito en preparación) y con el aminoácido tirosina [Cu(tyr)₂] (Van der Helm y Tatsch, 1972), que fueron elegidos cuidadosamente para satisfacer los objetivos de este trabajo.

Las estructuras de estos compuestos fueron determinadas por difracción de rayos X y presentan características muy similares. Los sitios metálicos están unidos por dos tipos de caminos químicos:

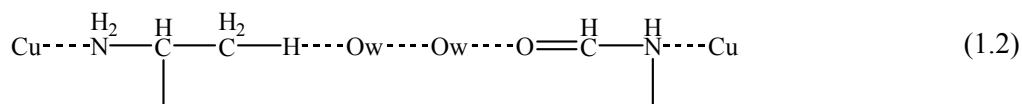
- *Puentes carboxilato* que conectan iones Cu(II) formando cadenas infinitas a lo largo de uno de los ejes cristalinos. Transmiten la interacción por superintercambio caracterizada por la constante de acoplamiento J .
- *Puentes de hidrógeno* que ligan los grupos funcionales laterales de los aminoácidos conectando los iones Cu(II) de cadenas vecinas. Transmiten un acoplamiento por superintercambio débil caracterizado por J' .

Como se muestra en el esquema 1.1, el puente diamagnético entre los iones Cu(II) de cadenas vecinas que se forma en Cu(leutyr), Cu(tyrleu) y Cu(tyr)₂ incluye un puente de hidrógeno fuerte entre el grupo carbonilo de una cadena con el grupo fenilo de la cadena vecina.



donde $X = \text{N}$ para Cu(leutyr) y Cu(tyrleu) y $X = \text{O}$ en el caso de Cu(tyr)₂. Este puente puede considerarse como puente de hidrógeno estabilizado por resonancia “resonance assisted hydrogen bonding” (RAHB). La energía de deslocalización asociada a los enlaces π conjugados estabiliza el enlace dándole un marcado carácter covalente (Gilli *et al.*, 1994; Jeffrey, 1997).

Como se muestra en el esquema 1.2, el complejo Cu(alaphe) no dispone del grupo fenilo de la tirosina como sustituyente lateral, en consecuencia, el puente diamagnético entre los iones Cu(II) de cadenas vecinas incluye tres puentes de hidrógeno en serie (dos de los cuales se clasifican como *débiles*) que involucran a dos moléculas de agua y no contiene el anillo bencénico de la fenilalanina.



Metodología Utilizada

Los caminos químicos de los esquemas 1.1 y 1.2 transmiten la interacción de superintercambio entre iones Cu(II) de cadenas vecinas J' en los compuestos estudiados. Para medir experimentalmente las constantes de acoplamiento de superintercambio en este trabajo se utilizó la técnica de *resonancia paramagnética electrónica* (RPE). Se eligió esta técnica por su:

- *sensibilidad*: permite evaluar constantes de acoplamiento hasta 0.0001 cm^{-1} a temperatura ambiente ya que esas pequeñas interacciones modifican los espectros de RPE
- *selectividad*: permite medir el valor de la constante de acoplamiento asociada a un camino determinado, cuando hay más de un camino de superintercambio entre diferentes tipos de iones Cu(II).

Se realizaron estudios de RPE en monocristales de cada uno de los complejos sintetizados que permitieron determinar:

- *propiedades electrónicas* del ión Cu(II).
- *magnitudes de la interacción de superintercambio débil* (J') entre iones Cu(II) de cadenas vecinas.

Los experimentos de RPE *no permitieron* determinar la *interacción de superintercambio* (J) entre iones Cu(II) de la misma cadena porque esa técnica es poco sensible para valores de J mayores que 1 cm^{-1} . Para determinar valores de constantes de acoplamiento superiores a 1 cm^{-1} los

métodos que miden propiedades termodinámicas (susceptibilidad, calor específico) son los más adecuados. Esos experimentos se están realizando en colaboración con investigadores de la Universidad Federal de Río de Janeiro (Ferreyra-Chagas *et al.*, en realización).

Se estableció la relación entre los valores de las constantes de acoplamiento débiles (J') con las características de los caminos químicos entre iones Cu(II) de cadenas vecinas que incluyen los puentes de hidrógeno utilizando un modelo empírico. Se observó que la diferencia en la estructura de los puentes de hidrógeno produce claramente cambios en los valores de las constantes de acoplamiento. Además se comprobó que caminos químicos idénticos conducen a constantes de acoplamiento iguales dentro de los intervalos de error experimental, con lo que se verifica la precisión del método.

4. Sobre la presentación de esta tesis

En el *Capítulo 2* se describen las estructuras moleculares y cristalinas de los compuestos estudiados. Se analizan las características comunes y se señalan las diferencias que permitirán extraer conclusiones en relación a las propiedades magnéticas medidas.

En el *Capítulo 3* se detalla el método utilizado para la síntesis y cristalización de los complejos y se describe el experimento de RPE.

En el *Capítulo 4* se describen los fundamentos teóricos que permiten interpretar los experimentos de RPE y obtener la información necesaria para cumplir con el objetivo propuesto.

En el *Capítulo 5* se presentan los resultados de los experimentos de RPE y se detalla el tratamiento de los datos para obtener los tensores moleculares y las constantes de intercambio débil (J').

En el *Capítulo 6* se discuten los resultados obtenidos relacionándolos con las estructuras de los compuestos.

Finalmente, en el *Capítulo 7* se presenta una síntesis de los resultados del trabajo y las conclusiones más relevantes.

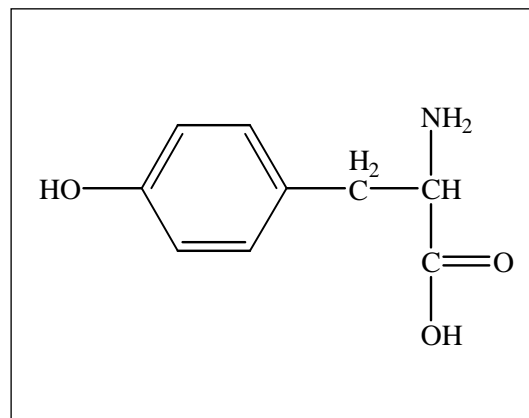
- Anderson, P. W. 1959. New approach to the theory of superexchange interactions. *Physical Review* 115:2-13.
- Bencini, A. y D. Gatteschi. 1990. EPR of Exchange Coupled Systems. Springer - Verlag: Berlin.
- Calvo, R., E. C. Abresch, R. Bittl, G. Feher, W. Hofbauer, R. A. Isaacson, W. Lubitz, M. Y. Okamura y M. L. Paddock. 2000. EPR study of the molecular and electronic structure of the semiquinone biradical $Q_A^{\cdot-} Q_B^{\cdot-}$ in photosynthetic reaction centers from *Rhodobacter sphaeroides*. *Journal of the American Chemical Society* 122:7327-7341.
- Casado, N. M. C., R. Baggio, M. T. Garland y R. Calvo. manuscrito en preparación.
- Cleland, W. W. 1992. Low-barrier hydrogen bonds and low fractionation factor bases in enzymatic reactions. *Biochemistry* 31:317-319.
- Cleland, W. W. y M. M. Kreevoy. 1994. Low-barrier hydrogen bonds and enzymatic catalysis. *Science* 264:1887-1890.
- Coffman, R. E. y G. R. Buettner. 1979. A limit function for long-range ferromagnetic and antiferromagnetic superexchange. *The Journal of Physical Chemistry* 83:2387-2400.
- Desplanches, C., E. Ruiz, A. Rodriguez-Fortea y S. Álvarez. 2002. Exchange coupling of transition-metal ions through hydrogen bonding: a theoretical investigation. *Journal of the American Chemical Society* 124:5197-5205.
- Facchin, G., M. H. Torre, E. Kremer, O. Piro, E. E. Castellano y E. Baran. 2000. Structural and spectroscopic characterization of two new Cu(II)-dipeptide complexes. *Zeitschrift für Naturforschung* 55 b:1157-1162.
- Ferreira-Chagas, E., R. E. Rapp, N. M. C. Casado y R. Calvo. en realización.
- Gerlt, J. A. y P. G. Gassman. 1993. An explanation for rapid enzyme-catalysed proton abstraction for carbon acids. Importance of late transition states in concerted mechanisms. *Journal of the American Chemical Society* 115:11552-11560.

- Gilli, G., F. Belluci, V. Ferretti y V. Bertolasi. 1989. Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding from crystal structure correlations on the enol form of the β -diketone fragment. *Journal of the American Chemical Society* 111:1023-1028.
- Gilli, P., V. Bertolasi, V. Ferretti y G. Gilli. 1994. Covalent nature of strong homonuclear hydrogen bond. Study of the O–H---O system by crystal structure correlation methods. *Journal of American Chemical Society* 116:909-915.
- Hay, P. J., J. C. Thibeault y R. J. Hoffman. 1975. Orbital interactions in metal dimer complexes. *Journal of American Chemical Society* 97:4885 -4899.
- Hoffmann, S. K., W. Hilczler y J. Goslar. 1994. Weak long-distance superexchange interaction and its temperature variations in copper(II) compounds studied by single crystal EPR. *Applied Magnetic Resonance* 7:289-231.
- Hopfield, J. J. 1974. Electron transfer between biological molecules by thermally activated tunneling. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* 71:3640-3644.
- Jeffrey, G. A. 1997. An Introduction to Hydrogen Bonding. Oxford University Press: New York.
- Kahn, O. y B. J. Briat. 1976. Exchange interaction in polynuclear complexes. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions II*:268-281.
- Kahn, O. 1993. Molecular Magnetism. VCH: New York.
- Neidhart, D., Y. Wei, C. Cassidy, J. Lin, W. W. Cleland y P. A. Frey. 2001. Correlation of low-barrier hydrogen bonding and oxyanion binding in transition state analogue complexes of chymotrypsin. *Biochemistry* 40:2439-2447.
- Okamura, M. Y., D. R. Fredkin, R. A. Isaacson y G. Feher. 1979a. Tunneling in Biological Systems. Chance, B., D. De Vault, H. Frauenfelder, R. A. Marcus, J. R. Schreiffer, N. Sutin, editors. Academic Press: New York.
- Okamura, M. Y., R. A. Isaacson y G. Feher. 1979b. Spectroscopic and kinetics properties of the transient intermediate acceptor in reaction centers from *Rhodospseudomonas Sphaeroides*. *Biochimica et Biophysica Acta* 546:394-417.
- Pake, G. E. y T. L. Estle. 1973. The Principles of Electron Paramagnetic Resonance. W. A. Benjamin, Inc.: Reading, Massachusetts.

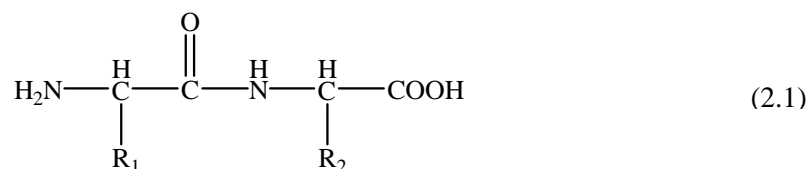
- Ryan, M., T. Liu, F. W. Dahlquist y O. H. Griffith. 2001. A catalytic diad involved in substrate-assisted catalysis: NMR study of hydrogen bonding and dynamics at the active site of phosphatidylinositol-specific phospholipase C. *Biochemistry* 40:9743-9750.
- Thoms, S. 2002. Hydrogen bonds and the catalytic mechanism of human carbonic anhydrase II. *Journal of Theoretical Biology* 215:399-404.
- Van der Helm, D. y C. E. Tatsch. 1972. The crystal structure of bis-(L-tyrosinato)copper(II). *Acta Crystallographica* B28:2307-2312.
- Van der Helm, D., S. E. Ealick y J. E. Burks. 1975. The crystal and molecular structure of the copper(II) chelate of L-leucyl-L-tyrosine. *Acta Crystallographica* B31:1013-1018.
- Van Vleck, J. H. 1932. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. Oxford University Press: London.
- Vishveshwara, S., M. S. Madhusudhan y J. V. J. Maizel. 2001. Short-strong hydrogen bonds and a low barrier transition state for the proton transfer reaction in RNase A catalysis: a quantum chemical study. *Biophysical Chemistry* 89:105-117.
- Willett, R. D., D. Gatteschi y O. Kahn. 1985. *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*. D. Reidel Publishing Company: Dordrecht.

Capítulo 2

Estructuras cristalinas y moleculares de los compuestos estudiados

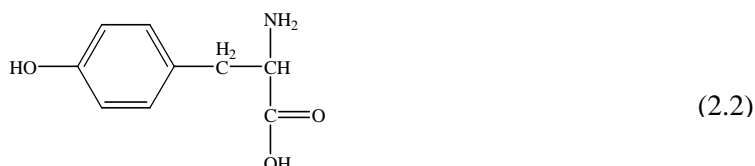


Las moléculas de dipéptidos están formadas por la unión amida entre dos aminoácidos, que se conoce como enlace peptídico (ver esquema 2.1).



donde R_1 y R_2 son las cadenas laterales de cada aminoácido. En este capítulo se analizan las estructuras cristalinas y moleculares de los complejos de Cu(II) con los dipéptidos L-leucil-L-tirosina [Cu(leutyr)], L-tirosil-L-leucina [Cu(tyrleu)] y L-alanil-L-fenilalanina [Cu(alaphe)] y con el aminoácido L-tirosina [Cu(tyr)₂]. El aminoácido L-tirosina está representado en el esquema 2.2 y las cadenas laterales de los dipéptidos estudiados se indican en el siguiente cuadro:

| | R ₁ | R ₂ |
|-------------------------|----------------|----------------|
| L-leucil-L-tirosina | | |
| L- tirosil-L-leucina | | |
| L-alanil-L-fenilalanina | | |



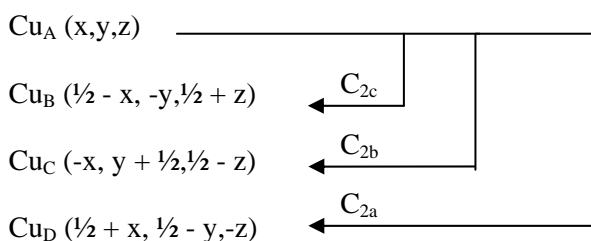
Luego de estudiar detenidamente sus estructuras cristalinas, se seleccionaron estos compuestos porque presentan características muy similares. En este capítulo se describen las características estructurales comunes a estos compuestos: el grupo espacial, la unión entre iones Cu(II) dentro de las cadenas y los caminos químicos extendidos que ligan los iones Cu(II) de cadenas vecinas. Posteriormente, se detallan para cada complejo sus características estructurales propias como la coordinación del ión Cu(II) y los puentes de hidrógeno que unen en cada caso las cadenas laterales. Esas características se muestran en las figuras correspondientes a cada compuesto y se tabulan en la Tabla 2.1.

1. Características generales de los compuestos estudiados

En este trabajo se sintetizaron y cristalizaron los complejos [Cu(leutyrr)], [Cu(tyr)₂] y [Cu(tyrleu)]. Las estructuras cristalinas de los dos primeros compuestos estaban publicadas (Van der Helm *et al.*, 1975; Van der Helm y Tatsch, 1972). El tercero es un compuesto nuevo, se sintetizó y cristalizó como parte de esta tesis para completar la serie de compuestos presentados. Se seleccionó el dipéptido L-tirosil-L-leucina porque sus grupos laterales eran idénticos a los de

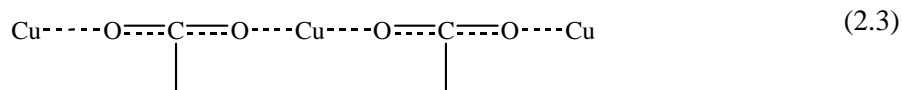
Cu(leuty) y se solicitó la determinación de su estructura por técnicas de rayos X al Dr. Baggio (Casado, Baggio y otros, manuscrito en preparación). El monocristal del complejo Cu(alaphe) fue facilitado por el Dr. Piro y colaboradores y su estructura fue reportada recientemente (Facchin *et al.*, 2000).

Todos los complejos estudiados cristalizan en el grupo espacial ortorrómbico $P2_12_12_1$ con cuatro posiciones espaciales de simetría por celda unitaria ($Z = 4$) relacionadas por rotaciones de 180° (C_2) alrededor de los ejes cristalinos, más una traslación (Hahn, 1987). Los átomos ubicados en cada una de esas posiciones se identifican:



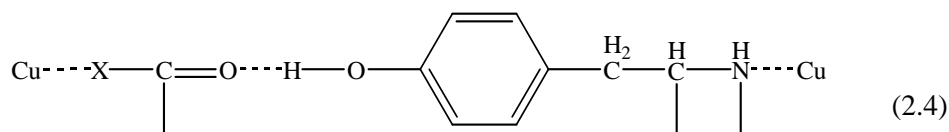
Las características de la celda unidad están incluidas en la Tabla 2.1

Las moléculas de dipéptidos tienen la capacidad de acomplejar el ión Cu(II) formando cadenas helicoidales. Cada molécula deprotonada coordina un ión Cu(II) como ligante tridentado, a través del O del grupo carboxilo, el N del grupo amino y el N del grupo amida (ver esquema 2.1), y a otro ión Cu(II) vecino como monodentado, a través del segundo O del grupo carboxilo, originando cadenas helicoidales infinitas Cu(L-dipéptido)-- Cu(L-dipéptido) paralelas a uno de los ejes cristalinos. En el complejo bistirosinato de cobre [Cu(tyr)₂] dos moléculas deprotonadas del aminoácido L-tirosina (esquema 2.2) coordinan con un ión Cu(II) (a través del O del grupo carboxilo y el N del grupo amino) y una de ellas se une como ligante apical a otro ión Cu(II) vecino a través del segundo O del grupo carboxilo originando cadenas infinitas Cu(L-tirosina)-- Cu(L-tirosina) paralelas al eje *c*. Se forman entonces, en todos los compuestos, puentes carboxilatos (esquema 2.3) que ligan los iones Cu(II) ubicados a distancias de aproximadamente 5 Å y se indican como camino **1** en los esquemas a) de las Figuras 2.1 [Cu(leuty)], 2.2 [Cu(tyrleu)], 2.3 [Cu(tyr)₂] y 2.4 [Cu(alaphe)].



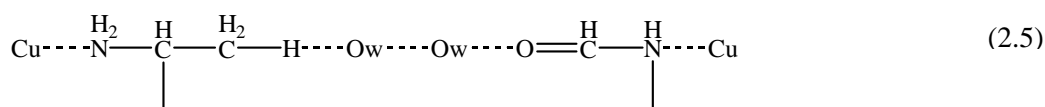
En todos los complejos estudiados los grupos laterales de los aminoácidos se ligan por puentes de hidrógeno conectando los iones Cu(II) de cadenas vecinas. En Cu(leutyr), Cu(tyrleu) y Cu(tyr)₂ el puente de hidrógeno une las dos cadenas a través del O del grupo carbonilo y el O del grupo fenilo conectando los iones cobre a través de sus ligandos ecuatoriales (esquema 2.4). Se lo puede clasificar como *puente de hidrógeno fuerte* del tipo puente de hidrógeno asistido por resonancia (RAHB). Gilli y colaboradores definen como RAHB a los puentes de hidrógeno homonucleares de la forma X–O–H---O=X, con distancias O---O entre 2.40 Å y 2.80 Å. En este tipo de unión los dos O están conectados a un sistema de dobles enlaces π -conjugados que determina que la componente covalente supere la componente electrostática en la energía del enlace del puente de hidrógeno y la interacción electrostática disimétrica O–H---O se transforma en un enlace covalente y simétrico O---H---O considerado como enlace covalente de “tres-centros-cuatro-electrones” (O • – • H---:O). Una forma cuantitativa de evaluar la importancia de la componente covalente es determinar la similitud de los enlaces X–O y O=X. Se define entonces el parámetro de acoplamiento $\lambda = (1 + Q/Q^0)/2$, donde $Q = [d(X-O) - d(O=X)]$ para las distancias de enlaces experimentales y Q^0 la misma cantidad para simple y doble enlaces típicos (Gilli *et al.*, 1994). Si los enlaces que intervienen en el puente de hidrógeno tienen la misma longitud se obtiene un valor de $\lambda = 0.5$, si conservan los valores característicos de los simple y doble enlaces, $\lambda = 1$. Para Cu(leutyr), Cu(tyrleu) y Cu(tyr)₂ se obtuvo $\lambda = 0.78$, $\lambda = 0.79$ y $\lambda = 0.89$ respectivamente. Estos valores son similares a los obtenidos por Gilli y colaboradores (Gilli *et al.*, 1994) para cadenas y dímeros de ácidos carboxílicos, β -cetoesteres y cetoamidaenoles.

En Cu(leutyr), Cu(tyrleu) y Cu(tyr)₂ los iones Cu(II) de cadenas vecinas se conectan a través de 12 átomos diamagnéticos que incluyen el puente de hidrógeno *fuerte*:



donde $X = \text{N}$ para $\text{Cu}(\text{leutyr})$ y $\text{Cu}(\text{tyrleu})$ y $X = \text{O}$ en el caso de $\text{Cu}(\text{tyr})_2$. Estos caminos químicos se indican como **2** en los esquemas a) de las Figuras 2.1 [$\text{Cu}(\text{leutyr})$], 2.2 [$\text{Cu}(\text{tyrleu})$] y 2.3 [$\text{Cu}(\text{tyr})_2$].

En $\text{Cu}(\text{alophe})$ los iones $\text{Cu}(\text{II})$ de cadenas vecinas se conectan a través de 9 átomos diamagnéticos que incluyen tres puentes de hidrógeno, dos de los cuales son débiles (esquema 2.5). Este camino químico se indica como **3** en el esquema de la Figura 2.4 a.



Otra característica común de los compuestos estudiados es que *cada ion Cu(II)* de una cadena se liga por caminos idénticos con *dos iones no equivalentes de cadenas vecinas iguales* separadas un parámetro de red. Estos caminos se indican como **2** en los esquemas a) de las Figuras 2.1 [$\text{Cu}(\text{leutyr})$] y 2.2 [$\text{Cu}(\text{tyrleu})$] y como **3** en el esquema a) de la Figura 2.4 [$\text{Cu}(\text{alophe})$]. Estas uniones químicas en su conjunto transmiten el acoplamiento de superintercambio entre los iones $\text{Cu}(\text{II})$ no equivalentes de las cadenas vecinas. En el caso de $\text{Cu}(\text{tyr})_2$ se trata de dos caminos químicos diferentes que ligan cada ión $\text{Cu}(\text{II})$ con dos iones $\text{Cu}(\text{II})$ de cadenas vecinas idénticas separadas un parámetro de red (llamados **2** y **3** en el esquema a) de la Figura 2.3). El camino **3** para $\text{Cu}(\text{tyr})_2$ se describe en la próxima sección.

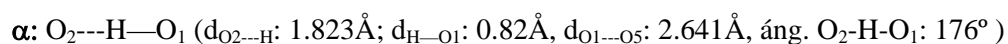
Toda la información estructural relevante para este trabajo se sintetiza en la Tabla 2.1. Se indican las longitudes de los caminos químicos entre los iones $\text{Cu}(\text{II})$ de cadena vecinas como suma de las distancias entre los átomos que los integran y además se incluye las distancias de separación lineal entre esos iones $\text{Cu}(\text{II})$. Se informan también los valores de ángulos y distancias que

Se considera que el camino químico que incluye al puente α contribuye en mayor medida a la transmisión del superintercambio entre los iones Cu(II) de cadenas vecinas porque relaciona ligandos ecuatoriales y, debido a sus características de enlace covalente, no interrumpe el overlap entre los orbitales de los ligandos. La longitud del camino químico que une los iones Cu_C y Cu_A (Cu_B y Cu_D) de cadenas vecinas incluyendo al puente α es de 19.08Å.

Cu(tryleu)

En este compuesto la geometría de coordinación del ion Cu(II) es cuadrado planar (Figura 2.2 b). Como en el caso anterior, una molécula de dipéptido actúa como ligante tridentado a través del N del grupo amino (N₁), del N del grupo amida (N₂) (en posición cis) y de uno de los O del grupo carboxilo (O₃). El cuarto ligante ecuatorial es el segundo O del grupo carboxilo (O₄) de otra molécula del dipéptido relacionada por una C_{2a}. Como se muestra en la Figura 2.2 b, los iones cobre de los sitios A y D (C y B), separados 4.98Å, se conectan a través de puentes carboxilato ecuatorial-ecuatorial originando cadenas infinitas relacionadas por simetría a lo largo del eje *a*.

La Figura 2.2 c muestra el puente de hidrógeno α que une estas cadenas relacionando los iones Cu(II) de los sitios de D y B (A y C). El puente α , considerado como puente de hidrógeno asistido por resonancia (RAHB), se forma con el O del grupo carbonilo (O₂) y el O del grupo fenilo (O₁) conectando los iones cobre a través de sus ligandos ecuatoriales.



La longitud del camino químico que une los iones Cu_A y Cu_C (Cu_B y Cu_D) de cadenas vecinas incluyendo al puente α es de 19.09Å.

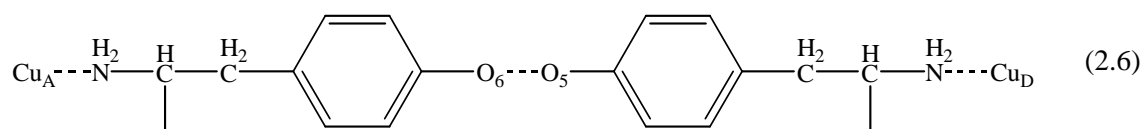
Cu(tryl)₂

La geometría de coordinación del ion Cu(II) es cuadrado piramidal. (Figura 2.3 b) En este compuesto dos moléculas de L-tirosina se unen al ión Cu(II) a través de los N de los grupos amino (N₁ y N₂) y de los O de los grupos carboxilatos (O₁ y O₂) en coordinación trans, formando la base de la pirámide. En la posición apical, el ión Cu(II) coordina con el segundo átomo de oxígeno del

grupo carboxilo de una tercer molécula de L-tirosina. El grupo fenilo de la primer molécula se ubica aproximadamente paralelo al plano de la base de la pirámide a una distancia un poco mayor de 3 Å. Se muestra en la Figura 2.3 b que los iones cobre de los sitios A y B (C y D), separados 4.943 Å, se conectan a través de puentes carboxilato ecuatorial-apical originando cadenas infinitas relacionadas por simetría a lo largo del eje *c*.

Las cadenas están unidas por dos caminos químicos diferentes indicados como **2** y **3** en el esquema de la Figura 2.3 a. Como muestra la Figura 2.3 c, el puente de hidrógeno incluido en el camino **2** liga el O del grupo fenilo (O_5) con el O del grupo carboxilo (O_4) [$O_5 \cdots O_4$ ($d_{O_5 \cdots O_4}$: 2.619 Å)] y puede considerarse como puente de hidrógeno asistido por resonancia (RAHB). La longitud de este camino que une los iones Cu_A y Cu_C (Cu_B y Cu_D) de cadenas vecinas es de 18.19 Å.

El puente de hidrógeno incluido en el camino **3** liga el O del grupo fenilo (O_5) de una de las cadenas con el O del grupo fenilo (O_6) de la otra cadena [$O_5 \cdots O_6$ ($d_{O_5 \cdots O_6}$: 2.709 Å)] (Figura 2.3 c) puede considerarse también como puente de hidrógeno asistido por resonancia (RAHB). La longitud de este camino, que une los iones Cu_A y Cu_D (Cu_B y Cu_C) de cadenas vecinas, es de 25.56 Å y se muestra en el esquema 2.6



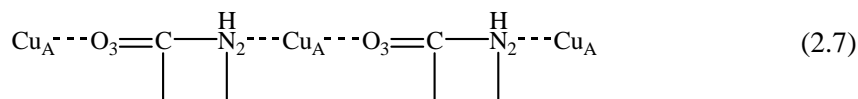
Estas uniones químicas diferentes transmiten en conjunto el superintercambio entre los iones Cu(II) no equivalentes de las cadenas vecinas a través de sus ligandos ecuatoriales.

Cu(alaphe)

La geometría de coordinación del ion Cu(II) en Cu(alaphe) es cuadrado piramidal (Figura 2.4 b). En la base de la pirámide una molécula de dipéptido actúa como ligante tridentado a través del N del grupo amino (N_1), del N del grupo peptídico (N_2) en posición cis y de uno de los O del grupo carboxilato (O_1), el cuarto ligante ecuatorial es el segundo O del grupo carboxilato (O_2) de

otra molécula del dipéptido relacionada por una C_{2b} . En la posición apical, el ión Cu(II) coordina con el átomo de oxígeno del grupo carbonilo (O_3) de una tercera molécula de dipéptido relacionada por una translación a lo largo del eje a . Como se observa en la Figura 2.4 b, los iones cobre de los sitios A y C (B y D), separados 5.18 \AA , se conectan a través de puentes carboxilato ecuatorial-ecuatorial originando cadenas infinitas relacionadas por simetría a lo largo del eje b .

En la dirección del eje a , sitios idénticos (por ejemplo A–A) separados un parámetro de red ($a = 5.44 \text{ \AA}$) se unen por puentes amidato ecuatorial-apical como se muestra en el esquema 2.7. Este camino está indicado como **2** en el esquema de la Figura 2.4 a y liga cadenas idénticas formando layers paralelos al plano ab .



El esquema de la Figura 2.4 a muestra el camino químico **3** que liga los sitios de Cu(II) C y B (A y D) de cadenas vecinas. Este camino químico incluye tres puentes de hidrógeno en serie (Figura 2.4 c):

α : $\text{C}_5\text{—H} \cdots \text{O}_{w2}$ ($d_{\text{C}_5\text{—H}}$: 0.922 \AA , $d_{\text{H—O}_{w2}}$: 1.867 \AA ; $d_{\text{C}_5\text{—O}_{w2}}$: 2.769 \AA , áng. $\text{C}_5\text{—H—O}_{w2}$: 165.34°)

β : $\text{O}_{w2} \cdots \text{O}_{w1}$ (d : 3.353 \AA)

γ : $\text{O}_{w1} \cdots \text{O}_3$ (d : 2.824 \AA)

α y β son *puentes de hidrógeno débiles*: α debido a la baja electronegatividad del carbono y β , a la separación entre los átomos donador y aceptor (mayor a 3 \AA). La longitud del camino químico que une los iones Cu_C y Cu_B (Cu_A y Cu_D) entre cadenas es de 18.369 \AA :

Existen además otros puentes de hidrógeno que se muestran en la Figura 2.4 c:

δ : $\text{C}_9\text{—H} \cdots \text{O}_{w1}$ ($d_{\text{C}_9\text{—H}}$: 0.930 \AA , $d_{\text{H—O}_{w1}}$: 2.790 \AA ; $d_{\text{C}_9\text{—O}_{w1}}$: 3.612 \AA , áng. $\text{C}_9\text{—H—O}_{w1}$: 147.88°)

ϵ : $\text{O}_{w1} \cdots \text{H—C}_5$ ($d_{\text{O}_{w1}\text{—H}}$: 2.577 \AA , $d_{\text{H—C}_5}$: 0.959 \AA ; $d_{\text{O}_{w1}\text{—C}_5}$: 3.448 \AA , áng. $\text{O}_{w1}\text{—H—C}_5$: 151.06°)

η : N_1-H-O_{w1} (d_{N_1-H} : 0.900Å, $d_{H-O_{w2}}$: 2.808Å; $d_{N_1-O_{w2}}$: 3.393Å, áng. N_1-H-O_{w2} : 123.86°)

Son del tipo de *puentes de hidrógeno débiles* ya que la separación entre los átomos donador y aceptor supera en todos los casos los 3Å. Comparándolos con los anteriores, se considera que su contribución para la transmisión del acoplamiento por intercambio es de poca importancia.

Tabla 2.1. Datos cristalográficos y características estructurales de los complejos.

| Compuesto | Cu(leutyr) [Cu(C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₄)(H ₂ O)].2H ₂ O.C ₂ H ₅ OH | Cu(tyrleu) C ₁₅ H ₁₉ CuN ₂ O ₄ | Cu(tyr) ₂ Cu(C ₉ H ₁₀ NO ₃) ₂ | Cu(alaphe) C ₁₂ H ₁₄ CuN ₂ O ₃ | |
|--|---|---|--|---|--|
| <i>a</i> (Å) | 15.545(1) | 9.0307 | 13.049(7) | 5.441(2) | |
| <i>b</i> (Å) | 16.121(2) | 10.4375 | 22.227(8) | 9.058(1) | |
| <i>c</i> (Å) | 8.6838(5) | 16.1471 | 6.078(3) | 26.338(7) | |
| Peso Molecular (g/mol) | 455.99 | 354.87 | 423.91 | 297.79 | |
| Geometría de coordinación del ion Cu(II) | Cuadrado piramidal | Cuadrado planar | Cuadrado piramidal | Cuadrado piramidal | |
| Unión química entre iones Cu(II) dentro de cadenas: | punteo carboxilato ecuatorial-ecuatorial | punteo carboxilato ecuatorial-ecuatorial | punteo carboxilato ecuatorial-apical | punteo carboxilato ecuatorial-ecuatorial | |
| Distancia entre Cu(II) dentro de cadenas (Å) | 5.11 | 4.98 | 4.94 | 5.18 | |
| Unión química de iones Cu(II) entre cadenas: a través de ligandos ecuatoriales | 12 átomos diamagnéticos incluyendo 1 puente de hidrógeno RAHB | 12 átomos diamagnéticos incluyendo 1 puente de hidrógeno RAHB | 12 átomos diamagnéticos incluyendo 1 puente de hidrógeno RAHB | 9 átomos diamagnéticos incluyendo 3 puentes de hidrógeno en serie | |
| Distancia entre iones Cu(II) de cadenas vecinas(Å)* | 11.02 | 9.73 | 13.51 – 14.74 # | 11.07 | |
| Longitud del camino químico entre iones Cu(II) de cadenas vecinas(Å)** | 19.08 | 19.09 | 18.18 – 25.56 # | 18.369 | |
| Características de puentes de hidrógeno | Distancia donador aceptor (Å) | 2.64 | 2.641 | 2.619 – 2.709 # | 2.769 (C ₅ -O _{w2}) 3.353(O _{w2} -O _{w1}) 2.824 (O _{w1} -O ₃) |
| | Ángulo D-H...A | 169° | 176° | | 165°(C ₅ -H-O _{w2}) |
| Referencias | (Van der Helm <i>et al.</i> , 1975) | (Casado, Baggio y otros, manuscrito en preparación) | (Van der Helm y Tatsch, 1972) | (Facchin <i>et al.</i> , 2000) | |

* Se refiere a la distancia lineal de separación entre los iones Cu(II) de cadenas vecinas.

** Se refiere a la longitud de los caminos químicos entre los iones Cu(II) de cadena vecinas como suma de las distancias entre los átomos que lo integran.

Se indican las distancias correspondientes a los caminos 2 y 3 indicados en el esquema de la Figura 2.3 a.

Cu(leuty)

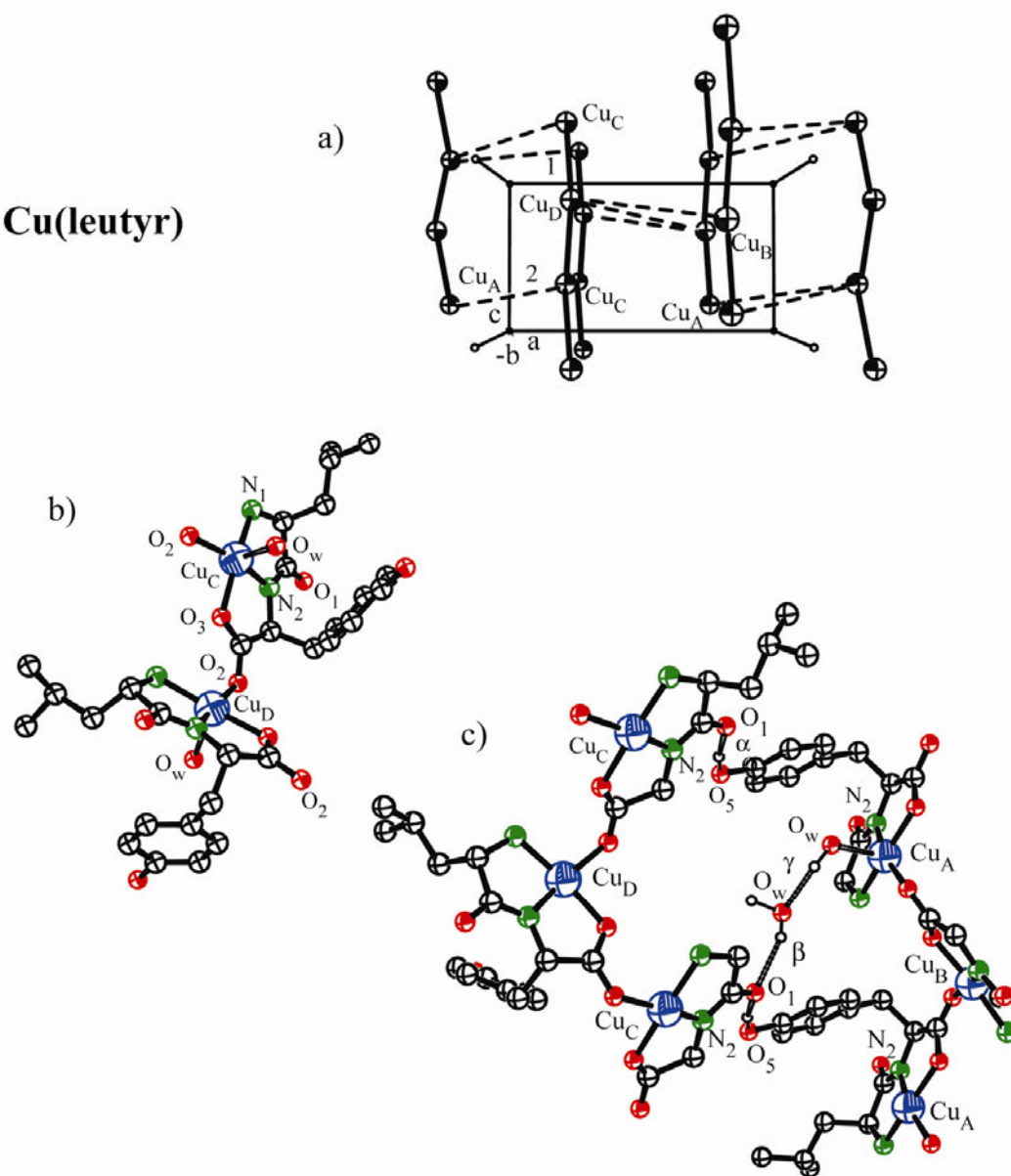


Figura 2.1: Cu(leuty)

a) Esquema de los caminos químicos que conectan los iones cobre en la red cristalina.

b) Puente carboxilato ecuatorial- ecuatorial que une los iones Cu_C- Cu_D dentro de las cadenas a lo largo del eje c (1 en el esquema a)).

c) Uniones débiles entre pares de cadenas relacionadas por una rotación alrededor del eje c (2 en el esquema a))

Cu(tryleu)

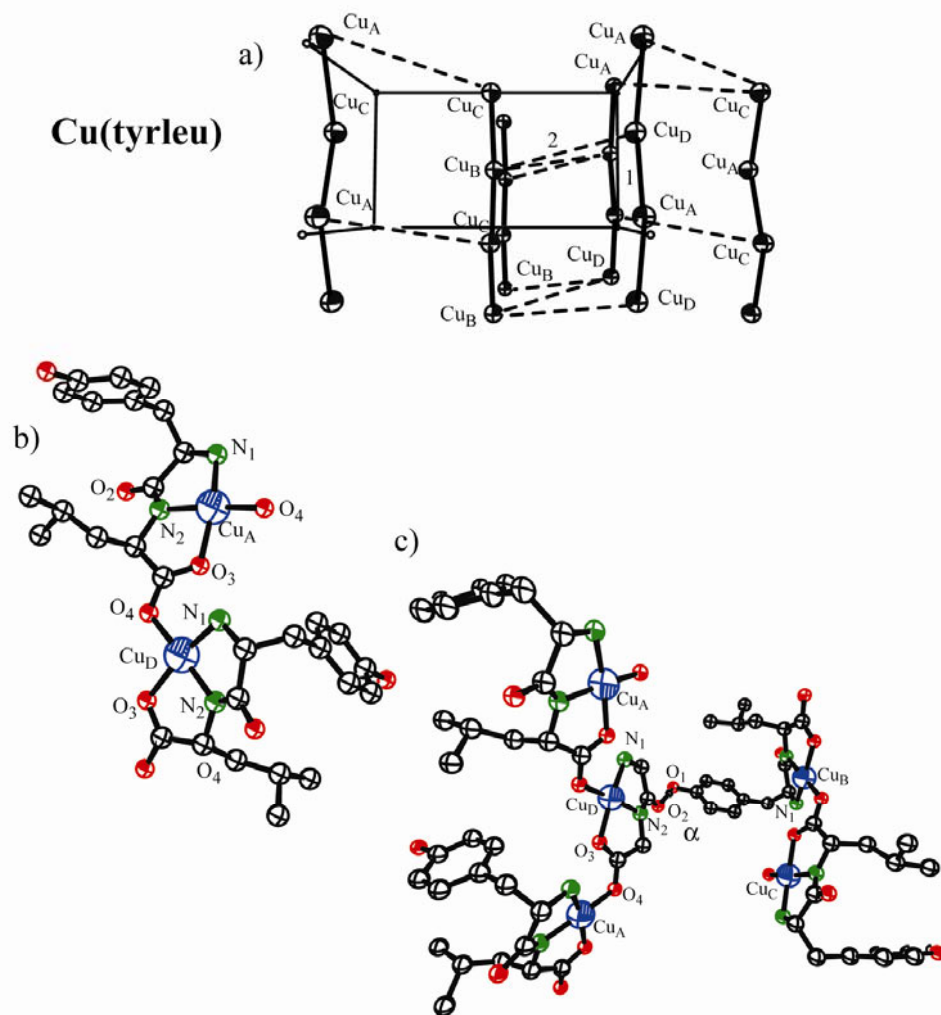
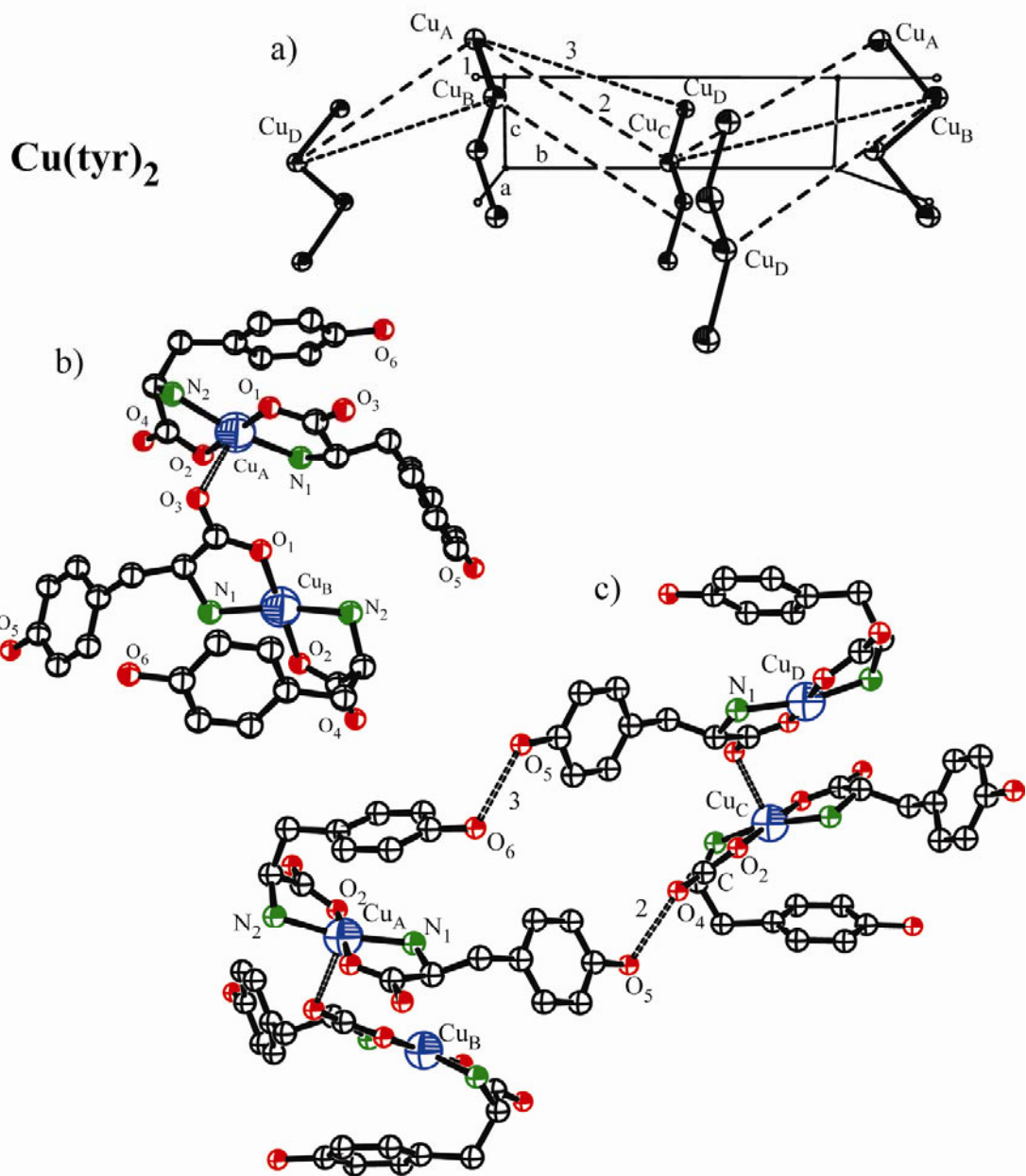


Figura 2.2: Cu(tryleu)

- Esquema de los caminos químicos que conectan los iones cobre en la red cristalina.
- Puente carboxilato ecuatorial- ecuatorial que une los iones Cu_A- Cu_D dentro de las cadenas a lo largo del eje *a* (1 en el esquema a)).
- Uniones débiles entre pares de cadenas relacionadas por una rotación alrededor del eje *a* (2 en el esquema a))



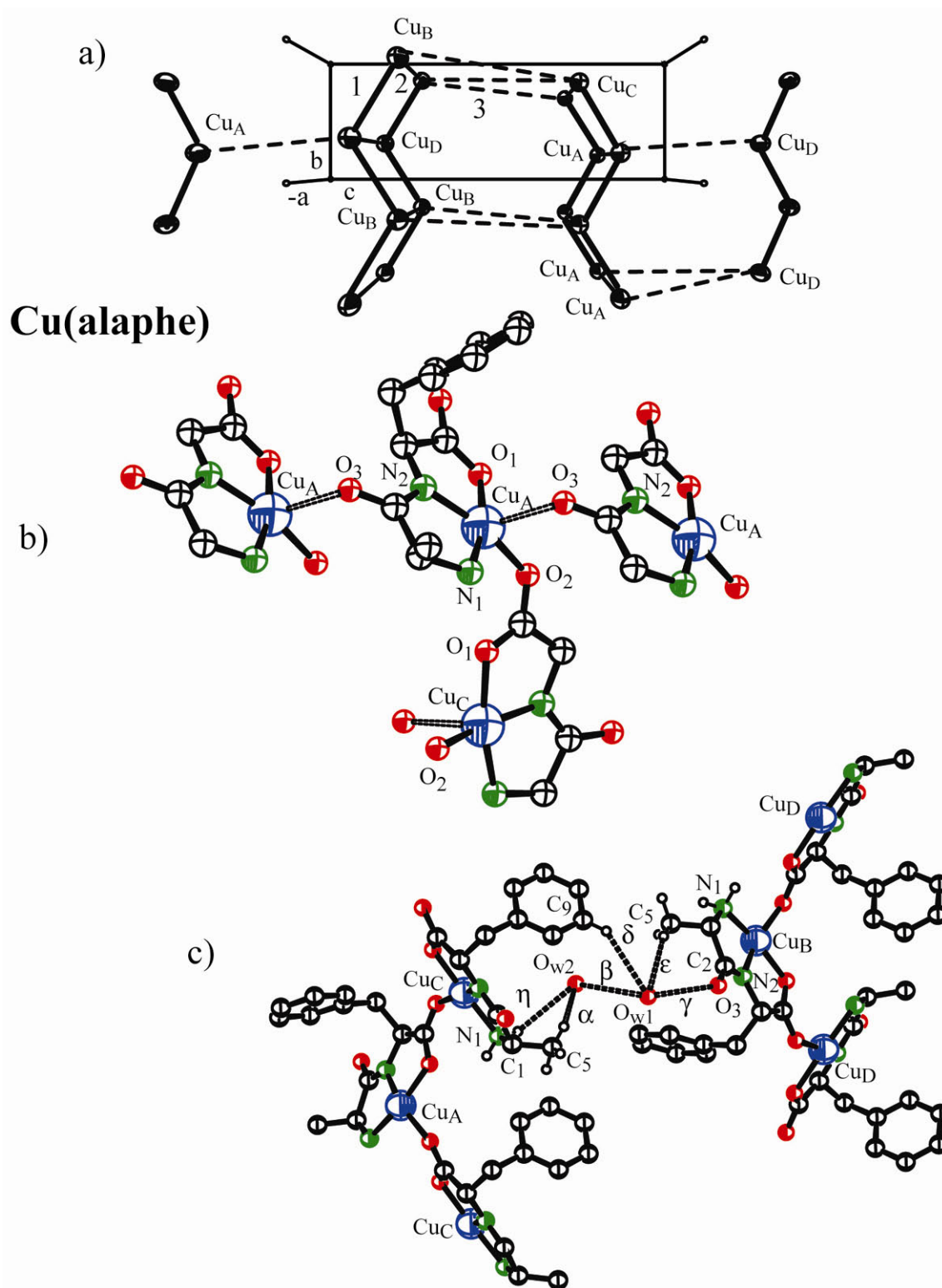


Figura 2.4: Cu(alaphe)

- a) Esquema de los caminos químicos que conectan los iones cobre en la red cristalina.
 b) Puente carboxilato ecuatorial- ecuatorial que une los iones Cu_A - Cu_C dentro de las cadenas a lo largo del eje b (1 en el esquema a)). Puente amidato apical-ecuatorial que conecta iones Cu_A - Cu_A a lo largo de a (2 en el esquema a)).
 c) Uniones débiles entre pares de cadenas relacionadas por una rotación alrededor del eje b (3 en el esquema a))

Casado, N. M. C., R. Baggio, M. T. Garland y R. Calvo. manuscrito en preparación.

Facchin, G., M. H. Torre, E. Kremer, O. Piro, E. E. Castellano y E. Baran. 2000. Structural and spectroscopic characterization of two new Cu(II)-dipeptide complexes. *Zeitschrift für Naturforschung* 55 b:1157-1162.

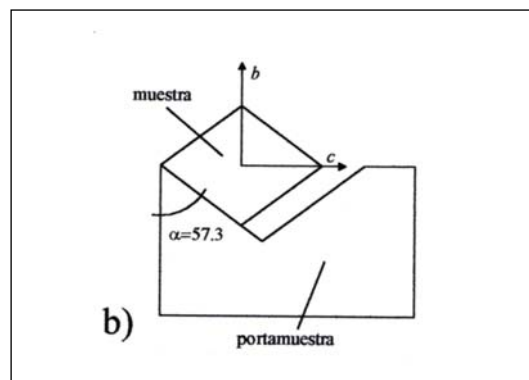
Gilli, P., V. Bertolasi, V. Ferretti y G. Gilli. 1994. Covalent nature of strong homonuclear hydrogen bond. Study of the O-H...O system by crystal structure correlation methods. *Journal of American Chemical Society* 116:909-915.

Hahn, T., editor. 1987. International Tables for X-Ray Crystallography. Vol. A. Space-Group Symmetry. Reidel.

Van der Helm, D. y C. E. Tatsch. 1972. The crystal structure of bis-(L-tyrosinato)copper(II). *Acta Crystallographica* B28:2307-2312.

Van der Helm, D., S. E. Ealick y J. E. Burks. 1975. The crystal and molecular structure of the copper(II) chelate of L-leucyl-L-tyrosine. *Acta Crystallographica* B31:1013-1018.

Sección experimental **Capítulo 3**



En este capítulo se describen los procedimientos experimentales utilizados. En primer lugar se indica cómo se prepararon las muestras monocristalinas de Cu(leutyryl), Cu(tyryleu) y Cu(tyr)₂. Posteriormente se describen las características generales de un espectrómetro de resonancia paramagnética electrónica y se detalla el montaje de las muestras para obtener los espectros.

1. Síntesis y cristalización de los complejos

Cu(tyr)₂

La síntesis de este complejo se realizó, de acuerdo con lo indicado por Van der Helm, agregando gota a gota 1 mmol de acetato de cobre disuelto en 10 ml de agua a una solución de 1 mmol de L-tirosina parcialmente disuelta en 10 ml de agua, agitando a temperatura ambiente. El complejo es más soluble que el aminoácido y la solución obtenida se filtró con una membrana de 0.2 µm de diámetro de poro. Por evaporación lenta a temperatura ambiente se obtuvieron en cinco días monocristales en forma de láminas azul-verdosas de aproximadamente 1.5 x 1 x 0.3 mm³ (Van der Helm and Tatsch, 1972). La medición de los ángulos entre las caras laterales del cristal, usando un microscopio goniométrico, permitió identificar las direcciones de los ejes cristalinos y verificar que el plano de las láminas es paralelo al plano cristalino *ac*.

Cu(leutyr)

La síntesis de este complejo se realizó con pequeñas variantes de las indicaciones de Van der Helm, preparando una solución con 0.25 mmol de sulfato de cobre y 0.25 mmol de hidróxido de bario en 10 ml de agua. A esta solución se le agregó 0.25 mmol de L-leucil-L-tirosina agitando a temperatura ambiente (Van der Helm *et al.*, 1975). Se filtró la solución para eliminar el precipitado de sulfato de bario con papel de filtro y finalmente con una membrana de 0.2 µm de diámetro de poro. Al filtrado se le agregó el 10% de su volumen final de etanol y se lo colocó en atmósfera de etanol a temperatura ambiente. A los cinco días se observaron cristales en forma de agujas crecidas a lo largo del eje *c*. Los cristales se extrajeron de la solución y se los cubrió con una capa de aceite mineral para evitar que se destruyan en contacto con el aire.

Cu(tyrleu)

Como se mencionó en el capítulo se trata de un compuesto nuevo, sintetizado y cristalizado para este trabajo. Para sintetizar este complejo se preparó una solución con 0.25 mmol de acetato de cobre y 0.25 mmol L-tirosil-L-leucina en 20 ml de agua a la que se agregó agitando a

temperatura ambiente 20 ml de etanol y 5 ml de hidróxido de sodio 0.1N. Por evaporación lenta a temperatura ambiente se obtuvieron en siete días los monocristales en forma de agujas crecidas a lo largo del eje *a*. Luego de determinar su estructura cristalina se midieron los ángulos entre las caras laterales del cristal, usando un microscopio goniométrico. Ese procedimiento permitió identificar los ejes cristalinos *b* y *c* que se orientan, en la sección transversal rómbica, a lo largo de los ejes corto y largo del rombo respectivamente (Casado, Baggio *et al.*, manuscrito en preparación).

2. Mediciones de Resonancia Paramagnética Electrónica.

Instrumental

En los compuestos estudiados en este trabajo se hicieron mediciones de RPE a temperatura ambiente a las frecuencias de microondas de 9.8 GHz (banda X) y 33.9 GHz (banda Q). El equipo empleado en banda X fue un espectrómetro Bruker ER200 perteneciente al Laboratorio de Magnetismo-INTEC (CONICET-UNL). En las mediciones de banda Q del complejo Cu(tyr)₂ se utilizó un espectrómetro Varian E-line del Laboratorio de Biofísica del Instituto de Física y Química de Sao Carlos de la Universidad de Sao Paulo en Brasil. Para las mediciones a 33.9 GHz del complejo Cu(tyr_{leu}) se utilizó un espectrómetro ESP300 del Instituto de Física de la Universidad Federal de Goiás de Goiania en Brasil. Las características generales de estos equipos son las mismas y se describen a continuación (ver esquema de la Figura 4.1) (Weil *et al.*, 1994):

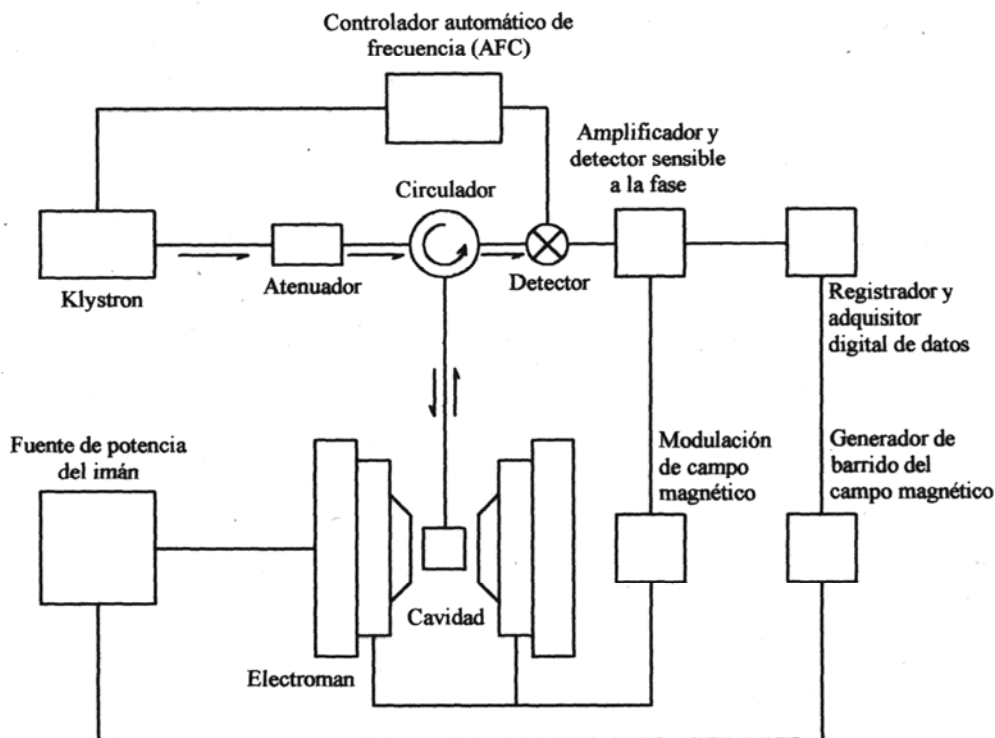


Figura 3.1: Espectrómetro básico de RPE.

Los espectrómetros de RPE están diseñados para inducir y observar transiciones magnéticas entre los estados Zeeman de los espines desapareados. Para ello se fija la frecuencia de la radiación a un valor ω constante y se modifica lentamente la intensidad del campo magnético estático B hasta obtener la condición de resonancia. En ese momento se produce la absorción neta de energía por parte de la muestra. El generador de microondas se denomina klystron y se acopla mediante una guía de ondas a la cavidad resonante en la que se coloca la muestra. La cavidad se acopla a la guía de ondas mediante un iris cuyo diámetro efectivo se puede controlar con una punta metálica. Este mecanismo permite modificar la impedancia del sistema para permitir que toda la potencia incidente de la microonda sea absorbida por la cavidad, cuando esto ocurre se dice que la cavidad está acoplada: la frecuencia de resonancia de la cavidad coincide con la de la frecuencia de microonda. Durante el proceso de medición el “control automático de frecuencia” se encarga de mantener la frecuencia del klystron igual a la frecuencia natural de la cavidad. Cuando se produce la absorción de energía de microondas por la muestra cambia la frecuencia natural de la cavidad y

parte de la potencia que llega a la cavidad es reflejada. Esta diferencia se indica en el detector. Para distinguir la señal de RPE del ruido se modula el campo magnético estático B con un campo magnético oscilante de 100 KHz mediante bobinas adosadas a la cavidad. La energía absorbida por la muestra, es proporcional a la potencia reflejada por la cavidad que se registra con un detector sensible a fase. La señal obtenida, adquirida en forma digital, es la primera derivada de la energía absorbida por la muestra.

En los espectrómetros utilizados el campo magnético B se produce con un electroimán rotante con piezas polares de 12 pulgadas con lo que se garantiza un campo magnético homogéneo sobre la muestra. Con el objetivo de mantener la intensidad del campo magnético constante en el tiempo se utiliza una probeta Hall colocada entre las piezas polares del equipo que mide y estabiliza a B . En las mediciones de banda X se utilizó un klystron con un rango de frecuencias de 8-10 GHz y en banda Q, de 32-36 GHz. En las mediciones de banda X se empleó una cavidad cilíndrica modo TE₀₁₁. En las mediciones en banda Q para Cu(tyr)₂ se utilizó una cavidad cilíndrica “home made” que trabaja a 33 GHz y para Cu(tyrleu), una cavidad cilíndrica Bruker ER5101Q.

Montaje de los cristales y obtención de los espectros de RPE

En las mediciones de Cu(tyr)₂, Cu(leutyryl) y Cu(alaphe), se utilizó como portamuestras un cristal cúbico de KCl obtenido por clivaje, que define una terna ortogonal xyz que se denomina terna de laboratorio. La cara (010) del monocristal de Cu(tyr)₂ se fijó con grasa de vacío orientando los ejes cristalinos a y c paralelos a x y z del portamuestras. En el caso de Cu(leutyryl) se pegó la cara (100) ubicando los ejes cristalinos b y c paralelos a y y z del portamuestras (ver Figura 4.2a). Por último, en Cu(alaphe) se pegó la cara (001) con a y b paralelos a x e y del portamuestras. Este tipo de portamuestras permite la rotación del campo magnético B en de los planos cristalinos de la muestra. En el caso de Cu(tyrleu) se fijó la cara (011) a un portamuestras de rexolite construido de acuerdo a los datos cristalográficos según muestra la Figura 4.2b con el objetivo de permitir la rotación de B dentro de los planos cristalinos de la muestra. El orden de magnitud de las incertezas

en la orientación de los monocristales de $\text{Cu}(\text{tyr})_2$, $\text{Cu}(\text{tyrleu})$ y $\text{Cu}(\text{alaphe})$ es de 2° . En el caso de $\text{Cu}(\text{leutyrr})$ es mayor debido a la presencia de la capa de aceite mineral que cubre el cristal.

En todos los experimentos el portamuestras se fijó con grasa de vacío sobre la superficie horizontal de un pedestal de rexolite (Figura 4.2c). Cuando este pedestal se introduce en la cavidad su superficie horizontal queda paralela al plano de rotación del imán y cambiando el plano de apoyo del portamuestras sobre el pedestal se pueden medir los tres planos cristalinos de la muestra. Cuando se coloca el pedestal dentro de la cavidad se orienta de manera que uno de los ejes cristalinos coincida con el cero del goniómetro ubicado en la base del imán. Posteriormente, rotando el imán, se obtienen los espectros para las distintas orientaciones de \mathbf{B} dentro del plano cristalino. Los espectros fueron registrados en los tres planos cristalinos ab , ac y bc en un rango angular de 180° .

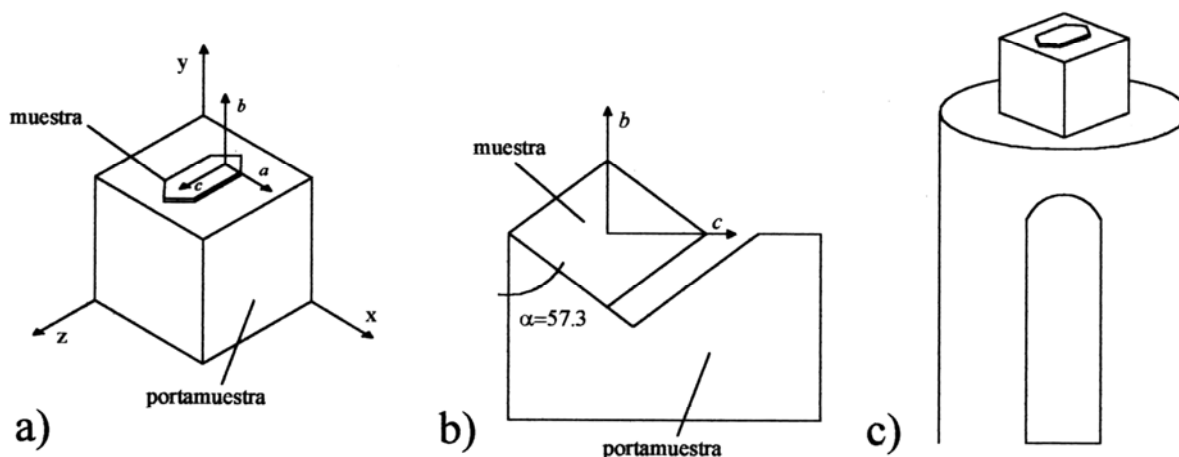


Figura 3.2: Montaje de las muestras a) $\text{Cu}(\text{tyr})_2$, b) $\text{Cu}(\text{tyrleu})$, c) portamuestra sobre el pedestal.

Bibliografía

Baggio, R., M. T. Garlan, N. M. C. Casado and R. Calvo. manuscrito en preparación.

Van der Helm, D. and C. E. Tatsch. 1972. The crystal structure of bis-(L-tyrosinato)copper(II).

Acta Crystallographica B28:2307-2312.

Van der Helm, D., S. E. Ealick and J. E. Burks. 1975. The crystal and molecular structure of the

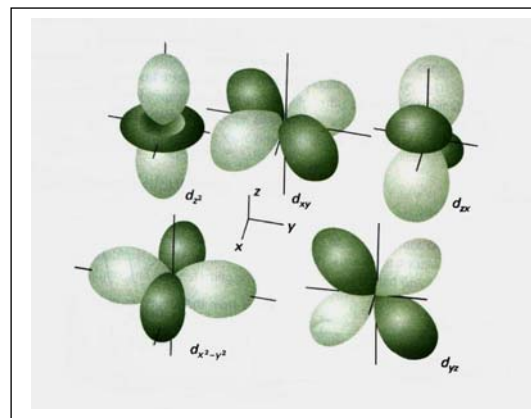
copper(II) chelate of L-leucyl-L-tyrosine. *Acta Crystallographica* B31:1013-1018.

Weil, J. A., J. R. Bolton and J. E. Wertz. 1994. Electron Paramagnetic Resonance. Elementary

Theory and Practical Applications. John Wiley & Sons, Inc.: New York.

Capítulo 4

Teoría



En este capítulo se describen brevemente los conceptos en los que se basa la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE). Se detalla el esquema de niveles de energía para un ión Cu(II) en un entorno octaédrico con distorsión tetragonal. Se plantea el hamiltoniano de espín para los complejos cristalinos de Cu(II) analizando las interacciones eléctricas y magnéticas entre redes extendidas de espines y se especifica el hamiltoniano de espín que permite interpretar los resultados de los experimentos de RPE en los complejos estudiados en este trabajo. Finalmente se describe el modelo de Kahn utilizado para analizar la interacción de superintercambio entre iones Cu(II) de cadenas vecinas con relación a la estructura del camino químico que los une.

1. Conceptos generales

Dipolos magnéticos en un campo \mathbf{B} externo

Los momentos dipolares magnéticos a escala atómica se originan en el movimiento microscópico de los electrones en sus órbitas y el momento angular de espín intrínseco asociado a cada electrón. El momento dipolar magnético total se puede escribir como $\boldsymbol{\mu} = -\beta (\mathbf{l} + g_e \mathbf{s})$, suma de una componente proporcional a \mathbf{l} (momento angular orbital del electrón) y otra proporcional a \mathbf{s} (espín intrínseco), con distintas constantes de proporcionalidad. $g_e = 2.0023$ es el factor de corrección Zeeman para un electrón libre y $\beta = |e| \hbar / 2m$ es el magnetón de Bohr.

El momento angular de espín para un electrón es $s = \frac{1}{2}$ y sus componentes a lo largo de una dirección son $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Si se elige la dirección z a lo largo de un campo magnético externo \mathbf{B} , las componentes μ_z del momento magnético de espín son $\mu_z = -g_e \beta m_s = \pm \frac{1}{2} g_e \beta$.

Dado que la energía de un dipolo $\boldsymbol{\mu}$ en un campo magnético \mathbf{B} es $U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$, la cuantización del momento angular de espín en una dirección específica conduce a la cuantización de los niveles de energía del dipolo magnético en un campo \mathbf{B} y las energías Zeeman para un electrón son:

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = g_e \beta m_s B = \pm \frac{1}{2} g_e \beta B$$

La diferencia de energía entre dos niveles adyacentes es

$$\Delta U = g_e \beta B \text{ correspondiente a un } \Delta m_s = 1$$

Experimento de RPE

En los experimentos de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) se aplica radiación electromagnética con frecuencia en el rango de las microondas (1 – 100 GHz) para observar la transición del electrón entre los *dos niveles desdoblados* por la acción del campo magnético estático (\mathbf{B}). Los *dipolos magnéticos* de la muestra interactúan con la componente del *campo*

magnético oscilante de la radiación electromagnética de frecuencia ν (\mathbf{B}_1). Se produce la absorción cuando la energía del fotón ($h\nu$) coincide con la diferencia de energía entre los dos niveles separados por el campo magnético estático \mathbf{B} .

$$\Delta U = h\nu = g_e \beta \mathbf{B}$$

La transición entre los niveles de energía Zeeman produce un cambio en la orientación del momento magnético electrónico que solo es posible si la radiación electromagnética tiene una componente del campo magnético oscilante (\mathbf{B}_1) *perpendicular* al campo magnético estático (\mathbf{B}). En este caso el fotón entrega energía y momento angular de forma de satisfacer los teoremas de conservación para el sistema total (fotón + electrón). Si no se cumple esta condición solo se producirá una oscilación alrededor de los niveles de energía Zeeman y no será posible la transición.

2. Iones de metales de transición: Niveles de energía de los electrones d

Para estudiar los niveles de energía de los iones de la primer serie de metales de transición caracterizados por tener la capa *3d* incompleta se plantea el hamiltoniano

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i h_i \tag{4.1}$$

donde \mathcal{H}_0 es la suma de hamiltonianos de un electrón, h_i , aproximadamente idénticos.

$$h_i = p_i^2/2m + V_i(\mathbf{r}_i) \tag{4.2}$$

El primer término de la Ec. 4.2 representa la energía cinética y el segundo término es un potencial medio que refleja el apantallamiento de la interacción nuclear sobre un electrón de valencia provocado por el resto de los electrones. Como este potencial posee simetría esférica, las autofunciones del hamiltoniano de los electrones individuales (denominados orbitales) son autofunciones del momento angular de cada electrón caracterizado por l y una de sus componentes m_l . Por el principio de exclusión de Pauli solo dos electrones con espines opuestos pueden ocupar cada orbital. De esta manera se llega a la configuración electrónica del ión libre caracterizada por la energía total y los estados de todos los electrones. La energía es la suma de las energías individuales de los electrones y las funciones de onda del ión se representan con los determinantes

de Slater. El momento angular orbital del ión libre es $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ y el espín total es $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$. Sus respectivos autovalores L y S y sus proyecciones sobre una dirección M_L , y M_S son buenos números cuánticos para especificar los niveles de energía del ión. En el caso de un ión metálico correspondiente a la configuración $3d^1$, con un único electrón d en su capa de valencia, el electrón se encuentra en un potencial central y su estado fundamental es 2D . Los cinco orbitales degenerados del electrón en el ión libre, $|2,2\rangle$, $|2,1\rangle$, $|2,0\rangle$, $|2,-1\rangle$ y $|2,-2\rangle$, pueden escribirse en términos de los esféricos armónicos.

Complejos cristalinos de iones metálicos: descripción del campo cristalino

Cuando el ión metálico forma un complejo, se une a los *ligandos* que generalmente son iones negativos o moléculas neutras. Las propiedades electrónicas de estos compuestos se explican dentro del marco de la *teoría del campo cristalino* que considera a los ligandos como cargas eléctricas negativas puntuales que actúan a través de su campo eléctrico sobre los orbitales d del ión metálico. La interacción electrostática afecta a los orbitales d dando origen a una separación de los niveles de energía, que depende de la magnitud del campo cristalino y de la simetría del complejo.

Para estudiar *un complejo octaédrico* del ión metálico, se considera el potencial creado por el campo cristalino (V_{oct}) como término adicional al hamiltoniano atómico descrito en la Ec. 4.1 y se calculan los corrimientos de los niveles de energía de las funciones d causados por el potencial octaédrico utilizando teoría de perturbaciones. Para ello es conveniente reemplazar las funciones de onda imaginarias (con simetría esférica) por las funciones d reales (Figura 4.1)

$$d_{x^2-y^2} = (1/2)^{1/2} (|2,2\rangle + |2,-2\rangle)$$

$$d_{z^2} = |2,0\rangle$$

$$d_{xy} = - (1/2)^{1/2} (|2,2\rangle - |2,-2\rangle)$$

$$d_{xz} = (1/2)^{1/2} (|2,-1\rangle - |2,1\rangle)$$

$$d_{yz} = (1/2)^{1/2} (|2,-1\rangle + |2,1\rangle)$$

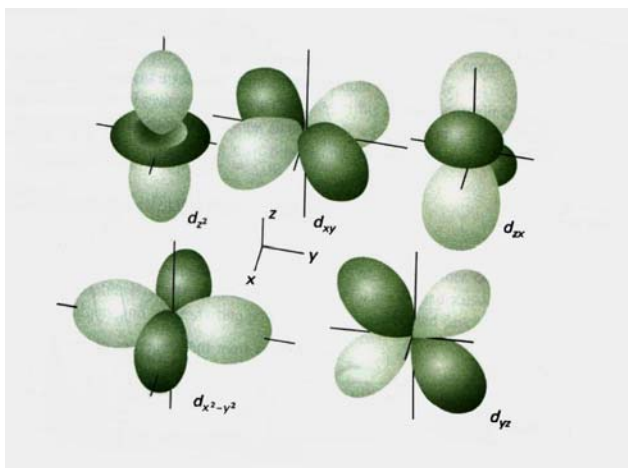


Figura 4.1 Orbitales angulares 3d reales

Un campo cristalino con simetría octaédrica regular rompe la degeneración de los orbitales d en dos grupos: el triplete t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}) y el doblete e_g ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}). Los dos orbitales e_g tienen alta densidad electrónica *en la dirección* de las cargas negativas de los ligandos en los vértices del octaedro. En contraste los tres orbitales t_{2g} tienen su máxima densidad electrónica *entre* las direcciones de los ligandos. Por lo tanto la repulsión coulombiana aumenta la energía del doblete con respecto a la del triplete. Esta separación de energía Δ se conoce como *separación de campo cristalino* y es del orden de 10000 cm^{-1} .

Para analizar los efectos de la aplicación de una *distorsión tetragonal* al complejo octaédrico (elongación a lo largo del eje z) se considera el potencial (V_{tetr}) como nuevo término adicional al hamiltoniano de la Ec. 4.1 y se calculan los corrimientos de los dos niveles de energía correspondientes a t_{2g} y e_g . La distorsión tetragonal rompe nuevamente la degeneración. El alejamiento de las cargas negativas a lo largo del eje z trae como consecuencia la estabilización del orbital d_{z^2} respecto del $d_{x^2-y^2}$ y de los orbitales d_{xz} y d_{yz} respecto del d_{xy} (Ver Figura 4.2).

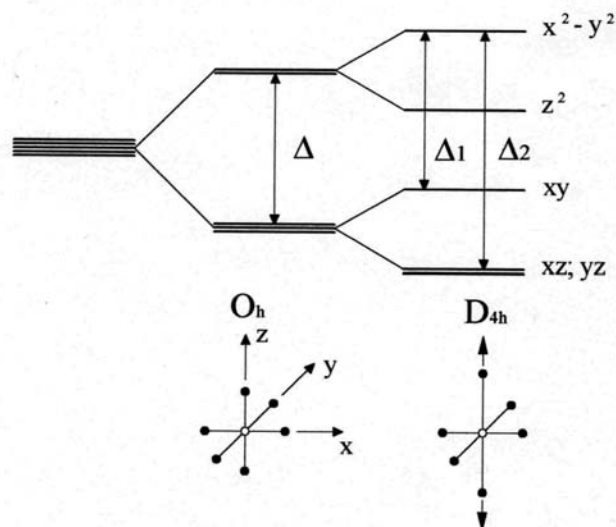


Figura 4.2. Esquema de niveles de energía a un electrón correspondiente a un complejo de Cu(II) con simetría octaédrica y tetragonal.

El caso de un *complejo octaédrico de ión Cu(II)* (configuración $3d^9$) se analiza considerando un campo cristalino débil y el principio de exclusión de Pauli. En cada orbital se ubican dos electrones con diferente espín dando como resultado la capa t_{2g} completa (con 6 electrones), 2 electrones el orbital d_{z^2} y el *electrón desapareado* ubicado en el orbital $d_{x^2-y^2}$

El campo cristalino propio de un Cu(II) en un entorno octaédrico con distorsión tetragonal rompe la degeneración de los orbitales d , el electrón desapareado ocupa el orbital $d_{x^2-y^2}$, sin degeneración orbital, lo que determina que *el valor de expectación del momento angular orbital se anule*. La separación de los orbitales d es tan grande (10000 cm^{-1}) que solo los estados de más baja energía están térmicamente poblados a temperatura ambiente. El orbital $d_{x^2-y^2}$ es un singlete orbital con degeneración de espín (doblete de Kramer) que se rompe por la aplicación de un campo magnético externo.

Interacción espín-órbita

La *interacción espín-órbita* se considera como una perturbación adicional a la descripción de la Ec. 4.1. El término que se suma al hamiltoniano tiene la forma $\mathcal{H}_{s-o} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, donde λ es la constante de interacción espín-órbita y \mathbf{L} y \mathbf{S} son los momentos angulares orbital y de espín totales.

Este término surge de la interacción del espín del electrón con el campo magnético asociado al momento angular de los estados excitados, es inversamente proporcional a la energía de separación entre el estado fundamental y los estados excitados. Este acoplamiento produce una anisotropía del factor g . A partir de los niveles de energía de las funciones *d reales* dentro del campo cristalino se calculan los corrimientos (entre 50 y 850 cm^{-1}) causados por $\mathcal{H}_{s-o} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ utilizando la teoría de perturbaciones. El estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ no posee momento angular en primer orden (los elementos de matriz $\langle d_{x^2-y^2} | \mathbf{L}_x | d_{x^2-y^2} \rangle$, $\langle d_{x^2-y^2} | \mathbf{L}_y | d_{x^2-y^2} \rangle$ y $\langle d_{x^2-y^2} | \mathbf{L}_z | d_{x^2-y^2} \rangle$ se anulan), pero $d_{x^2-y^2}$ se puede acoplar con d_{xy} a través de \mathbf{L}_z y con d_{yz} y d_{zx} por \mathbf{L}_x y \mathbf{L}_y . Si $\Delta_1 = U_{d_{xy}} - U_{d_{x^2-y^2}}$ y $\Delta_2 = U_{d_{xz}} - U_{d_{x^2-y^2}}$, las nuevas funciones de onda son las siguientes:

$$\Psi(1/2) = d_{x^2-y^2}(1/2) - i\lambda d_{xy}(1/2)/\Delta_1 + \lambda [i\lambda d_{yz}(-1/2) - i\lambda d_{xz}(-1/2)]/2\Delta_2$$

$$\Psi(-1/2) = d_{x^2-y^2}(-1/2) + i\lambda d_{xy}(-1/2)/\Delta_1 + \lambda [i\lambda d_{yz}(1/2) + i\lambda d_{xz}(1/2)]/2\Delta_2$$

La anisotropía de g se pone en evidencia cuando se calculan g_z y $g_x = g_y$. Con ese objetivo se plantea $\langle \Psi(1/2) | \mathbf{L}_z + g_e \mathbf{S}_z | \Psi(1/2) \rangle = \langle \Psi(1/2) | g_e \mathbf{S}_z | \Psi(1/2) \rangle$ y $\langle \Psi(1/2) | \mathbf{L}_x + g_e \mathbf{S}_x | \Psi(-1/2) \rangle = \langle \Psi(1/2) | g_e \mathbf{S}_x | \Psi(-1/2) \rangle$ a partir de lo cual se obtiene:

$$g_z = g_e - 8\lambda/\Delta_1 \quad (4.3)$$

$$g_x = g_y = g_e - 2\lambda/\Delta_2$$

Para el ión Cu(II) (configuración $3d^9$ y más de cinco electrones d) el parámetro λ es negativo por lo que $g_z > g_y = g_x$ con valores típicos de 2.20 y 2.06 respectivamente (Kahn, 1993).

3. Hamiltoniano de espín para complejos de Cu(II)

El hamiltoniano de un sistema es una función de los momentos angulares de todas las partículas presentes (la parte espacial) y de sus momentos angulares intrínsecos (la parte de espín). Los autovalores de energía se obtienen por integración de todas las variables espaciales dejando intacta la parte de espín del operador hamiltoniano. La entidad resultante, compuesta por parámetros y operadores de espín se denomina *hamiltoniano de espín* (Weil *et al.*, 1994). Los parámetros se pueden interpretar en términos del comportamiento espacial de electrones y núcleos

a partir de un modelo teórico. Por ejemplo los espectros de RPE de los complejos de Cu(II) interpretados a través del hamiltoniano de espín conducen a valores de g_{\perp} y g_{\parallel} de 2.06 y 2.20 respectivamente, pero solo dentro de la teoría del campo cristalino se concluye que el electrón desapareado del ión Cu(II) se ubica en el orbital $d_{x^2-y^2}$. El conjunto de parámetros del hamiltoniano de espín puede pensarse como una forma de tabular las propiedades de átomos y moléculas. Cada término independiente de hamiltoniano de espín está multiplicado por una constante que puede ser calculada teóricamente o medida experimentalmente. El hamiltoniano de espín opera solo sobre las funciones de espín efectivo (espín ficticio, que no representa estados de “puro espín”: up o down), y conduce a resultados válidos solo para el estado fundamental degenerado.

Utilizando el hamiltoniano de espín, los complejos cristalinos de Cu(II) se analizan como redes extendidas de espines anisotrópicos acoplados por interacciones eléctricas y magnéticas. Cada sitio paramagnético se trata como un ensamble de un gran número de iones interactuando con un espín total S y se estudian las transiciones entre los niveles de energía de este sistema.

En presencia de un campo magnético externo \mathbf{B} , el hamiltoniano de espín que describe los complejos cristalinos de Cu(II) es:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{\text{hip}} + \mathcal{H}_{\text{dip}} + \mathcal{H}_{\text{ex}} + \mathcal{H}'' \quad (4.4)$$

donde \mathcal{H}_z es la interacción Zeeman de los espines desapareados con el campo magnético externo, \mathcal{H}_{hip} es la interacción hiperfina entre el espín electrónico ($S = 1/2$) y nuclear ($I = 3/2$) del ión Cu(II), \mathcal{H}_{dip} es la interacción dipolar magnética entre iones Cu(II), \mathcal{H}_{ex} es la interacción de intercambio isotrópico entre los iones Cu(II) y \mathcal{H}'' incluye las interacciones de intercambio antisimétrico y anisotrópico entre iones Cu(II). Cada uno de estos términos se describe a continuación.

La interacción Zeeman

El momento dipolar magnético de un ión Cu(II) es:

$$\boldsymbol{\mu}_{ci} = -\beta \mathbf{g}_{\alpha} \cdot \mathbf{S}_{ci}$$

donde β es el magnetón de Bohr, $\mathbf{S}_{\alpha i}$ es el operador de espín efectivo de los iones Cu(II) tipo α en la celda unidad i y \mathbf{g}_{α} es el tensor molecular del ión Cu(II) tipo α , cuyas componentes tienen en cuenta la interacción espín-órbita. El momento magnético total del sistema es

$$\mathcal{M} = - \sum_{\alpha} \beta \mathbf{g}_{\alpha} \mathbf{S}_{\alpha}$$

donde la suma se realiza sobre los diferentes tipos de iones Cu(II) en la celda unidad y en

$$\mathbf{S}_{\alpha} = \sum_i \mathbf{S}_{\alpha i}$$

la suma se realiza sobre todas las celdas unidad del sistema. La interacción Zeeman está dada por

$$\mathcal{H}_z = - \mathcal{M} \cdot \mathbf{B} = \beta \sum_{\alpha} \mathbf{S}_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha} \mathbf{B} \quad (4.5)$$

Esta interacción es la que *determina la diferencia de energía Zeeman* que se registra en los espectros de RPE.

En las estructuras cristalinas, sitios paramagnéticos idénticos se ubican con diferentes orientaciones con respecto a la terna cristalina abc . Por ello los tensores \mathbf{g} moleculares correspondientes a esos sitios son iguales pero difieren en la orientación de sus ejes principales con respecto a la terna cristalina abc (sitios no equivalentes). Las proyecciones de los tensores \mathbf{g} moleculares de los sitios no equivalentes sobre una dada orientación de \mathbf{B} pueden ser diferentes y, en consecuencia, los desdoblamientos de energía Zeeman correspondientes a cada sitio en esa dirección son distintos dando lugar a más de una señal en el espectro de RPE.

La interacción hiperfina

La *interacción hiperfina* se establece entre el *espín del electrónico* ($S = 1/2$) y el *espín nuclear* ($I = 3/2$) del ión Cu(II). Esta contribución tiene su origen en la probabilidad finita de encontrar el electrón en la posición del núcleo. Esta dada por

$$\mathcal{H}_{\text{hip}} = \sum_{\alpha i} \mathbf{S}_{\alpha i} \cdot \mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{I}_{\alpha i}$$

donde $\mathbf{I}_{\alpha i}$ es el operador de espín nuclear de los iones Cu(II) tipo α en la celda unidad i y \mathbf{A}_{α} es el tensor hiperfino molecular correspondiente a cada tipo α del ión Cu(II). Esta interacción produce el

desdoblamiento de la línea de resonancia de *cada sitio* de Cu(II) en cuatro señales como muestra la Figura 4.3. Esta interacción es un posible mecanismo de ensanchamiento cuando la presencia de la interacción de intercambio promedie a cero el desdoblamiento hiperfino.

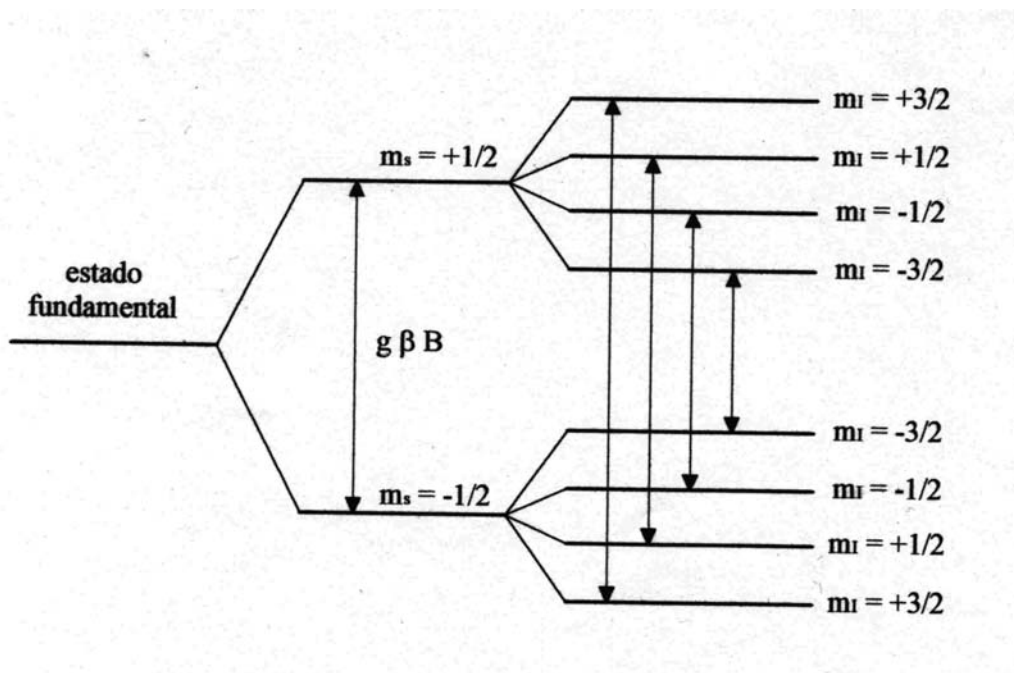


Figura 4.3: Desdoblamiento del nivel de energía fundamental debido a las interacciones del espín electrónico ($S=1/2$) con el campo magnético exterior \mathbf{B} y con el espín nuclear del cobre ($I=3/2$).

Las interacciones entre espines

La *interacción entre los espines electrónicos* de los átomos magnéticos en el cristal da origen a dos tipos de interacciones: a) la *interacción dipolar magnética*, y b) la *interacción de intercambio*.

a) La interacción dipolar magnética

La interacción entre dos dipolos magnéticos está dada por:

$$\mathcal{H}_{\text{dip}}(\alpha i, \beta j) = (\beta^2/r_{\alpha i, \beta j}^3) \cdot [\mathbf{S}_{\alpha i} \cdot \mathbf{g}_{\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\beta} \cdot \mathbf{S}_{\beta j} - (3/r_{\alpha i, \beta j}^2) \cdot (\mathbf{S}_{\alpha i} \cdot \mathbf{g}_{\alpha} \cdot \mathbf{r}_{\alpha i, \beta j}) \cdot (\mathbf{S}_{\beta j} \cdot \mathbf{g}_{\beta} \cdot \mathbf{r}_{\alpha i, \beta j})]$$

donde α y β representan distintos tipos de iones Cu(II), i y j celdas distintas de la red y $r_{\alpha i, \beta j}$ la distancia entre los dos iones Cu(II). La interacción dipolar de un espín con sus vecinos da origen a

pequeños desdoblamientos de las señales que contribuyen al ensanchamiento homogéneo de la línea de resonancia experimental.

b) La interacción de intercambio

La interacción de intercambio entre dos espines i y j en los que solo los estados fundamentales sin degeneración orbital están térmicamente poblados se describe a través del hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{J}_{ij} \cdot \mathbf{S}_j \quad (4.6)$$

donde \mathbf{J}_{ij} es un tensor general que contiene todos los parámetros de intercambio relevantes. Este tensor se puede descomponer en uno simétrico [$1/2(\mathbf{J}_{ij} + \mathbf{J}_{ji})$] y otro antisimétrico [$1/2(\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{J}_{ji})$], el antisimétrico tiene traza cero y el simétrico puede escribirse como la suma de $J_{ij}\mathbf{E} + \mathbf{D}_{ij}$, donde J_{ij} es un escalar igual a $1/3$ de la traza de \mathbf{J}_{ij} , \mathbf{E} la matriz unidad y \mathbf{D}_{ij} un tensor simétrico de traza nula. Esta descomposición permite reescribir el hamiltoniano que representa la interacción de intercambio (Eq. 4.6) como:

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = - J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \mathbf{d}_{ij} \cdot \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{D}_{ij} \cdot \mathbf{S}_j \quad (4.7)$$

donde el primer término es el *hamiltoniano de intercambio isotrópico* (Heisenberg), el segundo, *antisimétrico* y el tercero *anisotrópico* (Bencini y Gatteschi, 1990).

El *hamiltoniano de intercambio isotrópico* $\mathcal{H}_{\text{ex}} = - J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ es el más importante y describe el acoplamiento entre los espines. Este acoplamiento puede considerarse un enlace débil que da origen a dos estados resultantes: un triplete y un singlete. El *parámetro* de intercambio isotrópico J_{ij} está asociado al camino químico que une los espines y es igual a la diferencia de energía entre los estados singlete y triplete. Si el *enlace es débil*, la separación (J) de energía entre el triplete y el singlete es del orden de kT . En este caso surgen dos posibilidades: a) que los dos espines se acoplen de tal forma que el *singlete* sea el *estado fundamental*, en este caso el acoplamiento es *antiferromagnético*; o b) el *triplete* sea el *estado fundamental*, en este caso el acoplamiento es *ferromagnético*.

Esta interacción de pares de espines se puede generalizar para el caso de N espines interactuantes sumando sobre todos los posibles pares, pero en general se consideran solo los primeros vecinos:

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = -\frac{1}{2} \sum_{ij, pq} J_{ij, pq} \mathbf{S}_{ip} \cdot \mathbf{S}_{jq} \quad (\text{con } J_{ii, pp} = 0) \quad (4.8)$$

Los términos del hamiltoniano *antisimétrico* y *anisotrópico* se incluyen en \mathcal{H}'' de la Ec.

4.4 porque sus órdenes de magnitud son pequeños en los sistemas estudiados; la interacción *antisimétrica* tiende a orientar los espines en forma perpendicular oponiéndose a la interacción de intercambio isotrópica que los orienta en forma paralela o antiparalela.

Para entender el *efecto del intercambio isotrópico en los espectros de RPE* se considera un ejemplo simple formado por dos espines con frecuencias de resonancia ω_1 y ω_2 , cada uno correspondiente a dos sitios con factores g diferentes. En ausencia de intercambio el espectro de RPE consiste en dos líneas separadas una distancia $2\delta = \omega_1 - \omega_2$. El modelo más simple consiste en suponer que la interacción de intercambio produce un salto aleatorio entre ω_1 y ω_2 a una frecuencia llamada frecuencia de intercambio $\omega_{\text{ex}} \approx J/\eta$ (Abragam, 1961). A medida que aumenta el ω_{ex} las dos líneas comienzan a acercarse hasta colapsar en una única línea de resonancia. Como muestra la Figura 4.4, existen dos situaciones claramente identificadas. La primera de ellas ocurre cuando $\omega_{\text{ex}} < 2\delta$ o lo que es lo mismo cuando $J < \Delta g\beta B$ ($\Delta g = g_1 - g_2$), denominada *régimen de resonancias separadas* (Figura 4.4 a) La segunda se produce cuando $\omega_{\text{ex}} > 2\delta$ o $J > \Delta g\beta B$ denominada *régimen de resonancias colapsadas* (Figura 4.4 d).

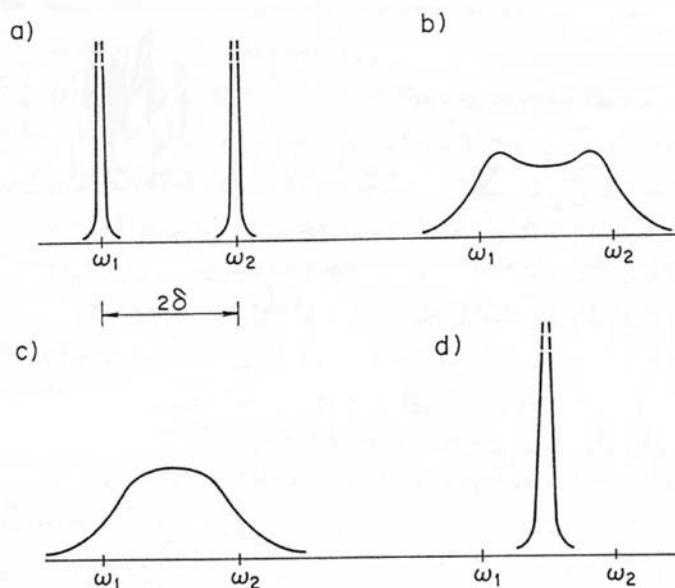


Figura 4.4: Líneas de resonancia correspondientes a dos espines $S=1/2$ magnéticamente no equivalentes. a) en ausencia de intercambio ($\omega_{ex} \ll 2\delta$) b) intercambio débil ($\omega_{ex} < 2\delta$) c) intercambio moderado ($\omega_{ex} \sim 2\delta$) d) intercambio fuerte ($\omega_{ex} \gg 2\delta$)

4. Características de los espectros de RPE en los complejos de Cu(II) estudiados

De acuerdo a lo discutido en el capítulo 2, los sistemas estudiados en este trabajo son cadenas unidimensionales en las que cada ión Cu(II) está acoplado a *dos* iones Cu(II) vecinos (separados aproximadamente 5 \AA) estableciéndose una interacción de superintercambio fuerte transmitida por puentes carboxilato con una constante de acoplamiento J . Las interacciones entre los iones Cu(II) de cadenas vecinas son débiles, están caracterizadas por una constante de acoplamiento débil J' ($|J'| \ll |J|$) y transmitidas por caminos químicos largos (19 \AA aproximadamente) que incluyen puentes de hidrógeno de diferentes características.

Hamiltoniano de espín para interpretar los espectros de RPE

El comportamiento magnético de los compuestos estudiados se describe a través de las interacciones Zeeman (\mathcal{H}_z) y de intercambio (\mathcal{H}_{ex}) según el Hamiltoniano de espín

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{\text{ex}} = \beta \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_{\alpha} \mathbf{S}_{i\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{i\alpha, j\beta} J_{i\alpha, j\beta} \mathbf{S}_{i\alpha} \cdot \mathbf{S}_{j\beta} \quad (4.9)$$

donde \mathbf{B} es el campo magnético externo, β es el magneton de Bohr, los índices i y j recorren las N celdas cristalinas, $\mathbf{S}_{i\alpha}$ es el operador de espín correspondiente a un ión cobre en la posición α de la i ésima celda unidad ($S=1/2$); $\alpha = A, B, C$ o D representa a cada uno de los cuatro sitios magnéticamente no equivalentes de la celda y \mathbf{g}_{α} es el tensor correspondiente.

En los sistemas estudiados los cuatro sitios de Cu(II) se unen de a pares (ej A-B, C-D) por puentes carboxilato formando cadenas extendidas a lo largo de un eje cristalino que se denominan cadenas **1** y **2**. Los sitios que integran cada cadena son particulares de cada compuesto. Teniendo en cuenta estas consideraciones se puede escribir \mathcal{H}_{ex} como

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = \mathcal{H}_{\text{ex1}} + \mathcal{H}_{\text{ex2}} + \mathcal{H}_{\text{ex12}} \quad (4.10)$$

$$\text{donde} \quad \mathcal{H}_{\text{ex1}} = -\frac{1}{2} \sum_{i\alpha, j\beta} J_{i\alpha, j\beta} \mathbf{S}_{i\alpha} \cdot \mathbf{S}_{j\beta} \quad \mathcal{H}_{\text{ex2}} = -\frac{1}{2} \sum_{i\gamma, j\delta} J_{i\gamma, j\delta} \mathbf{S}_{i\gamma} \cdot \mathbf{S}_{j\delta}$$

$$\mathcal{H}_{\text{ex12}} = -\frac{1}{2} \sum_{i\alpha, j\gamma} J_{i\alpha, j\gamma} \mathbf{S}_{i\alpha} \cdot \mathbf{S}_{j\gamma} - \frac{1}{2} \sum_{i\alpha, j\delta} J_{i\alpha, j\delta} \mathbf{S}_{i\alpha} \cdot \mathbf{S}_{j\delta} - \frac{1}{2} \sum_{i\beta, j\gamma} J_{i\beta, j\gamma} \mathbf{S}_{i\beta} \cdot \mathbf{S}_{j\gamma} - \frac{1}{2} \sum_{i\beta, j\delta} J_{i\beta, j\delta} \mathbf{S}_{i\beta} \cdot \mathbf{S}_{j\delta}$$

\mathcal{H}_{ex1} y \mathcal{H}_{ex2} representan las interacciones de superintercambio entre iones Cu(II) dentro de las cadenas y $\mathcal{H}_{\text{ex12}}$ las interacciones de superintercambio entre iones Cu(II) de cadenas vecinas; α y β representan los sitios de cobre de la cadena **1** y γ y δ , los sitios de la cadena **2** ($J_{i\alpha, j\beta} = J_{i\gamma, j\delta} = J$ superintercambio fuerte y $J_{i\alpha, j\gamma} = J_{i\alpha, j\delta} = J_{i\beta, j\gamma} = J_{i\beta, j\delta} = J'$ superintercambio débil)

Los cristales de los compuestos estudiados son ortorrómbicos, los cuatro sitios de Cu(II) por celda unidad (A, B, C y D) están relacionados por rotaciones de 180° alrededor de los ejes cristalinos, por lo tanto las proyecciones de los tensores- \mathbf{g} de cada sitio en los tres planos cristalinos

coinciden de a pares. Por ejemplo en el plano ab las proyecciones de los tensores- g de los sitios A y B, relacionados por una rotación de 180° alrededor del eje c son iguales¹ y lo mismo ocurre con los sitios C y D. Se esperan entonces solo dos señales en los espectros de RPE de cada plano cristalino. En uno de ellos, las *dos señales* del espectro de RPE corresponden a *sitios ubicados en cadenas diferentes*, que la interacción de superintercambio débil J' *no alcanza a colapsar*. En los otros dos planos cristalinos, la interacción de superintercambio fuerte (dentro de la cadena) colapsa las dos resonancias en una sola y se observa una sola señal en el espectro experimental.

En el plano cristalino en el que se observan dos resonancias en el espectro de RPE, la diferencia de energía Zeeman entre las dos señales ($\Delta g \beta B$) depende de la orientación del campo magnético. Cuando se orienta formando pequeños ángulos con respecto a los ejes cristalinos, las diferencias de energía Zeeman son bajas, se cumple con la condición $J' > \Delta g \beta B$ (*régimen de resonancias colapsadas*) y se observa una sola señal en el espectro experimental. Cuando aumentan los ángulos entre el campo magnético y los ejes cristalinos, aumenta la diferencia de energía Zeeman y se cumple que $J' < \Delta g \beta B$, las señales no alcanzan a colapsar y se observan dos líneas de resonancia en el espectro experimental registrado. En este caso se presenta un *régimen de líneas separadas*.

Para interpretar los espectros experimentales de RPE es conveniente distinguir en el Hamiltoniano de espín

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \quad (4.11)$$

una parte principal \mathcal{H}_0 y una perturbación \mathcal{H}' . Los términos que integran \mathcal{H}_0 son los que determinan las diferencias de energía que se detectan en el espectro experimental y en \mathcal{H}' se incluyen los términos que producen modificaciones a la línea de resonancia. Esa selección será

¹ Las proyecciones de los tensores- g de los sitios A y B son iguales en módulo pero de distinto signo. Esta diferencia no se detecta en los experimentos de RPE

diferente según se quiera explicar un espectro dentro del régimen de resonancia separadas o colapsadas.

Régimen de resonancias separadas

Los espectros de dos líneas se interpretan escribiendo la interacción Zeeman de la Ec. 4.9 como

$$\mathcal{H}_z = \beta \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{B} + \beta \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{B} + \beta \cdot \sum_{u=1}^2 \mathbf{s}_u \cdot \mathbf{G}_u \cdot \mathbf{B} \quad (4.12)$$

donde: \mathbf{S}_1 es el espín total de la cadena **1** y \mathbf{S}_2 , el de la cadena **2**

$$\mathbf{S}_1 = \sum_i \mathbf{S}_{i\alpha} + \mathbf{S}_{i\beta} \quad \mathbf{S}_2 = \sum_i \mathbf{S}_{i\gamma} + \mathbf{S}_{i\delta}$$

\mathbf{g}_1 es el tensor promedio de la cadena **1** y \mathbf{g}_2 , el de la cadena **2**

$$\mathbf{g}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{g}_\alpha + \mathbf{g}_\beta) \quad \mathbf{g}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{g}_\gamma + \mathbf{g}_\delta) \quad (4.13)$$

\mathbf{s}_1 y \mathbf{s}_2 son operadores de espín y \mathbf{G}_1 y \mathbf{G}_2 son tensores que tienen en cuenta la asimetría de los tensores \mathbf{g}_1 y \mathbf{g}_2 de cada cadena

$$\mathbf{s}_1 = \sum_i \mathbf{S}_{i\alpha} - \mathbf{S}_{i\beta} \quad \mathbf{s}_2 = \sum_i \mathbf{S}_{i\gamma} - \mathbf{S}_{i\delta}$$

$$\mathbf{G}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{g}_\alpha - \mathbf{g}_\beta) \quad \mathbf{G}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{g}_\gamma - \mathbf{g}_\delta) .$$

Los dos primeros términos de la Ec. 4.12 son la principal contribución al hamiltoniano Zeeman, el tercer término se denomina interacción Zeeman residual y representa la diferencia de energía Zeeman entre los sitios de Cu(II) dentro de las cadenas. Como la anisotropía de los tensores \mathbf{g} de los sitios de Cu(II) es pequeña, se considera perturbativa a la interacción Zeeman residual.

Los términos \mathcal{H}_0 y \mathcal{H}' del hamiltoniano de la Ec. 4.11 que permiten explicar los sistemas con cuatro espines magnéticamente no equivalentes acoplados de a pares por las interacciones superintercambio fuerte se definen como:

$$\mathcal{H}_0 = \beta \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{B} + \beta \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{B} + \mathcal{H}_{\text{ex1}} + \mathcal{H}_{\text{ex2}} \quad \text{y} \quad \mathcal{H}' = \beta \sum_{u=1}^2 \mathbf{s}_u \cdot \mathbf{G}_u \cdot \mathbf{B} + \mathcal{H}_{\text{ex12}} \quad (4.14)$$

Régimen de resonancias colapsadas

Los espectros de una línea se interpretan escribiendo la interacción Zeeman de la Ec. 4.9 como

$$\mathcal{H}_z = \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \beta \cdot \sum_{u=1}^3 \mathbf{s}_u \cdot \mathbf{G}_u \cdot \mathbf{B} \quad (4.15)$$

donde \mathbf{S} es el espín total $\mathbf{S} = \sum_i (\mathbf{S}_{iA} + \mathbf{S}_{iB} + \mathbf{S}_{iC} + \mathbf{S}_{iD})$

y \mathbf{g} es el tensor promedio $\mathbf{g} = \frac{1}{4}(\mathbf{g}_A + \mathbf{g}_B + \mathbf{g}_C + \mathbf{g}_D)$

Los tensores \mathbf{G}_u y los operadores de espín \mathbf{s}_u se definieron teniendo en cuenta las transformaciones irreducibles B_1 , B_2 y B_3 del grupo puntual D_2 que corresponde al grupo espacial $P2_12_12_1$, garantizando así que solo esas combinaciones lineales de los tensores \mathbf{g} moleculares contienen toda la información acerca de la anisotropía de \mathbf{g} (Passeggi y Calvo, 1995).

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_1 &= \frac{1}{4}(\mathbf{g}_A + \mathbf{g}_B - \mathbf{g}_C - \mathbf{g}_D) & \mathbf{s}_1 &= \sum_i (\mathbf{S}_{iA} + \mathbf{S}_{iB} - \mathbf{S}_{iC} - \mathbf{S}_{iD}) \\ \mathbf{G}_2 &= \frac{1}{4}(\mathbf{g}_A - \mathbf{g}_B + \mathbf{g}_C - \mathbf{g}_D) & \mathbf{s}_2 &= \sum_i (\mathbf{S}_{iA} - \mathbf{S}_{iB} + \mathbf{S}_{iC} - \mathbf{S}_{iD}) \\ \mathbf{G}_3 &= \frac{1}{4}(\mathbf{g}_A - \mathbf{g}_B - \mathbf{g}_C + \mathbf{g}_D) & \mathbf{s}_3 &= \sum_i (\mathbf{S}_{iA} - \mathbf{S}_{iB} - \mathbf{S}_{iC} + \mathbf{S}_{iD}) \end{aligned} \quad (4.16)$$

El primer término de la Ec.4.15 es la principal contribución al hamiltoniano Zeeman y el segundo término es la interacción Zeeman residual que se la considera perturbativa

Los términos \mathcal{H}_0 y \mathcal{H}' del hamiltoniano de la Ec. 4.11, que permiten interpretar los espectros experimentales de RPE en aquellas orientaciones del campo magnético externo cercanas a los ejes cristalinos, se definen como:

$$\mathcal{H}_0 = \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \mathcal{H}_{\text{ex1}} + \mathcal{H}_{\text{ex2}} + \mathcal{H}_{\text{ex12}} \quad \text{y} \quad \mathcal{H}' = \mathcal{H}'_{\mathbf{z}} = \beta \cdot \sum_{u=1}^3 \mathbf{s}_u \cdot \mathbf{G}_u \cdot \mathbf{B} \quad (4.17)$$

Para esas orientaciones del campo magnético externo las posiciones de las resonancias de los sitios de Cu(II) de diferentes cadenas están lo suficientemente cerca (Δg chico) para que la interacción por superintercambio \mathcal{H}_{ex12} colapse las resonancias en una sola, como se observa en el espectro de RPE.

La contribución del hamiltoniano \mathcal{H}' de la Ec. 4.17 se puede considerar la más importante al ancho de línea, (Passeggi y Calvo, 1995) entonces:

$$\Delta B_{pp}(\theta, \phi) = (\omega_o^2 \eta / g^3 \mu_\beta) \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \sum_{u=1}^3 \frac{(\mathbf{h} \cdot \mathbf{G}_u \mathbf{h})^2}{\omega_{exu}} + \Delta B_{pp}(0) \quad (4.18)$$

$\Delta B_{pp}(0)$ corresponde al ancho de línea observado cuando el \mathbf{B} se orienta a lo largo de los ejes cristalinos, $g = \frac{1}{3} \text{tr } \mathbf{g}$ es el valor promedio y ω_0 es la frecuencia de resonancia.

En los sistemas en que los iones Cu(II) de una misma cadena están relacionados por una rotación de 180° alrededor del eje c , las dos resonancias se observan en el plano ab donde $\theta = 90^\circ$ la Ec. 4.18 se reduce a

$$\Delta B_{pp}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{\omega_o^2 \eta}{g^3 \mu_\beta} \frac{4 g_{ab}^2 \cos^2 \Phi \sin^2 \Phi}{\omega_{ex1}} + \Delta B_{pp}(0) \quad (4.19)$$

En estos sistemas los sitios A y B forman la cadena **1** y C y D la cadena **2**. La constante de acoplamiento ω_{ex1} que caracteriza el superintercambio débil entre sitios ubicados en distintas cadenas es:

$$\omega_{ex1}^2 = \frac{1}{2\eta^2} (\sum J_{AC}^2 + J_{AD}^2 + J_{BC}^2 + J_{BD}^2)$$

Si $J_{AC} = J_{BD} = J'_{AC}$ y $J_{AD} = J_{BC} = J'_{AD}$ y además $J'_{AC} \approx J'_{AD}$ y teniendo en cuenta solo los dos primeros vecinos se obtiene

$$\omega_{ex1}^2 \approx \frac{4}{\eta^2} (J_{AC}^2) \quad (4.20)$$

El ajuste de los datos experimentales con la Ec. 4.19 permite calcular el parámetro de intercambio débil entre cadenas utilizando la Ec. 4.20.

Ecuaciones similares a las 4.19 y 4.20 se obtienen para los sistemas en que los iones cobre de una misma cadena están relacionados por rotaciones de 180° alrededor de los ejes a y b . Este formalismo se utilizará para determinar las constantes de acoplamiento débil J' entre iones Cu(II) de cadenas vecinas a partir de los espectros

5. Interacción de intercambio y caminos de superintercambio

Modelo de Kahn

El modelo de Kahn se utiliza para interpretar la interacción de superintercambio entre iones Cu(II) de cadenas vecinas con relación a la estructura del camino químico que los une. En forma general, se analiza el sistema AXB, donde A y B son dos centros paramagnéticos con un electrón desapareado cada uno, y X es el puente diamagnético que los une. Se divide a AXB en dos fragmentos AX y XB con el puente diamagnético en común y se definen ϕ_a como el orbital molecular que posee el electrón desapareado (orbital magnético) para el fragmento AX y ϕ_b , para el fragmento XB. La interacción entre los electrones desapareados centrados en A y B originan un estado singlete y otro triplete. Para calcular la diferencia de energía (J) entre estos estados se considera el hamiltoniano electrostático efectivo:

$$\hat{h} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + e^2/r_{12} \quad (4.21)$$

donde todos los electrones excepto los dos electrones desapareados se consideran como pasivos y $\hat{h}(i)$ es el hamiltoniano de un electrón que tiene en cuenta su energía cinética y su interacción con el núcleo y los electrones pasivos. e^2/r_{12} es la repulsión Coulombiana entre los dos electrones. ϕ_a y ϕ_b son autofunciones de los hamiltonianos locales $[\hat{h}(i)]$ y la combinación lineal de ellas representa la parte orbital de las funciones de onda de los dos estados obtenidos con los dos electrones en la configuración fundamental:

$$\varphi_{\pm}(\text{GS}) = (1 \pm S)^{-1/2} [\varphi_a(1) \varphi_b(2) \pm \varphi_a(2) \varphi_b(1)] \quad (4.22)$$

donde el signo + en ambos factores representa el estado singlete y el signo – el estado triplete. En la Ec. 4.22 S es la integral de overlap:

$$S = \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle \quad (4.23)$$

Existen además dos estados adicionales en la configuración excitada, con los dos electrones localizados en A o en B, a una energía U por sobre la configuración fundamental. Si se desprecia la interacción entre la configuración fundamental y la configuración excitada, y se considera S lo suficientemente pequeña para que sus términos cuadráticos puedan no tenerse en cuenta, la separación de energía J entre el triplete y el singlete está dada por

$$J = 2k + 4\beta S \quad (4.24)$$

donde β es la integral de transferencia y k la de intercambio:

$$\beta = \langle \varphi_a(1) | \hat{h}(1) | \varphi_b(1) \rangle \quad (4.25a)$$

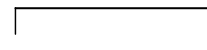
$$k = \langle \varphi_a(1) \varphi_b(2) | e^2/r_{12} | \varphi_a(2) \varphi_b(1) \rangle \quad (4.25b)$$

En la Ec. 4.24 el primer término es siempre positivo y favorece la interacción ferromagnética ($J_F = 2k$) que tiende a orientar los espines en forma paralela y el segundo término, negativo (β y S de signo opuesto), favorece la interacción antiferromagnética ($J_{AF} = 4\beta S$) que tiende a orientar los espines en forma antiparalela. Por lo tanto se puede escribir como

$$J = J_F + J_{AF} \quad (4.26)$$

donde J_F es el intercambio ferromagnético o potencial J_{AF} es el intercambio antiferromagnético o cinético descriptos en el modelo de Anderson.

En los casos de puentes extendidos, a medida que aumentan las distancias entre los iones magnéticos la contribución ferromagnética disminuye (Ec. 4.25b) y la interacción antiferromagnética, gobernada por el overlap S entre los orbitales magnéticos, pasa a ser dominante. Si S es cero, la interacción resultante es ferromagnética y muy pequeña. El rol que desempeña S en la predicción cualitativa de la naturaleza de la interacción en el nuevo compuesto



Capítulo 4

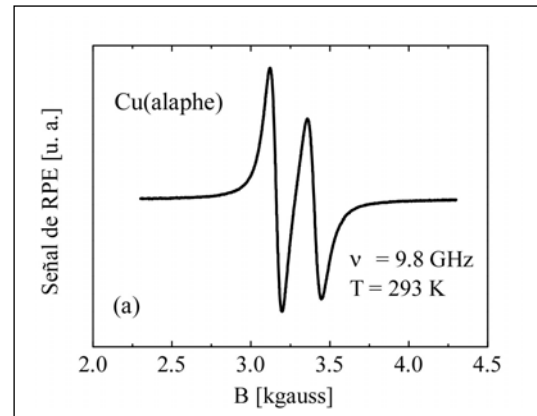
hace a este modelo sumamente útil para analizar la interacción entre dos centros paramagnéticos distantes a través del overlap de las funciones de onda de sus ligantes.

Bibliografía

- Abe, H. H. y K. Ono. 1956. Paramagnetic resonance spectra of some cupric salts. *Journal of the Physical Society of Japan* 11:947 - 956.
- Abragam, A. 1961. The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford University Press: London.
- Bencini, A. y D. Gatteschi. 1990. EPR of Exchange Coupled Systems: Berlin.
- Calvo, R. y M. A. Mesa. 1983. EPR study of electronic and magnetic properties of bis(DL- α -amino-n-butyrate)copper. A layered magnetic system. *Physical Review B* 28:1244-1248.
- Hay, P. J., J. C. Thibeault y R. J. Hoffman. 1975. Orbital interactions in metal dimer complexes. *Journal of American Chemical Society* 97:4885 -4899.
- Kahn, O. y B. J. Briat. 1976. Exchange interaction in polynuclear complexes. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions II*:268-281.
- Kahn, O. 1993. Molecular Magnetism. Wiley - VCH: New York.
- Passeggi, M. C. G. y R. Calvo. 1995. Evaluation by EPR of the exchange interactions coupling anisotropic spins at symmetry-related sites in paramagnetic crystals. *Journal of Magnetic Resonance. Series A* 114:1-11.
- Weil, J. A., J. R. Bolton y J. E. Wertz. 1994. Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications. John Wiley & Sons, Inc.: New York.

Capítulo 5

Resultados experimentales



En este capítulo se describen los espectros obtenidos por RPE y el método para determinar los tensores- g cristalinos a partir de los parámetros que surgen del ajuste de los espectros. Posteriormente se indica el procedimiento seguido para obtener los tensores- g moleculares a partir de los tensores- g cristalinos. Por último se describe el cálculo del parámetro de acoplamiento débil J' a partir del ajuste de la variación angular del ancho de línea y se discuten los errores involucrados en su determinación.

1. Espectros obtenidos

Se estudiaron por RPE en banda X (9.8 GHz) monocristales de los complejos Cu(alaphe), Cu(leutyr) y Cu(tyr)₂ y en banda Q (33.9 GHz), Cu(tyrleu) y Cu(tyr)₂ a temperatura ambiente. Todos los espectros obtenidos mostraron una sola línea para todas las orientaciones de campo magnético (**B**) en *dos* de los planos cristalinos. En el *tercer* plano se observó *una resonancia* para las direcciones de **B** cercanas a los ejes y *dos resonancias* para el resto de las orientaciones, la Figura 5.1 muestra los espectros de una y dos líneas para uno de los complejos estudiados.

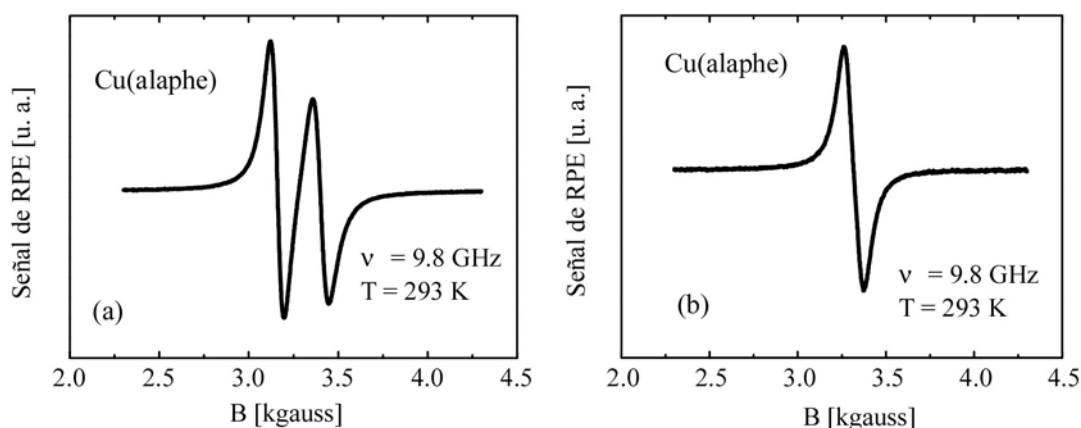


Figura 5.1: Espectros de RPE de Cu(alaphe) obtenidos en el plano *ac* para (a) $\theta = 50^\circ$ y (b) $\theta = 87^\circ$

Los espectros que mostraban una sola resonancia se ajustaron con la derivada de una función lorentziana y se determinaron los parámetros B_0 y ΔB_{p-p} (posición y ancho pico a pico) de las resonancias. Los espectros de dos líneas se ajustaron con una función que es la suma de dos derivadas de lorentzianas y se determinaron los parámetros B_{01} , B_{02} , ΔB_{p-p1} y ΔB_{p-p2} correspondientes a las posiciones y anchos pico a pico de cada una de las resonancias.

Se evaluaron los factores g correspondientes a las posiciones de cada una de las líneas de resonancia a través de la ecuación $g = \hbar\omega/\beta B_0$. A partir de los valores calculados del factor- g para las distintas orientaciones del campo magnético en la terna *abc* se obtuvieron las componentes de los tensores cristalinos g_1^2 y g_2^2 definidos en la Ec. 4.13 a través del ajuste de cuadrados mínimos con la función

$$g^2(\theta, \phi) = \mathbf{h} \mathbf{g} \mathbf{g} \mathbf{h} \quad (5.1)$$

donde $\mathbf{h} = \mathbf{B}/|\mathbf{B}| = (\sin\theta \cos\phi, \sin\theta \sin\phi, \cos\theta)$. En el plano de dos líneas, se seleccionaron para el ajuste solo las orientaciones en las que las señales se observaban bien separadas. La Figura 5.2 muestra las variaciones angulares de g^2 para cada compuesto, las líneas sólidas se obtuvieron con las componentes de los tensores g_1^2 y g_2^2 que se indican en la Tabla 5.1.

2. Tensor- g cristalino y tensor- g molecular

Las componentes de los *tensores moleculares* (g_A, g_B, g_C y g_D) se calcularon a partir de los tensores cristalinos g_1 y g_2 según la Ec. 4.13 utilizando el método de Abe y Ono (1956) según la descripción de Calvo y Mesa (1983). Como parte de la información se pierde al realizar el promedio en el colapso por intercambio de las resonancias, se asume que, como los iones Cu(II) tienen coordinación cuadrada piramidal o planar, el tensor- g molecular tiene simetría axial con g_{\perp} en el plano de los ligandos ecuatoriales y g_{\parallel} en la dirección normal. Entonces, el tensor molecular es diagonal en una terna (x_m, y_m, z_m) definida sobre el sitio de Cu(II), con x_m y y_m en el plano de coordinación y z_m perpendicular a él. Las componentes g_{\perp} y g_{\parallel} de cada sitio son idénticas (describen propiedades de la misma molécula) y los tensores moleculares de cada sitio solo difieren en sus orientaciones con respecto a la terna abc .

La orientación del sitio A en el sistema abc queda definida por θ_m y ϕ_m (ángulos polar y azimutal correspondientes a la dirección perpendicular al plano de ligandos en el sitio A). 2α es el ángulo entre las normales a los sitios que integran las cadenas. Las ecuaciones detalladas en el trabajo de Calvo y Mesa (1983) permiten calcular g_{\perp} , g_{\parallel} , θ_m , ϕ_m y 2α a partir de los tensores experimentales y los valores obtenidos se incluyen en la Tabla 5.1. Esta Tabla muestra además, los valores de θ_m , ϕ_m y 2α los obtenidos a partir de los datos cristalográficos. Esos resultados muestran un buen acuerdo para todos los complejos estudiados, por lo que se verifica la validez de la aproximación de simetría axial para los tensores moleculares.

En $\text{Cu}(\text{tyr})_2$ existen diferencias entre los valores de 2α , θ_m y ϕ_m calculados en banda X y en banda Q y la Tabla 5.1 muestra mayor incerteza en la determinación de uno de los autovectores. Para $\text{Cu}(\text{leutyry})$ el valor obtenido de g_{\perp} no es el esperado de acuerdo con la Ec. 4.3. Ese resultado muestra las incertezas en la orientación del cristal sobre el portamuestras como consecuencia de que los monocristales de este complejo deben cubrirse de una capa de aceite mineral durante la realización de las mediciones para evitar que se destruyan en contacto con el aire.

Los valores de g_{\perp} y g_{\parallel} de los compuestos estudiados [teniendo en cuenta las consideraciones del caso $\text{Cu}(\text{leutyry})$] están en acuerdo con los previstos por la Ec. 4.3 que considera que la anisotropía del tensor- g molecular está determinada por la interacción espín-órbita del ión $\text{Cu}(\text{II})$ en un campo cristalino octaédrico distorsionado.

3. Ancho de línea: estimación del parámetro de intercambio débil J'

La Figura 5.3 muestra para cada compuesto, las variaciones angulares de los anchos de línea pico a pico ΔB_{p-p1} y ΔB_{p-p2} en los planos donde se observan dos líneas y en la Figura 5.4 las variaciones angulares correspondientes a los planos donde se observa una sola línea.

La *frecuencia de intercambio* ω_{ex} entre cadenas se determina a partir del ajuste de la variación angular ΔB_{p-p} en la zona en que las señales se encuentran colapsadas en el plano de dos líneas a través de:

$$\Delta B_{pp}(\alpha) = A \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha) + \Delta B_{pp}(0) \quad (5.2)$$

donde α es θ o ϕ de acuerdo con el plano cristalino en que se observen las dos resonancias y $\Delta B_{pp}(0)$ el valor del ancho de línea pico a pico en el eje cristalino (Costa-Filho *et al.*, 1999). En la Tabla 5.2 se indican los valores obtenidos de A para cada complejo y la Figura 5.3 muestra las líneas sólidas que se obtuvieron con los ajustes. El parámetro A en la Ec. 5.2 se puede escribir de acuerdo a la Ec. 4.19 como:

$$A = (2\pi/3)^{1/2} \omega_0^2 \hbar 4g_{nd}^2/g^3\beta\omega_{ex} \quad (5.3)$$

donde ω_0 es la frecuencia de microonda, g_{nd} la componente no diagonal no nula de \mathbf{g}_1 y $g = \frac{1}{3} \text{tr } \mathbf{g}_1$.

Las *frecuencias de intercambio* ω_{ex} correspondientes a cada compuesto se determinan utilizando la Ec.5.3. Las constantes de *intercambio débil* J' se calculan a partir de los valores de ω_{ex} utilizando la Ec. 4.20 (Levstein *et al.*, 1988; Passeggi y Calvo, 1995). Los resultados obtenidos se incluyen en la Tabla 5.2.

Análisis de los errores en la determinación de J'

La determinación de J' se ve afectada por errores originados en: a) la dificultad para encontrar el ángulo límite entre los regímenes de líneas colapsadas y separadas y b) errores de orientación en el montaje del monocristal. Para determinar cuantitativamente una cota de error se realizaron los ajustes en la zona en que las señales se encuentran colapsadas alrededor de cada eje cristalino en el plano en el que se observan dos líneas y se compararon los resultados que se indican en la Tabla 5.2. Las incertezas en el parámetro A que surgen del ajuste determinan un error menor a 1 mK en $|J'/k|$ para todos los complejos, excepto para Cu(leutyrr) debido a las dificultades en la orientación.

Para verificar que los valores de J' obtenidos por este método son comparables con los informados a partir de otras determinaciones, se calculó J' para Cu(tyr)₂ utilizando el procedimiento descrito por Martino y *et al.* (1995; 1996). Este método, basado en la teoría de Anderson, determina el valor de J' con los datos obtenidos de la *posición* de cada línea en la zona cercana al colapso de las resonancias en banda X y banda Q. Se obtuvo como resultado $|J'/k| = 0.004\text{K}$. Este valor permite estimar una cota de 2 mK en la determinación de $|J'/k|$.

El análisis de los errores muestra que los valores de obtenidos para Cu(leutyrr), Cu(tyrleu) y Cu(tyr)₂ no son significativamente diferentes, y se observa, además, que el valor de J'/k correspondiente a Cu(alaphe) es aproximadamente un orden de magnitud menor.

Tabla 5.1. Valores de las componentes de los tensores \mathbf{g}_1^2 y \mathbf{g}_2^2 de cada uno de los complejos estudiados en la terna cristalina abc obtenidos ajustando los datos experimentales de la Figura 5.2 con la Ec. 5.1 (difieren solo en el signo de la componente no diagonal). $(g^2)_1$, $(g^2)_2$ y $(g^2)_3$ y \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 son los autovalores y los autovectores de \mathbf{g}_1^2 en dicha terna. Se incluyen además, los valores obtenidos de $g_{||}$, g_{\perp} , 2α , θ_m y ϕ_m calculados a partir de los resultados del experimento de RPE y $2\alpha^{\text{cris}}$, θ_m^{cris} y ϕ_m^{cris} obtenidos de los datos cristalográficos.

| | Cu(leuty) | Cu(tyrleu) | Cu(tyr) ₂ | | Cu(alaphe) |
|------------------------------------|----------------|----------------|----------------------|----------------|-----------------|
| | BX | BQ | BQ | BX | BX |
| $(g^2)_{xx}$ | 4.329(5) | 4.134(3) | 4.9615(6) | 4.982(4) | 4.4081(5) |
| $(g^2)_{yy}$ | 4.627(5) | 4.232(3) | 4.3217(6) | 4.405(4) | 4.3149(5) |
| $(g^2)_{zz}$ | 4.199(5) | 4.703(3) | 4.2465(6) | 4.245(3) | 4.6804(5) |
| $(g^2)_{xy}$ | $\pm 0.428(6)$ | 0 | $\pm 0.2368(9)$ | $\pm 0.268(3)$ | 0 |
| $(g^2)_{zx}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\pm 0.3372(7)$ |
| $(g^2)_{zy}$ | 0 | $\pm 0.269(4)$ | 0 | 0.012(4) | 0 |
| $(g^2)_1$ | 4.021(7) | 4.112(4) | 4.2438(8) | 4.243(4) | 4.1805(7) |
| $(g^2)_2$ | 4.924(7) | 4.820(4) | 5.0396(8) | 5.087(4) | 4.9079(7) |
| $(g^2)_3$ | 4.199(5) | 4.134(3) | 4.2466(6) | 4.302(4) | 4.3149(5) |
| \mathbf{a}_1 | 0.811(2) | 0 | 0.3133(7) | 0.06(2) | 0.8290(3) |
| | $\pm 0.585(3)$ | $\pm 0.911(2)$ | $\pm 0.9496(3)$ | $\pm 0.18(5)$ | 0 |
| | 0 | 0.405(4) | 0 | $\pm 0.98(1)$ | $\pm 0.5593(5)$ |
| \mathbf{a}_2 | 0.793(5) | 0 | 0.9496(3) | 0.930(1) | 0.5593(5) |
| | $\pm 0.609(7)$ | $\pm 0.405(4)$ | $\pm 0.3133(7)$ | $\pm 0.366(4)$ | 0 |
| | 0 | 0.911(2) | 0 | $\pm 0.005(4)$ | $\pm 0.8290(3)$ |
| \mathbf{a}_3 | 0 | 1 | 0 | 0.360(5) | 0 |
| | 0 | 0 | 0 | $\pm 0.91(1)$ | 1 |
| | 1 | 0 | 1 | $\pm 0.19(6)$ | 0 |
| $g_{//}$ | 2.258 | 2.201 | 2.2455(6) | 2.269 | 2.2459(6) |
| g_{\perp} | 2.005 | 2.027 | 2.0601(6) | 2.060 | 2.0446(6) |
| $2\alpha, 2\alpha^{\text{cris}}$ | 140, 132 | 159, 160 | 173, 156 | 150, 156 | 133, 135 |
| $\theta_m, \theta_m^{\text{cris}}$ | 70, 66 | 154, 152 | 86, 78 | 75, 78 | 139, 135 |
| $\phi_m, \phi_m^{\text{cris}}$ | 37, 37 | -66, -68 | 18, 18 | 21, 18 | 37, 33 |

Tabla 5.2: Valores del parámetro A obtenido ajustando los datos experimentales de ancho de línea de la Figura 5.3 en las orientaciones cercanas a los ejes cristalinos con la Ec. 5.2 para cada uno de los complejos estudiados. Se incluyen los valores de las constantes de intercambio débil calculados a partir de la Ec. 4.20.

| | Cu(leutyr) (i) | | Cu(tyrleu) (ii) | Cu(tyr) ₂ (iii) | | Cu(alaphe) (iv) |
|-------------------|----------------|--------------|-----------------|----------------------------|--------------|--------------------------|
| | Eje <i>a</i> | Eje <i>b</i> | Eje <i>b</i> | Eje <i>a</i> | Eje <i>b</i> | Ejes <i>a</i> y <i>c</i> |
| A[gauss] | 1985(43) | 1016(68) | 6520(70) | 606(12) | 654 | 2549(138) |
| <i>J'</i> /k [K] | 0.0051(1) | 0.0099(7) | 0.0076(1) | 0.0055(1) | 0.0057 | 0.00095(5) |
| <i>J'</i> /k [K] | 0.008(3) | | 0.0076(1) | 0.0056(1) | | 0.00095(5) |

- i. La diferencia importante entre los valores del parámetro A para los ejes se debe a que las mediciones no se realizaron exactamente en el plano cristalino debido a las dificultades de orientación de la muestra. Estos ajustes se observan en la Figura 5.3-a.
- ii. En Cu(tyrleu) se dispusieron de datos solo para realizar el ajuste en el eje *b*. (Figura 5.3-b)
- iii. Para Cu(tyr)₂ se utilizaron solo los datos de experimento en Banda X porque los datos de Banda Q mostraban muy pocas orientaciones para las cuales se observaba una sola señal. (Figura 5.3-c).
- iv. A partir de los ajustes que se muestran en la Figura 5.3-d se obtuvo para cada eje el mismo valor del parámetro A (buen acuerdo con los datos experimentales en los dos casos).

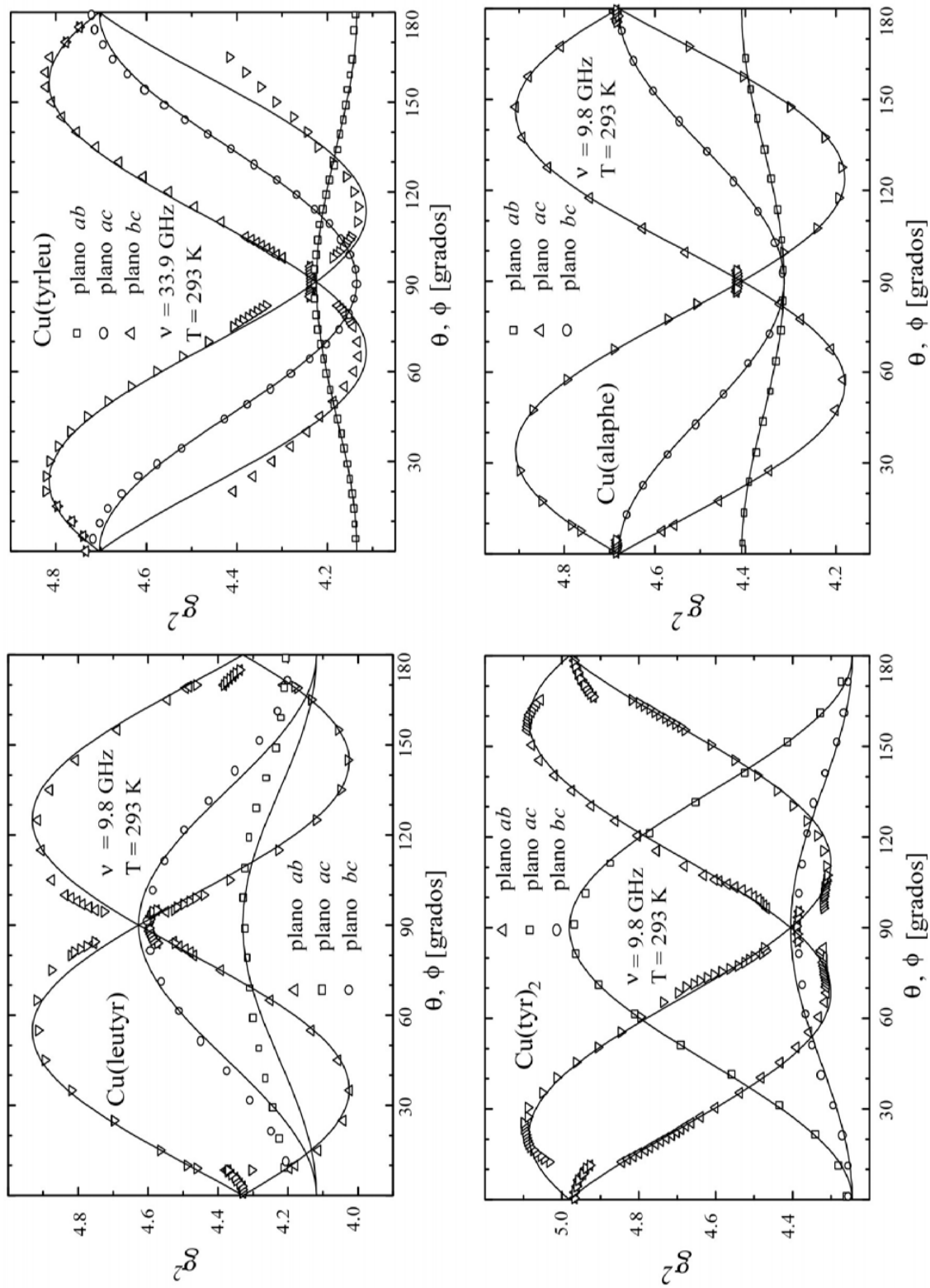


Figura 5.2. Variación angular de los tensores cristalinos g^2 para los compuestos estudiados. Las líneas sólidas se obtuvieron con los parámetros de la Tabla 5.1 y la Ec. 5.1

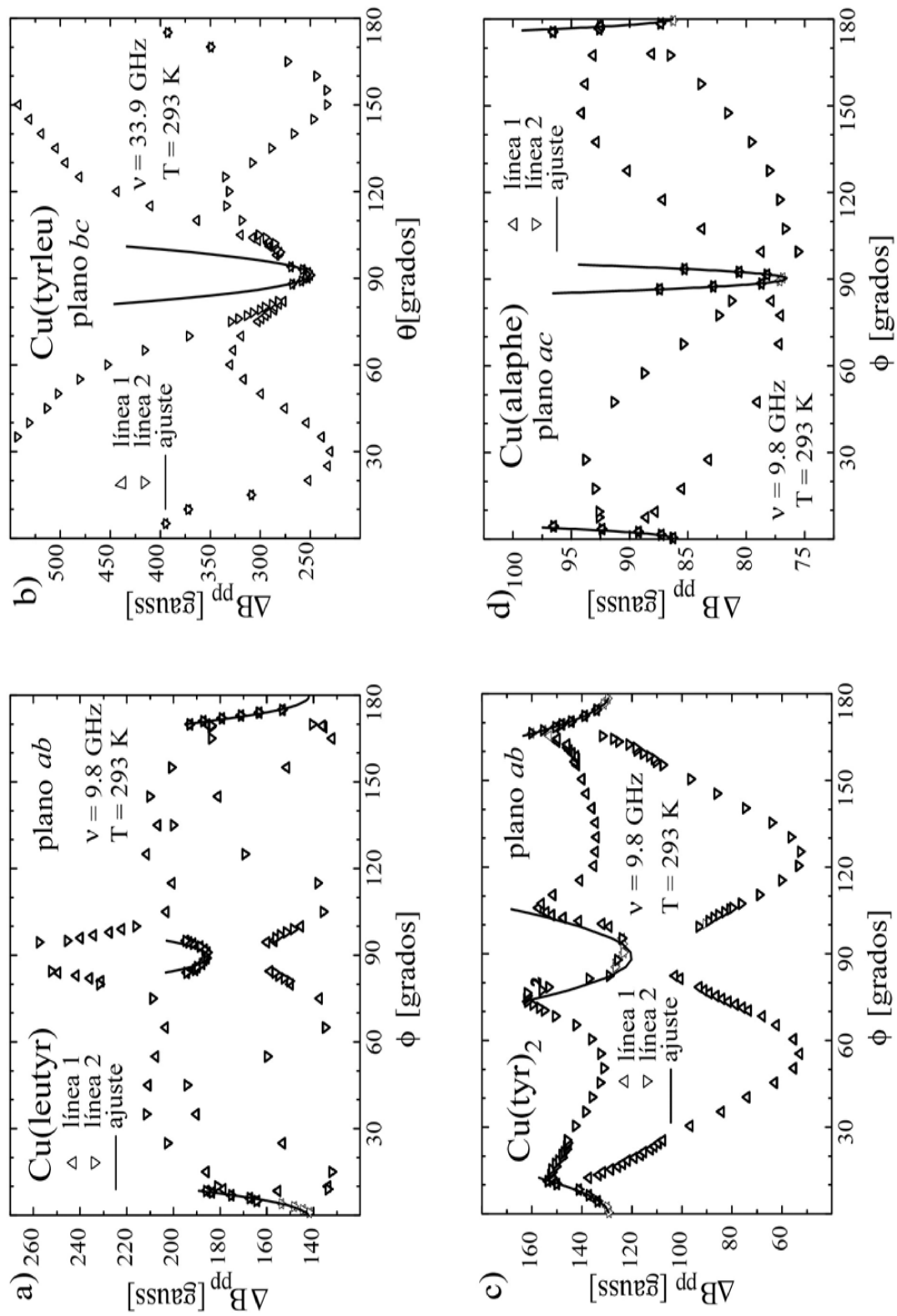


Figura 5.3. Variaciones angulares de los anchos pico a pico en los planos de dos líneas a) Cu(leutyrr), b) Cu(tyrleu), c) Cu(tyr)₂ y d) Cu(alaphe). Las líneas sólidas se obtuvieron con los parámetros de la Tabla 5.2 y la Ec. 5.2.

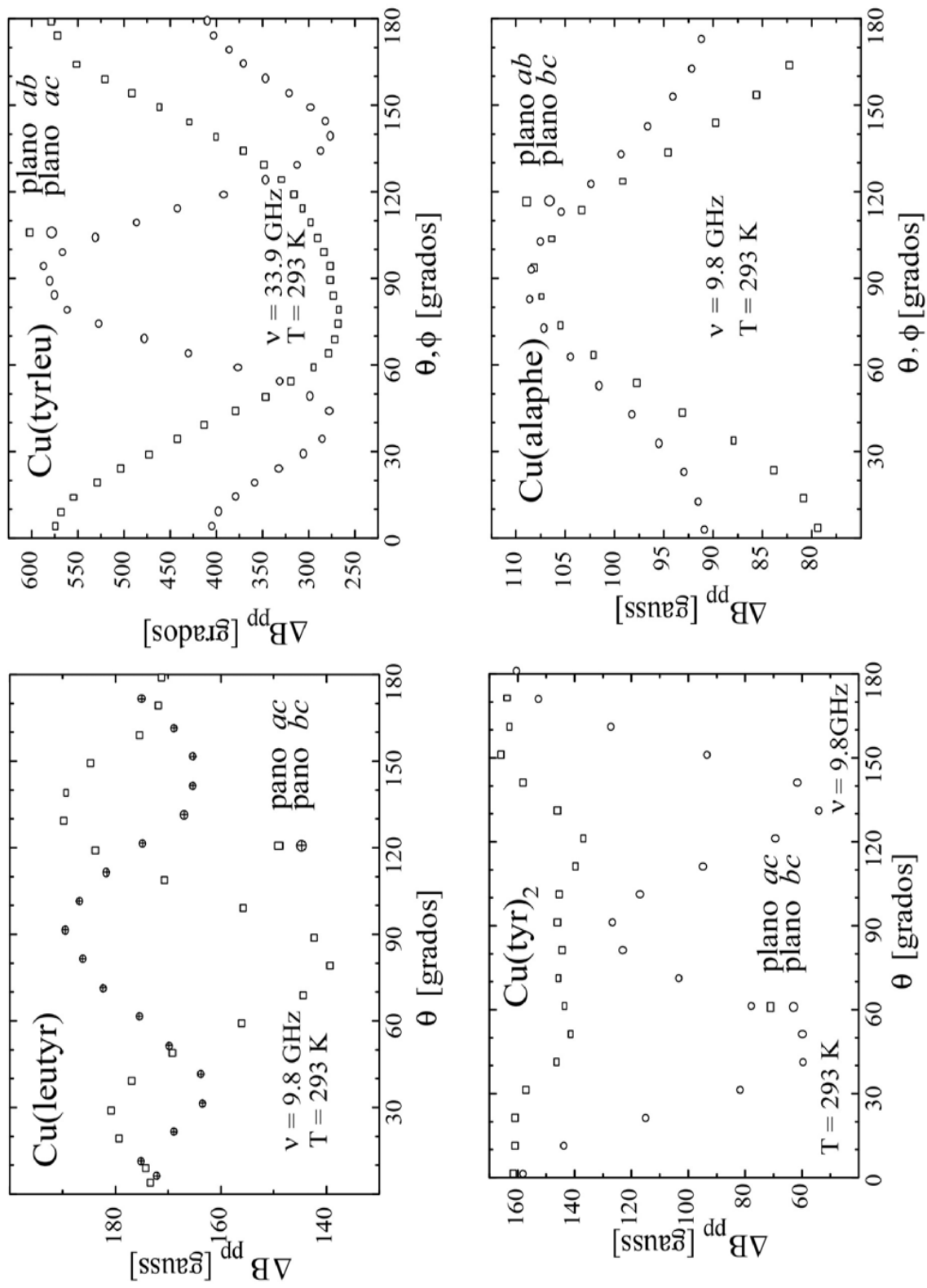


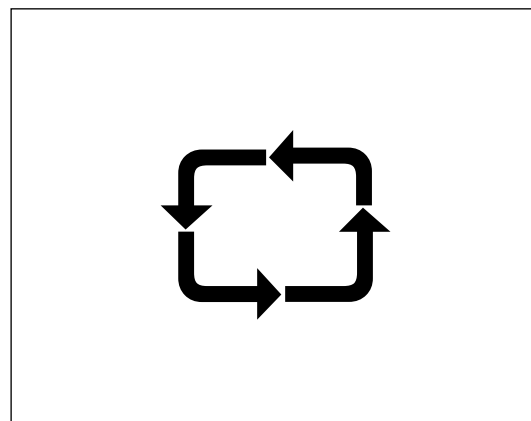
Figura 5.4. Variaciones angulares de los anchos pico a pico en los planos de una línea para todos los compuestos estudiados

Bibliografía

- Abe, H. H. y K. Ono. 1956. Paramagnetic resonance spectra of some cupric salts. *Journal of the Physical Society of Japan* 11:947 - 956.
- Calvo, R. y M. A. Mesa. 1983. EPR study of electronic and magnetic properties of bis(DL- α -amino-n-butyrate)copper. A layered magnetic system. *Physical Review B* 28:1244-1248.
- Costa-Filho, A. J., C. E. Munte, C. Barberato, E. E. Castellano, M. M.P.D., R. Calvo y O. R. Nascimento. 1999. Crystal structures and magnetic properties of $\text{CuX}_2(\text{pdmp})_2$ complexes (X = Br, Cl). *Inorganic Chemistry* 38:4413-4421.
- Levstein, P. R., C. A. Steren, A. M. Gennaro y R. Calvo. 1988. EPR of layered magnetic metal-amino acid salts II. *Chemical Physics* 120:449-459.
- Martino, D., M. C. G. Passeggi y R. Calvo. 1995. Magnetic interactions in $\text{Cu}(\text{L-isoleucine})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: An EPR measurement. *Physical Review B* 52:9466.
- Martino, D., M. C. G. Passeggi, R. Calvo y O. Nascimento. 1996. EPR spectroscopy and exchange interaction parameters in $\text{Cu}(\text{glycine})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Physica B* 225:63-75.
- Passeggi, M. C. G. y R. Calvo. 1995. Evaluation by EPR of the exchange interactions coupling anisotropic spins at symmetry-related sites in paramagnetic crystals. *Journal of Magnetic Resonance. Series A* 114:1-11.

Capítulo 6

Interacciones magnéticas y caminos de superintercambio



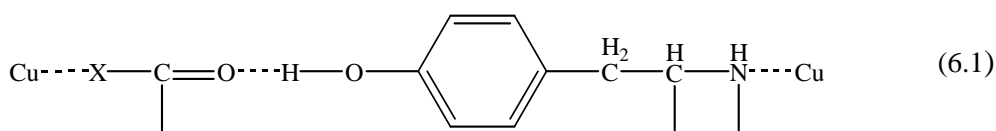
En este trabajo, se planteó como **objetivo** medir las magnitudes del acoplamiento de superintercambio transmitidas por caminos químicos de longitudes muy similares, formados por cadenas laterales de aminoácidos, que incluyen diferentes tipos de puentes de hidrógeno y analizarlas en término de modelos empíricos. Para ello se eligieron los complejos [Cu(leuty)], [Cu(tyrleu)], [Cu(tyr)₂] y [Cu(alaphe)]. Las estructuras de estos compuestos presentan las características necesarias para cumplir con el objetivo propuesto.

En este capítulo se discuten las características estructurales de los compuestos estudiados y se las relaciona con las magnitudes de los acoplamientos por superintercambio J y J' que fueron definidos en el Capítulo 1. Se estiman valores de J en esos compuestos sobre la base de estudios magnéticos realizados en compuestos similares. Los resultados obtenidos en este trabajo para J' se analizan detalladamente en función de las características estructurales cuyas semejanzas permiten determinar el rol de los diferentes puentes de hidrógeno en la transmisión de la interacción por superintercambio.

1. Características estructurales de los compuestos estudiados

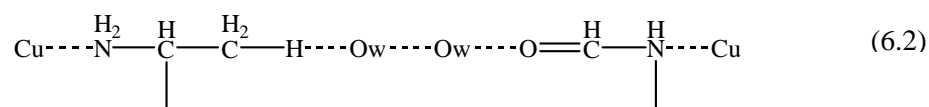
En todos los compuestos estudiados los sitios metálicos están conectados por dos tipos de caminos químicos:

- Los *puentes carboxilato* que conectan iones Cu(II) formando cadenas infinitas a lo largo de uno de los ejes cristalinos. Se pueden clasificar como “uniones fuertes” y transmiten la interacción por superintercambio caracterizada por una constante de acoplamiento J .
- Los *puentes químicos formados por los grupos laterales de los aminoácidos ligados por puentes de hidrógeno* que conectan iones Cu(II) de cadenas vecinas. Se pueden clasificar como “uniones débiles” y transmiten la interacción por superintercambio caracterizada por una constante de acoplamiento J' , donde $|J'| \ll |J|$. Estos caminos extendidos tienen características comunes:
 - ✓ tienen una longitud (suma de las distancias entre los átomos que forman el camino) de aproximadamente 19 Å en todos los compuestos,
 - ✓ en tres de los compuestos [Cu(leutyr), Cu(tyrleu) y Cu(tyr)₂] los caminos están formados por 12 átomos diamagnéticos (esquema 6.1)



donde $X = \text{N}$ en los dos primeros casos y $X = \text{O}$ en Cu(tyr)₂. La cadena lateral de la tirosina tiene un grupo fenilo que se une por un puente de hidrógeno fuerte del tipo “puente de hidrógeno asistido por resonancia” (RAHB) al grupo carbonilo de la cadena vecina. En ese camino químico se destacan tres “componentes”: las uniones σ (enlaces saturados entre N–C o C–C), los dobles enlaces alternados que permiten estabilizar el puente de hidrógeno (el grupo fenilo y el grupo carboxilo o amida) y el puente de hidrógeno fuerte.

- ✓ en Cu(alaphe) el camino químico está formado por 9 átomos diamagnéticos (esquema 6.2):



los puentes de hidrógeno que unen las cadenas laterales incluyen a dos moléculas de agua.

En este camino químico están presentes: las uniones σ (enlaces saturados entre N–C o

C–C), el doble enlace del grupo amida, dos puentes de hidrógeno débiles (C–H---O_w y O_w-

--O_w) y uno moderado (O_w---O=C).

2. Interacción de superintercambio (J) transmitida por puentes carboxilato.

Las mediciones de las propiedades magnéticas en los compuestos estudiados que conducen a determinar los valores de J entre iones Cu(II) vecinos dentro de las cadenas se están realizando en colaboración con investigadores de la Universidad Federal de Río de Janeiro y no se analizan en esta tesis (Ferreira Chagas *et al.*, en realización). Sin embargo, se puede inferir el orden de magnitud de la constante de acoplamiento J a partir de los estudios de propiedades magnéticas realizados en otros compuestos similares. Los puentes carboxilato que unen iones Cu(II) a una distancia aproximada de 5 Å se clasifican como *syn-anti*, conformación que surge cuando un ligante actúa como tridentado con respecto a un ión Cu(II) y como monodentado con el ión Cu(II) vecino (en este caso la molécula de dipéptido). Colacio *et al.* (1992, 2000) reportaron las magnitudes de J en compuestos donde iones Cu(II) unidos por puentes carboxilato *syn-anti* forman cadenas helicoidales paralelas a un eje cristalino. En todos los casos ellos obtienen magnitudes de J/k comprendidas entre 4 y 6 K. Por otro lado, Costa-Filho *et al.* (2001) midieron la constante de acoplamiento por superintercambio entre iones Cu(II) unidos por ese tipo de puente carboxilato en el complejo de Cu(II) con el dipéptido L-triptofil-glicina obteniendo $J/k = 3.9$ K. Este complejo es muy similar a los estudiados en este trabajo. En todos los casos esas interacciones son ferromagnéticas. *Estos antecedentes permiten inferir que en los compuestos estudiados en este trabajo las constantes de acoplamiento J son ferromagnéticas, del orden de unos pocos grados Kelvin.*

3. Interacción de superintercambio (J') transmitida por caminos químicos extendidos.

Los experimentos de RPE en monocristales permitieron medir las constantes de acoplamiento J' entre iones Cu(II) de cadenas vecinas de todos los compuestos de la serie presentada. Con la sensibilidad y selectividad de esta técnica se logró evaluar acoplamientos por superintercambio J' débil, del orden de unos pocos mK, en presencia de constantes de acoplamiento por superintercambio fuerte J mil veces superiores.

Los valores de la constante de acoplamiento débil J' obtenidos en Cu(leuty), Cu(tyrleu) y Cu(tyr)₂ son 0.008(3) K, 0.0076(1) K y 0.0056(1) K respectivamente. El análisis de los errores en esas determinaciones, realizado en el Capítulo 5, permite afirmar que esos valores no son significativamente diferentes. Para Cu(alaphe), la constante de acoplamiento J' medida es 0.00095(5) K, aproximadamente un orden de magnitud menor.

Interacciones que determinan el valor de J'

Un análisis cualitativo acerca del origen de las interacciones que determinan el valor de J' puede hacerse usando los resultados de Hoffmann y colaboradores (1994) quienes analizaron los valores de acoplamiento por intercambio menores a 0.1 cm⁻¹ determinados por RPE en compuestos de Cu(II). Esos autores propusieron una expresión empírica que relaciona los valores límites del acoplamiento por superintercambio (J_{lim}) y la longitud de los puentes diamagnéticos (R):

$$|J_{lim}| = 5.9 \exp(-0.335R) \quad (6.1)$$

La Figura 6.1 muestra la curva expresada por la Ec. 6.1 y los valores experimentales de acoplamiento J' obtenidos para los compuestos estudiados expresados en unidades de cm⁻¹. Se incluyen además los valores máximos y mínimos de la interacción dipolar magnética en las mismas unidades, dada por:

$$|J_{dip}| = 0.2167 g^2 R^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (6.2)$$

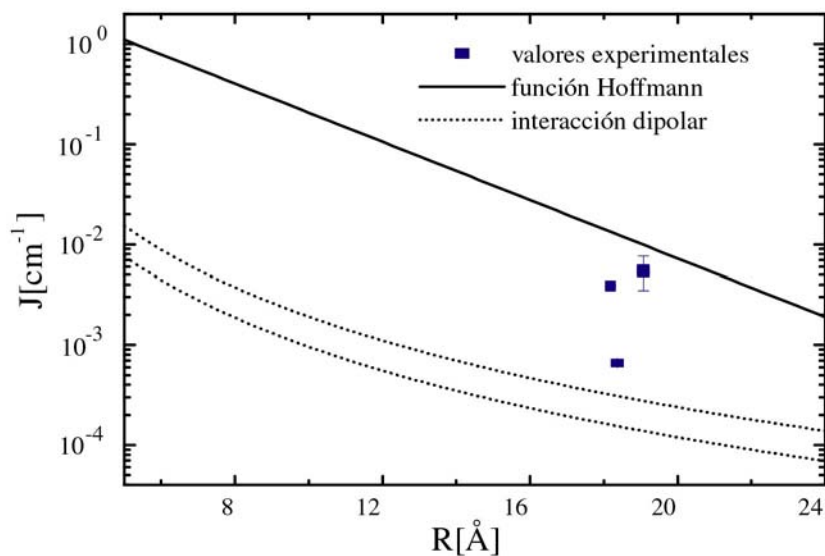


Figura 6.1: Valores experimentales de acoplamiento por intercambio obtenidos para los compuestos estudiados. La línea continua muestra la función propuesta por Hoffmann en la Ec. 6.1. Las líneas punteadas indican los valores máximos y mínimos de la interacción dipolar magnética dada por la Ec. 6.2.

intercambio débil y son superiores a los valores máximos de la interacción dipolar magnética. Este resultado indica que la interacción entre iones Cu(II) de cadenas vecinas es fundamentalmente *interacción de superintercambio* y no está relacionada con una interacción dipolar magnética.

Características de los caminos químicos y las magnitudes de superintercambio

Se discuten a continuación los factores estructurales que determinan la semejanza de los tres primeros valores de las constantes de superintercambio y la diferencia de un orden de magnitud respecto a Cu(alaphe).

El *primer factor estructural* que se analizó fue la distancia lineal entre iones Cu(II) de cadenas vecinas que está detallada en la Tabla 2.1. Esos valores son prácticamente iguales para Cu(leutyry) y Cu(alaphe) (11.02 Å y 11.07 Å respectivamente), es menor en Cu(tyrleu) (9.73 Å) y mayor en Cu(tyr)₂ (13.51 Å). Se observa fácilmente que no existe relación clara entre esas distancias y los valores de las constantes de acoplamiento J' medidas por RPE. Se descarta, en consecuencia, a este factor como determinante de las magnitudes de las constantes de acoplamientos por superintercambio.

El *segundo factor estructural* que se analizó fue la longitud de los caminos químicos entre iones Cu(II) de cadenas vecinas calculada como suma de las distancias entre los átomos que los integran. Estos valores están indicados en la Tabla 2.1 y son muy similares para todos los complejos (varían entre 18.18Å y 19.09Å). Entonces, este factor tampoco es determinante de la diferencia de acoplamiento por intercambio observada. Sin embargo, esta semejanza permitió considerar a la longitud del camino químico como un factor constante cuando se identificaron las variables estructurales que determinan los valores de J' medidos.

En el capítulo 4 se describió el modelo de Kahn para la interacción de superintercambio que permite expresar a la separación de energía entre el triplete y el singlete como la suma del intercambio ferromagnético y antiferromagnético (Ec. 4.26). Estas componentes se describen en las Ec. 4.24 y 4.25. En los casos de puentes extendidos (como los que ligan los iones Cu(II) de cadenas vecinas) a medida que aumentan las distancias entre los iones magnéticos la contribución ferromagnética disminuye (Ec. 4.25b) y la interacción antiferromagnética, gobernada por el overlap S entre los orbitales magnéticos (Ec. 4.23), pasa a ser predominante. Si S es cero, la interacción resultante es ferromagnética y muy pequeña. El rol que desempeña S en la predicción cualitativa de la naturaleza de la interacción hace a este modelo sumamente útil para analizar la interacción entre dos centros paramagnéticos distantes a través del overlap de las funciones de onda de sus ligantes.

El *tercer factor* que se analizó como posible determinante de la magnitud de la constante de acoplamiento por superintercambio es la *covalencia* de los enlaces entre los átomos diamagnéticos que integran el camino químico. De acuerdo con el modelo de Kahn, la continuidad del overlap entre las funciones de onda del puente químico determina la contribución *antiferromagnética* al acoplamiento por superintercambio (Ec. 4.24). Ese overlap es diferente para distintas “componentes” del camino químico, como enlaces saturados o puentes de hidrógeno, por lo cual no todos los tramos contribuyen de la misma manera a la transmisión del superintercambio.

Para analizar la contribución de cada “componente” de un camino químico a la magnitud de la constante de acoplamiento J' , se plantea un *modelo empírico simple* tomando ideas básicas del modelo de “pathway” desarrollado por Onuchic y Beratan (1990) para analizar velocidades de

transferencia electrónica en proteínas. Dentro del modelo se propone que la contribución al superintercambio de cada componente del camino químico se puede representar con un factor $e^{-\lambda_i}$ donde λ_i es un número positivo que representa la “resistividad” de ese tramo para transmitir el acoplamiento por superintercambio. Entonces se puede expresar la constante de acoplamiento J de la siguiente manera:

$$J = J_0 \prod_i e^{-\lambda_i} \quad (6.3)$$

donde $e^{-\lambda_i}$ es un factor comprendido entre 0 y 1 y J_0 la magnitud de la constante de superintercambio de referencia. Si la “resistividad” de un tramo del camino químico es tan alta que impide la transmisión de la interacción (λ_i grande), el factor $e^{-\lambda_i}$ resulta cercano a cero con lo que disminuye claramente la magnitud del superintercambio respecto del valor de referencia J_0 . Por el contrario, si el tramo del camino transmite sin dificultad el acoplamiento, su resistividad es muy baja, $e^{-\lambda_i}$ se aproxima a uno y determina el valor de J_0 . En una primera aproximación se considera que el doble enlace entre dos átomos es la “componente” que facilita en mayor grado la transmisión del superintercambio; es la unión que determina la menor distancia entre los núcleos y en consecuencia la mayor probabilidad de superposición de sus orbitales. A ese doble enlace (DE) le asignamos un coeficiente $\lambda_{DE} = 0$. Para asignar un coeficiente a los enlaces σ simples se compararon las distancias estándar de los enlaces simples C–O y C–C con respecto a las de los dobles enlaces C=O y C=C: $d_{C-O}/d_{C=O} \approx d_{C-C}/d_{C=C} \approx 1.15$ y se definió $\lambda_\sigma = \ln(d_{C-O}/d_{C=O}) \approx \ln(d_{C-C}/d_{C=C}) \approx \ln(1.15) = 0.14$. Para asignar los coeficientes a los puentes de hidrógeno (PH) se definió $\lambda_{PH} = \ln(d_{O...O}/d_{C=O})$. Esta expresión permite caracterizar a cada puente de hidrógeno según la distancia entre sus átomos donador-aceptor, uno de los parámetros geométricos que tiene relación directa con el overlap entre los orbitales de dichos átomos (Desplanches *et al.*, 2002). Para el caso del puente de hidrógeno fuerte (PHF) presente en el camino del esquema 6.1 se calcula $\lambda_{PHF} = \ln(d_{O...O}/d_{C=O}) \approx \ln(2.14) = 0.76$. La expresión de J (designada como J_T) para el camino químico de los tres primeros complejos formado por 3 enlaces σ y el puente de hidrógeno fuerte, se obtiene reemplazando los valores calculados de λ_i en la Ec. 6.3 (no se incluyen los factores de los dobles enlaces alternados por considerarlos igual a 1). De la misma manera, para el puente químico del

complejo Cu(alaphe) (esquema 6.2) se calculan los coeficientes para los puentes de hidrógeno moderados (PHM) y débiles (PHD1 y PHD2): $\lambda_{\text{PHD1}} \approx 0.80$, $\lambda_{\text{PHD2}} \approx 0.99$ y $\lambda_{\text{PHM}} \approx 0.8$. La expresión de J' (designada como J'_{AP}), calculada a través de la Ec. 6.3, incluye los factores correspondientes a los tres puentes de hidrógeno y a 3 enlaces σ . El cociente de las expresiones obtenidas permite independizarse de valor de J_0 y encontrar un factor que relacione las magnitudes de las constantes de acoplamiento. De acuerdo con este modelo $J_T = 6.36 J'_{\text{AP}}$ que coincide, dentro del error experimental, con la relación $J_T = 7.44 J'_{\text{AP}}$ de los valores determinados por RPE. Al establecer la relación entre las expresiones se simplifican los factores comunes, por lo que el *valor de la relación depende exclusivamente de la diferencia de contribución de los distintos puentes de hidrógeno*. En este cálculo se consideró que la “resistividad” de los dobles enlaces es despreciable frente a la de los puentes de hidrógeno. El factor obtenido, comparable con el experimental, confirma en cierta medida la validez de la aproximación. La certeza se puede lograr preparando un experimento en que se comparen las constantes de acoplamiento en dos sistemas cuyos caminos químicos incluyan el mismo puente de hidrógeno y solo difieran en el número de dobles enlaces.

El modelo empírico propuesto permite comparar las magnitudes de superintercambio débil J' entre iones Cu(II) de cadenas vecinas transmitidas por caminos químicos extendidos de longitudes similares. En todos los compuestos estudiados las cadenas de iones Cu(II) unidos por puentes carboxilato transmiten además una interacción por superintercambio fuerte J . Bajo estas condiciones, las magnitudes de J_0 (el valor de referencia) se consideran iguales para los caminos comparados.

Para estudiar las limitaciones del modelo propuesto se estimaron las magnitudes de las interacciones por superintercambio en compuestos donde la longitud los caminos químicos entre iones Cu(II) superaban los 10 Å: Cu(D,L-prolina)₂·2H₂O (Sartoris *et al.*, 1999), CuCl₂(1-fenil-3,5-dimetilpirazol)₂ (Costa-Filho *et al.*, 1999), y CuCl₂(2,2'-bipiridil-3,3'-dicarboxil ácido)·H₂O (Balagopalakrishna y Rajasekharan, 1990)

En el primero de los casos [Cu(D,L-prolina)₂·2H₂O], la longitud del camino químico que une los iones Cu(II) interactuantes es de aproximadamente 10 Å. Ese puente, que incluye dos

uniones σ y un puente de hidrógeno débil con una distancia donador-aceptor de 3.68 Å, liga capas vecinas de iones Cu(II) equivalentes. Se utilizó J_{AP} [constante de superintercambio débil correspondiente a Cu(alaphe)] para realizar la comparación y se obtuvo para este compuesto $J_{DLP} = 5.27 J_{AP}$, donde J_{DLP} es la constante de acoplamiento de superintercambio entre los iones Cu(II) de layers vecinos. Esta relación conduce a un valor de J_{DLP} un orden de magnitud menor que el medido experimentalmente.

En el compuesto $\text{CuCl}_2(1\text{-fenil-3,5dimetilpirazol})_2$, la longitud del camino químico que une los iones Cu(II) no equivalentes es de aproximadamente 14 Å. Ese puente incluye dos uniones σ y un puente de hidrógeno Cl---H-C. Se utilizó J_{AP} para realizar la comparación y se obtuvo para este compuesto $J_{PDMP} = 7 J_{AP}$, donde J_{PDMP} es la constante de acoplamiento de superintercambio entre los iones Cu(II) no equivalentes. Esta relación conduce a un valor de $|J_{PDMP}/k| = 6.2$ mK con un acuerdo aceptable con el medido experimentalmente ($|J_{PDMP}/k| = 9(2)$ mK) en banda X.

En el compuesto $\text{CuCl}_2(2,2'\text{-bipiridil-3,3'}\text{ dicarboxil ácido}).\text{H}_2\text{O}$, la longitud del camino químico que une los iones Cu(II) no equivalentes es de aproximadamente 19 Å, muy similar a los compuestos estudiados en este trabajo. Este puente está formado por dos grupos carboxilos, dos anillos bencénicos y dos puentes de hidrógeno que incluyen una molécula de agua con distancias O---O de 2.73 Å y 2.55 Å. Se utilizó J_{AP} para realizar la comparación y se obtuvo para este compuesto $J_{BPDC} = 4.57 J_{AP}$, donde J_{BPDC} es la constante de acoplamiento de superintercambio entre los iones Cu(II) no equivalentes. Esta relación conduce a un valor 20 veces menor que el medido experimentalmente.

Estos ejemplos muestran que la aplicación del modelo propuesto utilizando el valor de J_{AP} [constante de superintercambio débil correspondiente a Cu(alaphe)] para realizar la comparación es válida cuando el valor de referencia J_0 es el mismo para los caminos comparados. Este valor de referencia tiene en cuenta la *contribución* al superintercambio débil de *una serie de mecanismos no perfectamente conocidos ni fácilmente separables experimentalmente*. La asignación del mismo valor de referencia a los compuestos estudiados en este trabajo permitió estimar valores de constantes de acoplamiento comparables con los experimentales. Este resultado indica que las

contribuciones de los diferentes mecanismos no bien determinados son muy similares en Cu(leutyr), Cu(tyrleu), Cu(tyr)₂ y Cu(alaphe). La sorprendente igualdad de las constantes de acoplamiento por superintercambio medidas para los tres compuestos con el mismo puente químico verificó esta afirmación.

En la serie de compuestos estudiados, la única diferencia significativa entre los caminos químicos de los tres primeros compuestos (esquema 6.1) y del último (esquema 6.2) es la presencia de los distintos tipos de puentes de hidrógeno. Los puentes de hidrógeno constituyen, entonces, la *única variable estructural* y por ello son el *factor determinante* de la diferencia entre las constantes de acoplamiento medidas. Esta conclusión se puede generalizar afirmando que *los caminos químicos extendidos entre centros paramagnéticos que incluyan puentes de hidrógeno fuertes, con marcado carácter covalente, serán más eficientes en la transmisión de la interacción por superintercambio que aquellos que incluyan puentes de hidrógeno débiles*, a pesar de que puedan estar presentes otros factores que sumen su influencia en el valor final de la constante de intercambio.

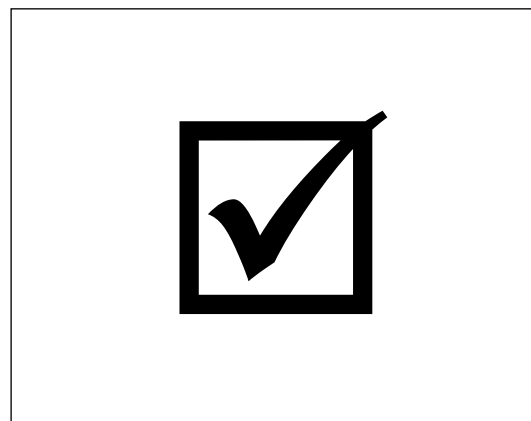
La *semejanza estructural* de la serie de compuestos estudiados determinó *idéntica contribución* al superintercambio débil de distintos mecanismos no bien determinados. Se podrían sintetizar series de compuestos con variación sistemática de distintos factores estructurales que se mantuvieron constantes en este trabajo para identificar experimentalmente como influyen en el valor de las constantes de acoplamiento y postular cuáles son los mecanismos involucrados. De esta manera se podría avanzar hacia una teoría general del superintercambio que tenga en cuenta la diversidad de mecanismos que influyen en los valores de las constantes de acoplamiento.

Bibliografía

- Balagopalakrishna, C. y M. V. Rajasekharan. 1990. Long-range exchange interaction in (2,2'-bipyridine-3,3'-dicarboxylic acid)dichlorocopper(II)monohydrate via lattice water: Single-crystal EPR studies. *Physical Review B* 42:7794-7802.
- Colacio, E., J. M. Dominguez-Vera, J. P. Costes, R. Kivekas, J. P. Laurent, J. Ruiz y M. Sundberg. 1992. Structural and magnetic studies of a syn-anti carboxylate-bridged helix-like chain copper(II) complex. *Inorganic Chemistry* 31:774-778.
- Colacio, E., M. Ghazi, R. Kivekas y J. M. Moreno. 2000. Helical-chain copper(II) complexes and a cyclic tetranuclear copper(II) complex with single syn-anti carboxylate bridges and ferromagnetic exchange interactions. *Inorganic Chemistry* 39:2882-2890.
- Costa-Filho, A. J., C. E. Munte, C. Barberato, E. E. Castellano, M. M.P.D., R. Calvo y O. R. Nascimento. 1999. Crystal structures and magnetic properties of $\text{CuX}_2(\text{pdmp})_2$ complexes ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$). *Inorganic Chemistry* 38:4413-4421.
- Costa-Filho, A. J., O. Nascimento, L. Ghivelder y R. Calvo. 2001. Magnetic properties of carboxylate-bridged ferromagnetic copper(II) chains coupled by cation- π interactions. *Journal of Phys Chem B*.
- Desplanches, C., E. Ruiz, A. Rodriguez-Fortea y S. Álvarez. 2002. Exchange coupling of transition-metal ions through hydrogen bonding: a theoretical investigation. *Journal of the American Chemical Society* 124:5197-5205.
- Ferreira Chagas, E., Rapp, N. M. C. Casado y R. Calvo. en realización.
- Hoffmann, S. K., W. Hilczler y J. Goslar. 1994. Weak long-distance superexchange interaction and its temperature variations in copper(II) compounds studied by single crystal EPR. *Applied Magnetic Resonance* 7:289-231.
- Onuchic, J. N. y D. N. Beratan. 1990. A predictive theoretical model for electron tunneling pathways in proteins. *Journal of Chemical Physics* 92:722-733.
- Sartoris, R. P., L. Ortigoza, N. M. C. Casado, R. Calvo, E. E. Castellano y O. Piro. 1999. Structure, single crystal EPR spectra, and exchange interactions in $[\text{Cu}(\text{L-proline})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{D,L-proline})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Inorganic Chemistry* 38:3598-3604.

Capítulo 7

Síntesis de los resultados obtenidos y conclusiones



En este trabajo de tesis se estudiaron mediante la técnica de RPE las propiedades magnéticas de los complejos Cu(leuty_r), Cu(tyrleu), Cu(tyr)₂ y Cu(alapha). Esos compuestos integran una serie con características estructurales muy similares que incluyen caminos químicos formados por cadenas laterales de aminoácidos unidas por diferentes tipos de puentes de hidrógeno. Las magnitudes de las constantes de acoplamiento de superintercambio débil transmitidas por esos caminos se discutieron utilizando el modelo empírico propuesto y permitieron determinar el rol de los distintos puentes de hidrógeno en la transmisión del intercambio débil en caminos extendidos.

Los resultados más relevantes del trabajo son los siguientes:

- Se sintetizaron y cristalizaron complejos de iones Cu(II) con L-leucil-L-tirosina, tirosina y un compuesto nuevo con L-tirosil-L-leucina. El análisis de las estructuras de todos los compuestos estudiados determinadas por rayos X mostró que:
 - ✓ Cristalizan en el grupo espacial $P2_12_12_1$ formando cadenas de iones Cu(II) unidos por puentes carboxilato paralelas a uno de los ejes cristalinos.
 - ✓ Los iones Cu(II) de cadenas vecinas se conectan a través de puentes químicos formados por los grupos laterales de los aminoácidos ligados por diferentes tipos de puente de hidrógeno.

- Las características de los caminos químicos que conectan iones Cu(II) ubicados en cadenas vecinas son:
 - ✓ tienen una longitud de aproximadamente 19 Å en todos los compuestos.
 - ✓ son exactamente iguales en dos de los complejos [Cu(leutyr) y Cu(tyrleu)] y en el tercero [Cu(tyr)₂] solo se reemplaza un N ecuatorial por un átomo de O. Cada camino está formado por 12 átomos diamagnéticos y el grupo fenilo de una de las cadenas se une por un puente de hidrógeno al grupo carbonilo de la cadena vecina. Las características de estos grupos permiten que se forme un puente de hidrógeno fuerte del tipo de puente de hidrógeno asistido por resonancia (RAHB).
 - ✓ en Cu(alaphe) el camino químico está formado por 9 átomos diamagnéticos, pero los puentes de hidrógeno que unen las cadenas laterales son débiles e incluyen a dos moléculas de agua.

- Se realizaron estudios de RPE en monocristales de cada uno de los complejos estudiados que permitieron determinar:
 - ✓ *Propiedades electrónicas* del ión Cu(II): los valores obtenidos para las componentes principales de los tensores-*g* moleculares: g_{\perp} y g_{\parallel} son similares en todos los compuestos analizados y corresponden a las componentes del tensor *g* molecular de un ión Cu(II) en un

- campo cristalino octaédrico distorsionado. Por lo tanto, el electrón desapareado en su estado fundamental se encuentra en el orbital $d_{x^2-y^2}$ y la estructura electrónica del ión Cu(II) es esencialmente la misma en los diferentes sistemas.
- ✓ *interacción de superintercambio débil (J)* entre iones Cu(II) de cadenas vecinas: la sensibilidad y selectividad de la técnica de RPE permitió determinar constantes de acoplamiento débiles del orden de los mK para los complejos Cu(leutyr), Cu(tyrleu) y Cu(tyr)₂ y un orden de magnitud menor para Cu(alaphe), aún cuando se está en presencia del acoplamiento J entre iones Cu(II) de la misma cadena, cuya magnitud se estimó mil veces superior en base a estudios de propiedades magnéticas en compuestos similares.
 - Se estableció la relación entre los valores de las constantes de acoplamiento débiles (J') con las características de los caminos químicos entre iones Cu(II) de cadenas vecinas.
 - ✓ Se observó que los valores de J' obtenidos se encuentran dentro de los valores límites determinados por la ecuación que relaciona la magnitud de la constante de acoplamiento débil y la longitud del camino químico entre los centros paramagnéticos (Ec. 6.1), propuesta por Hoffmann et al. Son, además, superiores a los valores de la interacción dipolar magnética (Ec.6.2), lo que indica que la interacción de superintercambio es la que determina la magnitud de J' .
 - ✓ Según el modelo de Kahn, la componente ferromagnética de J' es muy pequeña para longitudes de puentes químicos entre iones Cu(II) de aproximadamente 19 Å (Ec. 4.25b). Los valores de J' se atribuyen fundamentalmente a la componente antiferromagnética que está determinada por el overlap entre las funciones de onda de los átomos diamagnéticos que forman el puente químico.
 - ✓ Los valores de las constantes de acoplamiento J' medidos en Cu(leutyr), Cu(tyrleu) y Cu(tyr)₂ son casi un orden de magnitud mayores que el obtenido en Cu(alaphe). El modelo empírico propuesto permitió compararlas, determinando que la diferencia entre sus magnitudes se puede atribuir exclusivamente a la presencia de los distintos tipos de puentes de hidrógeno en los caminos químicos que transmiten el superintercambio. Esta

comparación se pudo realizar porque, debido a la semejanza estructural de los compuestos, se mantuvieron constantes una serie de mecanismos no bien definidos que influyen sobre los valores de las constantes de acoplamiento.

- ✓ Los puentes de hidrógeno constituyen, entonces, la *única variable estructural* y por ello son el *factor determinante* de la diferencia entre las constantes de acoplamiento medidas. Esta conclusión se puede generalizar afirmando que *los caminos químicos extendidos entre centros paramagnéticos que incluyan puentes de hidrógeno fuertes, con marcado carácter covalente, serán más eficientes en la transmisión de la interacción por superintercambio que aquellos que incluyan puentes de hidrógeno débiles*, a pesar de que puedan estar presentes otros factores que sumen su influencia en el valor final de la constante de intercambio.
- ✓ Se verificó la mayor capacidad de los caminos químicos extendidos que incluyen puentes de hidrógeno fuertes para conectar los centros paramagnéticos. Esta conclusión permite entender la presencia de los puentes de hidrógeno fuertes en los estados transitorios metaloenzimas-sustratos, considerándolos como caminos químicos probables para el transporte de electrones en los procesos catalíticos de óxido reducción.

B i b l i o g r a f í a



-
- Abe, H. H. y K. Ono. 1956. Paramagnetic resonance spectra of some cupric salts. *Journal of the Physical Society of Japan* 11:947 - 956.
- Abragam, A. 1961. The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford University Press: London.
- Anderson, P. W. 1959. New approach to the theory of superexchange interactions. *Physical Review* 115:2-13.
- Anderson, P. W. 1963. Magnetism. Rado, G. T., H. Suhl, editors. Academic Press: New York.
- Balagopalakrishna, C. y M. V. Rajasekharan. 1990. Long-range exchange interaction in (2,2'-bipyridine-3,3'-dicarboxylic acid)dichlorocopper(II)monohydrate via lattice water: Single-crystal EPR studies. *Physical Review B* 42:7794-7802.
- Bencini, A. y D. Gatteschi. 1990. EPR of Exchange Coupled Systems. Springer - Verlag: Berlin.
- Brondino, C. D., N. M. C. Casado, M. C. G. Passeggi y R. Calvo. 1993. Exchange interaction between copper(II) ions through glutamic acid molecules. *Inorganic Chemistry* 32:2078-2084.
- Calvo, R. y M. A. Mesa. 1983. EPR study of electronic and magnetic properties of bis(DL- α -amino-n-butyrate)copper(II). A layered magnetic system. *Physical Review B* 28:1244-1248.

- Calvo, R., E. C. Abresch, R. Bittl, G. Feher, W. Hofbauer, R. A. Isaacson, W. Lubitz, M. Y. Okamura y M. L. Paddock. 2000. EPR study of the molecular and electronic structure of the semiquinone biradical $Q_A^{\cdot-} Q_B^{\cdot-}$ in photosynthetic reaction centers from *Rhodobacter sphaeroides*. *Journal of the American Chemical Society* 122:7327-7341.
- Casado, N. M. C., R. Baggio, M. T. Garland y R. Calvo. manuscrito en preparación.
- Cleland, W. W. 1992. Low-barrier hydrogen bonds and low fractionation factor bases in enzymatic reactions. *Biochemistry* 31:317-319.
- Cleland, W. W. y M. M. Kreevoy. 1994. Low-barrier hydrogen bonds and enzymatic catalysis. *Science* 264:1887-1890.
- Coffman, R. E. y G. R. Buettner. 1979. A limit function for long-range ferromagnetic and antiferromagnetic superexchange. *The Journal of Physical Chemistry* 83:2387-2400.
- Colacio, E., J. M. Dominguez-Vera, J. P. Costes, R. Kivekas, J. P. Laurent, J. Ruiz y M. Sundberg. 1992. Structural and magnetic studies of a syn-anti carboxylate-bridged helix-like chain copper(II) complex. *Inorganic Chemistry* 31:774-778.
- Colacio, E., M. Ghazi, R. Kivekas y J. M. Moreno. 2000. Helical-chain copper(II) complexes and a cyclic tetranuclear copper(II) complex with single syn-anti carboxylate bridges and ferromagnetic exchange interactions. *Inorganic Chemistry* 39:2882-2890.
- Costa-Filho, A. J., C. E. Munte, C. Barberato, E. E. Castellano, M. P. D. Mattioli, R. Calvo y O. R. Nascimento. 1999. Crystal structures and magnetic properties of $CuX_2(pdmp)_2$ complexes ($X = Br, Cl$). *Inorganic Chemistry* 38:4413-4421.
- Costa-Filho, A. J., O. R. Nascimento, L. Ghivelder y R. Calvo. 2001. Magnetic properties of carboxylate-bridged ferromagnetic copper(II) chains coupled by cation- π interactions. *Journal of Physical Chemistry B*.
- De Vault, D. 1984. Quantum mechanical tunneling in biological systems. Cambridge University Press: London.
- Desplanches, C., E. Ruiz, A. Rodriguez-Forteza y S. Álvarez. 2002. Exchange coupling of transition-metal ions through hydrogen bonding: a theoretical investigation. *Journal of the American Chemical Society* 124:5197-5205.
- Facchin, G., M. H. Torre, E. Kremer, O. E. Piro, E. E. Castellano y E. J. Baran. 2000. Structural and spectroscopic characterization of two new Cu(II)-dipeptide complexes. *Zeitschrift für Naturforschung* 55 b:1157-1162.
- Ferreira-Chagas, E., R. E. Rapp, N. M. C. Casado y R. Calvo. en realización.
- Gerlt, J. A. y P. G. Gassman. 1993. An explanation for rapid enzyme-catalysed proton abstraction for carbon acids. Importance of late transition states in concerted mechanisms. *Journal of the American Chemical Society* 115:11552-11560.

- Gilli, G., F. Belluci, V. Ferretti y V. Bertolasi. 1989. Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding from crystal structure correlations on the enol form of the β -diketone fragment. *Journal of the American Chemical Society* 111:1023-1028.
- Gilli, P., V. Bertolasi, V. Ferretti y G. Gilli. 1994. Covalent nature of strong homonuclear hydrogen bond. Study of the O-H...O system by crystal structure correlation methods. *Journal of American Chemical Society* 116:909-915.
- Hahn, T., editor. 1987. International Tables for X-Ray Crystallography. Vol. A. Space-Group Symmetry. Reidel.
- Hay, P. J., J. C. Thibeault y R. J. Hoffmann. 1975. Orbital interactions in metal dimer complexes. *Journal of the American Chemical Society* 97:4884 -4899.
- Hoffmann, S. K., W. Hilczler y J. Goslar. 1994. Weak long-distance superexchange interaction and its temperature variations in copper(II) compounds studied by single crystal EPR. *Applied Magnetic Resonance* 7:289-231.
- Hopfield, J. J. 1974. Electron transfer between biological molecules by thermally activated tunneling. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* 71:3640-3644.
- Jeffrey, G. A. 1997. An Introduction to Hydrogen Bonding. Oxford University Press: New York.
- Kahn, O. y B. J. Briat. 1976. Exchange interaction in polynuclear complexes. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions II*:268-281.
- Kahn, O. 1993. Molecular Magnetism. VCH: New York.
- Levstein, P. R., C. A. Steren, A. M. Gennaro y R. Calvo. 1988. EPR of layered magnetic metal-amino acid salts II. *Chemical Physics* 120:449-459.
- Martino, D., M. C. G. Passeggi y R. Calvo. 1995. Magnetic interactions in $\text{Cu}(\text{L-isoleucine})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: An EPR measurement. *Physical Review B* 52:9466.
- Martino, D., M. C. G. Passeggi, R. Calvo y O. R. Nascimento. 1996. EPR spectroscopy and exchange interaction parameters in $\text{Cu}(\text{glycine})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Physica B* 225:63-75.
- Neidhart, D., Y. Wei, C. Cassidy, J. Lin, W. W. Cleland y P. A. Frey. 2001. Correlation of low-barrier hydrogen bonding and oxyanion binding in transition state analogue complexes of chymotrypsin. *Biochemistry* 40:2439-2447.
- Okamura, M. Y., D. R. Fredkin, R. A. Isaacson y G. Feher. 1979. Tunneling in Biological Systems. Chance, B., D. De Vault, H. Frauenfelder, R. A. Marcus, J. R. Schreiffer, N. Sutin, editors. Academic Press: New York.
- Okamura, M. Y., R. A. Isaacson y G. Feher. 1979. Spectroscopic and kinetics properties of the transient intermediate acceptor in reaction centers from *Rhodospseudomonas Sphaeroides*. *Biochimica et Biophysica Acta* 546:394-417.
- Onuchic, J. N. y D. N. Beratan. 1990. A predictive theoretical model for electron tunneling pathways in proteins. *Journal of Chemical Physics* 92:722-733.

- Pake, G. E. y T. L. Estle. 1973. *The Principles of Electron Paramagnetic Resonance*. W. A. Benjamin, Inc.: Reading, Massachusett.
- Passeggi, M. C. G. y R. Calvo. 1995. Evaluation by EPR of the exchange interactions coupling anisotropic spins at symmetry-related sites in paramagnetic crystals. *Journal of Magnetic Resonance. Series A* 114:1-11.
- Ryan, M., T. Liu, F. W. Dahlquist y O. H. Griffith. 2001. A catalytic diad involved in substrate-assisted catalysis: NMR study of hydrogen bonding and dynamics at the active site of phosphatidylinositol-specific phospholipase C. *Biochemistry* 40:9743-9750.
- Sartoris, R. P., L. Ortigoza, N. M. C. Casado, R. Calvo, E. E. Castellano y O. E. Piro. 1999. Structure, single crystal EPR spectra, and exchange interactions in $[\text{Cu}(\text{L-proline})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{D,L-proline})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Inorganic Chemistry* 38:3598-3604.
- Thoms, S. 2002. Hydrogen bonds and the catalytic mechanism of human carbonic anhydrase II. *Journal of Theoretical Biology* 215:399-404.
- Van der Helm, D. y C. E. Tatsch. 1972. The crystal structure of bis-(L-tyrosinato)copper(II). *Acta Crystallographica* B28:2307-2312.
- Van der Helm, D., S. E. Ealick y J. E. Burks. 1975. The crystal and molecular structure of the copper(II) chelate of L-leucyl-L-tyrosine. *Acta Crystallographica* B31:1013-1018.
- Van Vleck, J. H. 1932. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. Oxford University Press: London.
- Vishveshwara, S., M. S. Madhusudhan y V. J. Maizel Jr. 2001. Short-strong hydrogen bonds and a low barrier transition state for the proton transfer reaction in RNase A catalysis: a quantum chemical study. *Biophysics Chemistry* 89:105-117.
- Weil, J. A., J. R. Bolton y J. E. Wertz. 1994. *Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*. John Wiley & Sons, Inc.: New York.
- Willett, R. D., D. Gatteschi y O. Kahn. 1985. *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*. D. Reidel Publishing Company: Dordrecht.