

PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE CU(II) EN EL COMPLEJO ZN(D,L-HISTIDINA)₂

S.D. Dalosto, D.M. Martino, R. Calvo.

Instituto para el Desarrollo de la Industria Química (INTEC-CONOCET) y Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Güemes 3450, 3000 Santa Fe

Estudiamos la resonancia paramagnética electrónica (RPE) de impurezas de Cu(II) sustituyendo al Zn(II) en un monocristal de Zn(D,L-histidina)₂. De los datos experimentales evaluamos los tensores giromagnético g e hiperfino A , que se discuten en término de la estructura cristalina y de las propiedades electrónicas del cobre. Las variaciones angulares del ancho ΔB_{pp} medidas para las cuatro componentes hiperfinas observadas se analizan en términos de una teoría que considera fluctuaciones espaciales estadísticas de las distorsiones locales en los sitios de cobre.

Histidina es el ligando biológico más importante del cobre en metalo-proteínas. La espectroscopia de RPE ofrece información detallada acerca de la coordinación de ligantes de los iones paramagnéticos cuando las interacciones entre centros paramagnéticos son débiles respecto a las interacciones Zeeman (\mathcal{H}_Z) e hiperfina (\mathcal{H}_{hip}). Se hicieron crecer a pH 7, monocristales diamagnéticos de Zn(C₆H₈N₃O₂)₂·5H₂O, Zn(D,L-his)₂, (grupo espacial C2/c) dopados con 0.1% de Cu(II) que reemplaza sustitucionalmente al zinc [Cu:Zn(D,L-his)₂].

El Hamiltoniano de espín que describe el espectro de RPE de los iones Cu(II) en Cu:Zn(D,L-his)₂ es

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{hip}$$

con $\mathcal{H}_Z = \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}$ $\mathcal{H}_{hip} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}$

donde \mathbf{S} e \mathbf{I} son los espines electrónico y nuclear del cobre, β es el magnetón de Bohr, \mathbf{g} y \mathbf{A} son los tensores giromagnético aplicado. \mathcal{H}_{hip} describe la interacción de \mathbf{S} con \mathbf{I} ($I = 3/2$ para Cu) y separa en cuatro componentes la resonancia del $S=1/2$. En acuerdo con la estructura cristalina de Zn(D,L-his)₂,¹ todos los sitios de cobre son magnéticamente equivalentes y se observó un único grupo de cuatro resonancias en los tres planos medidos. Para ciertas orientaciones de \mathbf{B} las cuatro resonancias están resueltas porque su ancho es menor que el desdoblamiento hiperfino. Hay situaciones extremas donde el espectro no se resuelve y otras intermedias (Fig. 1a-c). En todos los casos se descompuso el espectro observado con cuatro derivadas de curvas gaussianas, y se determinaron las posiciones y los anchos en función de la dirección de \mathbf{B} .

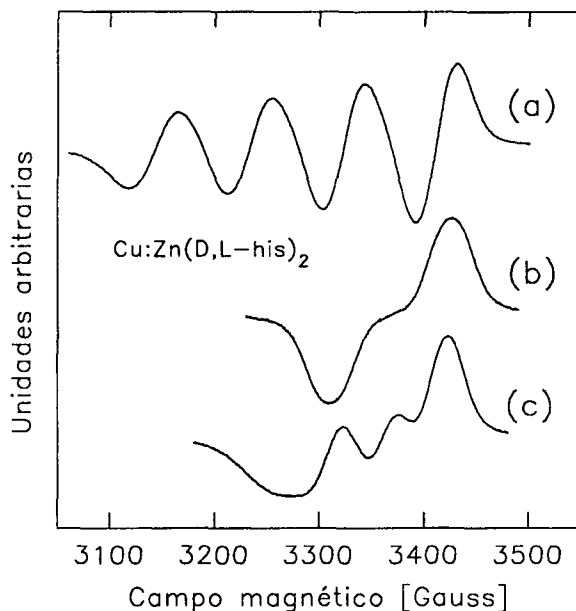


Fig. 1: características de resonancias observadas. (A) ancho de la resonancia menor que el desdoblamiento hiperfino. (B) resonancia no resuelta, (C) situación intermedia.

Según resultados perturbativos hasta primer orden, la posición en campo magnético de cada línea está dada por,

$$B(m) = (h\nu/g\beta) - (k/g\beta)m + \text{términos de segundo orden...}$$

donde h es la constante de Plank, ν la frecuencia de microondas y $m = \pm 3/2, \pm 1/2$.²

También

$$g^2 = \mathbf{h} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{h}$$

donde $\mathbf{h} = \mathbf{B}/|\mathbf{B}|$

$$k^2g^2 = \mathbf{h.g.A.A.g.h}$$

Los valores de g^2 y k^2g^2 se obtuvieron de los experimentos para cada orientación (θ, ϕ) de \mathbf{B} , con respecto a tres ejes ortogonales \mathbf{a}, \mathbf{b} y \mathbf{c} , (Figs. 2 y 3) y fueron usados para determinar las componentes de \mathbf{g} y \mathbf{A} hasta segundo orden. Para el rango de orientaciones del campo donde el desdoblamiento hiperfino es pequeño (Fig. 1b) la incerteza de k^2g^2 es grande. Esto explica el resultado $A=0$ obtenido para uno de los autovalores de \mathbf{A} .

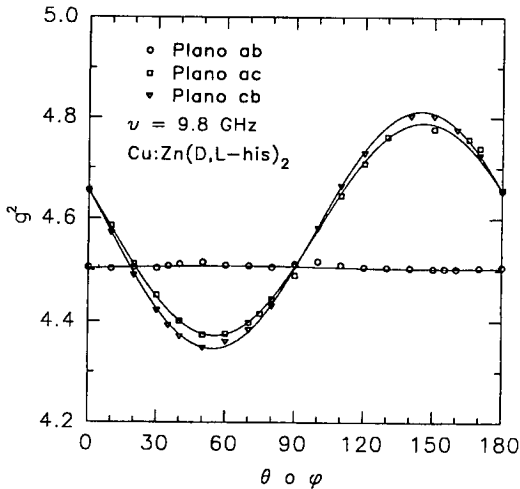


Fig. 2: Variación angular del cuadrado del tensor giromagnético g , respecto a tres ejes ortogonales, \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} . —ajuste con un tensor de segundo orden.

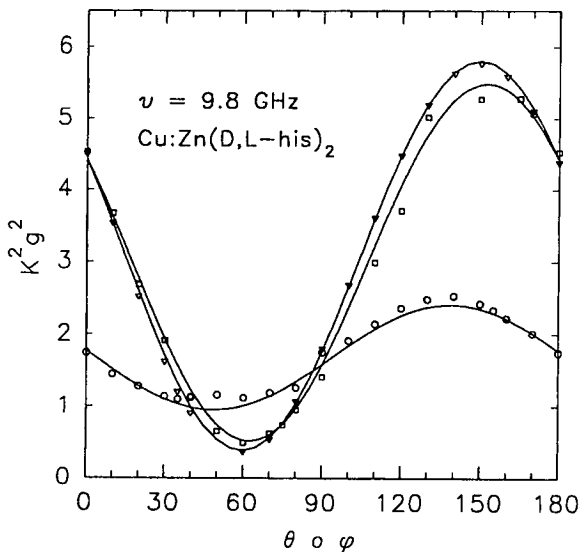


Fig. 3: Variación angular de k^2g^2 . Ajuste con un tensor de segundo orden.

Las componentes de \mathbf{g} y \mathbf{A} calculadas indican que el ion Cu(II) reemplaza al Zn(II) en sitios con simetría aproximadamente axial pero con distorsión ortorrómbica. Para tener más información acerca del ion cobre se analizó el ancho y la forma de las resonancias. El ensanchamiento se atribuye a fluctuaciones espaciales del campo ligante que provocan dispersiones δg y δA , que dan lugar a un corrimiento $\delta B = B - \langle B \rangle$ eq.(1).

$$\delta B = (\partial B / \partial g) \delta g + (\partial B / \partial k) \delta k$$

donde δg y δk son variables aleatorias con distribución gaussiana.

La dependencia del ancho con m viene dado por las autocorrelaciones $\langle (\delta g)^2 \rangle$, $\langle (\delta k)^2 \rangle$ y por la correlación $\langle \delta g \delta k \rangle$, donde $\langle \dots \rangle$ indica valores medios sobre la muestra. El valor medio de la dispersión de la posición resulta ser:

$$\langle (\delta B)^2 \rangle = (h\nu / \beta g^2) \langle (\delta g)^2 \rangle^{1/2} + 2(h\nu / \beta g)(m / \beta g) \langle \delta g \delta k \rangle + (m / \beta g)^2 \langle (\delta k)^2 \rangle^{1/2} \quad (2)$$

Usando los valores experimentales de $\Delta B_{pp}(m)$ se evaluaron por cuadrados mínimos los coeficientes $A(\theta, \phi)$, $B(\theta, \phi)$, $C(\theta, \phi)$ del polinomio $A+Bm+Cm^2$. Estos coeficientes permitieron calcular, usando la ec.(2), los valores de $\langle (\delta g)^2 \rangle$, $\langle (\delta k)^2 \rangle$ y $\langle \delta g \delta k \rangle$ para las distintas orientaciones (θ, ϕ) del campo magnético. Se encontró que el ancho de línea presenta una fuerte dependencia con el número cuántico nuclear m . También, el coeficiente de correlación $\langle \delta g \delta k \rangle$ obtenido de ec. (2) es siempre negativo, no observándose cambio en el sentido de la dependencia del ancho con m para ningún (θ, ϕ) .

TABLA 1:

Autovalores	Autovectores		
Tensor \mathbf{g}			
$g^1=2.069$	0.605	0.496	0.622
$g^2=2.124$	0.641	-0.767	-0.011
$g^3=2.212$	0.472	0.405	-0.783
Tensor \mathbf{A} (10^{-4}cm^{-1})			
$A^1=112.7$	0.617	0.603	0.505
$A^2=73$	0.676	-0.735	0.052
$A^3=0$	0.403	0.309	-0.861

AGRADECIMIENTOS

Trabajo subvencionado por CONICET y Fundación Antorchas.

REFERENCIAS

- 1 M. Harding et al., *Acta Cryst.*, **16**, 643, (1963).
- 2 J.A. Weil *J. Magn. Res.*, **18**, 113, (1975).

Faint, illegible text in the upper right section of the page.

