

Universidade de São Paulo  
Instituto de Física de São Carlos  
Departamento de Física e Informática

**Interações Magnéticas em Sais de (Cobre-Dipeptídeos):  
 $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  e  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$**

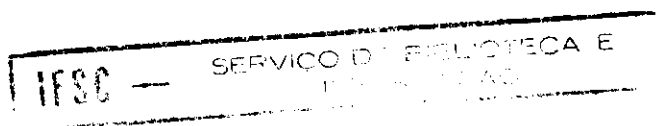
Antonio José da Costa Filho



Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências, área de concentração Física Básica.

Orientador: Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento

São Carlos  
1997



Costa Filho, Antonio José

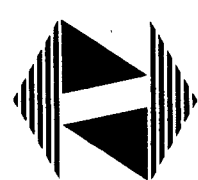
Interações Magnéticas em Sais de (Cobre-Dipeptídeos):  
 $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  e  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$  / Antonio José da Costa Filho. - - São  
Carlos, 1997.

122p.

Dissertação (Mestrado) - - Instituto de Física de São Carlos,  
1997.

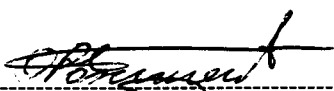
Orientador: Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento

1. Ressonância Paramagnética Eletrônica. 2. Sistemas modelos.  
I. Título.



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
ANTONIO JOSÉ DA COSTA SILVA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO  
CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 18 DE MARÇO DE 1997.

COMISSÃO JULGADORA:

  
-----  
Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento/IFSC-USP

  
-----  
Prof. Dr. Eduardo Ernesto Castellano/IFSC-USP

  
-----  
Prof. Dr. Anibal Omar Caride/LBPF

**Qualquer caminho é apenas um caminho e não constitui insulto algum - para si mesmo ou para os outros - abandoná-lo quando assim ordena o seu coração. (...) Olhe cada caminho com cuidado e atenção. Tente-o tantas vezes quantas julgar necessárias... Então, faça a si mesmo e apenas a si mesmo uma pergunta: possui esse caminho um coração? Em caso afirmativo, o caminho é bom. Caso contrário, esse caminho não possui importância alguma.**

**Carlos Castañeda - "The Teachings of Don Juan"  
(Os Ensinaamentos de Don Juan)**

**Às pessoas que me deram tudo na vida, inclusive a própria vida: minha mãe e meu pai.**

## AGRADECIMENTOS

Tarefa árdua e muitas vezes injusta é a ação de mostrar-se grato. Todavia, há necessidade de ser feita.

Indubitavelmente, agradeço ao Prof.Dr. Otaciro Rangel Nascimento, que ao longo desses anos sempre fez questão de estar fora do pedestal ao qual teria direito como professor doutor e chefe, para ser apenas o Otaciro: orientador competente e amigo, sempre discutindo, aconselhando, dando sermões, exigindo, mas acima de tudo, ensinando.

Ao Prof. Dr. Rafael Calvo, pelos ensinamentos nos caminhos tortuosos das interações de troca e tensores giromagnéticos, e pela ajuda sempre pronta e eficaz.

Ao Magon, pelas discussões de todos os assuntos, quer técnicos ou não.

À Ana Paula, Leila e Rose Sanches, pelo apoio e incentivo.

Aos amigos do grupo de Biofísica, sem os quais os dias seriam tediosos e monótonos: Cris, Nalva, Jo, Patrícia, Rosinha, Susana, Marli, Marcelo, Nilva.

Aos amigos Bel, Beto, Sueli e Wanda, agradeço não só pela presteza e competência, pois estes já são inerentes de suas pessoas, mas sobretudo pelo carinho.

Aos grandes amigos de graduação e agora de pós, companheiros de muitas provas, provinhas, relatórios, discussões, festas, churrascos, enfim, da vida diária, sem os quais a distância de casa no começo teria sido fatal e com os quais estou na batalha por um lugar ao sol desde 1991: Anita, Marletta, Cristiane, Zé, Gabriel, Fernandinho, Esponja, Trovis,

Mary, Claudia, Ligia e, especialmente, ao Nandim pela energia cósmica do seu Kung-Fu astral hipertranscendental.

Aos amigos mais recentes, pela preocupação, incentivo e carinho dispensados a qualquer hora: Bianca, Bia, pH, Paulão, Cléber, Henrique e Renato.

Aos meus irmãos Felipe e Valéria, que seguraram todas as pontas quando da minha ausência em Fortaleza, agradeço pelo carinho, pela preocupação e pela força. São vencedores!

“Para frente custe o que custar, és nosso lema...”, hino entoado por tantos anos e que uniu-me aos amigos de turma do Colégio Militar de Fortaleza, que há 14 anos são amigos verdadeiros e um dos motivos de minha volta periódica ao Ceará.

“Você endoideceu meu coração, endoideceu, agora o que é que eu faço sem o teu amor, agora o que é que eu faço sem o beijo teu”, cheiros, beijos, fungadas no cangote são pouco para agradecer à uma baixinha espartada, que chegou rápido e ficou em minha vida, **MARIA** Bonita Cristina (“Preta”).

Às meninas da biblioteca, pela ajuda e atenção, sempre dispensadas de maneira cordial e agradável.

À Beth, Wladerez, Ivani, pelo auxílio e pela atenção nos trâmites burocráticos, sempre confusos.

À FAPESP, pelo apoio financeiro e científico ao longo do desenvolvimento do projeto de mestrado.

# SUMÁRIO

**LISTA DE FIGURAS**

**LISTA DE TABELAS**

**LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS**

**RESUMO**

**ABSTRACT**

**CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO** 01

**CAPÍTULO - 2. ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR** 06

2.1. Estrutura dos Aminoácidos 07

2.2. Estruturas Cristalográficas 09

2.2.1. Aqua-L-(glicil)-L-triptofanato de Cobre(II) Dihidratado  
(Cu<sup>2+</sup>:Gly-Trp) 10

2.2.2. L-(triptofil)-L-glicinato de Cobre(II) (Cu<sup>2+</sup>:Trp-Gly) 16

2.3. Caminhos Químicos de Supertroca 23

**CAPÍTULO 3 - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS** 28

3.1. A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) 29

3.2. Espectro de RPE de um Sistema de Spins 31

3.3. RPE em Meios Anisotrópicos 33

3.4. Hamiltoniano de Spin 36

3.4.1. Interação Zeeman	38
3.4.2. Interação Hiperfina	40
3.4.3. Interação Dipolar Magnética	41
3.4.4. Interação de Troca Isotrópica	43
3.4.5. Outras Interações	48
3.4.6. Hamiltoniano Efetivo de um Sistema de Spins	48
3.5. Sistemas de Spins Acoplados por Intercâmbio	49
3.6. Hamiltoniano de um Sistema de Quatro Spins	50
3.6.1. Regime de Linhas de RPE colapsadas	53
3.6.2. Regime de Linhas de RPE resolvidas	55
3.7. Efeito das Interações - Forma da Linha de RPE	57
<b>CAPÍTULO 4 - METODOLOGIA E RESULTADOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>63</b>
4.1. Preparação e Crescimento dos Monocristais	64
4.2. Seleção e Montagem das Amostras	65
4.3. Espectrômetro de RPE	66
4.4. Coleta e Tratamento de Dados	71
4.5. Resultados Experimentais	72
<b>CAPÍTULO 5 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b>	<b>81</b>
5.1. Tensor Giromagnético $g$	82
5.1.1. Aqua-L-(glicil)-L-triptofanato de Cobre(II) Dihidratado (Cu <sup>2+</sup> :Gly-Trp)	83
5.1.2. L-(triptofil)-L-glicinato de Cobre(II) (Cu <sup>2+</sup> :Trp-Gly)	87



5.2. Largura de Linha	92
5.2.1. Aqua-L-(glicil)-L-triptofanato de Cobre(II) Dihidratado (Cu <sup>2+</sup> :Gly-Trp)	93
5.2.2. L-(triptofil)-L-glicinato de Cobre(II) (Cu <sup>2+</sup> :Trp-Gly)	96
5.3. Cálculo das Constantes de Acoplamento	97
5.3.1. Aqua-L-(glicil)-L-triptofanato de Cobre(II) Dihidratado (Cu <sup>2+</sup> :Gly-Trp)	99
5.3.1.1. Cálculo dos Acoplamentos por Intercâmbio a partir das Larguras de Linha no Regime de Ressonâncias Colapsadas	100
5.3.1.2. Cálculo do Acoplamento Inter-rede através de Linearização das Larguras de Linha nas Regiões de Colapso	104
5.3.1.3. Cálculo do Acoplamento Inter-rede através das Posições das Ressonâncias na Região de Linhas Resolvidas (Modelo de Anderson)	106
5.3.2. L-(triptofil)-L-glicinato de Cobre(II) (Cu <sup>2+</sup> :Trp-Gly)	109
5.4. Interação de Troca e Caminhos de Supertroca	112
 <b>CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES</b>	 114
 <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	 120
 <b>APÊNDICE A</b>	

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 2 - ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR

- Figura 2-1:** Estrutura dos aminoácidos:(a) L-glicina; (b) L-triptofano. 08
- Figura 2-2:** Fórmulas estruturais dos dipeptídeos: (a) L-(glicil)-L-triptofano (Gly-Trp); (b) L-(triptofil)-L-glicina (Trp-Gly). 09
- Figura 2-3:** Estrutura molecular do composto L-(glicil)-L-triptofanato de Cobre(II) ( $\text{Cu}^{2+}$ :Gly-Trp). 11
- Figura 2-4:** Empacotamento da rede cristalina para o composto  $\text{Cu}^{2+}$ :Gly-Trp, mostrando alguns contatos intermoleculares e a formação de cadeias ao longo do eixo cristalino *b*. 14
- Figura 2-5:** Empacotamento da rede cristalina do  $\text{Cu}^{2+}$ :Gly-Trp no plano *ac*, agora mostrando alguns contatos via ponte de hidrogênio (ligações coloridas). 15
- Figura 2-6:** Estrutura molecular do composto L-(triptofil)-L-glicinato de Cobre(II). 17
- Figura 2-7:** Empacotamento da rede cristalina do composto  $\text{Cu}^{2+}$ :Trp-Gly no plano *bc*. 20
- Figura 2-8:** Empacotamento da rede cristalina do composto  $\text{Cu}^{2+}$ :Trp-Gly no plano *ac*, evidenciando as duas cadeias poliméricas. 21

### CAPÍTULO 3 - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

- Figura 3-1:** Diagrama de níveis de energia para  $\tilde{S} = 1/2$  em campo magnético *H*. 30
- Figura 3-2:** Comportamentos da: (a) absorção  $\chi''$  e (b) sua respectiva derivada em relação ao campo estático durante o fenômeno de RPE. 32

**Figura 3-3:** Linhas de ressonância correspondentes a dois sítios: (a) ausência de acoplamento por interação de troca ( $\omega_{exc} \ll \Delta\omega$ ); (b) intercâmbio fraco ( $\omega_{exc} < \Delta\omega$ ); (c) intercâmbio moderado ( $\omega_{exc} \approx \Delta\omega$ ); (d) intercâmbio forte ( $\omega_{exc} \gg \Delta\omega$ ).

47

**Figura 3-4:** Comparação entre as formas de linha Gaussiana (linha dipolar), onde  $\omega_{exc} \ll 2E_{dip}/\hbar$ , e Lorentziana (estreitamento por intercâmbio), onde vale  $\omega_{exc} \gg 2E_{dip}/\hbar$ .

62

## CAPÍTULO 4 - METODOLOGIA E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

**Figura 4-1:** Montagem dos monocristais de (a)  $Cu^{2+}$ :Gly-Trp e (b)  $Cu^{2+}$ :Trp-Gly.

67

**Figura 4-2:** Diagrama de blocos mostrando os componentes básicos de um espectrômetro de RPE convencional.

69

**Figura 4-3:** Espectros de RPE em banda X (9,3GHz) para o composto  $Cu^{2+}$ :Gly-Trp (plano *ac*), evidenciando o fenômeno de colapso e estreitamento das linhas de ressonância por intercâmbio forte.

73

**Figura 4-4:** Variação angular do quadrado do fator giromagnético para o composto  $Cu^{2+}$ :Gly-Trp nos três planos cristalinos e nas duas frequências de microondas (9,3 e 33GHz).

77

**Figura 4-5:** Variação angular do quadrado do fator giromagnético para o composto  $Cu^{2+}$ :Trp-Gly nos três planos cristalinos e nas duas frequências de microondas (9,3 e 33GHz).

78

**Figura 4-6:** Variação angular da largura de linha pico-a-pico para o composto  $Cu^{2+}$ :Gly-Trp nos três planos cristalinos e nas duas frequências de microondas (9,3 e 33GHz).

79

**Figura 4-7:** Variação angular da largura de linha pico-a-pico para o composto  $Cu^{2+}$ :Trp-Gly nos três planos cristalinos e nas duas frequências de microondas (9,3 e 33GHz).

80

## **CAPÍTULO 5 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

**Figura 5-1:** Efeito de promediação da interação de troca sobre os tensores  $g$  moleculares dos sítios não equivalentes A+D e B+C, no plano  $ab$  (banda X), para o  $\text{Cu}^{2+}$ :Gly-Trp.

88

**Figura 5-2:** Comparação da variação angular das larguras de linha pico-a-pico nas frequências 9,3 e 33GHz dos planos do composto  $\text{Cu}^{2+}$ :Gly-Trp contendo uma única ressonância.

94

**Figura 5-3:** Comparação da variação angular da largura de linha pico-a-pico em duas frequências para o composto  $\text{Cu}^{2+}$ :Gly-Trp, no plano  $ac$ .

96

**Figura 5-4:** Comparação da variação angular das larguras de linha pico-a-pico nas frequências 9,3 e 33GHz dos planos medidos para o composto  $\text{Cu}^{2+}$ :Trp-Gly.

98

**Figura 5-5:** Linearização da variação angular da largura de linha para plano  $ac$  do composto  $\text{Cu}^{2+}$ :Gly-Trp (9,3GHz).

105

**Figura 5-6:** Efeito produzido pela interação de intercâmbio sobre as posições das linhas de ressonância no plano  $ac$  do composto  $\text{Cu}^{2+}$ :Gly-Trp.

108

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 2 - ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR

**Tabela 2-1:** Geometria molecular para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , contendo (a) comprimento e (b) principais ângulos entre ligações intramoleculares.

12

**Tabela 2-2:** Principais contatos intermoleculares para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ .

16

**Tabela 2-3:** Geometria molecular para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ , contendo (a) comprimento e (b) principais ângulos entre ligações intramoleculares.

18

**Tabela 2-4:** Principais contatos intermoleculares para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ .

22

### CAPÍTULO 4 - METODOLOGIA E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

**Tabela 4-1:** Interações de troca em cada plano cristalino para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ .

75

### CAPÍTULO 5 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

**Tabela 5-1:** Valores das componentes dos tensores  $g^2$  para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , calculados através do ajuste por método de mínimos quadrados dos dados experimentais obtidos em duas frequências (9,3 e 33GHz).

84

**Tabela 5-2:** Valores das componentes dos tensores  $g^2$  para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ , calculados através do ajuste por método de mínimos quadrados dos dados experimentais obtidos em duas frequências (9,3 e 33GHz).

89

**Tabela 5-3:** Valores dos parâmetros (em Gauss) obtidos do ajuste dos dados experimentais de largura de linha nos planos contendo um ressonância e regiões de ressonâncias colapsadas no plano *ac*, para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ .

101

**Tabela 5-4:** Valores de energia (em milikelvins) associados às frequências de intercâmbio calculadas a partir do modelo para o regime de ressonâncias colapsadas para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , nas frequências de 9,3 e 33GHz.

102

**Tabela 5-5:** Valores dos parâmetros (em Gauss) obtidos do ajuste dos dados experimentais de largura de linha para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ , nas frequências 9,3GHz (banda X) e 33GHz (banda Q).

110

**Tabela 5-6:** Valores de energia (em milikelvins) associados às frequências de intercâmbio calculadas a partir do modelo para o regime de ressonâncias colapsadas para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ , nas frequências de 9,3 e 33GHz.

111

## RESUMO

Derivados metálicos de aminoácidos são sistemas modelo simples para o estudo de íons metálicos em estruturas que simulam proteínas. O principal objetivo dessas investigações é avaliar as magnitudes dos parâmetros de acoplamento por interação de troca e relacioná-las aos caminhos químicos de supertroca. Foram realizadas medidas através da técnica de Ressonância Paramagética Eletrônica (RPE) em monocristais dos compostos  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  e  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ , nas frequências 9,3 e 33GHz e à temperatura ambiente. Ambos os complexos estão no grupo espacial  $P2_12_12_1$ , com quatro moléculas quimicamente idênticas, mas magneticamente não equivalentes, por cela unitária ( $Z=4$ ). Essas moléculas formam duas subredes (1 e 2) acopladas por uma interação de troca inter-rede. Cada subrede contém dois íons de cobre não equivalentes, acoplados por uma interação de troca intra-rede. O composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  apresenta duas linhas parcialmente resolvidas em algumas direções do campo magnético aplicado no plano  $ac$ , ao passo que há apenas uma linha para todas as orientações nos outros dois planos cristalográficos. O desacoplamento dos espectros leva aos fatores-g moleculares  $g_{\perp}=2,0554(3)$  e  $g_{\parallel}=2,2086(7)$  ( $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ ). Os espectros de RPE mostram apenas uma linha para todas as direções de campo nos três planos cristalográficos para o  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ . Portanto, os eixos principais magnéticos são os eixos cristalográficos e a decomposição não é possível através de métodos matemáticos. Medidas utilizando um monocristal de Zinco ( $\text{Zn}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ ) ou frequências mais altas (90GHz) podem ajudar na solução desse problema. Os fatores-g moleculares para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$  foram, então, tomados como sendo aqueles determinados previamente através de medidas em solução aquosa do mesmo composto por M.C.Lara *et al.* Os dados de RPE juntamente com a teoria de Kubo-Tomita permitem avaliar os acoplamentos intra-rede ( $J^{(1)}$ ) e inter-rede ( $J^{(1,2)}$ ) por interação de troca. Os seus valores são  $|J^{(1)}|=53,7\text{mK}$  e  $|J^{(1,2)}|=7,1\text{mK}$  para o  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  e  $|J^{(1)}|=990\text{mK}$  e  $|J^{(1,2)}|=48,4\text{mK}$  para o  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ . Eles são discutidos em termos da estrutura cristalina dos compostos, sendo os caminhos para transferência eletrônica constituídos por pontes de hidrogênio e interações cátion- $\pi$  para o  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , e ligações químicas covalentes e interações cátion- $\pi$  para o  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ . Os valores calculados para  $|J^{(1)}|$  no composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  e  $|J^{(1,2)}|$  no  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$  são uma boa estimativa da magnitude do acoplamento mediado por interações cátion- $\pi$ .

## ABSTRACT

Metal derivatives of amino acids are simple model systems to study properties of metal ions in protein-like structures. The main purpose of those investigations is to evaluate the magnitudes of exchange coupling parameters and correlate their values with the chemical paths for superexchange. Electron Paramagnetic Resonance (EPR) measurements have been performed in single crystals of the compounds  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  and  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$  at 9.3 and 33GHz, at room temperature. Both complexes crystallize in the space group  $P2_12_12_1$ , with four chemically identical but magnetically non-equivalent molecules per unit cell ( $Z=4$ ). These molecules are arranged in two subsets (1 and 2) coupled by an intersubset exchange coupling. Each subset contains two non-equivalent and interacting copper ions (intrasubset exchange coupling). The compound  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  has two partially resolved lines for some field directions in the  $ac$  plane, while there is only one line along any direction in the other two crystallographic planes. The decoupling of the spectra leads to  $g_{\perp}=2.0554(3)$  and  $g_{\parallel}=2.2086(7)$  molecular  $g$ -factors ( $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ ). The EPR spectra show only one line for all field directions in the three crystallographic planes for  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ . Then, the magnetic principal axes are the crystallographic axes and the  $g$ -factor decomposition is not possible by mathematical methods. Measurements of a Zinc ( $\text{Zn}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ ) single crystal or measurements using high microwave frequencies (90GHz) may help to solve this problem. The molecular  $g$ -factors for the compound  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$  were taken to be those ones determined previously from aqueous solution measurements of the same complex by M.C.Lara *et al.* The EPR data used in conjunction with the Kubo and Tomita's theory allow to evaluate the intrasubset ( $J^{(1)}$ ) and intersubset ( $J^{(1,2)}$ ) exchange interaction parameters. Their values are  $|J^{(1)}|=53,7\text{mK}$  and  $|J^{(1,2)}|=7,1\text{mK}$  for  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  and  $|J^{(1)}|=990\text{mK}$  and  $|J^{(1,2)}|=48,4\text{mK}$  for  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ . They have been discussed in terms of the crystal structure of the compounds, and the paths for electron transfer are determined as hydrogen bonds and cation- $\pi$  interactions for  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , and a covalent chemical bond and cation- $\pi$  interactions for  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ . The values evaluated for the  $|J^{(1)}|$  in  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  and  $|J^{(1,2)}|$  in  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$  are a good estimative for the magnitude of the cation- $\pi$  interactions.



# Capítulo 1

## Introdução

---

Aplicações biológicas formam uma importante parte da teoria e prática da Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), sendo a área de íons de metais de transição em proteínas e enzimas uma pequena linha de pesquisa dentro de um campo muito vasto.

A utilização da técnica de RPE no estudo de sistemas biológicos tem uma longa história. Um dos primeiros experimentos nesse contexto foi a determinação da orientação dos quatro grupos heme na metahemoglobina, que teve papel fundamental na determinação da estrutura da hemoglobina por difração de raios-X<sup>[1]</sup>. Outros trabalhos envolvendo RPE de íons de metais de transição incluem as primeiras medidas de uma proteína contendo Ferro-Enxofre (Fe-S)<sup>[2]</sup> e da xantinódeo oxidase<sup>[3]</sup>.

Muitas proteínas contêm íons metálicos que são essenciais para o desempenho de suas funções em catálises enzimáticas. Íons de metais de transição são encontrados naturalmente em vários sistemas biológicos e dentre eles temos: cobre, ferro, cobalto,

molibdênio, manganês, níquel e vanádio, todos espectroscopicamente ativos. Em certos casos, ainda, é possível substituir-se um íon diamagnético por um que apresente atividade espectroscópica, abrindo uma área adicional de proteínas funcionais que podem ser estudadas pela técnica de RPE<sup>[4,5]</sup>. Os parâmetros espectroscópicos obtidos podem ser usados para identificar a espécie paramagnética e ajudar na caracterização estrutural da enzima. As citocromo c oxidases, por exemplo, contêm ferro e estão relacionados com o transporte de elétrons; a hemoglobina e mioglobina desempenham atividades de transporte e armazenamento de oxigênio, e inúmeras outras proteínas complexadas com íons de metais de transição estão relacionadas à funções fisiológicas em plantas e animais.

Nessas moléculas biológicas interessam tanto as propriedades eletrônicas dos compostos como as interações magnéticas entre dois ou mais vizinhos. Alguns aspectos importantes sobre os quais se deseja obter informações são a configuração eletrônica do íon metálico, o número e o tipo de ligantes que rodeiam o metal, a geometria do complexo formado, o grau de covalência das ligações metal-ligantes e as alterações nessas propriedades produzidas quando a proteína realiza a sua função específica.

No entanto, o estudo de moléculas de alto peso molecular é complicado, já que, em geral, não se dispõe de informações precisas a respeito da estrutura de tais macromoléculas. Tentando superar essa dificuldade, passa-se ao estudo de sistemas modelos apropriados. Este estudo de modelos tem como objetivo obter, a partir da análise de sistemas simples, uma imagem clara do funcionamento de sistemas similares existentes na natureza, porém em forma muito mais complexa. Como exemplo de utilização desse tipo de estratégia está o estudo de monocristais de complexos

metálicos, e aí destaca-se o papel do cobre como um dos íons mais estudados. As principais funções biológicas conhecidas para proteínas que contêm cobre incluem transporte de oxigênio, transferência eletrônica, metabolismo de ferro e a eliminação de radicais livres (tipo superóxidos).

Pode-se, então, complexar o íon cobre com peptídeos, originando complexos de baixo peso molecular. Geralmente os peptídeos apresentam um grande número de possibilidades de coordenação, dependendo da quantidade de grupos ionizáveis, tamanho da cadeia, da relação estequiométrica e do pH<sup>[6]</sup>. Existem vários grupos ionizáveis que podem atuar como ligantes do cobre, sendo terminais aminas e carboxílicos os mais comuns. Um problema especial está relacionado com o efeito do resíduo de aminoácido aromático na simetria do complexo formado com o íon metálico. A importância dada ao sítio ativo contendo o metal de uma proteína, que é uma pequena parte da molécula, reside no fato de as principais reações catalisadas por uma enzima ocorrerem nessa região. Logo, qualquer informação sobre o íon metálico e seus vizinhos contribui para o entendimento dos mecanismos de reação.

Este trabalho está colocado dentro de uma linha de pesquisa que tem como objetivo principal o estudo das propriedades eletrônicas e das interações magnéticas em sistemas modelo de moléculas de interesse biológico <sup>[7,8,9,10]</sup>.

Utilizando a técnica de RPE em monocristais de complexos metálicos de aminoácidos, principalmente o cobre, pode-se obter informações que complementam os dados cristalográficos sobre a estrutura e a configuração eletrônica dos compostos de interesse através da análise do tensor giromagnético  $g$ . Os espectros obtidos mostram, ainda, o efeito das interações magnéticas através do mecanismo de estreitamento da largura da linha por intercâmbio, permitindo estimar-se essas

interações. A variação angular, a dependência com a frequência e a forma dos espectros provêm informação sobre a dimensionalidade da rede acoplada por intercâmbio e sobre as interações magnéticas locais.

As magnitudes dos acoplamentos de intercâmbio dependem sobretudo dos caminhos eletrônicos que conectam os íons metálicos, sendo, portanto, necessário relacionar a estrutura cristalina e molecular com as interações magnéticas existentes. Esses caminhos químicos são os responsáveis pela transmissão da interação de troca, que pode ocorrer via anéis aromáticos e pontes de hidrogênio, sem que haja necessidade de uma ligação química entre as moléculas.

A técnica de RPE permite obter informação sobre a dinâmica do sistema de spins e a partir daí determinar o valor da constante de intercâmbio. Nesse caso, esta determinação, devido à seletividade do processo de estreitamento da largura da linha, é tal que permite o cálculo da magnitude de interações de intercâmbio entre um íon e alguns de seus diferentes tipos de vizinhos não equivalentes na rede cristalina e relacioná-la com o tipo de conexão existente entre esses íons. Além disso, como essas interações, em geral, são da ordem de 0,0005-0,5K seria necessária a realização de experimentos à temperaturas muito baixas para que elas fossem medidas. A técnica de RPE, usando bandas X e Q, dá informações dessas interações através de medidas realizadas à temperatura ambiente.

Os compostos Cobre(II):Glicil-Triptofano e Cobre(II):Triptofil-Glicina ( $\text{Cu}^{2+}$ :Gly-Trp e  $\text{Cu}^{2+}$ :Trp-Gly, respectivamente) são nossos objetos de estudo e as etapas desenvolvidas para tanto encontram-se detalhadas e organizadas nesta dissertação segundo o que segue:

- **Capítulo 2 - Estrutura Cristalina e Molecular:** descrição das estruturas cristalográficas para os dois compostos, bem como identificação dos caminhos químicos relevantes no acoplamento dos centros paramagnéticos;
- **Capítulo 3 - Considerações Teóricas:** apresentação dos principais fundamentos teóricos envolvendo a técnica de RPE e os modelos utilizados para cálculo das grandezas físicas de interesse (fator giromagnético, larguras de linha e magnitude das interações de troca);
- **Capítulo 4 - Metodologia e Resultados Experimentais:** apresentação das etapas referentes ao trabalho experimental , indo desde o crescimento de monocristais adequados dos compostos, passando pela coleta e tratamento dos dados e chegando à apresentação dos resultados obtidos;
- **Capítulo 5 - Análise e Discussão dos Resultados:** aqui são unidas todas as informações destacadas nos capítulos precedentes e, a partir daí, são calculadas as magnitudes das interações de troca e estabelecidas a sua relação com a estrutura de cada composto;
- **Capítulo 6 - Conclusões:** resumo das informações obtidas com a aplicação da metodologia descrita ao longo do trabalho e sua discussão final em termos do que foi alcançado diante dos objetivos iniciais e o que se planeja como passos futuros.

## Capítulo 2

# Estrutura Cristalina e Molecular

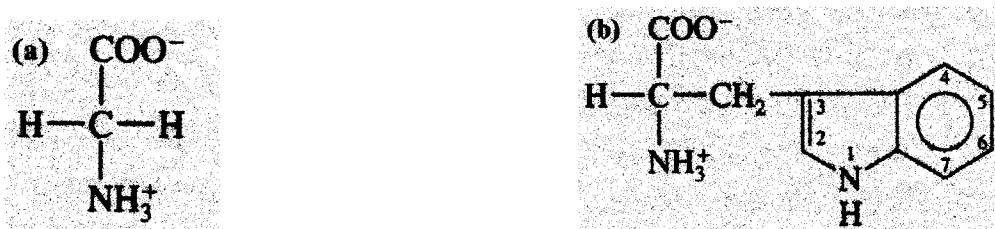
O desenvolvimento de estudos de sistemas modelo para macromoléculas biológicas tornou necessária a determinação da relação entre estrutura cristalina e molecular desses compostos e espectros obtidos por RPE. O conhecimento dos possíveis caminhos conectando íons paramagnéticos não equivalentes em redes magnéticas, leva-nos ao cálculo de interações de troca com magnitudes da ordem de milikelvin, interações estas frequentemente encontradas em sistemas de interesse biológico. Neste capítulo apresentamos uma breve introdução a respeito da estrutura dos aminoácidos, em particular aqueles de nosso interesse (L-glicina e L-triptofano), para em seguida entrarmos nas estruturas cristalográficas propriamente ditas e, por fim, a identificação dos caminhos químicos mais efetivos na transmissão de efeitos oriundos de acoplamentos por supertroca entre os centros magnéticos, neste caso os íons Cobre(II). A determinação de tais caminhos será fundamental para termos seletividade no cálculo da magnitude da interação de troca.

## 2.1. Estrutura dos Aminoácidos

O estudo de pequenos peptídeos complexados com íons  $\text{Cu}^{2+}$  tem como finalidade a reprodução do ambiente em torno do metal em determinados tipos de proteínas, como um modelo para ajudar na interpretação de dados espectroscópicos de tais proteínas. Atenção especial tem sido dispensada aos peptídeos detentores de resíduos de aminoácidos com cadeias laterais pesadas, que podem gerar distorções na coordenação do complexo metal-ligante semelhantes às aquelas apresentadas em estruturas tridimensionais de algumas proteínas que contêm Cobre(II). Esse é o caso dos dois compostos estudados no presente trabalho, que são derivados do íon Cobre(II) e dos dipeptídeos L-(glicil)-L-triptofano e L-(triptofil)-L-glicina, que passarão a ser chamados  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  e  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ , respectivamente.

Assim como os demais aminoácidos, a L-glicina e o L-triptofano (que passaremos a denotar simplesmente glicina e triptofano), apresentam os grupamentos funcionais amina ( $\text{NH}_2$ ) e ácido carboxílico ( $\text{COOH}$ ) (que dão nome a este grupo de moléculas biológicas), além de uma cadeia lateral que os diferencia e os caracteriza segundo propriedades físico-químicas.

A glicina possui a cadeia lateral mais simples dentre os vinte tipos diferentes de aminoácidos utilizados em uma infinidade de atividades a nível molecular em nosso organismo. Tal cadeia lateral constitui-se de um único átomo de hidrogênio, o que confere à glicina a capacidade de assumir uma grande variedade de conformações. Já o aminoácido L-triptofano caracteriza-se por apresentar cadeia lateral polar formada por anel aromático duplo e, conseqüentemente, peso molecular elevado em relação à glicina (**Figura 2-1**).



**Figura 2-1: Estrutura dos aminoácidos:(a) L-glicina; (b) L-triptofano. As cadeias laterais de cada aminoácido estão apresentadas em vermelho: (a) um átomo de hidrogênio; (b) cadeia lateral pesada envolvendo anéis aromáticos. [Adaptado de Voet,D.;Voet,J.G. *Biochemistry*, John Wiley & Sons Inc.,NY (1995)].**

Na formação de moléculas os aminoácidos não estão presentes isoladamente, mas sim ligados formando cadeias polipeptídicas, que podem apresentar as mais diversas conformações e tamanhos. Como queremos propor sistemas modelo, interessa-nos trabalhar com cadeias polipeptídicas pequenas, no nosso caso, formada pelos dois aminoácidos supracitados, que podem ser combinados de duas formas diferentes, o que origina os dois dipeptídeos que foram utilizados: L-(glicil)-L-triptofano e L-(triptofil)-L-glicina (**Figura 2-2**). A síntese dos aminoácidos para a formação do dipeptídeo é uma reação envolvendo o grupamento amina de um deles e o grupo carboxílico do outro, durante a qual é perdida uma molécula de água (síntese por desidratação). O tipo de ligação (C-N) estabelecida entre os aminoácidos é chamada de ligação peptídica e é um traço característico das biomoléculas assim formadas (proteínas).

A diferença básica entre os dipeptídeos Gly-Trp e Trp-Gly é a posição do resíduo pesado de triptofano. No primeiro, este resíduo encontra-se na posição C-terminal, ao passo que, no segundo, localiza-se no grupo N-terminal. Esta diferença



será preponderante na determinação das características estruturais e, por conseguinte, espectroscópicas dos complexos Cobre(II)-dipeptídeo.

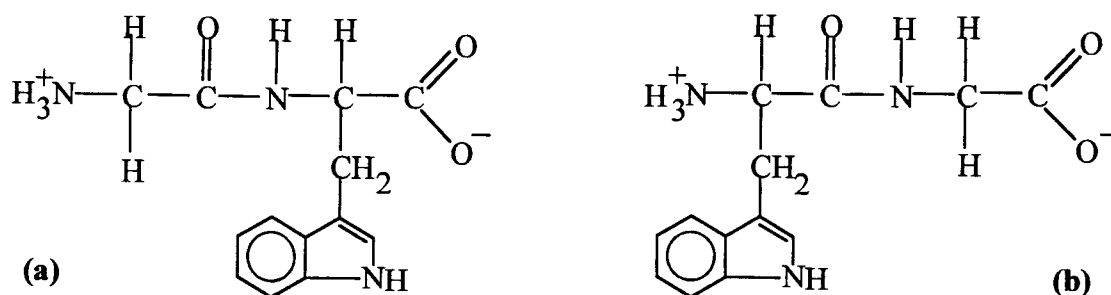


Figura 2-2: Fórmulas estruturais dos dipeptídeos: (a) L-(glicil)-L-triptofano (Gly-Trp); (b) L-(triptofil)-L-glicina (Trp-Gly).

## 2.2. Estruturas Cristalográficas

As estruturas cristalográficas dos compostos L-(glicil)-L-triptofanato de Cobre(II) e L-(triptofil)-L-glicinato de Cobre(II) foram determinadas através da técnica de difração de raios-X por Hursthouse *et al*<sup>[11]</sup> e Delboni *et al*<sup>[12]</sup> e as suas principais características são aqui apresentadas, dando ênfase, obviamente, aos pontos que serão relevantes quando da discussão dos resultados obtidos por RPE.

### 2.2.1. Aqua-L-(glicil)-L-triptofanato de Cobre(II) Dihidratado (Cu<sup>2+</sup>:Gly-Trp)

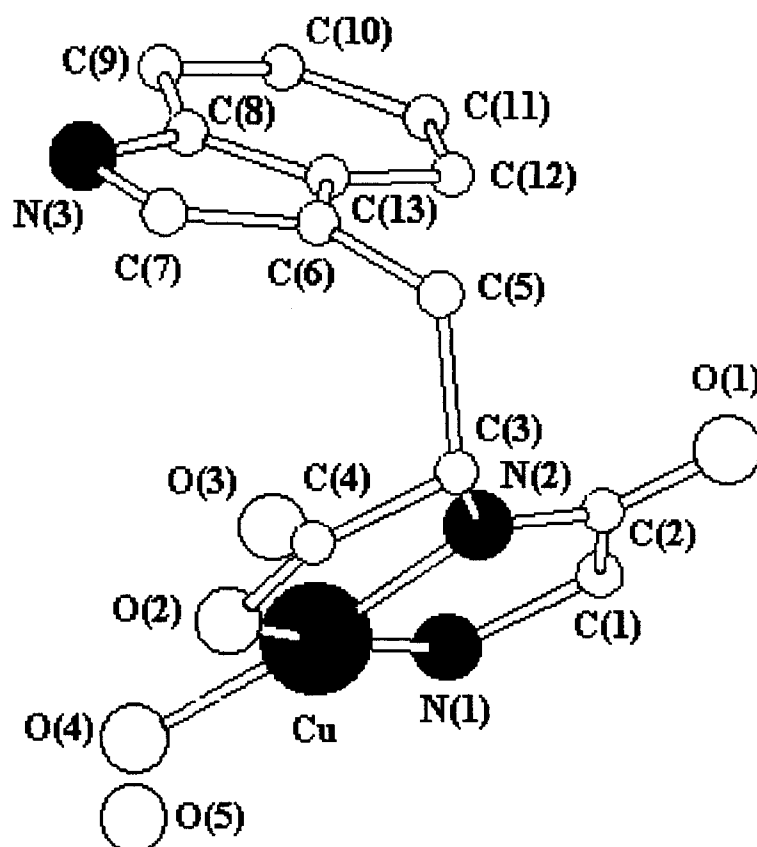
O derivado de Cobre(II) e do dipeptídeo L-(glicil)-L-(triptofano) tem fórmula estrutural C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>CuN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, peso molecular M=376,9, cristaliza no grupo espacial ortorrômbico P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, com eixos cristalinos a=7,74 (4), b=13,78 (3), c=14.81 (3) Å, volume da cela unitária V=1580 (Å)<sup>3</sup> e Z=4, o que indica a presença de quatro moléculas por cela unitária. Seguindo as operações de transformação de coordenadas atômicas desse grupo espacial<sup>[13]</sup>, obtemos a partir de um átomo em um sítio chamado de A=(x,y,z), outros três átomos nos sítios:

$$B=(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z}); C=(\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z); D=(\frac{1}{2}-x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z) \quad (2-1)$$

mediante rotações C<sub>2</sub> (180°) em torno dos eixos cristalinos **a**, **b** e **c**, respectivamente, mais uma translação não primitiva associada a cada rotação. Essas operações de simetria levam a quatro sítios de Cobre(II) identificados como A, B, C e D, que são quimicamente equivalentes do ponto de vista cristalográfico, entretanto, do ponto de vista magnético, quando da presença de um campo magnético **H**, são não equivalentes.

A estrutura molecular desse composto é mostrada na **Figura 2-3** e as respectivas coordenadas atômicas fracionárias estão disponíveis no **Apêndice A (Tabela 1)**. Na estrutura cristalina, podemos notar, ainda, a presença de duas moléculas de água de hidratação (oxigênios O(5) e O(6)). O complexo é monomérico

e o átomo central de cobre tem coordenação quadrado-planar. A molécula se comporta como um quelato tridentado via cobre(II) e os seus ligantes:



**Figura 2-3:** Estrutura molecular do composto L-(glicil)-L-triptofanato de Cobre(II) ( $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ ). A convenção de cores utilizada para os átomos será mantida nas figuras subsequentes. (Molécula livre de água de hidratação O(6) foi omitida).

dois átomos de nitrogênio [ N(1) e N(2), que são os nitrogênios do grupo amina (N-terminal) e da ligação peptídica, respectivamente] e dois oxigênios [ O(2) e O(4), sendo o primeiro pertencente ao grupo carboxílico (C-terminal) e o outro a uma

molécula de água de hidratação]. Ou seja, três átomos pertencentes à própria molécula e o quarto pertencente a uma molécula de água. Cálculos via método de mínimos quadrados mostram que o plano de coordenação do íon cobre apresenta uma leve distorção tetraédrica. Os tamanhos e ângulos das ligações mais relevantes estão destacadas na **Tabela 2-1**.

**Tabela 2-1: Geometria molecular para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , contendo (a) comprimento e (b) principais ângulos entre ligações intramoleculares.**

**(a) Comprimento das ligações intramoleculares.**

Ligação	Tamanho (Å)
Cu-O(2)	1,960
Cu-O(4)	1,935
Cu-N(2)	1,879
Cu-N(1)	2,039
O(2)-C(4)	1,31
C(4)-O(3)	1,25
C(4)-C(3)	1,48
C(3)-N(2)	1,50
N(2)-C(2)	1,27
C(2)-O(1)	1,27
C(2)-C(1)	1,51
C(1)-N(1)	1,51

Ligação	Tamanho (Å)
C(9)-C(10)	1,37
C(10)-C(11)	1,38
C(11)-C(12)	1,40
C(12)-C(13)	1,41
C(13)-C(8)	1,38
C(8)-C(9)	1,41
C(8)-N(3)	1,42
N(3)-C(7)	1,38
C(7)-C(6)	1,38
C(6)-C(13)	1,47
C(6)-C(5)	1,48
C(5)-C(3)	1,57

**(b) Principais ângulos entre ligações intramoleculares.**

Ligações	Ângulo (°)
O(2)-Cu-O(4)	92,2
O(2)-Cu-N(2)	85,1
N(2)-Cu-N(1)	84,2
N(1)-Cu-O(4)	98,8
Cu-O(2)-C(4)	114
C(1)-N(1)-Cu	108
N(3)-C(7)-C(6)	112
C(6)-C(5)-C(3)	117

Uma característica bastante interessante dessa estrutura é o sanduíche do plano de coordenação do cobre por dois resíduos de triptofano, um pertencente à mesma molécula e o outro a uma molécula vizinha (**Figura 2-4**). O ângulo entre o plano que contem o íon cobre e o resíduo de triptofano da mesma molécula é 50°; aquele entre o plano do cobre e o triptofano da molécula vizinha é, entretanto, apenas 13°, e estes planos estão bem próximos, com a menor distância ao cobre dada por  $\text{Cu} \cdots \text{C}(12) \ 3,12\text{Å}$  (**Tabela 2-2**). Outros contatos intermoleculares similares  $\text{Cu} \cdots \text{C}(\text{anel do triptofano})$ , com distâncias em torno de 3,30Å, também foram encontrados. A estrutura resultante tem o aspecto de duas cadeias de moléculas (A-C e B-D), que prolongam-se ao longo do eixo cristalino **b**. Além disso, a soma dos raios de van der Waals, estimada para estar entre 3,5 e 4,1Å, é significativamente maior do que o contato mais próximo observado (3,12Å). Uma interação entre o íon cobre(II) e os átomos do resíduo de triptofano vizinho é, portanto, esperada.

Outra forma de contato que parece estar bastante presente no  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  é a ponte de hidrogênio (**Figura 2-5**). Apesar de não termos localizado os átomos de hidrogênio nas figuras apresentadas, suas participações em pontes de hidrogênio podem ser inferidas através de considerações sobre as distâncias interatômicas e seus ângulos. A água de coordenação age como um doador de hidrogênio para as duas outras moléculas de água, cada uma das quais também se liga a átomos de oxigênio do grupo carbonila (C=O). Outras pontes de hidrogênio também acontecem entre peptídeo-átomos de nitrogênio do triptofano-átomo de oxigênio do grupo carboxílico. Na **Figura 2-5**, observamos, claramente, que os contatos entre as duas cadeias de moléculas que estendem-se ao longo do eixo **b** são feitos através de pontes de hidrogênio. Maiores detalhes dessas ligações estão listados na **Tabela 2-2**.

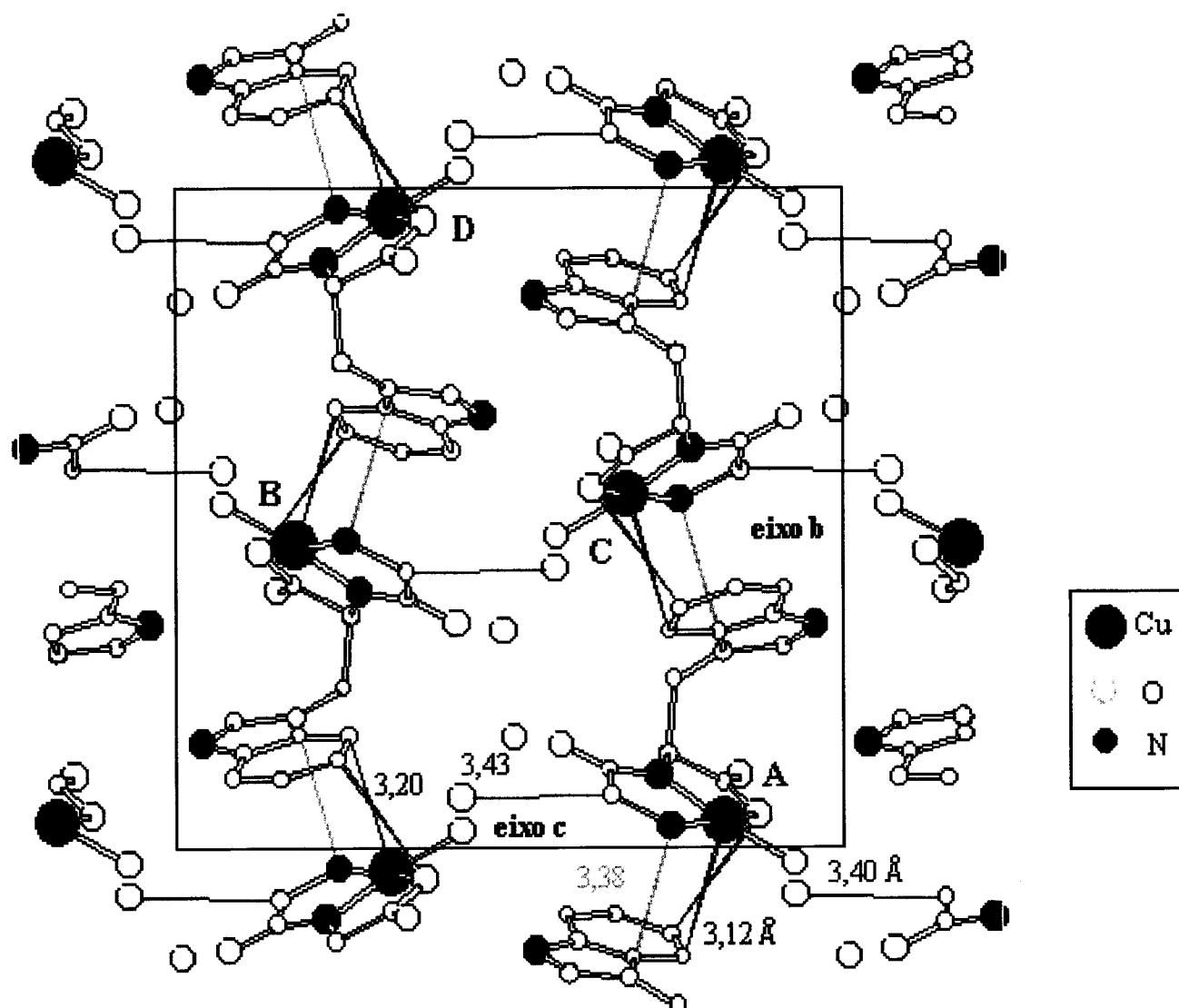
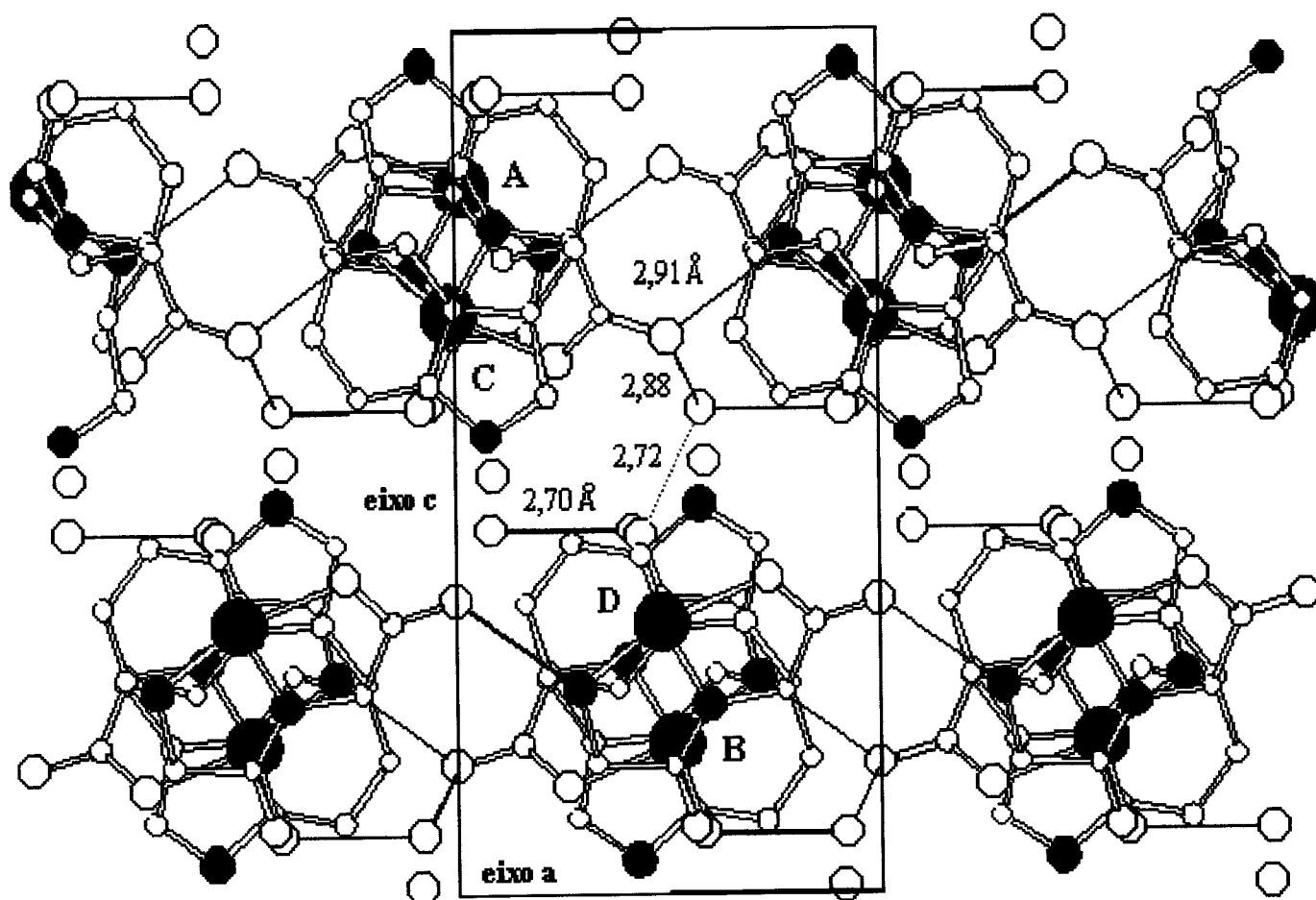


Figura 2-4: Empacotamento da rede cristalina para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , mostrando alguns contatos intermoleculares e a formação de cadeias ao longo do eixo cristalográfico  $b$ . Estes contatos estão identificados por ligações coloridas entre átomos. As distâncias são dadas em Ângstrons (Å). A convenção de cores para a representação dos átomos segue o padrão adotado na Figura 2-3 e está em destaque do lado direito inferior da figura.



**Figura 2-5:** Empacotamento da rede cristalina do Cu<sup>2+</sup>:Gly-Trp no plano *ac*, agora mostrando alguns contatos via ponte de hidrogênio (ligações coloridas). As distâncias são dadas em Ângstrons (Å) e correspondem às ligações de mesma cor. Evidencia-se, novamente, as duas cadeias ao longo do eixo *b*, que está apontando para fora do plano do papel.

**Tabela 2-2: Principais contatos intermoleculares para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ .****(a) Possíveis contatos via ponte de hidrogênio  $\text{X}\cdots\text{H}\cdots\text{Y}$ .**

Átomo X	Átomo Y	Distância (Å)
O(5)	O(4)	2,70
O(6)	O(1 <sup>IV</sup> )	2,96
O(5)	O(3)	2,88
N(1)	O(3)	2,91
O(1)	O(5 <sup>III</sup> )	2,72
N(3)	O(3 <sup>IV</sup> )	2,99
O(6)	O(4 <sup>V</sup> )	2,65
O(6)	O(1 <sup>VII</sup> )	2,90

**(b) Outras distâncias de van der Waals menores do que 3,60 Å.**

O(5)	C(4 <sup>I</sup> )	3,40
O(5)	C(2 <sup>I</sup> )	3,26
O(5)	C(1 <sup>III</sup> )	3,40
O(5)	C(2 <sup>III</sup> )	3,43
C(9)	O(2 <sup>IV</sup> )	3,25
C(11)	Cu <sup>V</sup>	3,40
C(11)	O(2 <sup>V</sup> )	3,20

C(6)	N(1 <sup>V</sup> )	3,36
C(11)	C(4 <sup>V</sup> )	3,46
Cu	C(13 <sup>VI</sup> )	3,53
Cu	C(12 <sup>VI</sup> )	3,12
O(4)	C(12 <sup>VI</sup> )	3,55
O(2)	C(12 <sup>VI</sup> )	3,58
N(1)	C(13 <sup>VI</sup> )	3,38

OBS.: Os sobrescritos referem-se às seguintes transformações de coordenadas atômicas  $x,y,z$ : **I**  $1+x, y, z$ ; **II**  $\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$  (**cobre D**); **III**  $\frac{1}{2}-x, -y, -1/2+z$ ; **IV**  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$  (**cobre B**); **V**  $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$  (**cobre C**); **VI**  $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; **VII**  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 1-z$ .

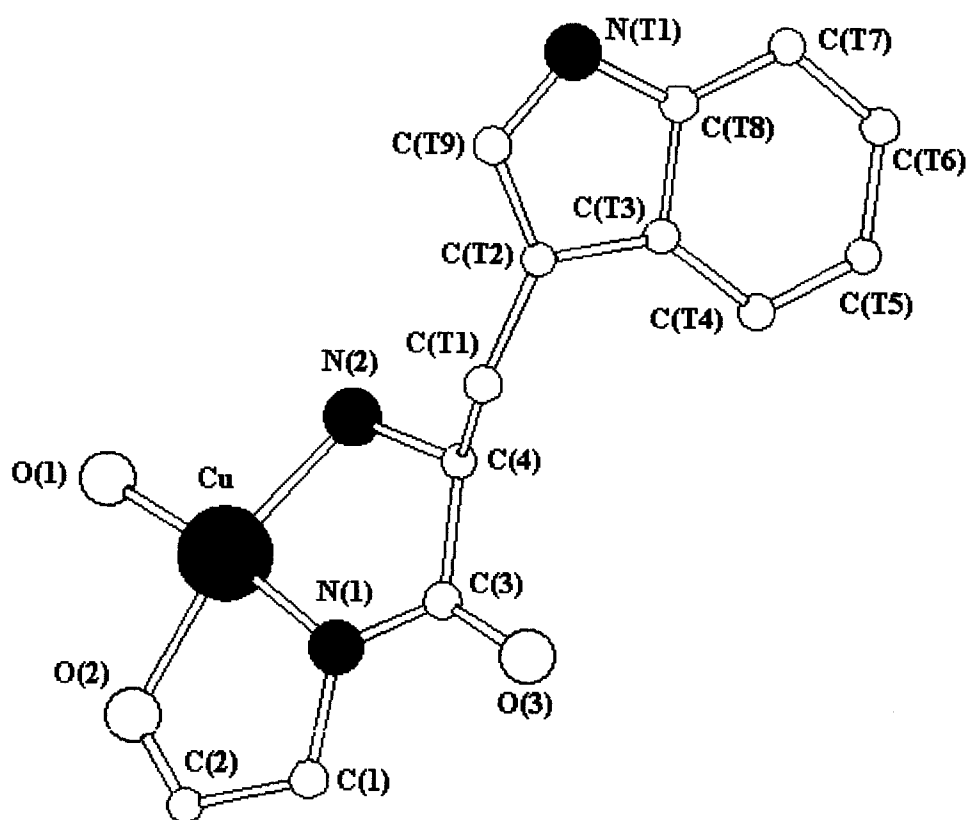
### 2.2.2. L-(triptofil)-L-glicinato de Cobre(II) ( $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ )

O composto L-(triptofil)-L-glicinato de Cobre(II) possui fórmula estrutural  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{CuN}_3\text{O}_3$ , peso molecular  $M=322,81$ , também cristalizando no grupo espacial ortorrômbico  $P2_12_12_1$ , com eixos cristalinos  $a=8,284$  (6),  $b=9,345$  (2),  $c=16,503$  (2) Å, volume da cela unitária  $V=1277$  (Å)<sup>3</sup> e, analogamente ao  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , tem quatro moléculas por cela unitária ( $Z=4$ ). Aqui valem, novamente, as operações de simetria dadas pelas equações (2-1), através das quais são gerados os quatro sítios de



Cobre(II) quimicamente equivalentes, porém magneticamente não equivalentes e que também serão identificados como A, B, C e D.

A estrutura molecular do  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$  é mostrada na **Figura 2-6** e suas coordenadas fracionárias estão disponíveis no **Apêndice A (Tabela 2)**. Aqui, além do grupo espacial e número de moléculas por cela unitária, repetem-se outras características em relação ao  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ . Novamente o íon de cobre está em uma coordenação quadrado-planar (quelato tridentado), que é levemente distorcida tetraedricamente, estando o átomo de cobre  $0,07(1)\text{Å}$  fora do plano dos ligantes



**Figura 2-6:** Estrutura molecular do composto L-(triptofil)-L-glicinato de Cobre(II). A convenção de nomenclatura e cores será mantida durante todo o trabalho.

calculado via método dos mínimos quadrados.

No  $\text{Cu}^{2+}$ :Trp-Gly temos o mesmo tipo de coordenação já discutida na seção anterior, com dois átomos de nitrogênio [ N(1) e N(2), que são os nitrogênios da ligação peptídica e do grupo amina (N-terminal), respectivamente] e dois de oxigênio O(1) e O(2), onde o segundo é o oxigênio do grupo carboxílico (C-terminal). A diferença entre os dois compostos surge exatamente no segundo átomo de oxigênio que coordena o íon cobre. Aqui, este átomo pertence também ao grupamento carboxílico (C-terminal), mas de uma molécula de  $\text{Cu}^{2+}$ :Trp-Gly vizinha, que está disposta simetricamente em relação àquela primeira.. O tamanho, bem como, alguns ângulos entre ligações intramoleculares estão listados na Tabela 2-3.

**Tabela 2-3: Geometria molecular para o composto  $\text{Cu}^{2+}$ :Trp-Gly, contendo (a) comprimento e (b) principais ângulos entre ligações intramoleculares.**

**(a) Comprimento das ligações intramoleculares.**

Ligação	Tamanho (Å)
Cu-O(1)	1,887
Cu-O(2)	1,998
Cu-N(1)	1,886
Cu-N(2)	2,020
O(2)-C(2)	1,257
O(3)-C(3)	1,253
N(1)-C(1)	1,437
N(1)-C(3)	1,298
N(2)-C(4)	1,482
N(T1)-C(T8)	1,379
N(T1)-C(T9)	1,352
C(1)-C(2)	1,532

Ligação	Tamanho (Å)
C(3)-C(4)	1,537
C(4)-C(T1)	1,530
C(T1)-C(T2)	1,481
C(T2)-C(T3)	1,448
C(T2)-C(T9)	1,360
C(T3)-C(T4)	1,392
C(T3)-C(T8)	1,431
C(T4)-C(T5)	1,358
C(T5)-C(T6)	1,41
C(T6)-C(T7)	1,373
C(T7)-C(T8)	1,394

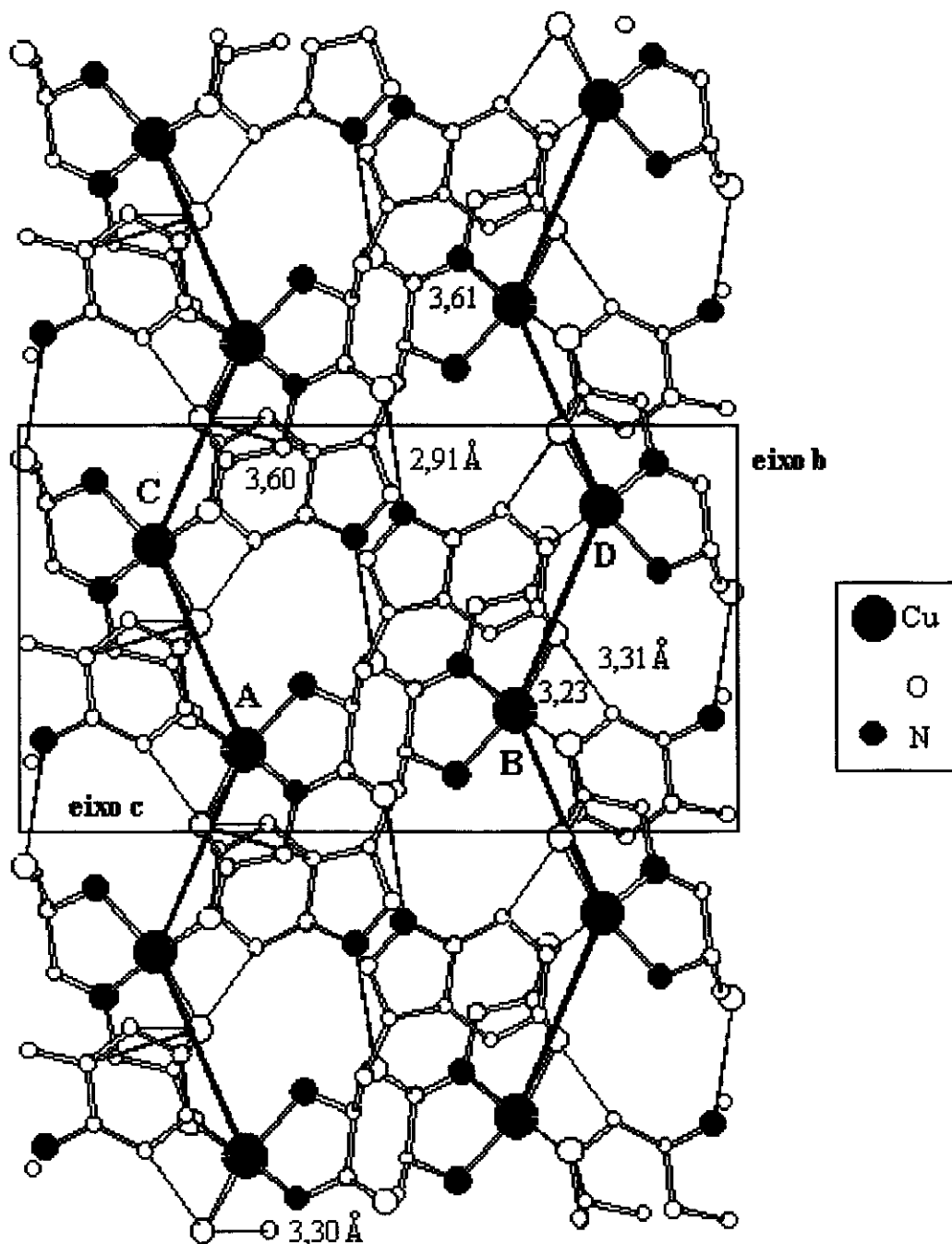
**Tabela 2-3: Geometria molecular para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ , contendo (a) comprimento e (b) principais ângulos entre ligações intramoleculares.**

**(b) Principais ângulos entre ligações intramoleculares.**

Ligações	Ângulo (°)
O(1)-Cu-O(2)	89,9
O(1)-Cu-N(1)	172,1
O(1)-Cu-N(2)	103,6
O(2)-Cu-N(1)	83,3
O(2)-Cu-N(2)	165,8
N(1)-Cu-N(2)	83,0
N(2)-C(4)-C(T1)	114,2
C(4)-C(T1)-C(T2)	114,9

Na estrutura do  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ , destacam-se as conexões intermoleculares cobre-cobre via a ligação química O(1)-C(2) (1,26Å), o que favorece enormemente interações entre os elétrons desemparelhados dos íons de cobre. As quatro moléculas do complexo cobre-dipeptídeo existentes por cela unitária formam duas cadeias, cada uma contendo dois íons de cobre (A-C e B-D). A estrutura polimérica resultante está alinhada com o eixo cristalino **b** e é estabilizada por uma ponte de hidrogênio entre o oxigênio da carbonila (C=O) de um dipeptídeo e o nitrogênio da cadeia lateral do triptofano da molécula vizinha (2,91Å) (Figura 2-7). As duas cadeias empilhadas, quando vistas ao longo do eixo **b**, tem o aspecto de uma “cadeira de praia” e estão relacionadas por duas rotações: uma de 180° em torno do eixo longitudinal da estrutura de “cadeira” e a outra em torno do eixo cristalino **b** (Figura 2-8).

Tomando um íon de cobre de uma das cadeias, observamos que este encontra-se envolvido pelos planos dos resíduos de triptofano de moléculas pertencentes às cadeias vizinhas. O ângulo entre o plano de coordenação do íon cobre e os anéis



**Figura 2-7:** Empacotamento da rede cristalina do composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$  no plano  $bc$ , mostrando os quatro íons cobre por cela unitária (em verde), assim como a formação de duas cadeias de moléculas ao longo do eixo cristalino  $b$  (linhas verdes unindo os átomos de cobre). Alguns contatos intermoleculares entre átomos e sua respectiva distância ( $\text{Å}$ ) também estão destacados através de traços coloridos.

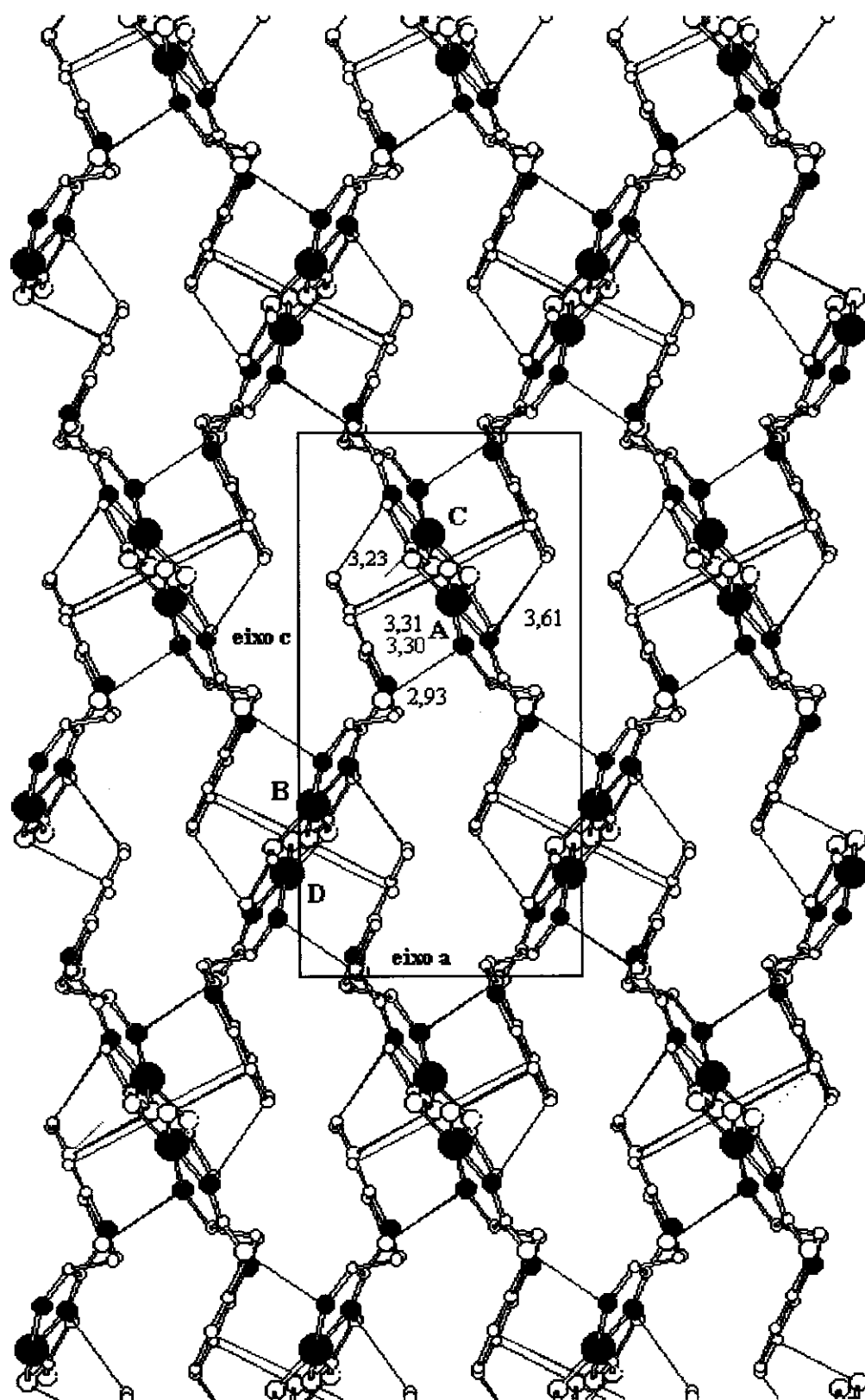


Figura 2-8: Empacotamento da rede cristalina do composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$  no plano  $ac$ , evidenciando as duas cadeias poliméricas. As cadeias possuem forma de “cadeira de praia” e cada uma está rodeada por quatro cadeias do outro tipo. As distâncias dos contatos são dadas em Ångstrons e há correspondência cor do número-cor do contato.

aromáticos dos resíduos de triptofano é apenas 19°, com a menor distância encontrada nessa situação sendo  $\text{Cu} \cdots \text{C}(\text{T6})$  3,20Å. Outros contatos intermoleculares semelhantes entre as duas cadeias são observados, possuindo distâncias menores que 3,60Å (Tabela 2-4).

Em relação às pontes de hidrogênio, podemos ver que, neste caso, sua contribuição aos contatos intermoleculares é menor quando comparada ao  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ . Isto entende-se quando atentamos para a ausência de moléculas de água de hidratação na rede cristalina do  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ , que atuariam como doadoras de hidrogênios. Mesmo assim, a participação da ponte de hidrogênio  $\text{N}(\text{T1})-\text{H}-\text{O}(\text{3})$  (2,91Å) é bastante importante na estabilização das duas cadeias de moléculas citadas. Outros possíveis contatos via ponte de hidrogênio estão relacionados na Tabela 2-4.

**Tabela 2-4: Principais contatos intermoleculares para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ .**

**(a) Possíveis contatos via ponte de hidrogênio  $\text{X} \cdots \text{H} \cdots \text{Y}$ .**

Átomo X	Átomo Y	Distância (Å)
O(3) $\cdots$ N(T1 <sup>III</sup> )		2,91
N(2) $\cdots$ O(3 <sup>II</sup> )		2,93
N(2) $\cdots$ O(2 <sup>I</sup> )		2,95

**(b) Outras distâncias de van der Waals menores que 3,90Å.**

N(2) $\cdots$ C(T6 <sup>I</sup> )	3,67	C(T5) $\cdots$ C(1 <sup>II</sup> )	3,86
N(1) $\cdots$ C(T6 <sup>I</sup> )	3,61	C(2) $\cdots$ C(T7 <sup>I</sup> )	3,84
O(2) $\cdots$ C(T3 <sup>II</sup> )	3,60	O(1) $\cdots$ C(T4 <sup>II</sup> )	3,62
O(2) $\cdots$ C(T7 <sup>I</sup> )	3,31	O(2) $\cdots$ C(T4 <sup>II</sup> )	3,30
Cu $\cdots$ C(T6 <sup>I</sup> )	3,20	C(4) $\cdots$ C(T1 <sup>II</sup> )	3,60
Cu $\cdots$ C(T7 <sup>I</sup> )	3,23	Cu $\cdots$ C(T4 <sup>II</sup> )	3,55

OBS.: Os sobrescritos referem-se às seguintes transformações de coordenadas atômicas x,y,z: I  $\frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z$  (Cobre D); II  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$  (Cobre B); III x,y,-1+z.

## 2.3. Caminhos Químicos de Supertroca

A transmissão da interação de troca está intimamente relacionada com a sobreposição de funções de onda de elétrons desemparelhados de sítios paramagnéticos. Se esta sobreposição é direta, ou seja, os sítios estão tão próximos que as funções de onda de seus elétrons podem se sobrepor sem a presença de átomos intermediários, a interação é chamada de troca ou intercâmbio. Se, no entanto, há átomos fazendo a conexão entre os centros paramagnéticos, estabelecendo-se com isso um caminho químico, a interação é dita supertroca. No nosso caso, estamos diante de um exemplo de interação de supertroca e a identificação dos caminhos químicos, segundo os quais ocorre a sobreposição de funções de ondas dos elétrons desemparelhados, é crucial. Esta sobreposição regulada via átomos intermediários é o que daqui para diante chamaremos de transmissão da interação de supertroca. Como esta transmissão está baseada fundamentalmente em sobreposição de funções de onda, os principais parâmetros a serem considerados para escolhermos este ou aquele caminho químico serão as distâncias e ângulos entre ligações ou contatos envolvidos.

Tomando por base as informações apresentadas nas primeiras seções deste capítulo, partiremos, agora, para a identificação em cada composto estudado dos mecanismos mais eficientes de contato entre as moléculas cobre-dipeptídeo. Por mecanismos entenderemos aqueles caminhos químicos, não obrigatoriamente uma ligação química propriamente dita, que possibilitem a transmissão da interação de troca entre os centros paramagnéticos.

Em ambos os compostos estudados temos que as quatro moléculas cobre-dipeptídeo existentes por cela unitária dividem-se em duas cadeias poliméricas,

contendo cada uma duas daquelas moléculas. Portanto, há dois íons de cobre em cada uma dessas cadeia, as quais chamaremos de redes (ou sub-redes). Os contatos intermoleculares são especificados, então, em termos das redes, de modo que tenhamos discriminados quais funcionam como contatos intra-redes e inter-redes, conectando moléculas na mesma rede ou em redes diferentes, respectivamente.

Nos cristais de  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  e  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$  os íons  $\text{Cu(II)}$  estão separados por distâncias maiores que  $5,1\text{\AA}$ , o que inviabiliza a sobreposição direta de seus orbitais atômicos, sendo esta, portanto, desprezível. No entanto, os sítios estão conectados por pontes de hidrogênio ou por interações do tipo cátion- $\pi$ , sendo ambas capazes de deslocalizar o orbital magnético e transferir a polarização de spin.

Na formação de pontes de hidrogênio, um átomo de hidrogênio ligado a um átomo eletronegativo em uma molécula produz uma interação com outra molécula que também contenha um grupo eletronegativo. Devido à grande variedade de ligações que podem ser estabelecidas, define-se alguns critérios para determinar a importância das pontes de hidrogênio<sup>[14]</sup>: a distância entre o átomo doador e o aceitador eletrônico dever ser menor que a soma de seus raios de van der Waals; as pontes mais fortes são lineares; a ligação dos átomos doador e aceitador com o íon cobre pode ser equatorial, quando os átomos fazem parte do plano de coordenação do cobre, ou apical, quando o átomo encontra-se em uma direção aproximadamente perpendicular ao plano equatorial. As pontes mais efetivas são aquelas envolvendo conexões equatoriais.

Na interação cátion- $\pi$ , o metal interage fortemente com anéis aromáticos do tipo do benzeno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), através dos orbitais  $\pi$  do anel e da nuvem eletrônica do elétron desemparelhado do íon metálico<sup>[15]</sup>. Novamente devemos levar em conta nesse



tipo de interação a distância (metal-anel aromático) e a orientação relativa desses dois grupos. Se o benzeno pode ligar cargas positivas, pode também ligar cargas positivas parciais, ou seja, moléculas com ligações altamente polarizadas, como  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_3$ . No entanto, nesse caso, a interação é bem mais fraca do que uma interação cátion- $\pi$  descrita inicialmente<sup>[16]</sup>.

No caso do  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , observamos que a presença de moléculas de água de hidratação na estrutura favorece a formação de contatos via ponte de hidrogênio e que, este tipo de conexão, é a principal contribuição para contatos entre as redes de moléculas A-C e B-D (Figuras 2-4 e 2-5). Escolhendo a molécula A, podemos estabelecer, a partir dos dados listados na Tabela 2-2, os melhores contatos entre esta e as outras B, C e D, como sendo:

- 1) A-B: possível ponte de hidrogênio entre  $\text{N}(3^{\text{A}})-\text{O}(3^{\text{B}})$  (2,99Å) e  $\text{O}(6^{\text{A}})-\text{O}(1^{\text{B}})$  (2,96Å). Considerando o raio de van der Waals 1,4Å para o oxigênio O e 1,5Å para o nitrogênio N, devemos desprezar a contribuição para pontes onde  $d(\text{N-O}) > 2,9\text{Å}$  e  $d(\text{O-O}) > 2,8\text{Å}$ . Assim, não podemos considerar as pontes de hidrogênio acima um caminho efetivo de transferência eletrônica;
- 2) A-C: essas moléculas fazem parte da mesma sub-rede e o principal mecanismo de contato é a interação cátion- $\pi$ , entre o  $\text{Cu}^{\text{A}}$  e o anel aromático do resíduo de triptofano, com a menor distância dada por  $d(\text{Cu}^{\text{A}}-\text{C}12^{\text{C}})=3,12\text{Å}$  e o ângulo entre o plano do triptofano e o plano de coordenação do cobre sendo  $13^\circ$ . Como as interações cátion- $\pi$  são fortes<sup>[5]</sup>, consideraremos essa contribuição dominante para as conexões intra-redes;
- 3) A-D: a principal contribuição vem de pontes de hidrogênio. No entanto, estas pontes são entre átomos de A com uma molécula tipo D obtida através de uma

translação de um parâmetro de rede  $c$ , na direção do eixo  $c$ , e outro parâmetro de rede  $b$ , na direção  $b$ . Aqui temos envolvidos os átomos:  $O(4^A)-O(6^D)$  (2,65Å) e  $O(1^A)-O(5^D)$  (2,72Å).

Para o  $Cu^{2+}:Trp-Gly$ , há também duas redes de moléculas formadas (A-C e B-D), no entanto, o número de pontes de hidrogênio é menor devido à ausência das moléculas de água de hidratação. As moléculas A-C possuem entre si uma ligação química entre o oxigênio do grupo carboxila de uma e o oxigênio do grupo carboxila da outra (a situação é a mesma entre as moléculas B-D). A partir de dados da estrutura cristalina (Tabela 2-4), estabelecemos os seguintes contatos:

- 1) A-B: possível ponte de hidrogênio envolvendo  $N(2^A)-O(3^B)$  (2,93Å). Como a distância entre esses átomos é superior à soma de seus raios de van der Waals, essa interação pode ser considerada fraca. Temos, ainda, uma série de contatos entre as moléculas A e B, através do anel aromático do triptofano da molécula B com átomos do plano de coordenação do  $Cu(II)$  e o próprio íon, onde as distâncias são todas menores que 3,62Å e o ângulo entre plano do resíduo de triptofano e o plano de coordenação do cobre é apenas 19°. Assim, entre A-B são favorecidas interações do tipo cátion- $\pi$ ;
- 2) A-C: estes dois tipos de moléculas constituem uma das sub-redes formadas no composto  $Cu^{2+}:Trp-Gly$ . Como já dito na seção 2.2.2, entre essas duas moléculas há uma ligação química propriamente dita entre o  $O(1^A)$  e  $C(2^C)$  (1,26Å), que é a contribuição mais relevante para a transmissão da interação de supertroca, levando a um forte acoplamento entre A e C. Existe, ainda, uma ponte de hidrogênio  $N(2^A)-O(2^C)$  (2,95Å), cujo tamanho é maior que a soma dos raios de van der Waals dos

átomos N e O. Assim sendo, este contato é fraco e será desprezado diante da ligação química entre A-C;

3) A-D: há vários contatos curtos entre diferentes átomos das duas moléculas, sendo os dois menores entre  $\text{Cu}^{\text{A}}\text{-C}(\text{T6}^{\text{D}})$  (3,20Å) e  $\text{Cu}^{\text{A}}\text{-C}(\text{T7}^{\text{D}})$  (3,23Å), ou seja, entre o metal em A e o anel do triptofano de D. Devemos ressaltar que a molécula do tipo D envolvida não é aquela que encontra-se na mesma cela unitária de A, mas sim uma deslocada de um parâmetro de rede *c*, na direção do eixo *c*. Possíveis pontes de hidrogênio são muito longas e podem ser desprezadas. A interação cátion- $\pi$  é a principal contribuição para o acoplamento A-D.

Os principais contatos aqui estabelecidos e que determinam os acoplamentos entre os vários íons de Cu(II) serão analisados juntamente com os dados espectroscópicos de RPE no **Capítulo 5**, permitindo a obtenção da magnitude desses acoplamentos e sua relação com a estrutura de cada composto.

# Capítulo 3

## Considerações Teóricas

---

A partir dos resultados experimentais faz-se necessário aplicarmos um modelo teórico com intuito principal de calcularmos as grandezas físicas relevantes para sistemas magnéticos do tipo (cobre-aminoácidos). Aí incluem-se: tensor giromagnético, larguras de linha e parâmetros de troca. A apresentação dos fundamentos teóricos relevantes nos sistemas estudados encontra-se organizada de maneira a irmos das idéias mais gerais envolvidas até atingirmos aspectos bastante específicos para os casos tratados. Assim temos, inicialmente, uma descrição básica da técnica de RPE, do espectro de um sistema de spins e do Hamiltoniano de sistemas de spins interatuantes. Por fim, apresentamos o Hamiltoniano específico para um sistema com quatro íons interatuantes, baseado em um modelo perturbativo desenvolvido por Kubo-Tomita<sup>[17]</sup> e Yokota-Koide<sup>[18]</sup>. Esses são os objetivos deste capítulo, onde visamos deixar claro o tratamento teórico dispensado aos dados obtidos, a fim de passarmos à sua análise e discussão em capítulos subsequentes.

### 3.1. A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Induzir transições entre níveis de energia de sistemas magnéticos constituídos por centros possuidores de momento magnético líquido, através da aplicação de radiação eletromagnética conveniente constitui o princípio mais básico da Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

Dada à imensa variedade de compostos com momento magnético resultante, principalmente complexos de metais de transição (elétrons d e f desemparelhados), essas transições assumem caráter tão diversificado e tão complicado quanto se queira. Interessa-nos, entretanto, dar uma descrição absolutamente simples e clara sobre o fenômeno da ressonância em si. Portanto, como exemplo mais didático possível, e que, para nós serve muito bem, já que o íon Cobre (II) tem configuração eletrônica apresentando um único elétron  $3d^9$  desemparelhado, discorreremos nesta seção sobre um sistema de spin efetivo  $\tilde{S} = 1/2$  para apresentar os conceitos fundamentais da técnica de RPE.

A aplicação de um campo magnético estático favorece direções de orientação para um dipolo magnético. Com isso, momentos magnéticos podem se alinhar paralela ou antiparalelamente a este campo aplicado, desdobrando o dubleto de Kramer correspondente a estados de spin  $1/2$  ( $m_s = \pm 1/2$ ). A energia dessas duas orientações é dada pelos autovalores do Hamiltoniano Zeeman:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} \quad (3-1)$$

onde  $\boldsymbol{\mu}$  é o momento magnético associado ao spin eletrônico e  $\mathbf{H}$  é o vetor campo magnético com magnitude  $H$ . Essas energias são proporcionais à magnitude do campo e aos valores da projeção do spin na direção do mesmo, que podem ser  $\pm 1/2$ .

Portanto, sua diferença em energia está dada por:  $\Delta E = W^+ - W^- = g\beta H$ , onde  $g$  é o fator giromagnético do elétron e  $\beta$  é o magnetón de Bohr. Agora, pode-se induzir transições magnéticas entre esses níveis ( $\Delta m_s = \pm 1$ ), através do uso de radiação com comprimento de onda na faixa de microonda e energia exatamente igual à separação dos níveis. Nessas condições, há absorção da microonda quando o campo magnético estático atingir esta condição de ressonância (Figura 3-1):

$$h\nu = g\beta H \quad (3-2),$$

onde  $h$  é a constante de Planck.

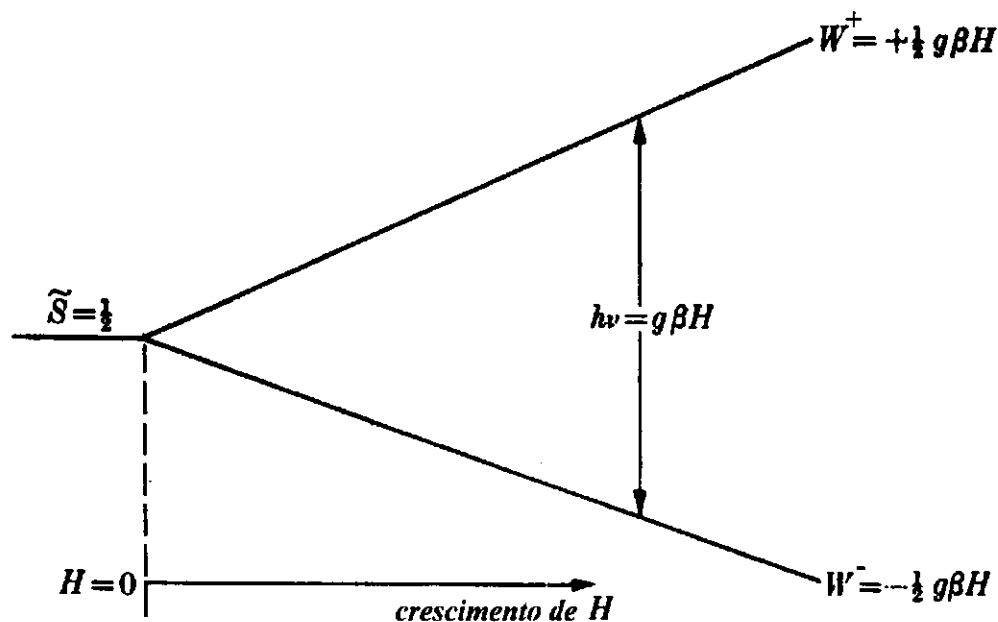


Figura 3-1: Diagrama de níveis de energia para  $\tilde{S} = 1/2$  em campo magnético  $H$ , evidenciando a transição induzida pela aplicação de radiação de microonda que oscila com frequência  $\nu$  e que caracteriza a condição de ressonância dada pela equação (3-2). [Adaptado de Abragam, A.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Dover Publications, Inc., NY (1986)].

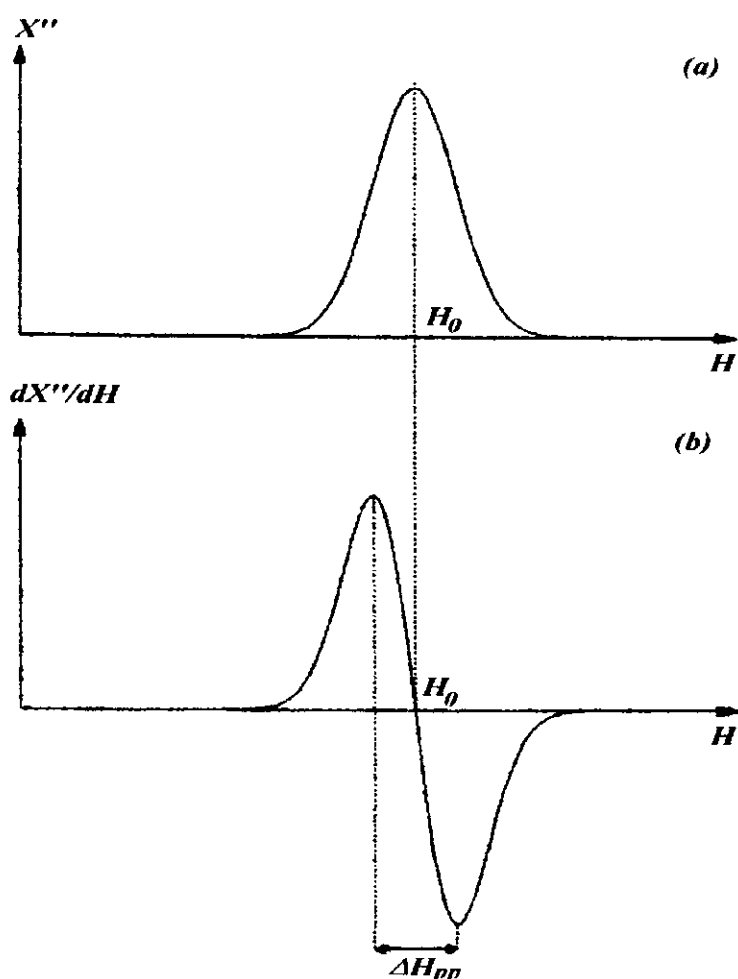
### 3.2. Espectro de RPE de um Sistema de Spins

O espectro de RPE reflete exatamente a absorção da radiação de microonda incidente pela amostra paramagnética. A resposta do sistema (magnetização) à excitação aplicada é definida através de duas funções denominadas de dispersão ( $\chi'$ ) e absorção ( $\chi''$ ), que relacionam a excitação pelo campo oscilante da microonda com as componentes da magnetização criada  $M$ .

Supondo que tenhamos um solenóide ideal (auto-indutância  $L_0$  quando vazio), no qual circula uma corrente  $I$  produzida por alguma fonte externa e que esteja colocada em uma região do espaço onde exista um campo magnético estático  $H$ . Uma amostra paramagnética caracterizada pela susceptibilidade magnética complexa  $\hat{\chi} = \chi' - i\chi''$ , quando colocada dentro de tal solenóide dá origem a dois tipos de resposta. A primeira trata-se de uma mudança em fase com a corrente na auto-indutância do circuito, devido à contribuição da amostra para a criação de um fluxo magnético adicional e que é proporcional à dispersão  $\chi'$ . A segunda resposta é o aparecimento de um termo resistivo na impedância do circuito, proporcional à absorção  $\chi''$ , que reflete a dissipação de energia pela amostra<sup>[19]</sup>.

Portanto, o parâmetro macroscópico que nos interessa é o quanto da energia da microonda incidente é perdido na cavidade (solenóide) onde está colocada a amostra, ou seja, quanto esta amostra altera o coeficiente de reflexão da cavidade  $\hat{S}$  (a potência absorvida pela amostra é dada por  $1 - |\hat{S}|^2$ ) ao variarmos o valor do campo magnético estático através da condição de ressonância dada pela equação (3-2). Assim, estaremos medindo as grandezas microscópicas relacionadas ao momento magnético líquido do sistema por unidade de volume (magnetização).

Para melhorar a relação sinal-ruído, além dos campos magnéticos já mencionados, aplicamos paralelamente ao campo estático outro campo magnético de baixa frequência e cuja amplitude é bem menor que a largura da linha de ressonância. Por conseguinte, o sinal obtido não é mais proporcional às componentes real e imaginária da susceptibilidade magnética, mas sim proporcional às suas derivadas em relação ao campo estático  $H_0$ :  $\frac{d\chi'}{dH_0}$  e  $\frac{d\chi''}{dH_0}$  (Figura 3-2).



**Figura 3-2:** Comportamentos da: (a) absorção  $\chi''$  e (b) sua respectiva derivada em relação ao campo estático durante o fenômeno de RPE. A curva medida é a derivada  $d\chi''/dH$ , onde interessa-nos o campo de ressonância  $H_0$  e a largura pico-a-pico  $\Delta H_{pp}$ .



O espectro de RPE resultante tem a forma apresentada na **Figura 3-2(b)** e a partir dele é obtido o campo de ressonância  $H_0$ , a largura de linha pico-a-pico  $\Delta H_{pp}$  e a forma da linha (Gaussiana ou Lorentziana, por exemplo). Nos sistemas magnéticos estudados neste trabalho esses três parâmetros são determinados pela interação do sistema de spins com o campo magnético externo e pelas interações entre os spins da rede cristalina. Nas seções que se seguem são descritos os diferentes tipos de interações e suas contribuições ao Hamiltoniano de um sistema de spins interagentes.

### 3.3. RPE em Meios Anisotrópicos

Quando tratamos complexos nos quais os spins presentes encontram-se colocados em um meio isotrópico, vale a equação (3-2) e estamos diante do caso mais simples possível que podemos tratar através da técnica de RPE (elétron livre, por exemplo,  $g_e=2,0023$ ). No entanto, se os centros paramagnéticos localizam-se em uma região anisotrópica, a situação torna-se mais complicada e um tratamento diferenciado deve ser aplicado.

O momento magnético associado ao spin de um elétron desemparelhado interage com todos os campos magnéticos aos quais esteja submetido. Portanto, em um experimento de RPE em sistemas cristalinos, devemos atentar para a existência de um campo adicional devido à distribuição de cargas em torno do íon paramagnético, que deve ser somado ao campo magnético do laboratório. A característica fundamental e que diferencia esta situação do caso do elétron livre é, exatamente, a alteração no campo que interage com o momento magnético do elétron, já que o

elétron não mais estará sujeito apenas ao campo estático do laboratório, mas sim à soma deste com um campo local, que leva consigo as propriedades das operações de simetria da rede cristalina na qual está colocado o elétron desemparelhado:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{Lab}} + \mathbf{H}_{\text{cristal}}.$$

O tratamento dispensado baseia-se em trabalharmos apenas com o campo magnético do laboratório, já que o cálculo das grandezas que caracterizam o campo local é de grande dificuldade. Assim, a anisotropia do campo magnético devido à presença desse campo local é transferida para o fator giromagnético, que passa, então, a ser representado por meio de um tensor simétrico de ordem 2 (matriz 3X3). Agora, a equação (3-2) passa a ser dada por um produto de matrizes:

$$h\nu = \beta H_{\text{Lab}} |\mathbf{h} \cdot \mathbf{g}| = \beta H_0 g(\theta, \phi) \quad (3-4),$$

onde:

$$\mathbf{h} = \frac{\mathbf{H}}{|\mathbf{H}|} = \frac{\mathbf{H}}{H_{\text{Lab}}} \quad \text{e} \quad g(\theta, \phi) = |\mathbf{h} \cdot \mathbf{g}| = (\mathbf{h} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{h})^{1/2} \quad (3-5).$$

Assim, passamos a ter um sistema de equações acopladas, que quando solucionado fornecerá os seis parâmetros que caracterizam o tensor giromagnético.

Para resolvermos esse problema, tomamos um sistema de coordenadas ortogonal x, y, z (sistema de laboratório) e, nele, escrevemos o versor da direção do campo magnético aplicado  $\mathbf{h}$  e o tensor giromagnético  $\mathbf{g}$  como:

$$\mathbf{h} = (h_x, h_y, h_z) = (\text{sen } \theta \cos \phi, \text{sen } \theta \text{sen } \phi, \cos \theta) \quad (3-6)$$

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{xy} & g_{yy} & g_{zy} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (3-7),$$

onde  $\theta$  e  $\phi$  são os ângulos azimutal e polar, respectivamente. Calculando o produto dado pela equação (3-4), obtemos para o fator  $g(\theta, \phi)$ :

$$g^2(\theta, \phi) = G_{xx}^2 \text{sen}^2 \theta \cos^2 \phi + G_{yy}^2 \text{sen}^2 \theta \text{sen}^2 \phi + G_{zz}^2 \cos^2 \theta + 2G_{xy}^2 \text{sen}^2 \theta \text{sen} \phi \cos \phi + 2G_{zx}^2 \text{sen} \theta \cos \theta \cos \phi + 2G_{zy}^2 \text{sen} \theta \cos \theta \text{sen} \phi \quad (3-8)$$

onde:

$$\begin{aligned} G_{xx}^2 &= g_{xx}^2 + g_{xy}^2 + g_{zx}^2, \\ G_{yy}^2 &= g_{xy}^2 + g_{yy}^2 + g_{zy}^2, \\ G_{zz}^2 &= g_{zx}^2 + g_{zy}^2 + g_{zz}^2, \\ G_{xy}^2 &= g_{xx}g_{xy} + g_{xy}g_{yy} + g_{zx}g_{zy}, \\ G_{zx}^2 &= g_{xx}g_{zx} + g_{xy}g_{zy} + g_{zx}g_{zz}, \\ G_{zy}^2 &= g_{xy}g_{zx} + g_{yy}g_{zy} + g_{zy}g_{zz}. \end{aligned} \quad (3-9)$$

A partir da equação (3-8), obtemos a variação angular do fator giromagnético  $g$  em cada um dos três planos ortogonais  $xy$ ,  $zx$  e  $zy$ :

Plano	$\theta$	$\phi$	$g^2(\theta, \phi)$
<b>xy</b>	$90^\circ$	variável	$G_{xx}^2 \cos^2 \phi + G_{yy}^2 \text{sen}^2 \phi + 2G_{xy}^2 \text{sen} \phi \cos \phi$ (3-10)
<b>zx</b>	variável	$0^\circ$	$G_{xx}^2 \text{sen}^2 \theta + G_{zz}^2 \cos^2 \theta + 2G_{zx}^2 \text{sen} \theta \cos \theta$ (3-11)
<b>zy</b>	variável	$90^\circ$	$G_{yy}^2 \text{sen}^2 \theta + G_{zz}^2 \cos^2 \theta + 2G_{zy}^2 \text{sen} \theta \cos \theta$ (3-12)

Desta maneira, fica claro que podemos utilizar a técnica de RPE para o estudo de monocristais. Para tanto, devemos determinar, experimentalmente, a variação angular do fator giromagnético nos três planos ortogonais acima. Esta variação angular é obtida com a variação da direção de aplicação do campo de laboratório e, daí, através de simulação das curvas obtidas com funções do tipo (3-10), (3-11) e (3-12), podemos determinar os parâmetros  $G_{xx}^2, G_{yy}^2, G_{zz}^2, G_{xy}^2, G_{yx}^2, G_{zy}^2$ .

É fácil verificar, através de produto matricial, que o tensor  $G^2$  definido pelas componentes dadas nas equações (3-9) é equivalente a  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}$ . Portanto, determinado  $G^2$ , a diagonalização desta matriz leva ao tensor giromagnético  $\mathbf{g}$ :

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} \sqrt{G_{x'x'}^2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{G_{y'y'}^2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{G_{z'z'}^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & g_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & g_{z'z'} \end{pmatrix} \quad (3-13)$$

onde  $x'$ ,  $y'$  e  $z'$  definem as direções principais do tensor  $\mathbf{g}$ .

### 3.4. Hamiltoniano de Spin

As interações (spins-campo magnético externo) e (spins-spins) em sistemas magnéticos dão origem ao espectro de RPE. O tratamento dessas interações através de um modelo teórico adequado, permite a obtenção dos parâmetros de interesse. Portanto, é necessária a identificação das interações relevantes no sistema estudado,

através da determinação do respectivo hamiltoniano de spin, que é o objetivo principal da presente seção.

No nosso caso, trabalhamos com monocristais de (cobre-dipeptídeos), nos quais os centros paramagnéticos encontram-se acoplados através de interações de supertroca (“superexchange”). O hamiltoniano de spin apropriado para descrever o espectro de RPE de pares acoplados pode ser escrito como uma soma dos hamiltonianos adequados para a interpretação do espectro dos centros individuais mais o hamiltoniano que descreve a interação de troca entre os centros paramagnéticos.

Baseados em trabalhos já realizados nesses tipos de complexos, nos quais o fator comum era a presença de dois sítios de cobre por cela unitária relacionados por operações de simetria do grupo espacial <sup>[8,9,10]</sup>, consideramos os sistemas estudados como uma rede cristalina com N celas unitárias ( $N \rightarrow \infty$ ), cada uma com dois sítios de cobre não equivalentes A e B ( $S_A = S_B = 1/2$ ). Na presença de um campo magnético externo **H**, o hamiltoniano de spin é escrito na forma:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{exc} + \mathcal{H}_{hip} + \mathcal{H}_{dip} + \mathcal{H}'' \quad (3-14)$$

onde  $\mathcal{H}_Z$  é a interação Zeeman dos spins desemparelhados com o campo magnético externo **H**;  $\mathcal{H}_{exc}$  é a interação de troca isotrópica entre íons cobre;  $\mathcal{H}_{hip}$  é a interação hiperfina entre os spins dos elétrons desemparelhados e seus respectivos spins nucleares ( $I=3/2$ );  $\mathcal{H}_{dip}$  é a interação dipolar magnética entre os íons cobre e  $\mathcal{H}''$  é o termo onde estão incluídas todas as outras interações spin-spin e que serão por nós desprezadas, já que sua contribuição é muito pequena.

Iniciaremos, portanto, apresentando uma descrição das interações presentes em (3-14) para sistemas onde temos dois íons cobre por cela unitária, passando na seção 3.6 ao caso de interesse com quatro íons interagentes, onde aproveitaremos as informações para reescrevermos o hamiltoniano (3-14) na forma adequada para os cálculos.

### 3.4.1. Interação Zeeman

A interação Zeeman descreve o acoplamento entre o momento magnético total do sistema de spins  $\mu$  e o campo magnético externo  $\mathbf{H}$  através do hamiltoniano  $\mathcal{H} = -\mu \cdot \mathbf{H}$ . No entanto, o momento magnético total  $\mu$  é expresso através do operador magnetização total (momento magnético por unidade de volume) de dois spins não equivalentes como:

$$\mu = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{H}} = -\beta(\mathbf{g}_A \cdot \mathbf{S}_A + \mathbf{g}_B \cdot \mathbf{S}_B) \quad (3-15)$$

onde  $\beta$  é o magnetón de Bohr,  $\mathbf{g}_A$  e  $\mathbf{g}_B$  são os tensores giromagnéticos correspondentes aos sítios A e B e:  $\mathbf{S}_A = \sum_i \mathbf{S}_{Ai}$ ;  $\mathbf{S}_B = \sum_j \mathbf{S}_{Bj}$  são a soma dos spins efetivos  $\mathbf{S}_{Ai}$  e  $\mathbf{S}_{Bj}$  de cobre tipo A e B sobre todas as celas unitárias do cristal. Portanto, substituindo o resultado de  $\mu$  no hamiltoniano Zeeman, temos:

$$\mathcal{H}_Z = \beta(\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{g}_A \cdot \mathbf{H} + \mathbf{S}_B \cdot \mathbf{g}_B \cdot \mathbf{H}) \quad (3-16).$$

Ao utilizarmos um modelo perturbativo é necessário separarmos o hamiltoniano em duas partes, de maneira a termos o termo correspondente à perturbação muito menor que o hamiltoniano escolhido como não perturbado. Assim, a interação Zeeman é melhor descrita para essa situação por:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{Z0} + \mathcal{H}_{Zr} = \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} + \beta \mathbf{s} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{H} \quad (3-17)$$

onde:

$$\mathbf{g} = \frac{1}{2}(\mathbf{g}_A + \mathbf{g}_B) \text{ e } \mathbf{G} = \frac{1}{2}(\mathbf{g}_A - \mathbf{g}_B) \quad (3-18)$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B \text{ e } \mathbf{s} = \mathbf{S}_A - \mathbf{S}_B \quad (3-19).$$

O primeiro termo da equação (3-17) ( $\mathcal{H}_{Z0}$ ) é o responsável pela posição do centro do espectro, já que contém o spin total do sistema  $\mathbf{S}$  e a média dos tensores giromagnéticos  $\mathbf{g}$ . O segundo termo ( $\mathcal{H}_{Zr}$ ) é chamado de interação Zeeman residual e descreve a diferença de energia Zeeman dos dois centros paramagnéticos A e B. Se não há outras interações presentes, este segundo termo representa a separação das linhas de ressonância que aparecem no espectro de RPE. Como, nos compostos de cobre, a anisotropia de  $\mathbf{g}_\alpha$  é, geralmente, pequena, temos  $\mathcal{H}_{Zr} < \mathcal{H}_{Z0}$ . A magnitude da interação  $\mathcal{H}_{Z0}$  é 0,43K e 1,3K para as bandas X e Q, respectivamente. Já a energia da interação Zeeman residual é da ordem de 3% de  $\mathcal{H}_{Z0}$ .

### 3.4.2. Interação Hiperfina

A interação hiperfina descreve o acoplamento entre o momento magnético orbital e de spin eletrônico de um átomo com o momento magnético associado ao respectivo spin nuclear. Este acoplamento pode ser escrito, no caso de momentos magnéticos eletrônicos de íons Cu(II) tipos A e B da *i*-ésima cela unitária interagindo com seus momentos magnéticos nucleares por:

$$\mathcal{H}_{hip}(i) = \mathbf{S}_{Ai} \cdot \mathbf{A}_A \cdot \mathbf{I}_{Ai} + \mathbf{S}_{Bi} \cdot \mathbf{A}_B \cdot \mathbf{I}_{Bi}$$

e a interação hiperfina total é

$$\mathcal{H}_{hip} = \sum_i \mathbf{S}_{Ai} \cdot \mathbf{A}_A \cdot \mathbf{I}_{Ai} + \mathbf{S}_{Bi} \cdot \mathbf{A}_B \cdot \mathbf{I}_{Bi} \quad (3-20),$$

onde:  $\mathbf{I}_{\alpha i}$ , com  $\alpha=A, B$ , é o operador de spin nuclear do sítio  $\alpha$ , da cela unitária *i*;  $\mathbf{A}_\alpha$  é o tensor de acoplamento hiperfino para o sítio  $\alpha$  (estes tensores são diferentes, pois correspondem a centros rodados dentro da cela unitária).

O íon Cu(II) possui dois isótopos naturais,  $^{63}\text{Cu}$  (69,09%) e  $^{65}\text{Cu}$  (30,91%), ambos com spin nuclear  $I=3/2$  ( $2I+1$  linhas de ressonância) e com relação entre seus momentos magnéticos nucleares  $g_n^{65} / g_n^{63} = 1,071$ . Este fato acarretaria um espectro constituído por dois quadrupletes para cada isótopo, com diferença na interação hiperfina de 7%. No entanto, para a maioria dos compostos de cobre a diferença devido à presença de dois isótopos fica escondida na largura de linha do próprio espectro, podendo, portanto, ser desprezada. A magnitude da interação hiperfina em compostos de cobre é da ordem de 0,01-0,02K.



### 3.4.3. Interação Dipolar Magnética

Quando os sítios paramagnéticos fazem parte de sistemas concentrados, devemos levar em conta, além das interações já descritas, o acoplamento entre os diversos spins dentro da rede cristalina. Tal acoplamento pode ser feito através da interação dipolar magnética e da interação de troca. As interações dipolares magnéticas produzem modificações nos espectros, notadamente, alargando as linhas de ressonância.

A interação entre dois spins eletrônicos  $S_{\alpha i}$  e  $S_{\beta j}$  é expressa por:

$$\mathcal{H}_{dp}(\alpha i, \beta j) = \frac{\beta^2}{r_{\alpha i, \beta j}^3} \left\{ S_{\alpha i} \cdot g_{\alpha} \cdot g_{\beta} \cdot S_{\beta j} - \frac{3}{r_{\alpha i, \beta j}^2} (S_{\alpha i} \cdot g_{\alpha} \cdot r_{\alpha i, \beta j})(S_{\beta j} \cdot g_{\beta} \cdot r_{\alpha i, \beta j}) \right\}$$

onde  $i, j$  representam as celas unitárias;  $\alpha, \beta$  os tipos A e B de cobre e  $r_{\alpha i, \beta j} = r_{\alpha i} - r_{\beta j}$ .

Em complexos (cobre-aminoácidos), a anisotropia de  $g$  é, geralmente, pequena e uma boa aproximação consiste em considerar os momentos magnéticos isotrópicos na interação dipolar. Assim, esta interação passa a ser escrita na forma:

$$\mathcal{H}_{dp} = \frac{\beta^2 g^2}{2} \sum_{k, l} \frac{1}{r_{kl}^3} \left\{ S_k \cdot S_l - \frac{3}{r_{kl}^2} (S_k \cdot r_{kl})(S_l \cdot r_{kl}) \right\} \quad (3-21).$$

Os efeitos da anisotropia foram estudados por Passeggi e Calvo<sup>[20]</sup>.

Escrevendo os operadores  $S_k$  e  $S_j$  em termos de suas componentes  $S_x, S_y$  e  $S_z$ , temos:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{dip} = & \frac{\beta^2 g^2}{2} \sum_{k,l} \frac{1}{r_{kl}^3} \left\{ -S_{kz} S_{lz} + \frac{1}{4} (S_{k+} S_{l-} + S_{k-} S_{l+}) (3 \cos^2 \Theta_{kl} - 1) + \right. \\
& - \frac{3}{2} (S_{kz} S_{l+} + S_{k+} S_{lz}) \text{sen} \Theta_{kl} \cos \Theta_{kl} \exp(-i\Phi_{kl}) + \\
& - \frac{3}{2} (S_{kz} S_{l-} + S_{k-} S_{lz}) \text{sen} \Theta_{kl} \cos \Theta_{kl} \exp(i\Phi_{kl}) + \\
& \left. - \frac{3}{4} [S_{k+} S_{l+} \exp(-2i\Phi_{kl}) + S_{k-} S_{l-} \exp(2i\Phi_{kl})] \text{sen}^2 \Theta_{kl} \right\}
\end{aligned} \tag{3-22}$$

O primeiro termo entre parênteses acopla estados com  $\Delta M=0$ , o segundo e o terceiro acoplam estados com  $\Delta M=\pm 1$  e o quarto termo, estados com  $\Delta M=\pm 2$ , onde  $M = \sum_i m_i$ , é a projeção do spin total  $S$  do sistema sobre o eixo definido como  $z$ , ao longo do qual foi aplicado o campo magnético externo  $H$  ( $m_i$  é a projeção dos spins individuais ao longo de  $z$ ). O efeito de  $\mathcal{H}_{dip}$  é, portanto, modificar os autoestados de  $\mathcal{H}_Z$ , misturando-os com estados que diferem em  $M$  por  $0, \pm 1, \pm 2$ . Um tratamento perturbativo simples, válido ao assumirmos  $\mathcal{H}_Z \gg \mathcal{H}_{dip}$ , dá os coeficientes da mistura de estados como  $c = \beta \sum r_{kl}^{-3} / H$ . Transições entre os estados de spin total podem ser induzidas por um operador magnetização transversal,  $S_x$ , conectando estados que diferem em  $m_i$  por  $\pm 1$ . Portanto, as transições entre os estados perturbados serão, numa escala da ordem do quadrado do coeficiente de mistura citado acima ( $c^2$ ), entre estados com  $\delta M = 0, \pm 1, \pm 2$  e  $\pm 3$ . Assim, transições centradas em  $\omega=0, 2\omega_0$  e  $3\omega_0$ , com intensidade proporcional a  $c^2$ , aparecerão juntamente com a linha de absorção central em  $\omega=\omega_0$ .

Interessa-nos, entretanto, descrever a forma e a largura apenas da linha mais intensa centrada em  $\omega_0$ , reconhecendo a existência das outras transições e usando-as para correções no cálculo das quantidades desejadas. Assim, um efeito da interação

dipolar, que satisfaz a esse propósito, é o alargamento do sinal de ressonância. A razão desse alargamento pode ser entendida intuitivamente se construirmos a rede cristalina infinita começando com dois, três spins e assim por diante. Um sistema de dois spins leva a um estado singleto e um tripleto, para os quais duas transições permitidas são observadas entre os estados:  $M=+1$  e  $M=0$ , e  $M=-1$  e  $M=0$ . As duas linhas estão simetricamente posicionadas em relação à frequência de ressonância  $\omega_0$ . Para três spins, dois dubletos e um quarteto são formados. Os dois primeiros originam duas linhas coincidentes, centradas em  $\omega_0$ . Já o quarteto, leva a três linhas, sendo uma centrada em  $\omega_0$  e, novamente, duas simetricamente posicionadas em relação ao centro, mas agora a uma distância maior deste que no caso de dois spins. O processo pode ser repetido indefinidamente, mas podemos notar que isto levará à possibilidade de mais transições, algumas delas levando a linhas centradas em  $\omega_0$  e as outras originando linhas simetricamente posicionadas em relação à  $\omega_0$ . O resultado é um **alargamento homogêneo** da linha de ressonância. A forma da linha deve ser Gaussiana, resultado de uma soma de transições individuais muito estreitas. O alargamento inhomogêneo ocorre quando a interação dipolar acontece entre spins desiguais. A magnitude da interação dipolar em sistemas semelhantes aos estudados é da ordem de  $g^2\beta^2/r^3 \cong 0,03K$  para  $r \cong 5\text{Å}$ .

#### 3.4.4. Interação de Troca Isotrópica

No acoplamento entre os spins de sistemas concentrados, além da interação dipolo-dipolo, temos, ainda, a presença da interação de troca (ou de intercâmbio). Tal

interação é uma maneira equivalente de descrever certos desdobramentos dependentes de spin originados de interações de Coulomb e do Princípio de Exclusão de Pauli, tendo a forma:

$$\mathcal{H}_{exc}(ij) = -J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (3-23),$$

onde, em primeira aproximação,  $J_{ij}$  é a integral de troca definida em termos das funções de onda  $\Psi_A$  sobre o íon A e  $\Psi_B$  sobre o íon B. Em alguns casos, correções de ordem superior levam em conta a presença de vizinhos diamagnéticos conectando os íons A e B (supertroca). Na literatura encontramos uma variedade de definições para o hamiltoniano de troca e utilizaremos a definição proposta por Bencini e Gatteschi<sup>[21]</sup>.

A interação de troca tende a alinhar os spins de forma paralela ou antiparalela, dependendo do sinal da constante de acoplamento  $J$ , estando presente em todas as substâncias paramagnéticas concentradas, mas não se manifestando na forma de um alinhamento cooperativo, salvo casos em que a temperatura  $T$  seja tão baixa de modo que tenhamos a energia térmica  $kT$  ( $k$  é a constante de Boltzmann) comparável à interação de troca entre pares de spins.

Sendo fortemente dependente da distância entre os centros paramagnéticos, tem sua magnitude diminuída rapidamente à medida que aumenta a separação entre os íons. Portanto, na descrição da interação de troca consideramos, apenas, os primeiros vizinhos. A contribuição isotrópica ao hamiltoniano deve levar em conta a presença de spins não equivalentes, sendo expressa como:

$$\mathcal{H}_{exc} = \mathcal{H}_{excAA} + \mathcal{H}_{excBB} + \mathcal{H}_{excAB} \quad (3-24)$$

onde:

$$V_{exc\alpha\beta} = (1 - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta}) \sum_{ij} J_{\alpha i, \beta j} \mathbf{S}_{\alpha i} \cdot \mathbf{S}_{\beta j} \quad (\alpha, \beta = A, B).$$

e a soma é feita sobre os pares de celas unitárias  $i$  e  $j$ . Como os sítios de Cu(II) são quimicamente equivalentes temos  $J_{A_i A_j} = J_{B_i B_j}$ . Em monocristais de cobre com aminoácidos já estudados, a magnitude do acoplamento entre íons cobre vizinhos, separados por 5-6Å, é da ordem de 0,1K-0,6K. Já entre íons cobre de camadas diferentes, separadas por cerca de 10Å, a magnitude cai para aproximadamente 0,01K<sup>[22]</sup>.

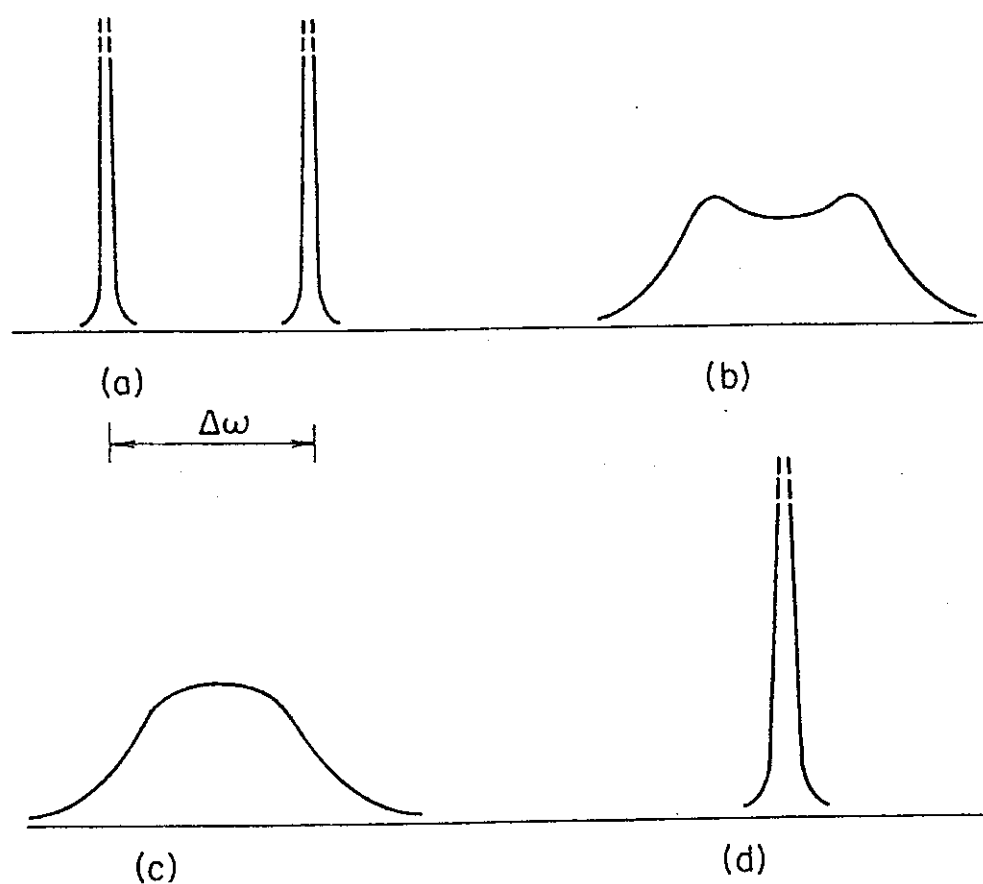
Com relação à sua influência sobre o espectro de RPE, a interação de troca é responsável por um fenômeno de estreitamento das linhas de ressonância. A linha espectral observada em RPE é resultado da precessão dos momentos magnéticos na amostra. Portanto, as interações não magnéticas ou que comutam com o spin total  $S$ , como a de troca e dipolar elétrica, não afetam diretamente os resultados obtidos, ficando estes a cargo apenas de interações como a dipolar magnética, spin-órbita e hiperfina. No entanto, as interações magnéticas são, geralmente, pequenas e variam no tempo de maneira tal que estão controladas pelas interações não magnéticas. Como já observado, essas não afetam diretamente o espectro, mas produzem um fenômeno de estreitamento que caracteriza a largura da linha de ressonância.

Sabendo que a interação de troca comuta com o spin total do sistema  $[V_{exc}, S] = 0$  e que a magnetização total  $\mu$  é proporcional ao spin  $S$ , temos que o efeito da interação de troca não pode ser observado através da técnica de RPE, já que em qualquer instante de tempo os autoestados do hamiltoniano serão os mesmos presentes no instante inicial, não havendo nenhuma transição devida apenas à

interação de troca. Entretanto, mesmo não sendo observável por RPE, a interação de troca é a responsável pela dinâmica dos spins, podendo promover saltos randômicos mútuos de spins entre momentos magnéticos vizinhos, com uma probabilidade chamada de frequência de troca  $\omega_{exc}$ . Assim, modula temporalmente as outras perturbações que contribuem para a largura de linha, tendendo, quando  $\omega_{exc}$  for muito alta (acoplamento forte), a promediar a zero outras interações como a hiperfina e dipolar magnética. Classicamente, poderíamos pensar que, estando o elétron desemparelhado saltando muito rapidamente entre os sítios paramagnéticos, não haveria tempo para que ele sentisse o campo criado pelo spin nuclear do átomo (hiperfina) ou o campo criado por outros elétrons (dipolo-dipolo). Promediadas a zero, essas interações não contribuem para a largura de linha e temos, então, o fenômeno de estreitamento do espectro.

Além disso, a interação de troca modula temporalmente a diferença entre as energias Zeeman de spins anisotrópicos situados em posições não equivalentes, em um ritmo dado pela frequência de troca  $\omega_{exc}$  ( $\hbar\omega_{exc} \approx J$ ). É fácil verificarmos se dois sistemas de spins não equivalentes, que em princípio originariam duas linhas de ressonância distintas, estão acoplados ou não. Se os sistemas não estão acoplados (na ausência da interação de intercâmbio), o espectro de RPE para uma dada orientação do campo aplicado, consiste de duas ressonâncias correspondentes a cada sítio com fator  $g$  diferente, separadas por uma distância  $\Delta\omega$  (Figura 3-3a). Esta situação, que existe quando  $\omega_{exc} \ll \Delta\omega$ , chamaremos de **regime de ressonâncias resolvidas** (ou separadas). Por outro lado, quando existe o acoplamento comparável à diferença das energias Zeeman dos íons, o espectro é modificado e podemos observar dois efeitos: alargamento das linhas comparável com a separação das mesmas e aproximação dos

picos. As modificações dependem da magnitude do acoplamento  $J$  (Figuras 3-3b e c). Se a interação entre os íons é suficientemente forte, produz o estreitamento e o colapso das duas linhas de ressonância em uma única (Figura 3-3d). Nesta última situação, onde  $\omega_{\text{exc}} \gg \Delta\omega$ , dizemos que há um regime de ressonâncias colapsadas.



**Figura 3-3: Linhas de ressonância correspondentes a dois sítios: (a) ausência de acoplamento por interação de troca ( $\omega_{\text{exc}} \ll \Delta\omega$ ); (b) intercâmbio fraco ( $\omega_{\text{exc}} < \Delta\omega$ ); (c) intercâmbio moderado ( $\omega_{\text{exc}} \approx \Delta\omega$ ); (d) intercâmbio forte ( $\omega_{\text{exc}} \gg \Delta\omega$ ).**

### 3.4.5. Outras Interações

No termo  $\mathcal{H}$  do hamiltoniano do sistema, incluímos as interações de troca antissimétrica e anisotrópica, cujas ordens de grandeza são  $(\Delta g/g)J$  e  $(\Delta g/g)^2J$ , respectivamente, onde  $J$  é o parâmetro de acoplamento isotrópico<sup>[23]</sup> e  $\Delta g$  mede o desvio do fator  $g$  em relação ao seu valor para o elétron livre. A ordem de magnitude da contribuição anisotrópica é aproximadamente cem vezes menor que a antissimétrica, sendo, então, desprezível. A interação antissimétrica tende a alinhar os spins em forma perpendicular, opondo-se à interação isotrópica (orientação paralela ou antiparalela dos spins). Esta interação será desprezada nas análises de largura de linha, já que seu segundo momento é pequeno e não parece contribuir efetivamente nos sistemas estudados.

### 3.4.6. Hamiltoniano Efetivo de um Sistema de Spins

No estudo dos complexos de (cobre-aminoácidos), é utilizado um modelo de Passeggi e Calvo<sup>[24,25]</sup>, que pode ser considerado como uma generalização dos trabalhos discutidos por Kubo-Tomita<sup>[17]</sup> e Yokota-Koide<sup>[18]</sup>. No modelo de Kubo-Tomita é empregado um tratamento estatístico quântico que, baseado na teoria de resposta linear, desenvolve uma teoria perturbativa até segunda ordem, porém sem considerar o efeito da anisotropia do fator  $g$ . Yokota e Koide basearam-se no trabalho de Kubo e Tomita para analisar um espectro de dois íons não equivalentes com



diferentes fatores  $g$  anisotrópicos. No trabalho de Passeggi e Calvo é tratado o caso de quatro íons anisotrópicos não equivalentes, acoplados por interação de troca.

Tendo em vista, portanto, a utilização de modelos perturbativos, é conveniente separarmos o hamiltoniano expresso em (3-14) em uma parte principal  $\mathcal{H}_0$  e uma perturbação  $\mathcal{H}_1$ , de modo que:  $\mathcal{H}=\mathcal{H}_0+\mathcal{H}_1$ . No hamiltoniano  $\mathcal{H}_0$  estão incluídas a interação Zeeman  $\mathcal{H}_{Z0}$  e a interação de troca  $\mathcal{H}_{exc}$ , nos casos de colapso das linhas de ressonância, e o termo  $\mathcal{H}_1$  inclui as demais contribuições  $\mathcal{H}_{Zr}$ ,  $\mathcal{H}_{hip}$ ,  $\mathcal{H}_{dip}$ . Nas seções seguinte faremos esta divisão dos termos do hamiltoniano (3-14) para um sistema de quatro íons não equivalentes.

### 3.5. Sistemas de Spins Acoplados por Intercâmbio

Os compostos estudados  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  e  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$  apresentam algumas características comuns: quatro moléculas quimicamente idênticas contendo íons  $\text{Cu(II)}$  ( $S=1/2$ ) por cela unitária, as quais estão relacionadas umas com as outras através das operações de simetria do grupo espacial  $P2_12_12_1$ . Supondo uma resposta independente dos quatro íons cobre para uma direção arbitrária de aplicação do campo externo  $\mathbf{H}$ , esperaríamos quatro sinais de ressonância, um para cada cobre (A,B,C,D) (Capítulo 2). Aqui já assumimos o colapso da estrutura hiperfina do  $\text{Cu(II)}$ , devido à presença da interação de troca. Considerando as operações de simetria do grupo  $P2_12_12_1$  (rotações  $C_2$  em torno dos eixos cristalinos  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ ), obtemos que os quatro íons  $\text{Cu(II)}$  são magneticamente equivalentes aos pares, quando o

campo magnético  $H$  está contido em algum dos três planos cristalinos  $ab$ ,  $ac$  e  $bc$ . Teríamos, portanto, duas linhas de ressonância.

O sistema contendo quatro íons paramagnéticos por cela unitária pode ser entendido a partir das conclusões conhecidas para um sistema com dois spins não equivalentes e tratados em dois casos limites <sup>[18]</sup>: (a) a interação de troca entre os dois é fraca e o espectro consiste de dois picos; (b) o intercâmbio é tão forte que as linhas colapsam em um único sinal. Para entender a situação de quatro íons, na qual temos o colapso total e uma única linha de ressonância é observada, recorreremos ao caso (b) generalizado para quatro sítios paramagnéticos. Na situação de quatro íons, na qual observamos dois sinais, existem, simultaneamente, os casos extremos (a) e (b) descritos acima. Os sítios estão colapsados aos pares por um intercâmbio forte, dando origem às duas sub-redes (caso (b)). No entanto, a magnitude do campo externo é maior que o intercâmbio entre sub-redes, permitindo separar parcialmente os espectros correspondentes a cada par de íons (caso (a)). Ressaltamos que, ao variarmos a direção de aplicação do campo externo, mudamos a magnitude das diferenças de energias Zeeman dos sítios (tensores  $G$  da seção 3.4.1), ficando inalterada a interação de troca. Portanto, passamos do regime de linhas separadas para o de linhas colapsadas, à medida que as diferenças de energias Zeeman se tornam maiores ou menores que o acoplamento por intercâmbio, respectivamente.

### 3.6. Hamiltoniano de um Sistema de Quatro Spins

Para descrever os espectros de RPE desses sistemas, arranjam os o hamiltoniano para quatro spins anisotrópicos interagentes na presença de um campo

externo  $\mathbf{H}$  de maneira conveniente, considerando os íons cobre como agrupados em duas sub-redes (**Capítulo 2**), de forma a termos:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{exc}^{(1)} + \mathcal{H}_{hip}^{(1)} + \mathcal{H}_{dip}^{(1)} + \mathcal{H}_{exc}^{(2)} + \mathcal{H}_{hip}^{(2)} + \mathcal{H}_{dip}^{(2)} + \mathcal{H}_{exc}^{(1,2)} + \mathcal{H}_{dip}^{(1,2)} \quad (3-25)$$

onde os índices (1) e (2) identificam cada sub-rede. Os termos  $\mathcal{H}_{exc}^{(1,2)}$  e  $\mathcal{H}_{dip}^{(1,2)}$  são as interações de troca e dipolar magnética entre as sub-redes, respectivamente. As interações Zeeman  $\mathcal{H}_Z$  e hiperfina  $\mathcal{H}_{hip}$  são dadas por:

$$\mathcal{H}_Z = \beta \sum_{\alpha=A,B,C,D} \mathbf{S}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{H}; \quad \mathbf{S}_\alpha = \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_{\alpha i} \quad (3-26)$$

$$\mathcal{H}_{hip} = \sum_{i,\alpha} \mathbf{S}_{\alpha i} \cdot \mathbf{A}_\alpha \cdot \mathbf{I}_{\alpha i} \quad \text{com } \alpha=A,B,C,D \quad (3-27).$$

Sabendo que em ambos os compostos estudados, os sítios fortemente acoplados por intercâmbio são A-C e B-D, definimos as sub-redes (1) e (2) como formadas pelos cobres A-C e B-D, respectivamente. Portanto, na equação (3-25), temos:

$$\mathcal{H}_{exc}^{(1)} = \sum_{i,j} \left\{ \frac{1}{2} J_{AIAj} \mathbf{S}_{Ai} \cdot \mathbf{S}_{Aj} + \frac{1}{2} J_{CICj} \mathbf{S}_{Ci} \cdot \mathbf{S}_{Cj} + J_{AICj} \mathbf{S}_{Ai} \cdot \mathbf{S}_{Cj} \right\} \quad (3-28)$$

$$\mathcal{H}_{exc}^{(2)} = \sum_{i,j} \left\{ \frac{1}{2} J_{BIBj} \mathbf{S}_{Bi} \cdot \mathbf{S}_{Bj} + \frac{1}{2} J_{DIDj} \mathbf{S}_{Di} \cdot \mathbf{S}_{Dj} + J_{BIDj} \mathbf{S}_{Bi} \cdot \mathbf{S}_{Dj} \right\} \quad (3-29)$$

$$\mathcal{H}_{exc}^{(1,2)} = \sum_{i,j} \left\{ J_{AIBj} \mathbf{S}_{Ai} \cdot \mathbf{S}_{Bj} + J_{AIDj} \mathbf{S}_{Ai} \cdot \mathbf{S}_{Dj} + J_{CIBj} \mathbf{S}_{Ci} \cdot \mathbf{S}_{Bj} + J_{CIDj} \mathbf{S}_{Ci} \cdot \mathbf{S}_{Dj} \right\} \quad (3-30).$$

Estas três equações são as contribuições intra-sub-rede [Equações (3-28) e (3-29)] e inter-sub-rede [Equação (3-30)] à interação de troca entre os íons cobre. Na equação (3-25)  $\mathcal{H}_{dip}$  é a interação dipolo-dipolo. Nas equações (3-26)-(3-30) os índices  $i,j$

indicam as celas unitárias e  $\alpha, \beta$  referem-se aos quatro tipos de íons de cobre em uma cela unitária.

No desenvolvimento de um modelo perturbativo é conveniente separarmos o hamiltoniano total dado pela equação (3-25), em uma parte principal  $\mathcal{H}_0$  e uma perturbação  $\mathcal{H}_1$ . Para escolhermos quais são as interações que fazem parte de cada termo desse hamiltoniano, temos que levar em conta o regime de ressonâncias em questão, baseado nos resultados experimentais, e as idéias físicas envolvidas no modelo perturbativo.

Em nosso caso, temos resultados que apresentam planos cristalinos contendo uma única linha de ressonância e um plano com duas linhas parcialmente resolvidas, que colapsam em algumas direções de aplicação do campo externo  $\mathbf{H}$ . Na primeira situação, estamos em um regime de ressonâncias colapsadas, no qual os acoplamentos são tão fortes que colapsam as linhas para todas as direções do campo externo, contribuindo, portanto, para o hamiltoniano principal  $\mathcal{H}_0$ . Já na segunda situação, podemos dizer que o acoplamento fraco entre as sub-redes  $\mathcal{H}_{exc}^{(1,2)}$  faz parte da perturbação  $\mathcal{H}_1$ , ficando o acoplamento forte intra-rede no hamiltoniano principal. Desta maneira, em zero ordem de teoria de perturbação, são obtidas duas linhas separadas, e até segunda ordem temos, apenas, o alargamento dessas duas ressonâncias. No entanto, na região onde há uma única ressonância, todos os acoplamentos devem fazer parte do hamiltoniano principal.

Chegamos a um ponto, onde observamos que para explicar o comportamento dos espectros em um plano cristalino, precisamos utilizar dois regimes perturbativos, que têm pontos de partida diferentes (a escolha do hamiltoniano  $\mathcal{H}_0$  e  $\mathcal{H}_1$  é distinta em cada um dos casos extremos). A descrição simultânea de regimes de ressonâncias

colapsadas e resolvidas, usando expansões perturbativas é, ainda, um problema sem solução dentro da teoria de Kubo-Tomita<sup>[17]</sup>. Um método para resolver o problema é proposto por Abragam<sup>[26]</sup> impondo algumas condições sobre os operadores. No entanto, a solução não é única e requer aproximações com validade restrita.

Assumiremos um tratamento perturbativo para cada caso separadamente e nos restringiremos à situações onde o espectro com duas linhas passa continuamente a uma única linha, através da variação da direção de aplicação do campo externo.

### 3.6.1. Regime de linhas de RPE colapsadas

O esquema perturbativo escolhido nos leva a um Hamiltoniano não-perturbado dado por<sup>[24,27,28]</sup>:

$$\mathcal{H}_0 = \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} + \mathcal{H}_{exc}^{(1)} + \mathcal{H}_{exc}^{(2)} + \mathcal{H}_{exc}^{(1,2)} \quad (3-31)$$

onde  $\mathcal{H}_0 = \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H}$ . A perturbação  $\mathcal{H}_1$  é expressa por:

$$\mathcal{H}_1 = \left( \beta \sum_{u=1,3} \mathbf{s}_u \cdot \mathbf{G}_u \cdot \mathbf{H} \right) + \mathcal{H}_{hip}^{(1)} + \mathcal{H}_{dip}^{(1)} + \mathcal{H}_{hip}^{(2)} + \mathcal{H}_{dip}^{(2)} \quad (3-32)$$

onde o primeiro termo representa a interação  $\mathcal{H}_Z$  e:

$$\begin{aligned} \mathbf{S} &= (\mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_C + \mathbf{S}_D) \\ \mathbf{g} &= \frac{1}{4}(\mathbf{g}_A + \mathbf{g}_B + \mathbf{g}_C + \mathbf{g}_D) \end{aligned} \quad (3-33)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{s}_1 &= (-\mathbf{S}_A + \mathbf{S}_D + \mathbf{S}_B - \mathbf{S}_C) \\ \mathbf{G}_1 &= \frac{1}{4}(-\mathbf{g}_A + \mathbf{g}_D + \mathbf{g}_B - \mathbf{g}_C) \end{aligned} \quad (3-34)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{s}_2 &= (\mathbf{S}_A - \mathbf{S}_D + \mathbf{S}_B - \mathbf{S}_C) \\ \mathbf{G}_2 &= \frac{1}{4}(\mathbf{g}_A - \mathbf{g}_D + \mathbf{g}_B - \mathbf{g}_C) \end{aligned} \quad (3-35)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{s}_3 &= (\mathbf{S}_A + \mathbf{S}_D - \mathbf{S}_B - \mathbf{S}_C) \\ \mathbf{G}_3 &= \frac{1}{4}(\mathbf{g}_A + \mathbf{g}_D - \mathbf{g}_B - \mathbf{g}_C) \end{aligned} \quad (3-36).$$

Os coeficientes  $s_u$  introduzidos em (3-33) podem ser escritos como combinações lineares dos  $S_\alpha$ , ( $s_u = \sum_\alpha a_{u\alpha} S_\alpha$ ), mas os coeficientes  $a_{u\alpha}$  não estão univocamente determinados, a menos que o número de sítios seja dois [Equação (3-19)]. Para o caso de quatro íons não equivalentes, os coeficientes  $a_{u\alpha}$  podem ser escolhidos classificando-se as componentes dos operadores  $s_u$  (em particular,  $s_{uz}$ ) de acordo com a simetria do sistema<sup>[24]</sup>.

O hamiltoniano separado dessa maneira permite explicar tanto planos nos quais as duas linhas de ressonância permanecem colapsadas durante toda a variação do campo externo, assim como regiões de planos onde há colapso de linhas. Podemos notar, ainda, que todas as interações de troca em  $\mathcal{H}_0$  produzem modulação temporal de  $\mathcal{H}_1$ .

Os termos em  $\mathcal{H}_1$  não contribuem em ordem zero de perturbação e o espectro de RPE consiste em uma linha tipo delta centrada em  $\omega_0 = g\beta H/\hbar$ , com o fator-g determinado pela equação (3-33). Em ordens mais altas, a modulação introduzida por  $\mathcal{H}_0$  sobre cada termo de  $\mathcal{H}_1$  acarreta um alargamento devido às contribuições diferentes de zero para a largura de linha pico a pico  $\Delta H_{pp}(\theta, \phi)$ . Se a interação Zeeman residual na equação (3-32) for a única contribuição à variação angular da largura de linha, esta será dada (em Gauss) até segunda ordem em  $\mathcal{H}_{Zr}$  e a altas temperaturas por<sup>[24,29]</sup>:

$$\Delta H_{pp}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{\omega_0^2 \hbar}{g\beta} \sum_{u=1,3} \frac{1}{\omega_{exc}^u} \frac{(\mathbf{h} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{G}_u \cdot \mathbf{h})^2}{g^4(\theta, \phi)} \quad (3-37)$$

que depende quadraticamente da frequência de microonda  $\omega_0$ . Os tensores  $\mathbf{G}_u$  estão definidos nas equações (3-34)-(3-36), e  $\omega_{exc}^u$  é a frequência de troca entre um íon de cobre e cada um de seus vizinhos não equivalentes. Se a frequência de troca é grande, ou o tensor  $\mathbf{G}_u$  é pequeno, as contribuições à largura de linha na equação (3-37) tendem a ir a zero. Esta equação indica que a largura de linha cresce com o crescimento da frequência de microondas, ao mesmo tempo que o espectro fica colapsado. Caso contrário, o esquema perturbativo falha e a equação (3-37) não é válida. Contribuições não seculares à largura de linha devidas à outras interações, como hiperfina e dipolo-dipolo, não dependem da frequência de microonda. Assim, medidas da variação angular da largura de linha em ambas as frequências, junto com a equação (3-37), permitem estimar três frequências de troca  $\omega_{exc}^u$  associadas com cada termo  $\mathcal{H}_{Zr}$ .

### 3.6.2. Regime de linhas de RPE resolvidas

Nesse regime, os espectros de RPE exibem características correspondentes à uma situação parcialmente resolvida, e o esquema perturbativo das equações (3-31) e (3-32) não é mais válido<sup>[18]</sup>. Na verdade, os dados experimentais indicam que, nesse caso,  $\mathcal{H}_{exc}^{(1,2)} \ll \mathcal{H}_{Zr}$ , e a interação de troca inter-sub-rede [Equação (3-30)] deve ser incluída na perturbação  $\mathcal{H}_1$ . Então, a equação (3-25) pode ser escrita, agora, como:

$$\mathcal{H}_0 = \beta(\mathbf{S}^{(1)} \cdot \mathbf{g}^{(1)} \cdot \mathbf{H} + \mathbf{S}^{(2)} \cdot \mathbf{g}^{(2)} \cdot \mathbf{H}) + \mathcal{H}_{exc}^{(1)} + \mathcal{H}_{exc}^{(2)} \quad (3-38)$$

e

$$\mathcal{H}_1 = \beta\left(\sum_{u=1,2} \mathbf{s}_u \cdot \mathbf{G}_u \cdot \mathbf{H}\right) + \mathcal{H}_{hip}^{(1)} + \mathcal{H}_{dip}^{(1)} + \mathcal{H}_{hip}^{(2)} + \mathcal{H}_{dip}^{(2)} + \mathcal{H}_{exc}^{(1,2)} \quad (3-39),$$

onde  $\mathbf{S}^{(1)}$ ,  $\mathbf{S}^{(2)}$ ,  $\mathbf{g}^{(1)}$ ,  $\mathbf{g}^{(2)}$  são dados por:

$$\mathbf{S} = (\mathbf{S}_A + \mathbf{S}_C) + (\mathbf{S}_B + \mathbf{S}_D) = \mathbf{S}^{(1)} + \mathbf{S}^{(2)} \quad (3-40)$$

$$\mathbf{g} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{2} (\mathbf{g}_A + \mathbf{g}_C) + \frac{1}{2} (\mathbf{g}_B + \mathbf{g}_D) \right\} = \frac{1}{2} (\mathbf{g}^{(1)} + \mathbf{g}^{(2)}) \quad (3-41).$$

Agora as interações que produzem modulação temporal dentro de cada sub-rede são as interações de troca intra-rede, já que o intercâmbio fraco inter-rede  $\mathcal{H}_{exc}^{(1,2)}$  produz apenas alargamento das linhas de ressonância.

Tomando eixos de quantização diferentes para cada sub-rede, essa escolha de  $\mathcal{H}_0$  e  $\mathcal{H}_1$  produz em ordem zero, o efeito desejado de descrever duas linhas de RPE tipo delta centradas em  $\omega_0^{(1)} = \mathbf{g}^{(1)} \beta \mathbf{H} / \hbar$  e  $\omega_0^{(2)} = \mathbf{g}^{(2)} \beta \mathbf{H} / \hbar$ , que são alargadas e deslocadas quando levamos os cálculos a ordens maiores de perturbação.

Se a interação  $\mathcal{H}_{exc}^{(1,2)}$  for o mecanismo dominante para a variação angular da largura de linha,  $\Delta H_{pp}(\theta, \phi)$  será dada (em Gauss) até segunda ordem em  $\mathcal{H}_{exc}^{(1,2)}$  e a altas temperaturas por<sup>[28]</sup>:

$$\Delta H_{pp}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{1}{g\beta} \frac{(J^{(1,2)})^2}{J} \left[ \frac{(\mathbf{h} \cdot \mathbf{g}^{(1)} \cdot \mathbf{g}^{(2)} \cdot \mathbf{h})}{|\mathbf{h} \cdot \mathbf{g}^{(1)} \cdot \mathbf{g}^{(2)} \cdot \mathbf{h}|} \right]^2 \quad (3-42).$$

Dentro dessa aproximação, a contribuição secular à largura de linha devido à interação de troca inter-rede  $\mathcal{H}_{exc}^{(1,2)}$  alarga igualmente as duas linhas obtidas. A



equação (3-42) indica que, se o acoplamento intra-rede  $|J/k|$  fosse conhecido ( $k$  é constante de Boltzmann), seria possível estimar um limite superior para o acoplamento inter-rede  $|J^{(1,2)}/k|$ .

### 3.7. Efeito das Interações - Forma da Linha de RPE

A consideração de sistemas nos quais os spins existentes não estão isolados, mas sim concentrados, de tal maneira que haja um acoplamento através de algum tipo de interação, tem suas consequências sobre o espectro medido por RPE. Como vimos em seções anteriores, os mecanismos de acoplamento a serem considerados são a interação de troca e dipolar magnética.

A possibilidade da transferência de energia entre os centros paramagnéticos, leva à introdução de um novo tempo de vida, menor do que o tempo  $T_1$  (tempo de relaxação spin-rede). Esse novo parâmetro é conhecido como tempo de relaxação spin-spin ( $T_2$ ), com característica de produzir um alargamento da linha de ressonância maior do que aquele oriundo apenas de  $T_1$ .

Os efeitos dessa nova situação, a qual corresponde ao caso de paramagnetos regularmente arranjados em um cristal, são nosso objetivo nesta seção. O tratamento dispensado é conhecido como método dos momentos, trata-se de um problema de muitos corpos e foi, essencialmente, resolvido por Van Vleck<sup>[30]</sup>.

Assumiremos o caso de um fator  $g$  isotrópico, desprezando a interação hiperfina. Assim, o hamiltoniano pode ser descrito pelas interações Zeeman [Equação (3-16)], dipolar magnética [Equação (3-21)] e troca [Equação (3-23)]. Considerando

o termo  $\mathcal{H}_Z$  como dominante no hamiltoniano  $\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{exc}$ , as únicas transições observadas acontecem em torno de  $\omega_0 = g\beta H / \hbar$ . A inclusão da interação  $\mathcal{H}_{dip}$ , modifica esse resultado, como foi descrito ao final da seção 3.4.3, com: aparecimento de novas ressonâncias e alargamento homogêneo da linha centrada em  $\omega_0$ , para o caso de spins interatuantes idênticos.

Interessa-nos usar o método dos momentos para análise dessa linha central em  $\omega_0$ . Consideramos, agora, que o hamiltoniano  $\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{exc} + \mathcal{H}_{dip}$  tenha sido diagonalizado e que  $n$  represente o conjunto de números quânticos dos vários autoestados. A ressonância em torno de  $\omega_0$  é, então, representada como um envelope de uma série de linhas muito estreitas, que levam a uma distribuição de Boltzmann para essas linhas. Um operador magnetização transversal  $S_x$  induz as transições entre estados caracterizados por  $n$  e  $n'$ , que compõem o envelope. A sua intensidade é, portanto, proporcional à probabilidade de transição entre os estados:  $|\langle n' | S_x | n \rangle|^2$ . A frequência quadrática média, ou segundo momento da ressonância, é dada, então, por:

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{\sum_{n,n'} \omega_{nn'}^2 |\langle n' | S_x | n \rangle|^2}{\sum_{nn'} |\langle n' | S_x | n \rangle|^2} \quad (3-43),$$

onde  $\omega_{nn'} \equiv (E_n - E_{n'}) / \hbar$  e na qual usamos a aproximação de altas temperaturas  $g\beta H \ll kT$ . O sucesso de Van Vleck em avaliar a equação (3-43) vem do fato de ser possível expressar esta equação como o traço de uma matriz, que pode ser calculado em uma representação conveniente, já que o traço de uma matriz é invariante em relação à representação escolhida. Assim, o denominador da equação (3-43) é, claramente, a soma dos elementos diagonais de um produto de matrizes. Já o numerador é:

$$\hbar^{-2} \sum_{nn'} [\langle n | \mathcal{H} | n \rangle - \langle n' | \mathcal{H} | n' \rangle]^2 \langle n | S_x | n' \rangle \langle n' | S_x | n \rangle = - \frac{\text{tr} [\mathcal{H} S_x - S_x \mathcal{H}]^2}{\hbar^2} \quad (3-44).$$

Portanto, temos para  $\langle \omega^2 \rangle$ :

$$\langle \omega^2 \rangle = - \frac{\text{tr} [\mathcal{H} S_x - S_x \mathcal{H}]^2}{\hbar^2 \text{tr} S_x^2} \quad (3-45).$$

Nesta última equação podemos notar que a interação de troca não contribui para a frequência média quadrática  $\langle \omega^2 \rangle$ , pois esta interação comuta com  $S_x = \sum_j S_{jx}$ .

Uma simplificação importante a ser feita é a exclusão da contribuição das ressonâncias subsidiárias que aparecem vindo da interação dipolar magnética ao segundo momento da linha principal centrada em  $\omega_0$ . Para eliminar essas linhas subsidiárias, Van Vleck procedeu com um truncamento do hamiltoniano, removendo os elementos não diagonais de  $\mathcal{H}_{\text{dip}}$  [Equação (3-22)] que promovem a mistura dos estados responsáveis pelas transições em  $0, 2\omega_0$  e  $3\omega_0$ :

$$\mathcal{H}_{\text{trunc}} = \sum_{j=1}^N g\beta H S_{jz} - g^2 \beta^2 \sum_{jk} r_{jk}^{-3} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1) (3 S_{jz} S_{kz} - S_j \cdot S_k) - \sum_{jk} J_{jk} S_j \cdot S_k$$

O próximo passo requer a avaliação dos comutadores desse hamiltoniano truncado com  $S_x$ . Este procedimento é bastante simplificado se tomarmos a representação na qual cada  $S_{jz}$  é diagonal. Assim, tratando o termo  $\mathcal{H}_z$ , obtemos para sua contribuição ao segundo momento, o resultado esperado de uma linha tipo função  $\delta$  em  $\omega_0 = g\beta H / \hbar$ , já que não há outras interações para alargar a ressonância<sup>[31]</sup>. Van Vleck procedeu com os cálculos para a contribuição dipolar, obtendo:

$$\hbar^2 \langle \omega^2 \rangle = (g\beta H)^2 + \frac{3}{4} S(S+1) \sum_j g^4 \beta^4 r_{jk}^{-6} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2 \quad (3-46)$$

Atentando para o fato de que a linha deve ser simétrica em relação a  $\omega_0$ , garantia dada pela simetria dos valores das projeções do momento angular sobre o eixo z, podemos tomar a definição  $\Omega \equiv \omega - \omega_0$  e o segundo momento em torno da linha principal será denotado como:  $\mu_\Omega^2 = \langle \Omega^2 \rangle = \langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle$ . Generalizando esta notação para o n-ésimo momento  $\mu_\Omega^n$ , podemos observar que, pela simetria da linha central,  $\mu_\Omega^1 = 0$ . Então:

$$\begin{aligned} \langle \omega^2 \rangle &= \langle (\omega_0 + \Omega)^2 \rangle = \omega_0^2 + \mu_\Omega^2, \\ \mu_\Omega^2 &= \langle \omega^2 \rangle - \omega_0^2 = \\ &= \frac{3}{4} S(S+1) \hbar^{-2} \sum_j g^4 \beta^4 r_{jk}^{-6} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2 \end{aligned} \quad (3-47).$$

Esse resultado mostra que a largura de linha é proporcional à energia dipolar,  $E_{dip} \approx g^2 \beta^2 / r_0^3$ , dividida por  $\hbar$  ( $r_0$  é a distância entre os dipolos mais próximos).

Assim, vemos, novamente, que a interação de troca não contribui para a largura de linha (segundo momento), o que é um fato inesperado, já que é razoável que o intercâmbio influencie a forma da linha. Este ponto é resolvido ao calcularmos o quarto momento da ressonância, através da expressão para o k-ésimo momento<sup>[26]</sup>:

$$\hbar^{2k} \langle \omega^{2k} \rangle = (-1)^k \frac{\text{tr} [ \mathcal{H}, [ \mathcal{H}, \dots [ \mathcal{H}, S_x ] \dots ] ]^2}{\text{tr} S_x^2} \quad (3-48),$$

onde  $\mathcal{H}_{exc}$  não pode mais ser desprezada, já que não comuta com  $[ \mathcal{H}_{dip}, S_x ]$ . Podemos, então, aproximar (3-48) para  $k=2$ , como:

$$\hbar^4 \langle \Omega^4 \rangle \approx \frac{\text{tr} [ \mathcal{H}_{exc} + \mathcal{H}_{dip}, [ \mathcal{H}_{dip}, S_x ] ]^2}{\text{tr} S_x^2} \quad (3-49).$$

Os resultados de Van Vleck mostram que  $\hbar^4 \mu_\Omega^4$  depende da magnitude do acoplamento  $J$  da seguinte forma:

$$\hbar^4 \mu_{\Omega}^4 \approx J^2 E_{dip}^2 + E_{dip}^4 \quad (3-50).$$

Da equação (3-47) temos:

$$\hbar^2 \mu_{\Omega}^2 \approx E_{dip}^2 \quad (3-51).$$

Se não temos interação de troca presente ( $J=0$ ), de (3-50) e (3-51), vem:

$(\hbar^2 \mu_{\Omega}^2)^2 \approx \hbar^4 \mu_{\Omega}^4$ , que juntamente com (3-51), é característica de uma curva de

absorção simples confinada em um intervalo de frequência da ordem de  $E_{dip}/\hbar$  em  $\omega_0$ .

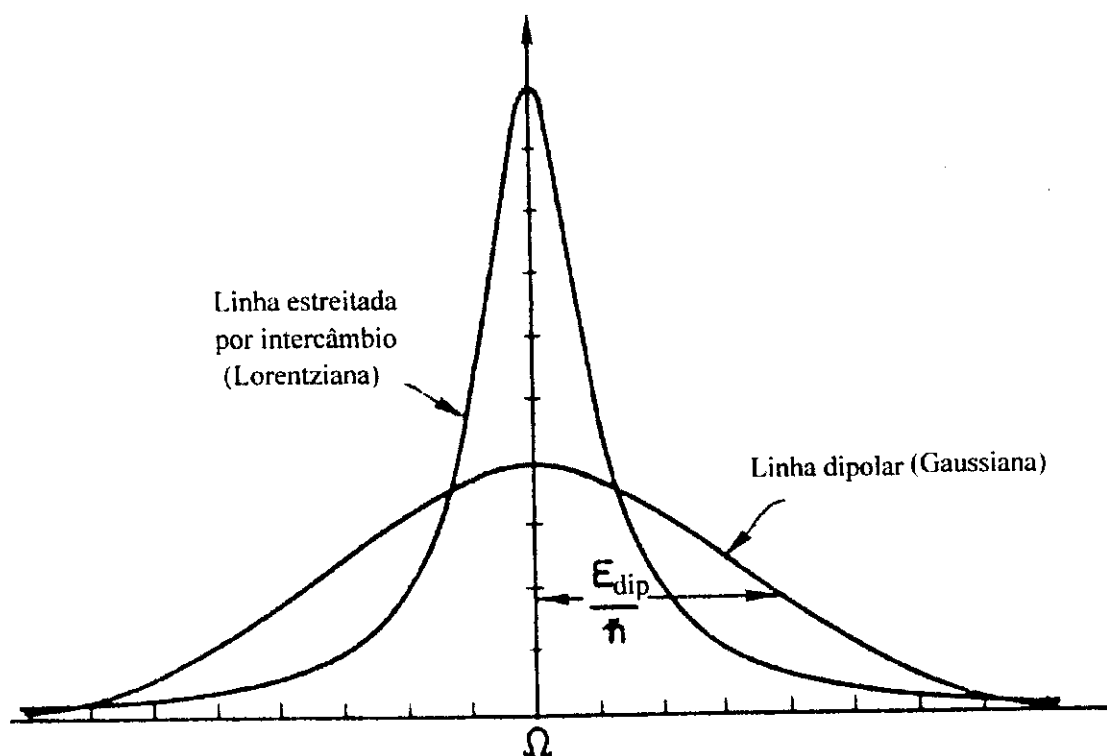
Uma curva Gaussiana com largura  $E_{dip}/\hbar$  satisfaz a essa propriedade.

É evidente de (3-50) que a existência de um  $J$  maior do que  $E_{dip}$  tem o efeito de aumentar muito o  $\mu_{\Omega}^4$ , mas deixando o  $\mu_{\Omega}^2$  inalterado. Esta é a indicação do fenômeno de estreitamento por interação de troca ("exchange-narrowing"). Na Figura 3-4, temos esquematizada uma curva Gaussiana, que não deve diferir muito da forma de linha existente sob a influência somente do alargamento dipolar. Se o intercâmbio for incluído à rede de íons, entretanto, a linha deve ser alterada de maneira a aumentar  $\mu_{\Omega}^4$ , preservando  $\mu_{\Omega}^2$  e sua posição  $\mu_{\Omega}^0$ . A chave para a mudança proposta na forma da linha está na grande influência das asas da linha nos momentos:

$$\mu_{\Omega}^n = \int_{-\infty}^{+\infty} \Omega^n F(\Omega) d\Omega \quad (3-52),$$

onde usamos uma expressão para o  $n$ -ésimo momento em termos da função que define a forma da linha,  $F(\Omega)$ , que é equivalente às equações (3-43) e (3-47) para o segundo momento. Se diminuirmos a intensidade em pontos próximos a  $E_{dip}/\hbar$  (diminuindo o segundo momento), e aumentarmos nas asas, estaremos crescendo  $\mu_{\Omega}^4$  até quase igualarmos o segundo momento. Teremos um pico estreito em torno de  $\Omega=0$ , que nessa região contribuirá muito pouco para  $\mu_{\Omega}^4$  e  $\mu_{\Omega}^2$ . O resultado final é

uma linha com  $\mu_{\Omega}^4$  aumentado, pois  $\Omega'$  pesa mais na região das asas do que  $\Omega^2$ , observado experimentalmente como um estreitamento da linha. Temos, portanto, uma forma de linha Lorentziana, que satisfaz as condições acima descritas.



**Figura 3-4:** Comparação entre as formas de linha Gaussiana (linha dipolar), onde  $\omega_{exc} \ll 2E_{dip}/\hbar$ , e Lorentziana (estreitamento por intercâmbio), onde vale  $\omega_{exc} \gg 2E_{dip}/\hbar$  [Adaptado de Pake, G.E.; Estle, T.L. *The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance*, W.A. Benjamin, Inc., NY (1973)].

## **Capítulo 4**

# **Metodologia e Resultados Experimentais**

---

Nos experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) realizados neste trabalho foi necessário obtermos monocristais com tamanho e morfologia interna e externa adequados. Esta etapa é fundamental, já que com cristais de boa qualidade podemos minimizar os erros introduzidos com a orientação do monocristal para as medidas. No presente capítulo são descritos os materiais e métodos empregados em todas as etapas de desenvolvimento do projeto, indo desde o crescimento dos monocristais até o procedimento empregado para o tratamento dos dados experimentais obtidos. Ao final, apresentamos os resultados experimentais obtidos para cada um dos compostos ao empregarmos a metodologia pormenorizada nas seções iniciais do capítulo.

## 4.1. Preparação e Crescimento dos Monocristais

A primeira etapa experimental a ser realizada foi a de obtenção das amostras de interesse. Como a preparação dos monocristais dos dois compostos a serem utilizados para as medidas de RPE é semelhante, vamos descrevê-las em conjunto, destacando as pequenas diferenças no procedimento quando estas ocorrerem.

Os dipeptídeos Glicil-Triptofano e Triptofil-Glicina foram obtidos comercialmente da empresa Sigma Chem. Co. Seus pesos moleculares são iguais, fato oriundo da mesma fórmula estrutural que possuem ( $C_{13}H_{15}N_3O_3$ ), e valem 261,3g (peso anidro). Ao ser incorporada uma molécula de água seus pesos moleculares passam a 279,3g.

Na preparação das amostras várias tentativas foram feitas, nas quais procuramos seguir procedimentos já estabelecidos quando do crescimento dos monocristais utilizados na difração de raios-X.<sup>11,12]</sup> Assim, foram pesadas quantidades de 10 a 30mg de cada dipeptídeo. Estas foram dissolvidas em 1ml de soluções 0,1 e 0,05M de NaOH, agitando-se os tubos até completa dissolução do dipeptídeo. Em seguida, foi adicionado 1ml de solução 0,1M de  $CuCl_2$  àquelas soluções, observando-se rápido aparecimento de uma coloração azul-escura, indicando formação dos complexos desejados. As soluções finais foram, então, colocadas em um dessecador, onde foi feito um pequeno vácuo. Esperamos, aproximadamente, uma semana para que cada solução secasse completamente. O pH da solução final foi variado em torno do valor 5,0, indicado em procedimentos anteriores como sendo o de obtenção dos melhores resultados.



Cristais dos dois compostos apresentando uma morfologia externa razoável, com pelo menos uma face bem definida, foram obtidos a partir das preparações acima e separados para posterior utilização nas medidas de RPE.

## 4.2. Seleção e Montagem das Amostras

Dentre os cristais obtidos foram selecionados aqueles que apresentaram maiores dimensões, pelo menos uma face bem definida, onde o cristal pudesse ser apoiado, e menos irregularidades em seu aspecto geral. O cristal de  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  selecionado apresentou forma de bloco alongado na direção  $c$ , com a face perpendicular a esta direção tendo forma hexagonal e dimensões totais 2,0mm x 1,0mm x 1,0mm. Para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ , escolhemos um cristal formado como um bloco alongado na direção  $a$ , com a face perpendicular a esta direção definindo um paralelogramo, tendo o cristal dimensões totais 1,0mm x 0,5mm x 0,5mm. As dimensões das amostras escolhidas mostraram-se satisfatórias no que concerne à obtenção de uma relação sinal-ruído conveniente durante as medidas.

Para as medidas, esses cristais foram montados em um suporte apropriado, no qual aplicamos pequena quantidade de graxa de vácuo para a fixação das amostras. Este suporte apropriado tratava-se de um cristal de cloreto de potássio (KCl) clivado em forma cúbica para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  e um porta-amostra de rexolite cortado em um ângulo adequado para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ . Neste último caso, a utilização de um porta-amostra foi necessária devido ao fato do crescimento do cristal ter ocorrido ao longo de uma direção preferencial (eixo  $a$ ), com a face perpendicular a

esta direção (paralelogramo) definida não pelos outros dois eixos cristalinos (**b** e **c**), mas sim por eixos rodados de aproximadamente  $30^\circ$  em relação à eles. Na orientação dos cristais utilizamos o espectrômetro de RPE, de maneira a termos os eixos cristalinos **a**, **b**, **c** paralelos aos eixos que definiam o sistema de referência do laboratório **x**, **y**, **z**, no qual é realizado o experimento (**Figura 4-1**). Desta maneira, pudemos controlar as medidas, realizando-as nos três planos cristalográficos (**ab**, **ac**, **bc**) e, dentro desses planos, para orientações de aplicação do campo magnético externo conhecidas.

### 4.3. Espectrômetro de RPE

As medidas foram realizadas com um espectrômetro Varian, modelo E-109, com base rotatória para o eletroímã de 9 polegadas e com um campo de modulação de 100KHz. Este eletroímã produz um campo magnético suficientemente homogêneo sobre toda a amostra e constante no tempo, sendo este campo magnético calibrado com um marcador de  $\text{Cr}^{3+}$  em MgO ( $g=1,9797$ )<sup>[32]</sup>. O esquema básico de um espectrômetro de RPE é apresentado na **Figura 4-2** e a sua operação encontra-se descrita de maneira sucinta nesta seção. As diferenças principais que existem entre os vários tipos de espectrômetros consistem, em geral, no tipo de detector utilizado, na forma de processar o sinal e no tipo de cavidade ressonante.

Visando induzir transições magnéticas entre estados Zeeman de sistemas de spins desemparelhados, torna-se necessário termos uma fonte produtora da excitação responsável por tal transição. No caso da ressonância magnética, essa excitação trata-

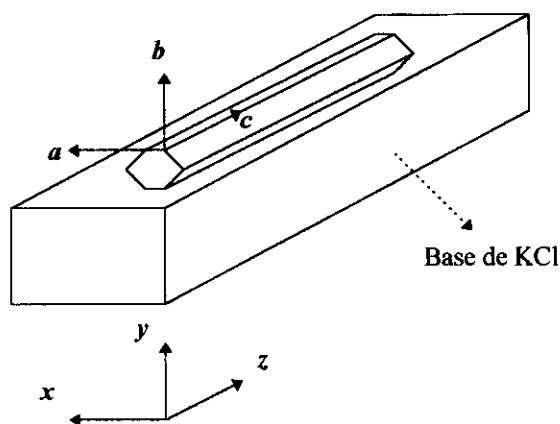
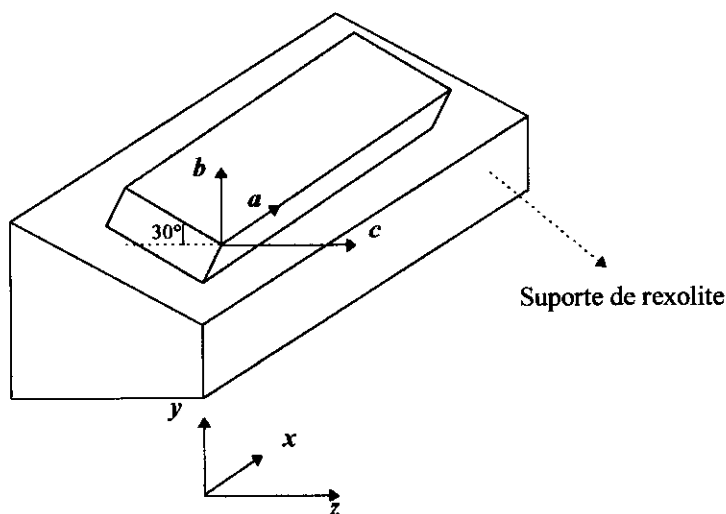
(a)  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ (b)  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ 

Figura 4-1: Montagem dos monocristais de (a)  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  e (b)  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ . Para a orientação é alinhado o sistema cristalino  $abc$  com o sistema ortonormal de laboratório  $xyz$ , no qual são realizadas as medidas. A forma dos monocristais usados possui imperfeições em seu aspecto geral. No entanto, as faces nas quais são apoiados os cristais sobre os porta-amostras e aquela perpendicular ao eixo maior  $c$  ( $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ ) ou  $a$  ( $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ ) são bastante regulares.

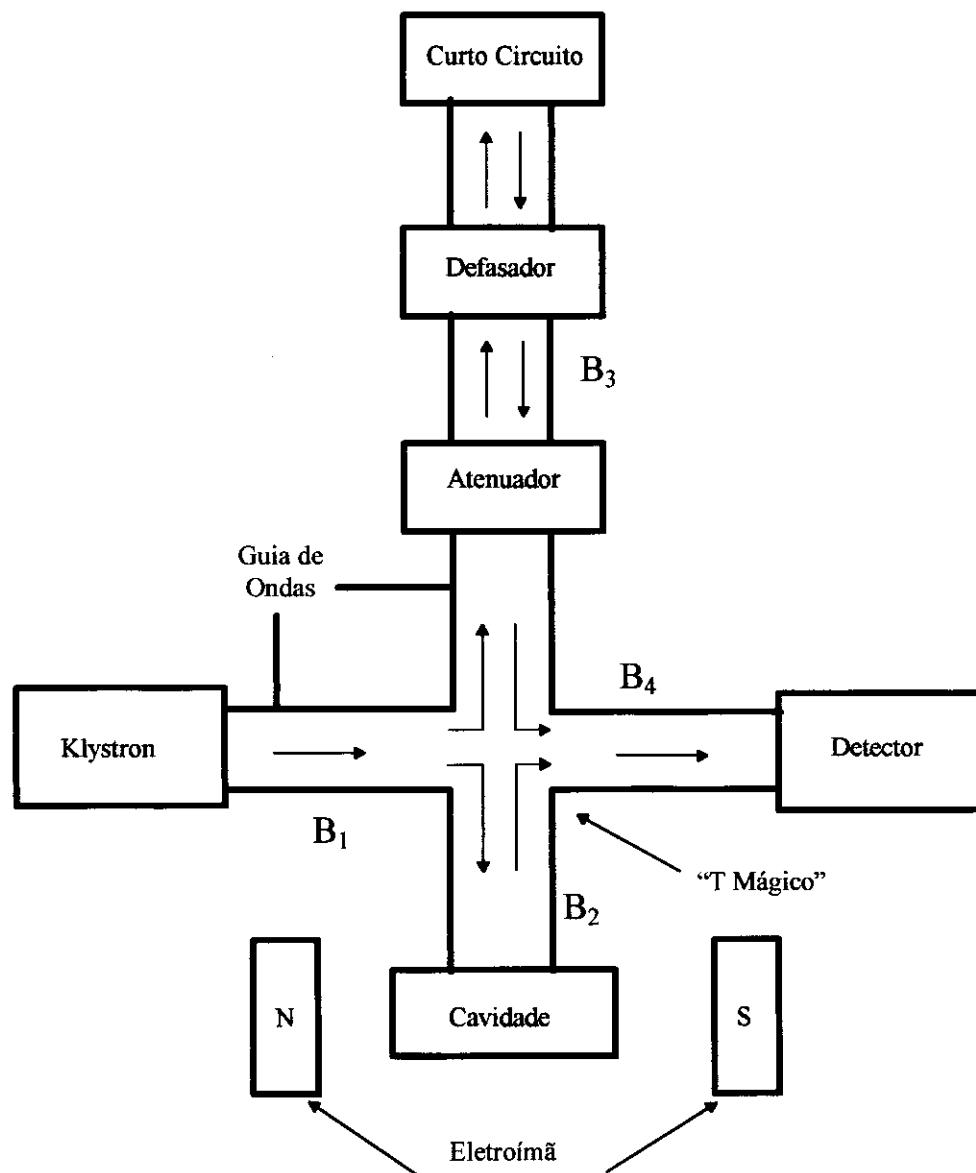
se de uma onda eletromagnética com comprimento de onda na faixa de microondas (3cm). Na maioria dos casos, trabalha-se com microondas de frequência constante e se varia o campo magnético estático aplicado, até obtermos a condição de ressonância dada pela equação (3.2), que para  $g=2$  e campos magnéticos da ordem de 3000 Gauss (11000 Gauss) dá uma frequência de 9 GHz (33 GHz).

Frequências tão altas não podem ser produzidas com circuitos elétricos comuns, nem podem ser transmitidas por condutores convencionais. Tais frequências são obtidas de válvulas eletrônicas chamadas *Klystron*. No nosso caso, foram utilizados dois *Klystrons* com frequências na ordem de 9,3 e 33 GHz (bandas X e Q, respectivamente). A frequência de cada banda foi medida com um frequencímetro HP5352B.

Como a frequência da microonda produzida pelo *Klystron* apresenta um desvio sistemático com relação à frequência da cavidade ressonante, é necessário termos um sistema de estabilização da frequência do *Klystron*. Tal sistema é chamado de Controle Automático de Frequência (CAF) e é composto por um circuito automático de realimentação, interligado entre o detector e o *Klystron*, que corrige continuamente a voltagem do refletor do *Klystron* (frequência), mantendo constante a derivada da amplitude da microonda incidente no detector com relação à frequência.

Outro componente básico do espectrômetro é a cavidade ressonante, local onde é posicionada a amostra em estudo e que deve ter a geometria conveniente para que a radiação de microondas forme padrões de ondas estacionárias, chamados modos. A amostra é colocada no centro da cavidade ressonante onde as linhas de campo magnético estão mais concentradas, fazendo com que o campo local seja muito intenso. Como a potência absorvida pela amostra é proporcional ao quadrado

da intensidade do campo magnético, o uso de tais cavidades permite aumentar a potência absorvida



**Figura 4-2: Diagrama de blocos mostrando os componentes básicos de um espectrômetro de RPE convencional.**

pela amostra e, conseqüentemente, uma melhora na sensibilidade do instrumento (desde que o campo não seja tão intenso a ponto de saturar o sinal da absorção). Nos experimentos realizados foi utilizada uma cavidade do tipo retangular em banda X e outra cilíndrica em banda Q, estando estas acopladas ao *Klystron* por meio de uma guia de ondas.

O detector é, em geral, um diodo de estado sólido, que permite retificar a voltagem produzida pelo campo elétrico da microonda incidente e logo após o detector é instalado um conjunto de instrumentos eletrônicos (amplificadores, osciloscópios, detectores de fase) para registrar o sinal. Como a microonda tem uma frequência muito alta, não é possível a sua transmissão através desses circuitos. Portanto, os detectores têm a propriedade comum de converter a energia da microonda em um sinal de baixa frequência e alguns em um sinal DC, o que torna possível o seu manuseio por um equipamento eletrônico convencional.

Por fim, como última característica que diferencia os vários tipos de espectrômetro, temos a maneira pela qual o sinal é medido e registrado. A potência do *Klystron* é dividida de tal maneira que metade dela irradia a amostra (braço  $B_2$ ). A outra metade é desviada para o braço  $B_3$ , propagando-se por um atenuador e um defasador e é refletida atravessando novamente esses componentes. A microonda que retorna da cavidade se adiciona vetorialmente à do braço  $B_3$  e incidem no detector em  $B_4$ . Este direcionamento da microonda é possível graças à utilização de um componente chamado de "T Mágico", que possui a propriedade de não permitir que a microonda que se propaga em  $B_1$  atinja diretamente  $B_4$ , sem antes passar por  $B_2$  ou  $B_3$ . Para obtermos uma melhor relação sinal-ruído é, ainda, aplicado mais um campo magnético de baixa frequência (100KHz) e amplitude tal que não ultrapasse 10% da

largura da linha de ressonância, de maneira a não provocar distorções no sinal e a modular o valor do campo magnético estático (método de detecção coerente).

#### 4.4. Coleta e Tratamento de Dados

As medidas de RPE foram realizadas nas frequências de microondas 9,3 e 33 GHz e à temperatura ambiente para ambos os compostos. Os monocristais montados segundo a descrição da seção 4.2, foram fixados em um suporte de rexolite e, então, posicionados no centro da cavidade cilíndrica. Para a banda X, juntamente com este suporte de rexolite temos um goniômetro através do qual é possível girar as amostras, determinando a orientação do monocristal com relação ao campo magnético aplicado. Em banda Q, giramos o eletroímã e não a amostra, sendo o ângulo entre o campo magnético e os eixos cristalinos lido em um outro goniômetro acoplado à base do ímã. De uma forma ou de outra, o efeito é o de variarmos a direção de aplicação do campo magnético estático  $\mathbf{H} = H\mathbf{h}$ , onde  $\mathbf{h} = (\sin\theta\sin\phi, \sin\theta\cos\phi, \cos\theta)$  é o versor que indica a sua direção no sistema de coordenadas cristalino.

Medimos a variação angular dos espectros nos três planos cristalinos ortogonais mudando-se o plano em que a base de KCl (ou rexolite) é apoiada ao suporte de rexolite. Em cada plano foram realizadas medidas em um intervalo de  $180^\circ$ , que corresponde a um período de oscilação de funções trigonométricas, as quais descrevem o comportamento dos espectros de RPE obtidos de sistemas do tipo cobre-aminoácidos. Os espectros compõem-se de curvas correspondentes à derivadas de uma funções Lorentzianas, que caracterizam os sistemas de spins acoplados<sup>[17]</sup>, e

são registrados em microcomputador, utilizando-se uma placa de interface entre o espectrômetro e o microcomputador, dotada de conversor analógico-digital.

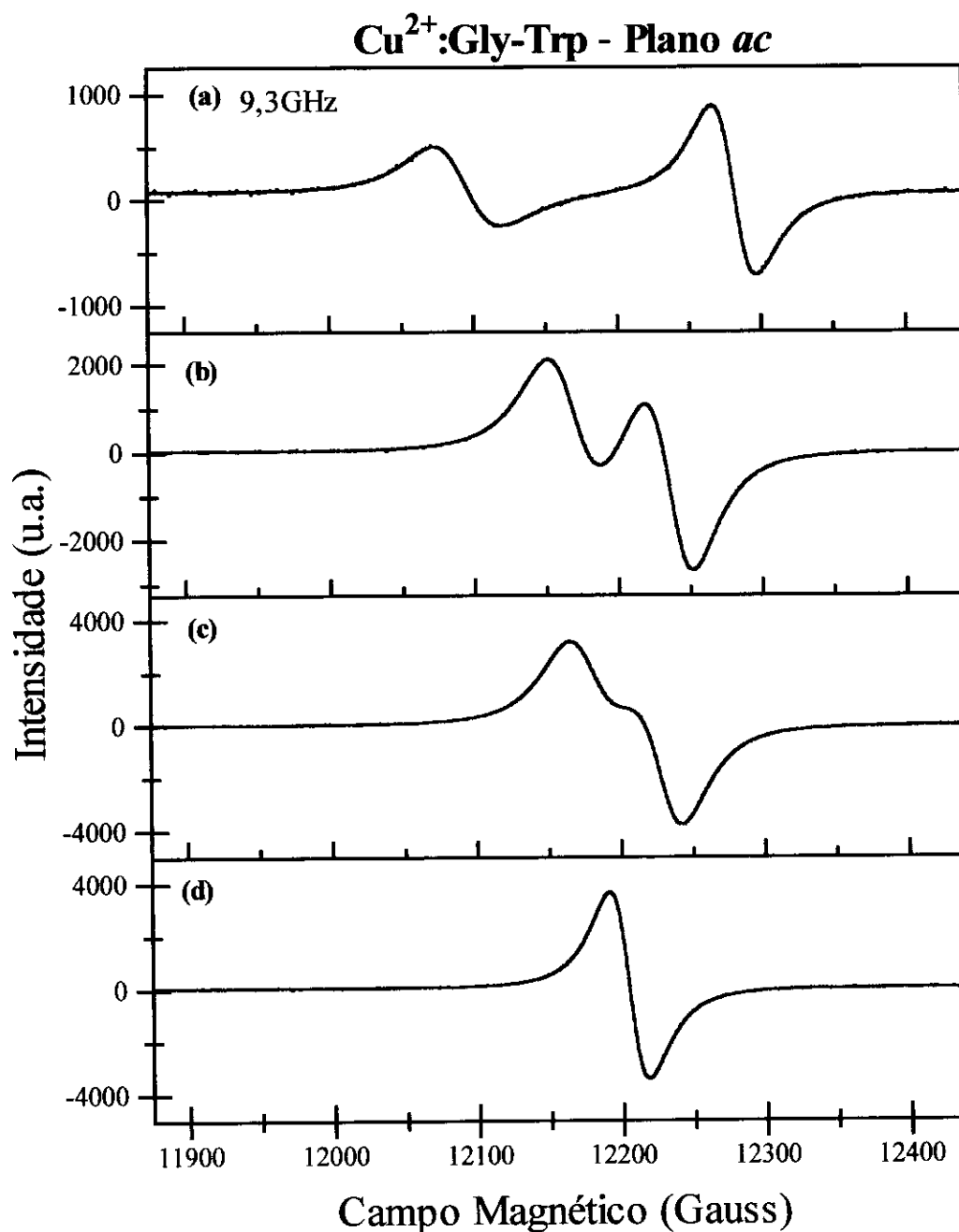
Cada espectro foi simulado com uso do programa Origin, versão 3.5, por derivadas de funções Lorentzianas, e daí são obtidas as larguras de linha pico a pico  $\Delta H_{pp}$  e, ainda, a posição do centro da linha de ressonância  $H_0$ , a partir da qual se calcula o fator giromagnético (fator-g).

## 4.5. Resultados Experimentais

Os resultados experimentais das medidas de monocristais dos compostos  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  e  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ , em duas frequências de microondas (9,3 e 33 GHz), à temperatura ambiente são apresentados nesta seção. Tais resultados são constituídos pela variação angular do fator giromagnético e da largura de linha de ressonância nos três planos cristalinos **ab**, **ac** e **bc**, obtidos através da metodologia descrita anteriormente. As medidas de RPE para os compostos estudados mostram a existência de regimes de ressonância definidos como regime de linhas colapsadas e linhas separadas, cujas características foram discutidas no **Capítulo 3**.

No caso do  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , podemos observar a existência de uma única linha de ressonância para todas as direções de aplicação do campo magnético externo em dois dos planos cristalinos, **ab** e **bc** (regime de ressonâncias colapsadas). No terceiro plano cristalino (**ac**), o sistema apresenta espectros contendo duas linhas separadas, que se aproximam e colapsam em uma única linha para direções do campo externo em torno dos eixos cristalinos **a** e **c**. Na **Figura 4-3**, mostramos a variação angular em





**Figura 4-3:** Espectros de RPE em banda X (9,3GHz) para o composto Cu<sup>2+</sup>:Gly-Trp (plano *ac*), evidenciando o fenômeno de colapso e estreitamento das linhas de ressonância por intercâmbio forte: (a) linhas separadas; (b) e (c) situações intermediárias; (d) linha colapsada. O estreitamento das linhas pode ser observado através da mudança nos eixos relativos à intensidade do sinal, que é mais intenso para a linha colapsada (d).

banda X de espectros de RPE para o  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , no plano **ac**, onde está destacado esse fenômeno de colapso das linhas. Estes fatos sugerem a existência de acoplamentos por intercâmbio de diferentes magnitudes entre os sítios de cobre, onde nem todos são fortes o suficiente para produzir o colapso completo dos espectros. Assim, o espectro de RPE não consiste de ressonâncias independentes, mas sim evidencia a presença da interação de troca, através de deslocamentos e alargamentos das linhas. Para o  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ , os acoplamentos entre os íons  $\text{Cu(II)}$  são fortes em relação às diferenças de energia Zeeman entre os sítios de  $\text{Cu(II)}$ , o que nos leva a um regime de ressonâncias colapsadas para todos os planos medidos e em ambas as frequências de microondas.

Uma análise dos dados estruturais do composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , nos leva à identificação das interações responsáveis pelos acoplamentos dos íons de cobre. Os sítios de cobre A e B (analogamente C e D) estão relacionados por uma rotação  $C_2$  em torno do eixo a [ $C_2(\mathbf{a})$ ], sendo magneticamente equivalentes no plano **bc**, no qual o espectro apresenta uma ressonância totalmente colapsada. Isto indica que uma das magnitudes dos acoplamentos associados às frequências de intercâmbio  $\omega_{AC}$  e  $\omega_{AD}$  é suficientemente forte para produzir o colapso das ressonâncias. A mesma situação acontece entre os sítios A e D (B e C), que estão relacionados por uma operação  $C_2(\mathbf{c})$ , sendo, portanto, magneticamente equivalentes no plano **ab**. Neste plano há uma única linha para todas as direções de aplicação do campo magnético externo, o que indica que uma das frequências de troca  $\omega_{AB}$  ou  $\omega_{AC}$  é grande, de modo a termos o espectro observado de uma única ressonância. Finalmente, os sítios A e C (B e D) estão relacionados por uma operação  $C_2(\mathbf{b})$  e são magneticamente equivalentes no plano **ac**. O colapso incompleto das ressonâncias para algumas direções do campo

externo indica que os acoplamentos entre os sítios A-B e A-D são fracos, representando magnitudes pequenas para as frequências  $\omega_{AB}$  e  $\omega_{AD}$ . A partir desta informação, podemos concluir que o intercâmbio forte, que produz o colapso intra-rede nos planos **ab** e **bc**, está associado com a frequência  $\omega_{AC}$  (ou  $\omega_{BD}$ ), definindo, assim, as duas sub-redes como sendo compostas pelos íons Cu(II) dos tipos A-C e B-D, o que concorda com os resultados oriundos da cristalografia (**Capítulo 2**). Essas duas sub-redes, por sua vez, estão acopladas pela interação de troca fraca associada às frequências  $\omega_{AB}$  e  $\omega_{AD}$  (**Tabela 4-1**).

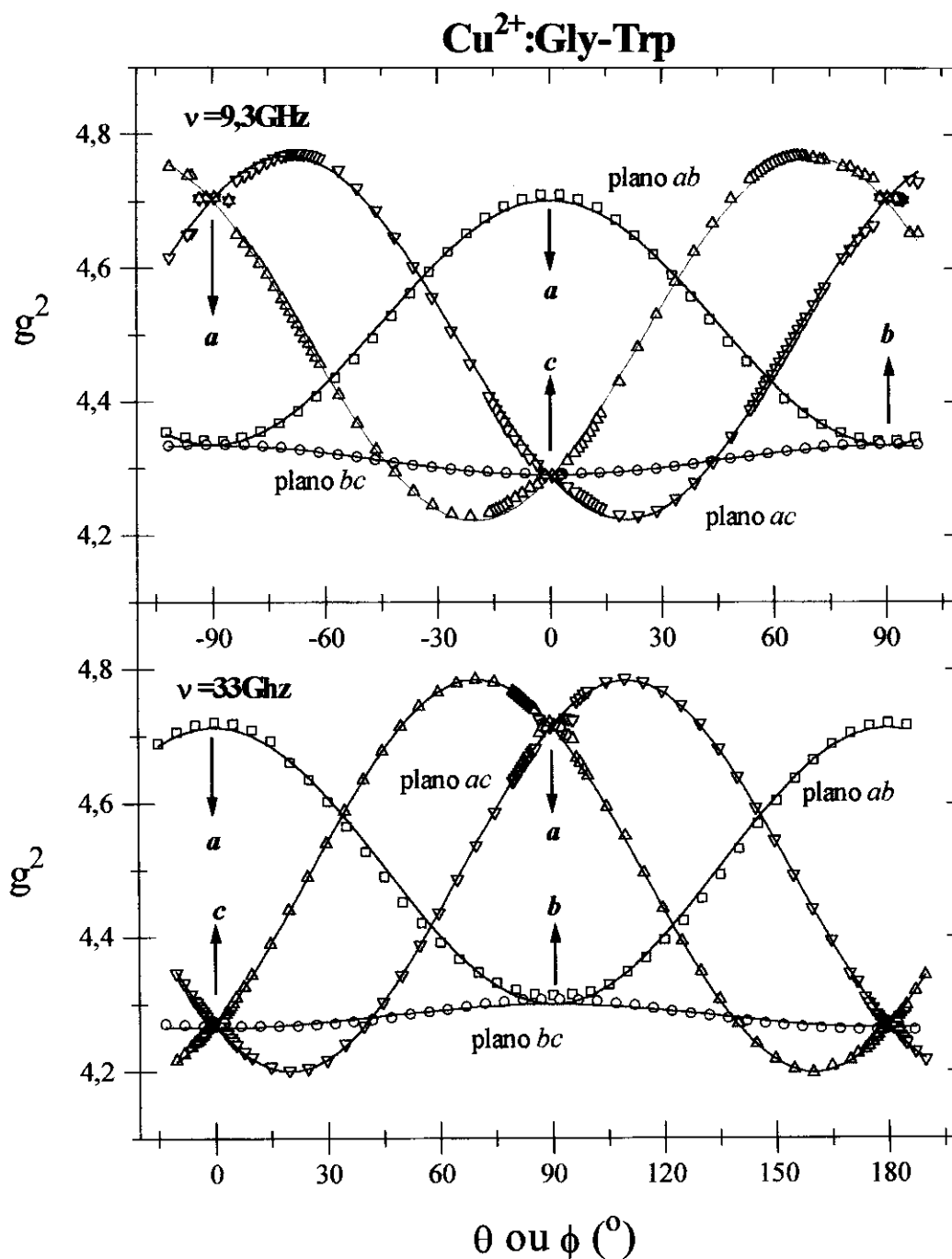
**Tabela 4-1: Interações de troca em cada plano cristalino para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ .**

Plano cristalino	Operação de Simetria	Sítios relacionados	Número de ressonâncias	Frequências responsável pelo colapso
<b>ab</b>	$C_2(\mathbf{c})$	A-D (B-C)	1	$\omega_{AC}$
<b>bc</b>	$C_2(\mathbf{a})$	A-B (C-D)	1	$\omega_{AC}$
<b>ac</b>	$C_2(\mathbf{b})$	A-C (B-D)	2	$\omega_{AB} + \omega_{AD}$

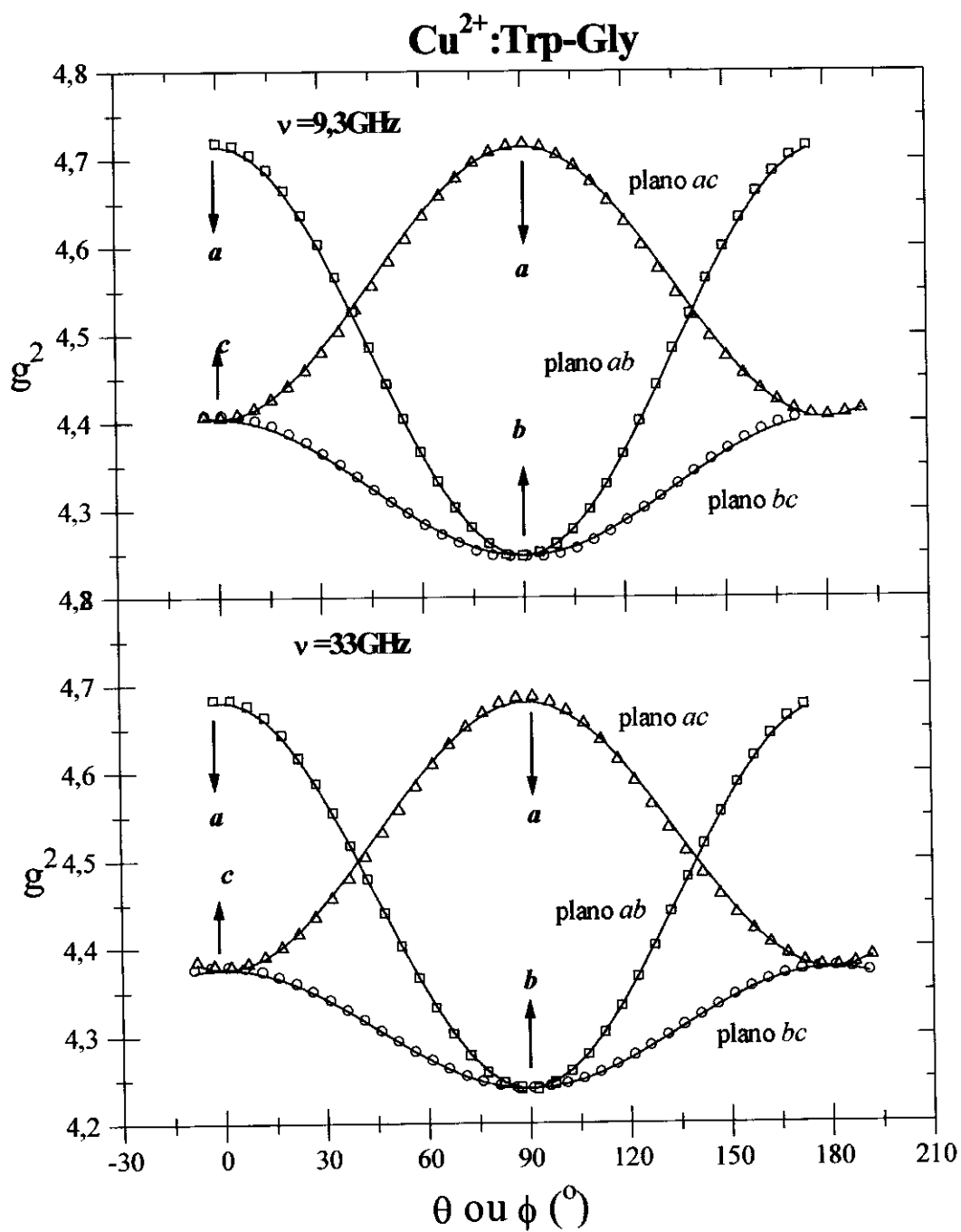
Na **Figura 4-4** apresentamos a variação angular do quadrado do fator giromagnético para o  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  nos três planos cristalinos e nas duas frequências 9,3 e 33GHz. Os planos **ab** e **bc** apresentam uma única linha, indicando que temos aí dois fenômenos envolvidos: o primeiro trata-se do colapso intra-rede devido ao acoplamento forte entre os íons tipo A e C (B e D), que resultaria em duas linhas de ressonância, uma para cada sub-rede. O segundo é a equivalência magnética das duas sub-redes nesses dois planos, o que leva a obtermos um único sinal para ambas. No

plano **ac**, o acoplamento é forte somente dentro de cada sub-rede. Como, nesse plano, as duas não são equivalentes, temos duas ressonâncias, uma correspondente a cada sub-rede. A variação angular da largura de linha pico-a-pico ( $\Delta H_{pp}$ ) nos três planos cristalinos e nas frequências já citadas pode ser observada na **Figura 4-6**.

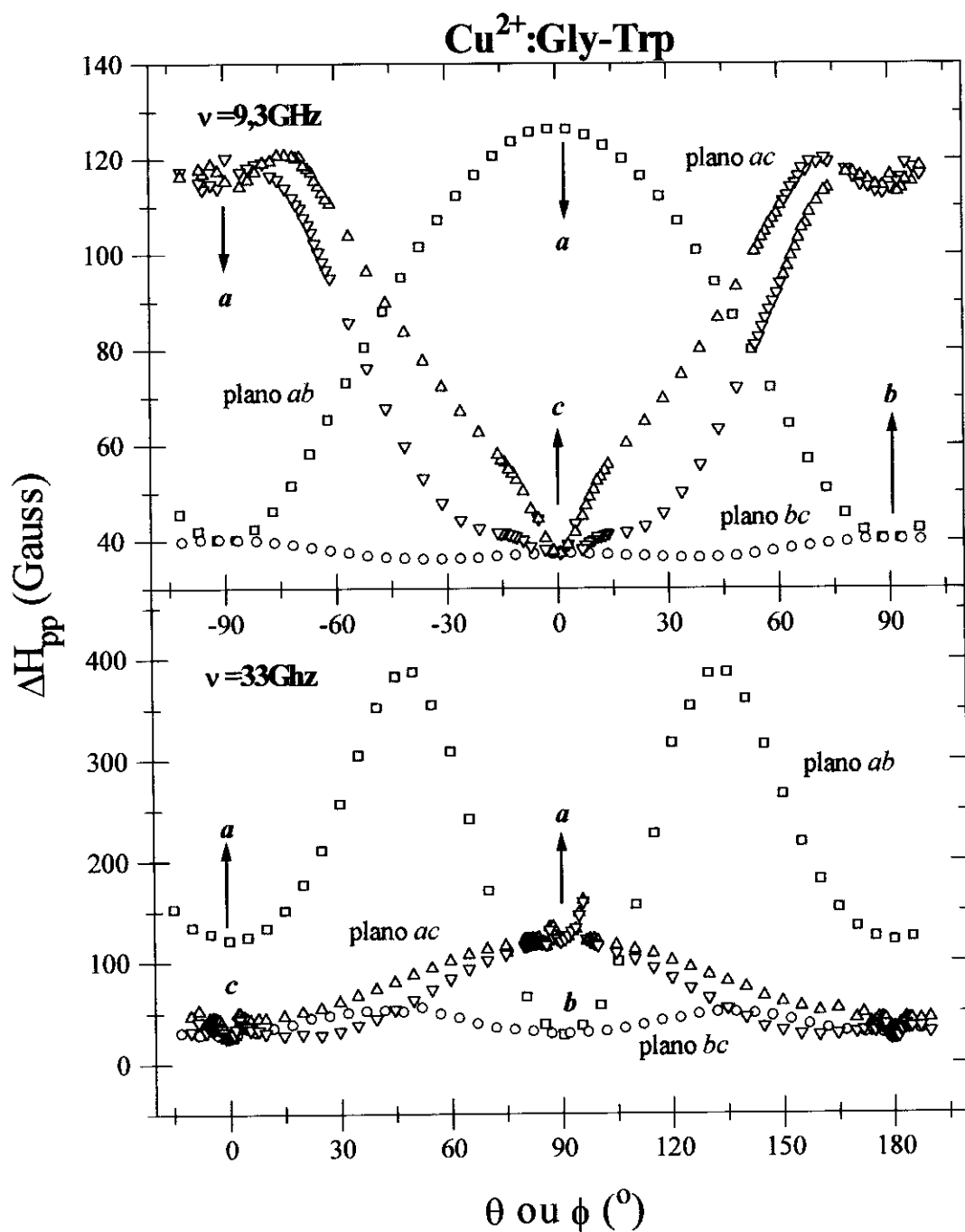
No caso do  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ , temos os espectros em todos os planos apresentando apenas uma linha de ressonância para qualquer orientação do campo externo (**Figuras 4-5 e 4-7**). Através de um raciocínio semelhante ao empregado para o  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , chegamos à conclusão que, para termos uma linha em todos os três planos, dentro de cada par de frequências de acoplamento [ $\omega_{AC}$  ou  $\omega_{AD}$ ], [ $\omega_{AB}$  ou  $\omega_{AD}$ ] e [ $\omega_{AC}$  ou  $\omega_{AB}$ ] uma deve ser grande, levando a um acoplamento forte entre os íons  $\text{Cu(II)}$  nos planos **bc**, **ac** e **ab**, respectivamente. A ausência de um plano onde as linhas estejam resolvidas, acarreta uma grande dificuldade na obtenção dos fatores giromagnéticos moleculares em um sistema  $P2_12_12_1$ , como será visto no **Capítulo 5**, bem como leva a uma quantidade de informação sobre os acoplamentos menor que no caso do complexo  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , justamente por não podermos separar as suas contribuições. Entretanto, poderemos solucionar em parte a dificuldade em relação à identificação dos acoplamentos fracos, quando compararmos as magnitudes calculadas com os respectivos caminhos de transmissão da interação de troca estabelecidos no **Capítulo 2**.



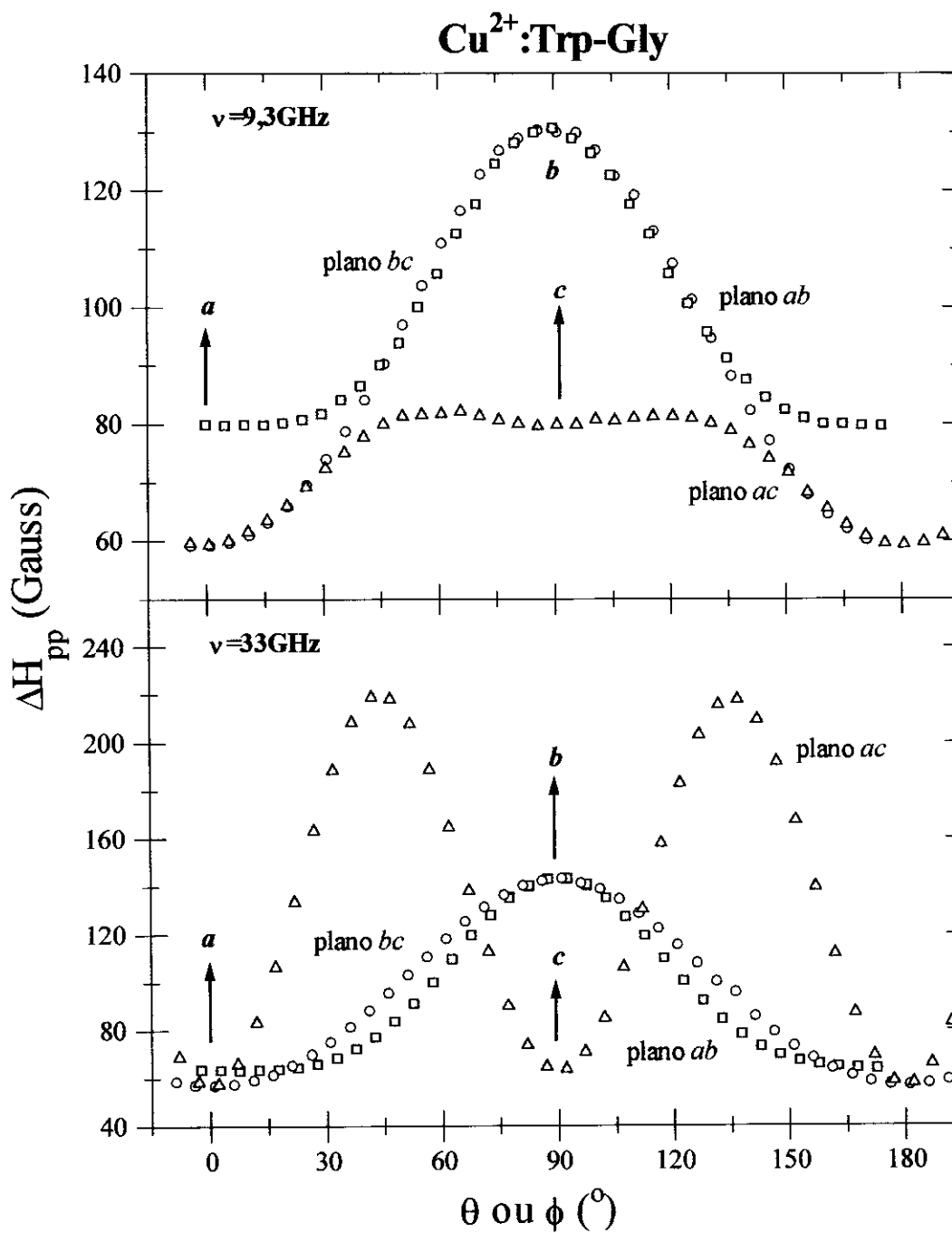
**Figura 4-4:** Variação angular do quadrado do fator giromagnético para o composto Cu<sup>2+</sup>:Gly-Trp nos três planos cristalinos e nas duas frequências de microondas (9,3 e 33GHz). As linhas cheias foram obtidas por simulação com as equações (3-10), (3-11) e (3-12), juntamente, com os parâmetros da Tabela 5-1.



**Figura 4-5:** Variação angular do quadrado do fator giromagnético para o composto Cu<sup>2+</sup>:Trp-Gly nos três planos cristalinos e nas duas frequências de microondas (9,3 e 33GHz). As linhas cheias foram obtidas por simulação com as equações (3-10), (3-11) e (3-12), juntamente, com os parâmetros da Tabela 5-2.



**Figura 4-6: Variação angular da largura de linha pico-a-pico para o composto Cu<sup>2+</sup>:Gly-Trp nos três planos cristalinos e nas duas frequências de microondas (9,3 e 33GHz).**



**Figura 4-7: Variação angular da largura de linha pico-a-pico para o composto Cu<sup>2+</sup>:Trp-Gly nos três planos cristalinos e nas duas frequências de microondas (9,3 e 33GHz).**



# Capítulo 5

## Análise e Discussão dos Resultados

---

Este capítulo é dedicado à análise dos resultados experimentais obtidos para os monocristais de  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  e  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ . Tal análise baseia-se no procedimento teórico elaborado no **Capítulo 3**, incluindo determinação dos tensores giromagnéticos, simulação do comportamento angular das larguras de linha e cálculo do parâmetro de acoplamento por interação de troca  $J$  entre os sítios paramagnéticos. É feita, ainda, a discussão desses resultados em conjunto com as informações a respeito da estrutura cristalina de cada composto descritas no **Capítulo 2**. Neste capítulo, temos, portanto, uma síntese das informações por nós fornecidas, através da aplicação da metodologia para o estudo de sistemas cristalinos do tipo (cobre-peptídeos) ao tratamento dos dados experimentais e consequente obtenção das grandezas físicas relevantes.

## 5.1. Tensor Giromagnético $g$

Os resultados para o tensor giromagnético constituem-se dos gráficos da sua variação angular nos três planos cristalinos medidos, os quais apresentam uma ou duas linhas de ressonância, dependendo da relação entre o acoplamento por interação de troca e a diferença de energias Zeeman dos sítios magneticamente não-equivalentes em cada plano. Quando a interação de troca supera a diferença das energias Zeeman, os espectros colapsam e a posição da ressonância fica dada pela média do fator- $g$  das sub-redes 1 e 2, formadas pelos íons Cu(II) A-C e B-D, respectivamente:

$$g(\theta, \phi) = \frac{g^{(1)}(\theta, \phi) + g^{(2)}(\theta, \phi)}{2} \quad (5-1),$$

onde  $g^{(1)}(\theta, \phi) = (\mathbf{h} \cdot \mathbf{g}^{(1)} \cdot \mathbf{g}^{(1)} \cdot \mathbf{h})^{1/2}$  e  $g^{(2)}(\theta, \phi) = (\mathbf{h} \cdot \mathbf{g}^{(2)} \cdot \mathbf{g}^{(2)} \cdot \mathbf{h})^{1/2}$  são os fatores- $g$  correspondentes a cada sub-rede e  $\mathbf{h} = \mathbf{H} / |\mathbf{H}| = (\sin\theta \cos\phi, \sin\theta \sin\phi, \cos\theta)$  é a direção do campo aplicado  $\mathbf{H}$ . Pode-se demonstrar que<sup>[33]</sup>:

$$g^2(\theta, \phi) = \frac{[(g^{(1)})^2 + (g^{(2)})^2]}{2} + \frac{[(g^{(1)})^2 - (g^{(2)})^2]^2}{16g^2(\theta, \phi)} \quad (5-2),$$

onde o primeiro termo da direita da equação transforma como um tensor de ordem 2, mas o segundo não o faz. Quando o segundo termo na equação (5-2) é pequeno (pequena anisotropia), como acontece na maioria dos casos<sup>[36]</sup>, o tensor  $g^2(\theta, \phi)$  passa a ser representado por:

$$g^2 = \frac{(g^{(1)})^2 + (g^{(2)})^2}{2} \quad (5-3).$$

Dentro de cada sub-rede para ambos os compostos, temos também:

$$(g^{(1)})^2 = \frac{g_A^2 + g_C^2}{2} \quad \text{e} \quad (g^{(2)})^2 = \frac{g_B^2 + g_D^2}{2} \quad (5-4).$$

Tomando as relações de simetria entre os íons A, B, C e D, acabamos por observar que nos planos **ab** e **bc**, os tensores  $g^{(1)}$  e  $g^{(2)}$  coincidem por simetria (as sub-redes são equivalentes).

O fato de obtermos um comportamento diferente para os dois compostos no que concerne à variação angular do fator-g, levou-nos a procedimentos distintos para o tratamento dos dados relacionados à essa grandeza.

### 5.1.1. Aqua-L-(glicil)-L-triptofanato de Cobre(II) Dihidratado ( $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ )

Os dados experimentais do tensor cristalino resultante  $g(\theta, \phi)$ , promediado pelo intercâmbio, foram ajustados à variação angular de um tensor de segunda ordem, através do método de mínimos quadrados (**Figura 4-4**). No plano **ac**, onde temos as linhas resolvidas, foram usados apenas os pontos experimentais correspondentes às direções de campo onde a separação das linhas era grande, de maneira a serem eliminadas contribuições cuja variação angular não coincidissem com a de um tensor de ordem dois. Na **Tabela 5-1** estão apresentados os valores das componentes dos tensores **g** de cada sub-rede, calculados pelo tratamento dos dados à 9,3 e 33GHz. Do ajuste realizado pode ser observada uma boa concordância entre os dados experimentais e os valores calculados, com exceção da região no plano **ac**, onde há o colapso das linhas de ressonâncias. Este fato evidencia a presença de interações que provocam uma mudança na posição da linha, em um intervalo no qual não vale mais a aproximação tensorial feita para  $g^2(\theta, \phi)$ .

**Tabela 5-1: Valores das componentes dos tensores  $g^2$  para o composto  $Cu^{2+}$ :Gly-Trp, calculados através do ajuste por método de mínimos quadrados dos dados experimentais obtidos em duas frequências (9,3 e 33GHz). Os valores  $(g^2)_1$ ,  $(g^2)_2$ ,  $(g^2)_3$  e  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  são os autovalores e autovetores dos tensores cristalinos  $g^2$ . A partir de sua decomposição são obtidos os valores  $g_{//}$ ,  $g_{\perp}$  e  $2\lambda$ , para o tensor molecular.**

	$Cu^{2+}$ :Gly-Trp	
	Banda X	Banda Q
$(g^2)_{xx}$	4,7022(3)	4,7133(1)
$(g^2)_{yy}$	4,3350(1)	4,2991(1)
$(g^2)_{zz}$	4,2904(4)	4,2641(1)
$(g^2)_{xy}$	-0,00003(2)	0,00005(2)
$(g^2)_{zx}$	$\pm 0,1769(1)$	$\pm 0,1878(5)$
$(g^2)_{zy}$	0,00002(2)	0,00006(2)
$(g^2)_1$	4,2248(3)	4,1959(3)
$(g^2)_2$	4,3350(1)	4,2991(1)
$(g^2)_3$	4,7677(3)	4,7816(3)
$a_1$	(0,34;0; $\mp$ 0,94)	(0,34;0; $\mp$ 0,94)
$a_2$	(0; $\mp$ 1;0)	(0; $\mp$ 1;0)
$a_3$	(0,94;0; $\pm$ 0,34)	((0,94;0; $\pm$ 0,34)
$g_{//}$	2,2086(7)	2,2102(7)
$g_{\perp}$	2,0554(3)	2,0484(3)
$2\lambda$	131,49°	134,46°

Os valores obtidos para o tensor giromagnético nas duas frequências de ressonância apresentam pequena discrepância, oriunda do fato de que quando trabalhamos à frequências baixas, as contribuições não seculares de diferentes interações às posições das ressonâncias não são desprezíveis. À frequências altas

essas contribuições perdem importância quando comparadas às seculares, o que leva à pequena diferença obtida para o fator-g.

O desacoplamento do tensor  $g$  cristalino e, conseqüentemente, a obtenção dos tensores moleculares  $g_A$ ,  $g_B$ ,  $g_C$  e  $g_D$ , baseou-se no método desenvolvido por Abe e Ono<sup>[17,34,35]</sup>, vindo dessa decomposição as informações à respeito das propriedades eletrônicas dos íons no composto. Através desse método é possível a determinação da matriz que leva do sistema cristalino  $abc$  ao molecular  $x_\alpha y_\alpha z_\alpha$ , bem como a obtenção dos valores do tensor  $g$  molecular para cada molécula de  $Cu^{2+}:Gly-Trp$  (Tabela 5-1).

Em compostos nos quais o íon  $Cu(II)$  encontra-se em uma coordenação quadrado-planar de nitrogênios e oxigênios, uma boa aproximação para o tensor  $g$  molecular é assumi-lo como possuindo uma simetria axial em torno da direção  $z_\alpha$  normal ao plano de ligantes do sítio  $\alpha$ . Isto define uma componente  $g_{\perp}$  no plano de ligantes, e uma outra  $g_{\parallel}$ , na direção da normal  $z_\alpha$ . Como os quatro sítios de  $Cu(II)$  estão relacionados por rotações  $C_2$  em torno de um eixo cristalino mais uma translação, as componentes dos tensores de cada sítio possuem a mesma magnitude, porém com os sinais das componentes não diagonais diferentes. Para o composto  $Cu^{2+}:Gly-Trp$ , os íons tipos A e C (analogamente B e D) estão relacionados por uma rotação  $C_2$  em torno do eixo  $b$ , a partir do que definimos as normais a esses sítios como  $z_A=(\theta_m, \phi_m)$  e  $z_C=(\pi-\theta_m, \pi-\phi_m)$ , onde  $\theta_m$  e  $\phi_m$  são os ângulos polar e azimutal medidos no sistema cristalino  $abc$ , respectivamente. Os eixos  $x_\alpha$  e  $y_\alpha$  são escritos como  $x_A \equiv x_C = \frac{z_A \times z_C}{|z_A \times z_C|}$  e  $y_A = (z_A \times x_A)$ , ficando, assim, determinada a matriz de transformação do sistema cristalino  $abc$  para o molecular  $x_\alpha y_\alpha z_\alpha$ .

Como consequência da simetria  $C_2(\mathbf{b})$ , os tensores  $(\mathbf{g}_A)^2$  e  $(\mathbf{g}_D)^2$  diferem apenas no sinal das componentes  $ab$  e  $bc$  referidas aos eixos cristalinos. Portanto, a partir da equação (5-4), o resultado de promediar os sítios A e D, leva a um tensor  $(\mathbf{g}^{(1)})^2$  que tem as componentes  $ab$  e  $bc$  nulas. Daí, é fácil observar que um dos eixos principais do tensor cristalino trata-se do eixo  $\mathbf{b}$ . Diagonalizando o tensor  $(\mathbf{g}^{(1)})^2$ , obtemos seus autovalores e autovetores em função das componentes moleculares  $g_{//}$ ,  $g_{\perp}$  e  $\cos(2\lambda)$ :

$$\begin{aligned} (g^2)_1 &= g_{\perp}^2 & \mathbf{a}_1 &= (\cos e_x, 0, \cos e_z) \\ (g^2)_2 &= g_{\perp}^2 \sin^2 \lambda + g_{//}^2 \cos^2 \lambda & \mathbf{a}_2 &= (0, 1, 0) \\ (g^2)_3 &= g_{\perp}^2 \cos^2 \lambda + g_{//}^2 \sin^2 \lambda & \mathbf{a}_3 &= (\cos e_z, 0, -\cos e_x) \end{aligned} \quad (5-5),$$

onde  $e_x$  e  $e_z$  são os ângulos entre o vetor  $\mathbf{n} = \mathbf{x}_A \equiv \mathbf{x}_C = \frac{\mathbf{z}_A \times \mathbf{z}_C}{|\mathbf{z}_A \times \mathbf{z}_C|}$  e os eixos cristalinos  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{c}$ , respectivamente, e o ângulo  $2\lambda$  é aquele formado entre as normais dos sítios A e C. A partir das equações (5-5), temos:

$$\begin{aligned} g_{\perp}^2 &= (g^2)_1 \\ g_{//}^2 &= (g^2)_3 + (g^2)_2 - (g^2)_1 \\ \cos(2\lambda) &= \frac{(g^2)_3 - (g^2)_2}{(g^2)_3 + (g^2)_2 - 2(g^2)_1} \end{aligned} \quad (5-6)$$

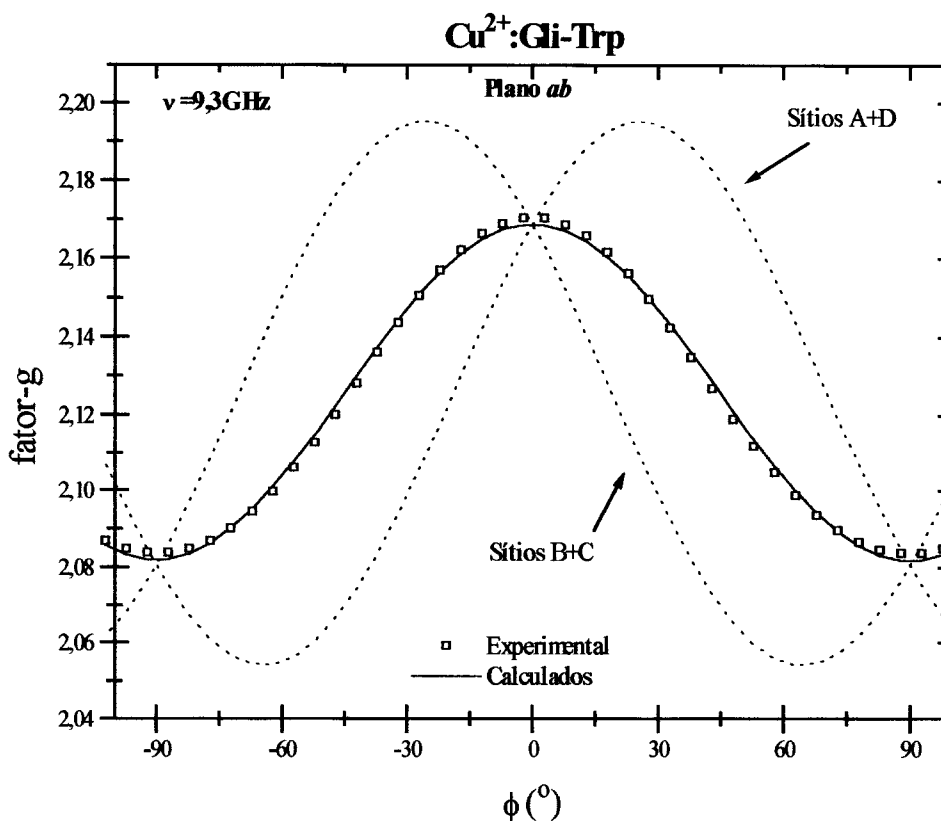
Os valores calculados para  $g_{//}$  e  $g_{\perp}$ , com  $g_{//} > g_{\perp}$ , mostram que, para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , a maior contribuição ao orbital do estado fundamental do elétron desemparelhado do íon  $\text{Cu(II)}$  é do tipo  $d_{x^2-y^2}$ <sup>[36]</sup>, como ocorre em outros compostos cúpricos de aminoácidos<sup>[31,32,39]</sup>. Finalmente, de posse das coordenadas do

sistema principal molecular  $x_A y_A z_A$ , no qual o tensor  $g$  molecular é diagonal, em relação ao cristalino  $abc$ , temos a matriz para a determinação do tensor molecular no sistema cristalino (sistema de laboratório).

Com um procedimento análogo, pode-se determinar o tensor  $g$  resultante dos sítios B e D,  $(g^{(2)})^2$ , que difere do tensor  $(g^{(1)})^2$  apenas no sinal da componente ac. Na **Tabela 5-1**, o sinal positivo corresponde a uma sub-rede e o sinal negativo à outra, sendo seus autovalores idênticos e autovetores com diferentes direções. Uma constatação da validade do método de decomposição pode ser tirada através da concordância obtida ao compararmos o valor do ângulo  $2\lambda$  entre as normais dos sítios A e C calculado por RPE (**Tabela 5-1**) e àquele obtido da estrutura cristalina ( $2\lambda=131,53^\circ$ ), indicando que a hipótese de simetria axial para o tensor  $g$  molecular é correta. O efeito de promediação imposto pela interação de troca pode ser observado na **Figura 5-1**, onde temos graficados os dados experimentais para a variação angular do tensor  $g$  cristalino no plano  $ab$  (banda X) e as variações angulares dos respectivos tensores moleculares obtidos a partir da decomposição descrita anteriormente.

### 5.1.2. L-(triptofil)-L-glicinato de Cobre(II) ( $Cu^{2+}$ :Trp-Gly)

Os resultados experimentais para o composto  $Cu^{2+}$ :Trp-Gly mostram a presença de uma única linha de ressonância nos três planos cristalinos medidos e em ambas as frequências de microondas (9,3 e 33GHz). Analogamente ao tratamento despendido para o  $Cu^{2+}$ :Gly-Trp, foi realizada a simulação da variação angular do quadrado do fator- $g$  cristalino através da variação angular de um tensor de ordem



**Figura 5-1:** Efeito de promediação da interação de troca sobre os tensores  $g$  moleculares dos sítios não equivalentes A+D e B+C, no plano  $ab$  (banda X), para o  $\text{Cu}^{2+}$ :Gly-Trp. As linhas tracejadas foram obtidas utilizando as componentes  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$  e  $g_{xy}$  dos tensores moleculares calculados pelo método de Abe e Ono<sup>[34]</sup>. Os pontos e a linha sólida em azul representam os dados experimentais e o ajuste da variação de  $g$  cristalino a um tensor de ordem dois, respectivamente.

dois, sendo obtido um bom ajuste entre os dados experimentais e calculados (Figura 4-5). Os valores oriundos dessa simulação são apresentados na Tabela 5-2, juntamente com os respectivos autovalores e autovetores, obtidos através da diagonalização do tensor  $g$  cristalino. Diferentemente do complexo  $\text{Cu}^{2+}$ :Gly-Trp, temos agora a presença de acoplamentos fortes por interação de troca que promediam



**Tabela 5-2: Valores das componentes dos tensores  $g^2$  para o composto  $Cu^{2+}:Trp-Gly$ , calculados através do ajuste por método de mínimos quadrados dos dados experimentais obtidos em duas frequências (9,3 e 33GHz). Os valores  $(g^2)_1$ ,  $(g^2)_2$ ,  $(g^2)_3$  e  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  são os autovalores e autovetores do tensor cristalino  $g^2$ .**

	$Cu^{2+}:Trp-Gly$	
	Banda X	Banda Q
$(g^2)_{xx}$	4,7150(6)	4,6805(6)
$(g^2)_{yy}$	4,2474(6)	4,2394(5)
$(g^2)_{zz}$	4,4040(6)	4,3758(5)
$(g^2)_{xy}$	0,0001(8)	-0,0001(7)
$(g^2)_{zx}$	-0,0001(8)	-0,0001(7)
$(g^2)_{zy}$	0,0001(8)	0,0001(7)
$(g^2)_1$	4,2474(6)	4,2394(5)
$(g^2)_2$	4,4040(6)	4,3758(5)
$(g^2)_3$	4,7150(6)	4,6805(6)
$a_1$	(0;-1;0)	(0;1;0)
$a_2$	(0;0;1)	(0;0;1)
$a_3$	(1;0;0)	(1;0;0)

os valores de  $(g^{(1)})^2$  e  $(g^{(2)})^2$  das sub-redes formadas pelos íons tipo A-C e B-D, respectivamente. O resultado é a obtenção de um tensor  $g$  cristalino já diagonal e, obviamente, com os eixos cristalinos como suas direções principais. Este é um fato esperado se temos um acoplamento capaz de promediar todos os tensores moleculares, visto que, a soma de quatro tensores de ordem dois, que estão relacionados por rotações  $C_2$  em torno de três eixos mutuamente ortogonais, diferindo, portanto, apenas nos sinais dos termos não diagonais, é uma matriz diagonal. Ou seja, os eixos magnéticos coincidem com os cristalinos e perdemos informação a respeito dos tensores moleculares. A ausência de pelo menos um termo

não diagonal no tensor  $g$  cristalino leva à uma impossibilidade de aplicação do método de Abe e Ono para sua decomposição.

Recorrendo a uma busca na literatura existente para esses tipos de compostos, verificamos que o método de Abe e Ono, bem como outros procedimentos de decomposição, como é o caso do método desenvolvido por Hoffmann *et al.*<sup>[37]</sup>, funcionam bem para sistemas constituídos por dois ou quatro sítios não equivalentes no grupo espacial monoclinico e que apresentam uma ou duas ressonâncias nos planos medidos<sup>[9,38,39,40]</sup>, ou para sistemas contendo quatro sítios relacionados por operações  $C_2$  mais translações (grupo espacial ortorrômbico), desde que possuam pelo menos um plano com linhas resolvidas (relacionado ao elemento não diagonal), como é o caso do composto  $Cu^{2+}:Gly-Trp$ <sup>[22,25,28,41]</sup>.

Não dispondo na literatura de um método que possibilite a decomposição do tensor  $g$  cristalino, foi tentada uma decomposição na qual utilizamos a álgebra tensorial e as propriedades de simetria do grupo espacial. Assim, escrevemos o tensor cristalino medido, como:

$$g^2 = \frac{\bar{g}_A^2 + \bar{g}_B^2 + \bar{g}_C^2 + \bar{g}_D^2}{4} = \frac{R_A^{-1} g_A^2 R_A + R_B^{-1} g_B^2 R_B + R_C^{-1} g_C^2 R_C + R_D^{-1} g_D^2 R_D}{4} \quad (5-7),$$

onde  $\bar{g}_\alpha^2$  representa o tensor do sítio  $\alpha=A,B,C,D$  escrito em relação ao sistema cristalino,  $R_\alpha$  é a matriz que leva do sistema molecular para o cristalino e  $g_\alpha^2$  é o tensor molecular escrito no seu respectivo sistema de coordenadas molecular, sendo, portanto, igual para os quatro sítios de  $Cu(II)$ . Como o tensor cristalino é diagonal, temos que determinar o sistema molecular como sendo aquele onde o tensor de cada sítio seja também diagonal (sistema de eixos moleculares principais), para evitarmos um número maior de incógnitas que o de equações disponíveis (três). Assim,

admitimos várias hipóteses para as direções principais moleculares, levando em conta sempre os resultados disponíveis para sistemas cobre-aminoácidos, como por exemplo, tomarmos a normal ao plano de ligantes e as direções N-O em torno do cobre ou as direções à 45° destas duas últimas. No entanto, para qualquer delas, obtivemos sempre uma das componentes  $g_{x_a x_a}$  ou  $g_{y_a y_a}$  abaixo do valor do fator-g para o elétron livre ( $g_e=2,0023$ ), o que no caso do íon Cu(II) não é um resultado fisicamente aceitável. Isto é uma indicação de que as direções principais no plano dos ligantes devem estar rodadas em relação às direções dos ligantes por um ângulo qualquer, sugerindo mistura de orbitais do tipo  $d_{x^2-y^2}$  com  $d_{xy}$ . Através desse procedimento, portanto, não foi logrado sucesso na obtenção do tensor g molecular de cada sítio. Podemos, ainda, testar ao acaso orientações intermediárias às direções dos ligantes. No entanto, trata-se de procura infortuna, já que qualquer orientação pode ser considerada como solução, pois não temos argumentos físicos para escolha de uma direção preferencial.

Neste ponto, podemos apontar como solução um procedimento experimental baseado no crescimento de um monocristal de um composto formado pelo dipeptídeo Trp-Gly e um íon diamagnético, como o zinco, contendo, ainda, o íon Cu(II) como impureza. Tal procedimento já foi realizado por Brondino *et al.*, como descrito na referência [27], em composto de Cu(II) e moléculas de ácido glutâmico (glu). Este composto cristaliza no grupo espacial  $P2_12_12_1$ , com quatro sítios na cela unitária e apenas uma ressonância em todos os planos medidos. Assim como no nosso caso, a decomposição do tensor g cristalino não foi obtida por métodos matemáticos, mas sim por medidas de outro monocristal de Zn(glu) contendo o íon cobre como

impureza. Daí, pode-se medir não só as componentes do tensor  $g$  molecular diretamente, bem como as do tensor hiperfino  $A$ .

Necessitamos das componentes não diagonais do tensor molecular escrito no sistema de coordenadas cristalino  $abc$  para calcularmos o valor das constantes de acoplamento. Para podermos ter pelo menos uma estimativa dessas grandezas, vamos utilizar os valores de  $g_{x_a x_a}$ ,  $g_{y_a y_a}$  e  $g_{z_a z_a}$  determinados no trabalho de doutoramento de M. C. Lara para o composto  $Cu^{2+}:Trp-Gly$  medido em solução, à temperatura de  $-165^\circ C$  e  $pH=9,1$ <sup>[42]</sup>. Baseados em resultados de sistemas semelhantes à esse, assumimos, ainda, as direções dos ligantes do íon  $Cu(II)$ , juntamente com a normal ao plano de coordenação, como direções principais do tensor molecular, fato que caracterizaria um orbital  $d_{x^2-y^2}$  como principal contribuição ao estado fundamental do elétron desemparelhado.

## 5.2. Largura de Linha

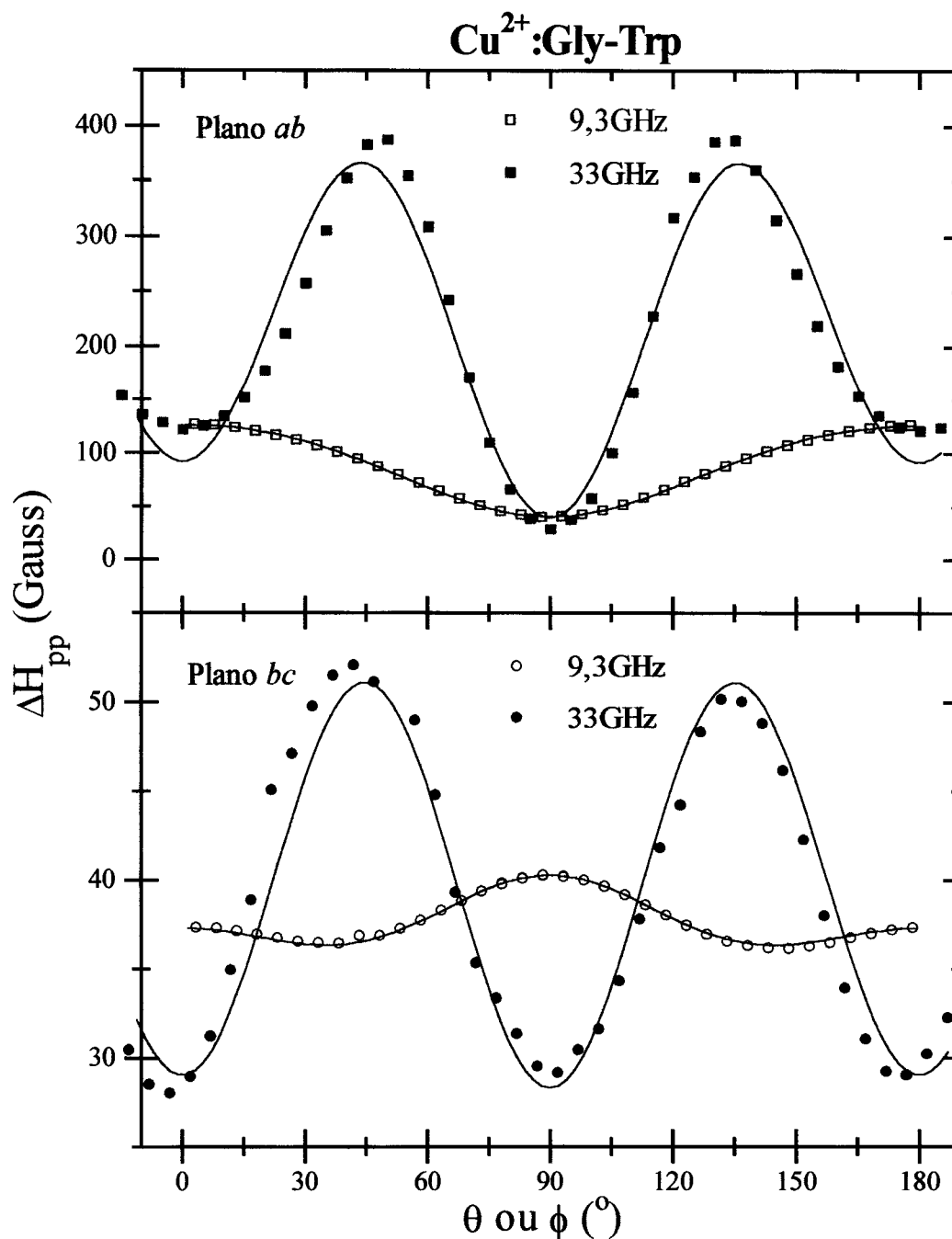
A largura de linha de compostos do tipo (cobre-aminoácidos), onde os sítios paramagnéticos estão acoplados através da interação de troca, é resultado de diversas interações presentes, sendo contribuições bastante importantes o colapso incompleto da estrutura hiperfina e a interação dipolar estreitada pelo intercâmbio isotrópico. A interação Zeeman residual, que expressa a diferença de energias Zeeman dos sítios não equivalentes de cobre, contribui à variação angular da largura na forma de um tensor, não de ordem dois, mas sim de quarta ordem, sendo a única que depende da frequência de microondas. A análise dos dados referentes às larguras de linha,

portanto, provê informação a respeito das interações envolvidas, bem como a magnitude das interações não magnéticas que modulam temporalmente àquelas primeiras.

### 5.2.1. Aqua-L-(glicil)-L-triptofanato de Cobre(II) Dihidratado ( $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ )

No composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , os resultados experimentais para os planos cristalinos **ab** e **bc** apresentam apenas uma linha de ressonância durante toda a variação angular de aplicação do campo magnético **H**. Nesses planos as sub-redes 1 e 2, formadas pelos íons tipos A-C e B-D, respectivamente, são equivalentes, o que evidencia a existência de um acoplamento intra-rede forte, de maneira a colapsar os sinais oriundos dos dois íons da sub-rede.

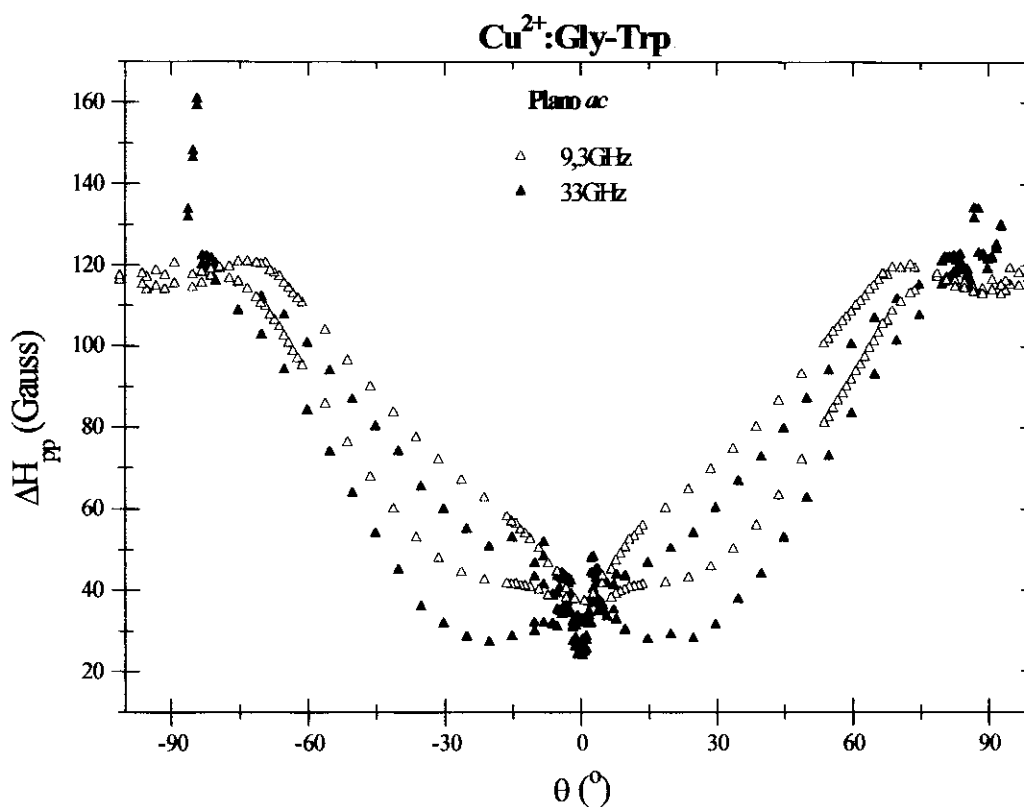
Exceto para as regiões em que o campo magnético **H** é paralelo a um dos eixos cristalinos, as interações magnéticas entre os íons de Cu(II) no  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  mostram alterações apreciáveis quando mudamos a frequência de microondas (**Figura 5-2**). A principal contribuição à esse tipo de comportamento, pode ser atribuída, então, à componente secular da interação Zeeman residual, que como citado anteriormente, trata-se da única que possui dependência com a frequência. Da **Figura 5-2**, depreende-se que, quando a direção de **H** se afasta dos eixos cristalinos, a largura de linha aumenta, sendo este aumento mais significativo em banda Q do que em banda X. Por conseguinte, através de medidas em frequências distintas, é possível separarmos tal contribuição de outras provenientes das demais interações.



**Figura 5-2:** Comparação da variação angular das larguras de linha pico-a-pico nas frequências 9,3 e 33GHz dos planos do composto Cu<sup>2+</sup>:Gly-Trp contendo uma única ressonância. As linhas sólidas foram obtidas por simulação com a equação (5-8) e utilização dos parâmetros da Tabela (5-3).

Na seção 3.6.1, a equação (3-37) para a largura de linha pico-a-pico expressa essa dependência com a frequência, o que comprova o esquema perturbativo para o regime de linhas colapsadas desenvolvido por Martino *et al.*<sup>[29]</sup>. Tal equação será utilizada em seções subsequentes para o cálculo do acoplamento por intercâmbio.

No plano *ac*, o intercâmbio não é suficientemente forte para produzir o colapso das linhas para todas as direções do campo *H*. Nesse plano, as sub-redes 1 e 2 não são equivalentes e cada sinal provem de uma sub-rede. O colapso das ressonâncias dos íons pertencentes a cada sub-rede vem não só da simetria, mas também da presença do acoplamento intra-rede. Ou seja, o acoplamento intra-rede existe, mas nesse plano não pode ser calculado via experimentos de RPE, já que corresponde a íons magneticamente equivalentes. A interação de troca medida é, portanto, a interação fraca que existe entre as sub-redes. O ajuste dos dados experimentais nesse plano não pode ser feito através de um único método perturbativo e, por isso, somente foram utilizados os pontos das regiões onde há o colapso das ressonâncias. Nessas regiões valem as observações feitas anteriormente para os outros planos e o mesmo formalismo foi empregado. Ainda para as zonas em torno dos eixos cristalinos, pode-se perceber o colapso e conseqüente estreitamento das linhas produzidos pelo intercâmbio, que passa a dominar em tal região, superando a interação Zeeman residual (**Figura 5-3**). Nessa figura são observadas, ainda, distorções dos dados em banda Q, provenientes da dificuldade de sintonização do espectrômetro devido ao tamanho do monocristal de  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  utilizado (Seção 5.3.1). Na região de linhas separadas o comportamento é similar ao de ressonâncias correspondentes a spins independentes, onde as contribuições à largura de linha são originadas das interações existentes dentro de cada sub-rede e do acoplamento inter-



**Figura 5-3:** Comparação da variação angular da largura de linha pico-a-pico em duas frequências para o composto Cu<sup>2+</sup>:Gly-Trp, no plano *ac*. As distorções geradas pelo tamanho da amostra ocasionam alargamentos não esperados em banda Q (33GHz), como na região em torno de  $\pm 90^\circ$ .

rede. A estrutura hiperfina não resolvida produz um alargamento adicional das linhas, ocasionando diferenças em suas variações angulares.

### 5.2.2. L-(triptofil)-L-glicinato de Cobre(II) (Cu<sup>2+</sup>:Trp-Gly)

A principal característica do composto Cu<sup>2+</sup>:Trp-Gly é a presença de uma única ressonância em todos os três planos cristalinos medidos, fato decorrente de



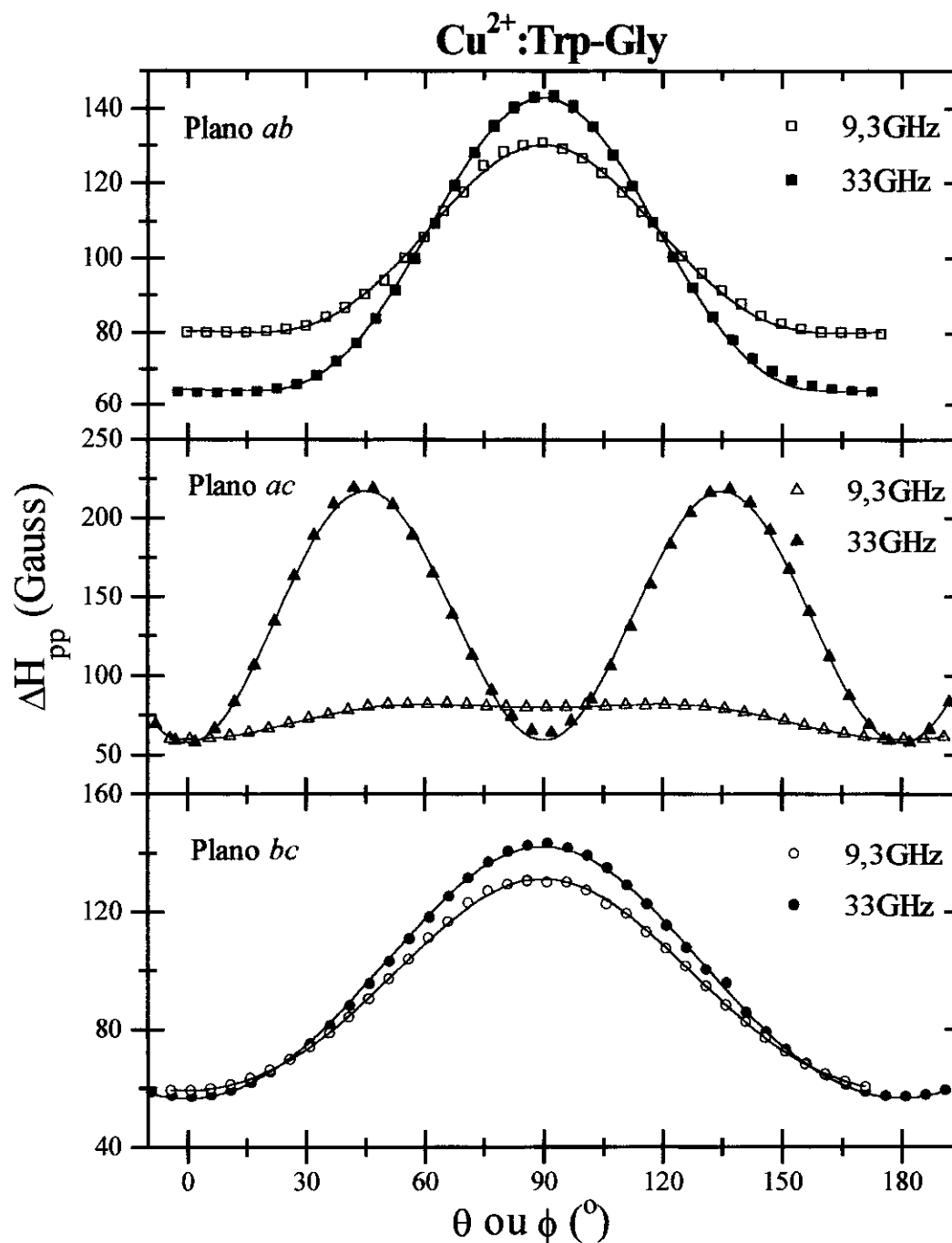
acoplamentos fortes tanto dentro de cada sub-rede, quanto entre elas. Aqui essas sub-redes também são formadas pelos pares de íons A-C e B-D.

Uma análise da variação angular das larguras de linha nos planos **ab** e **bc**, mostra que a sua dependência com a frequência não é tão significativa quanto no caso do  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  (**Figura 5-4**). Portanto, a contribuição preponderante à largura de linha não mais pode ser atribuída à interação Zeeman residual, ficando, agora, à cargo de termos seculares de outras interações. Na **Figura 5-4**, é observado que para esses planos a variação angular é de segunda ordem (periodicidade de  $180^\circ$ ), o que sugere como principal contribuição à largura de linha, a interação dipolar magnética.

No plano **ac**, no qual as sub-redes são equivalentes, há uma situação análoga àquela descrita para o  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  em seus planos **ab** e **bc**, com variação angular da largura de linha bastante dependente da frequência de microondas. Novamente, portanto, é esperada a interação Zeeman residual, como principal contribuição às larguras dos espectros (**Figura 5-4**).

### **5.3. Cálculo das Constantes de Acoplamento por Interação de Troca**

No cálculo das constantes de acoplamento entre os centros paramagnéticos são utilizados métodos baseados tanto nos dados de posição das ressonâncias dos espectros (fator-g), quanto nas larguras de linha de ambos os compostos. Com isso, é



**Figura 5-4:** Comparação da variação angular das larguras de linha pico-a-pico nas frequências 9,3 e 33GHz dos planos medidos para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ . As linhas sólidas foram obtidas por simulação com a equação (5-8) e utilização dos parâmetros da Tabela (5-5).

buscada uma melhor estimativa dos valores das constantes de acoplamento por intercâmbio. Assim, os métodos de cálculos serão descritos para cada composto, para na seção subsequente serem comparados com os possíveis caminhos de transmissão da polarização de spin.

### 5.3.1. Aqua-L-(glicil)-L-triptofanato de Cobre(II) Dihidratado ( $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ )

Nesse ponto, é importante a observação de que a utilização de um monocristal muito grande de  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , apesar de favorecer enormemente a relação sinal-ruído, acabou por gerar problemas na sintonização do espectrômetro. Esse fato não interferiu em nossas medidas de banda X (9,3GHz), dadas às dimensões da cavidade. No entanto, ao tomarmos medidas em banda Q (33GHz), o fator de preenchimento da cavidade ficou bastante prejudicado, sendo refletido em alterações no fator de qualidade Q. Distorções foram observadas, levando o espectro medido a não ser simétrico em relação ao seu centro, o que provocou erros consideráveis, principalmente, nas larguras de linhas dos espectros medidos em banda Q, como pode ser notado a partir do ajuste teórico das curvas para os planos ab e bc da **Figura 5-2**, que é inferior àquele de banda X, e a partir do comportamento das larguras no plano ac na **Figura 5-3**. Como não foi conseguido um segundo cristal de boa qualidade através do procedimento de preparação descrito no **Capítulo 4**, continuamos o tratamento de dados, levando sempre em consideração os erros existentes para os resultados de largura de linha obtidos em banda Q.

### 5.3.1.1. Cálculo dos Acoplamentos por Intercâmbio a partir das Larguras de Linha no Regime de Ressonâncias Colapsadas

Através deste método, tratamos os resultados experimentais para a variação angular e com a frequência das larguras de linha nos planos **ab** e **bc**, bem como as regiões onde as linhas encontram-se colapsadas no plano **ac** para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ . Como dito na seção 5.2.1, a contribuição da interação Zeeman residual é a única que depende da frequência, e a largura promediada pode, então, ser escrita como a equação (3-37), mais termos cuja variação angular é de segunda ordem, que são permitidos pela simetria do problema. A expressão obtida é:

$$\Delta H_{pp}(\theta, \phi) = a_1 \text{sen}^2 \theta \cos^2 \phi + a_2 \text{sen}^2 \theta \text{sen}^2 \phi + a_3 \cos^2 \theta + \sum_{u=1,3} \frac{b_u (\mathbf{h} \cdot \mathbf{g}_u \cdot \mathbf{h})^2}{g^4(\theta, \phi)} \quad (5-8)$$

onde os ângulos  $\theta$  e  $\phi$  dão a orientação do campo magnético  $\mathbf{H}$  no sistema de eixos cristalinos e as funções  $G_u(\theta, \phi)$  são obtidas a partir dos tensores  $\mathbf{g}$  moleculares [Equações (3-34), (3-35) e (3-36)]. Os resultados para largura de linha dos planos contendo uma ressonância e das regiões de colapso no plano **ac** nas duas frequências de microondas, foram ajustados pelo método de mínimos quadrados à função acima, obtendo-se os parâmetros apresentados na Tabela 5-3, que serviram para o cálculo das linhas sólidas traçadas na Figura 5-2.

Os parâmetros  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$  envolvem contribuições que têm uma periodicidade de  $180^\circ$  e correspondem às interações hiperfina, intercâmbio antissimétrico e dipolar magnética, como se depreende da equação (3-32). Seus valores são similares em

ambas as frequências, apresentando um pequeno decréscimo com o aumento da frequência, que pode ser associado à contribuição de termos não seculares, mais relevantes em banda X (menor energia) do que em frequências mais altas. Observa-se, ainda, que os erros para o ajuste em banda Q são bem superiores aos de banda X, fato atribuído aos problemas descritos no início da seção 5.3.1. Como nosso interesse não é diferenciar entre si tais contribuições, esses parâmetros não serão analisados em detalhe.

**Tabela 5-3: Valores dos parâmetros (em Gauss) obtidos do ajuste dos dados experimentais de largura de linha nos planos contendo um ressonância e regiões de ressonâncias colapsadas no plano *ac*, para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , nas frequências 9,3GHz (banda X) e 33GHz (banda Q). A equação (5-8) foi utilizada para esse ajuste.**

	$\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$	
	Banda X (9,3GHz)	Banda Q (33GHz)
$a_1$	126,1(5)	107(7)
$a_2$	40,4(2)	34(9)
$a_3$	37,9(4)	28(2)
$b_1$	$28(7)\times 10^4$	$3(4)\times 10^7$
$b_2$	$-280(5)\times 10^2$	$244(9)\times 10^3$
$b_3$	$120(3)\times 10^2$	$440(20)\times 10^3$

O aumento dos coeficientes  $b_u$  ao passarmos de 9,3 à 33GHz, através de uma dependência com o quadrado da frequência, confirma a suposição da importância da interação Zeeman residual para a largura de linha, comportamento também já observado na **Figura 5-2**. Essa dependência com a frequência não pode ser bem

comprovada através da comparação do parâmetro  $b_1$  calculado para as duas frequências. Esse parâmetro está associado ao plano **ac**, onde as linhas estão parcialmente resolvidas e no qual não pode ser garantida como principal contribuição à largura de linha, a componente secular da interação Zeeman residual. Além disso, o valor  $b_1$  obtido em banda Q, que é bem maior que o de banda X, carrega erros oriundos da sintonização da cavidade, que parecem ser mais decisivos justamente nas regiões de colapso das linhas (**Figura 5-3**), onde foi feito o ajuste através da equação (**5-8**).

Agora, de acordo com a equação (**3-37**), os coeficientes  $b_u$  estão dados por:

$$b_u(\omega_0) = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{\omega_0^2 \hbar}{g\beta\omega_u} \quad (u=1,2,3) \quad (5-9),$$

onde para simplificar a notação, foi trocado o termo  $\omega_{exc}^u$  por  $\omega_u$ . Portanto, a partir da equação (**5-9**) e dos parâmetros  $b_u$  da **Tabela 5-3**, é possível calcular as frequências de intercâmbio associadas à cada plano medido, observando a correspondência entre os valores de  $b_u$  ( $u=1,2,3$ ) com os planos **ac**, **bc** e **ab**, respectivamente. Os valores obtidos estão colocados na **Tabela 5-4** e são dados em milikelvins.

**Tabela 5-4: Valores de energia (em milikelvins) associados às frequências de intercâmbio calculadas a partir do modelo para o regime de ressonâncias colapsadas para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , nas frequências de 9,3 e 33GHz.**

	$\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$	
	Banda X (9,3GHz)	Banda Q (33GHz)
$\omega_1$	8(2)	1(2)
$\omega_2$	76(1)	120(4)
$\omega_3$	177(4)	66(3)

Comparando os valores de  $\omega_0$  obtidos em banda X, cujos parâmetros  $b_u$  forneceram melhores ajustes da variação angular das larguras de linha, pode-se identificar as frequências de intercâmbio que podem produzir colapso. A magnitude da frequência  $\omega_1$  está associada ao plano **ac** (linhas resolvidas), onde a contribuição da interação Zeeman residual não pode ser considerada como predominante, o que leva a erros maiores para esse valor quando comparado com os demais (25%). Mesmo assim, podemos obter uma estimativa da ordem de grandeza da interação referente à essa frequência, relacionando-a com o acoplamento fraco entre as sub-redes 1 e 2:

$$(\omega_{exc}^{(1,2)})^2 = \omega_1^2 = \omega_{AB}^2 + \omega_{AD}^2 = 2 \frac{(J^{(1,2)})^2}{\hbar^2} \quad (5-10),$$

onde  $J^{(1,2)}$  é a constante de acoplamento inter-rede e o fator 2 deve-se à existência de dois pares de íons acoplados por cela unitária. Esse acoplamento inter-rede fraco será comparado aos valores obtidos nas seções seguintes por outros métodos.

As frequências  $\omega_2$  e  $\omega_3$  correspondem aos planos cristalinos **bc** e **ab**, onde as linhas estão colapsadas para qualquer direção do campo **H**. Esses valores encontrados podem ser atribuídos ao acoplamento forte dentro de cada sub-rede, cujas frequências são dadas por:

$$\omega_2^2 = \omega_{AC}^2 + \omega_{AD}^2 = \frac{[(J^{(1)})^2 + (J^{(2)})^2]}{\hbar^2} = 2 \frac{(J^{(1)})^2}{\hbar^2} \quad (5-11)$$

$$\omega_3^2 = \omega_{AB}^2 + \omega_{AC}^2 = 2 \frac{(J^{(1)})^2}{\hbar^2} \quad (5-12),$$

onde foi usado o fato de haver duas sub-redes equivalentes por cela unitária, com  $J^{(1)}=J^{(2)}$  sendo os acoplamentos intra-rede. Portanto, para a determinação das constantes  $J$  de acoplamentos intra e inter-rede, é necessária a divisão dos valores das frequências de intercâmbio por dois, para que seja levada em conta a contribuição de

pares equivalentes de íons. Deve ser notado, ainda, que as expressões para as frequências de intercâmbio apresentadas, envolvem a soma dos quadrados dos acoplamentos entre sítios não equivalentes, indicando que não é possível a determinação do sinal de  $\omega_u$  a partir de experimentos de RPE.

### 5.3.1.2. Cálculo do Acoplamento Inter-rede através de Linearização das Larguras de Linhas nas Regiões de Colapso

A partir dos dados de largura de linha no plano *ac* do composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , podemos determinar o valor da constante de acoplamento fraco entre as sub-redes 1 e 2 através de uma linearização das larguras de linha nas regiões de colapso (em torno dos eixos cristalinos) e, assim, compará-lo com aquele calculado através do modelo para ressonâncias colapsadas.

A contribuição da interação Zeeman residual deve ser o principal fator de alargamento nas orientações onde pode ser observada apenas uma ressonância. Daí, é esperada uma dependência linear entre a largura de linha promediada e a diferença de separação das linhas  $\Delta g$ . No entanto, contribuições não seculares de outras interações, como a hiperfina e dipolar, competem com a Zeeman residual, alterando o comportamento linear esperado, que passa a valer apenas em um pequeno intervalo para direções em torno dos eixos cristalinos, onde o colapso das linhas é dominado pelo intercâmbio.

Do ajuste das regiões onde as linhas estão colapsadas para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , em seu plano *ac* e para orientações em torno da direção do eixo *a*,



podemos calcular, a partir do coeficiente angular da reta obtida, o valor da frequência de acoplamento desejada (Figura 5-5):

$$\Delta H_{pp} = \sqrt{\frac{2\pi}{3} \frac{\omega_0^2 \hbar}{g\beta\omega_1} \frac{(\mathbf{h} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{G}_1 \cdot \mathbf{h})^2}{g^4(\theta, \phi)}} = \Lambda_1 (\Delta g_1)^2 \quad (5-13).$$

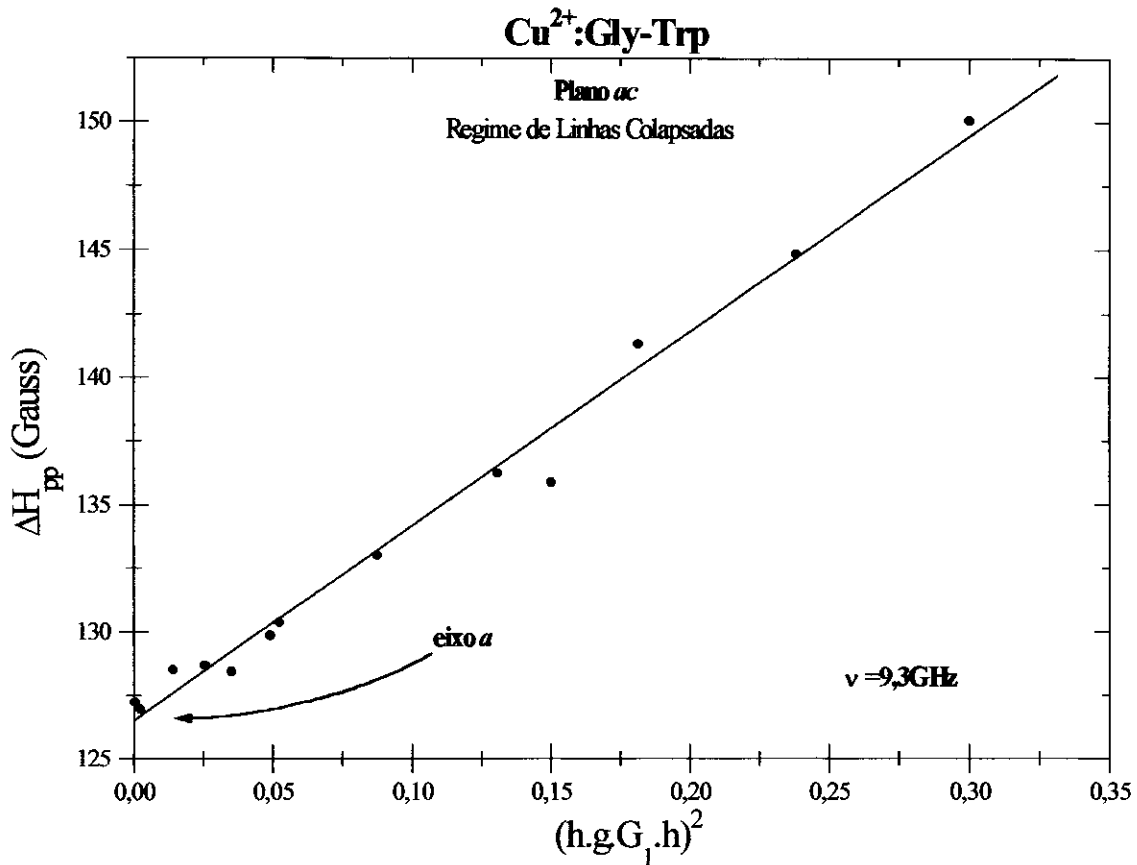


Figura 5-5: Linearização da variação angular da largura de linha para plano *ac* do composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  (9,3GHz). O ajuste foi realizado para os ângulos  $\theta$  próximos a  $90^\circ$  (eixo *a*).

Daí, temos:

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{\omega_0^2 \hbar}{g\beta\Lambda_1} = 9,2(3)\text{mK},$$

resultado obtido pela linearização dos dados de largura de linha apenas em banda X e que confirma a magnitude do acoplamento fraco inter-rede calculado na seção anterior pelo ajuste da variação angular da largura com a equação (5-8), no qual foi determinado o valor de  $\omega_1=8(2)\text{mK}$  (Tabela 5-4). O ajuste pelo mesmo método dos pontos para orientações em torno do eixo  $c$ , onde as linhas também colapsam, fornece uma idéia de quão anisotrópica é a interação de troca medida, ao obtermos o valor  $\omega_1=4(1)\text{mK}$ .

### 5.3.1.3. Cálculo do Acoplamento Inter-rede através das Posições das Ressonâncias na Região de Linhas Resolvidas (Modelo de Anderson)

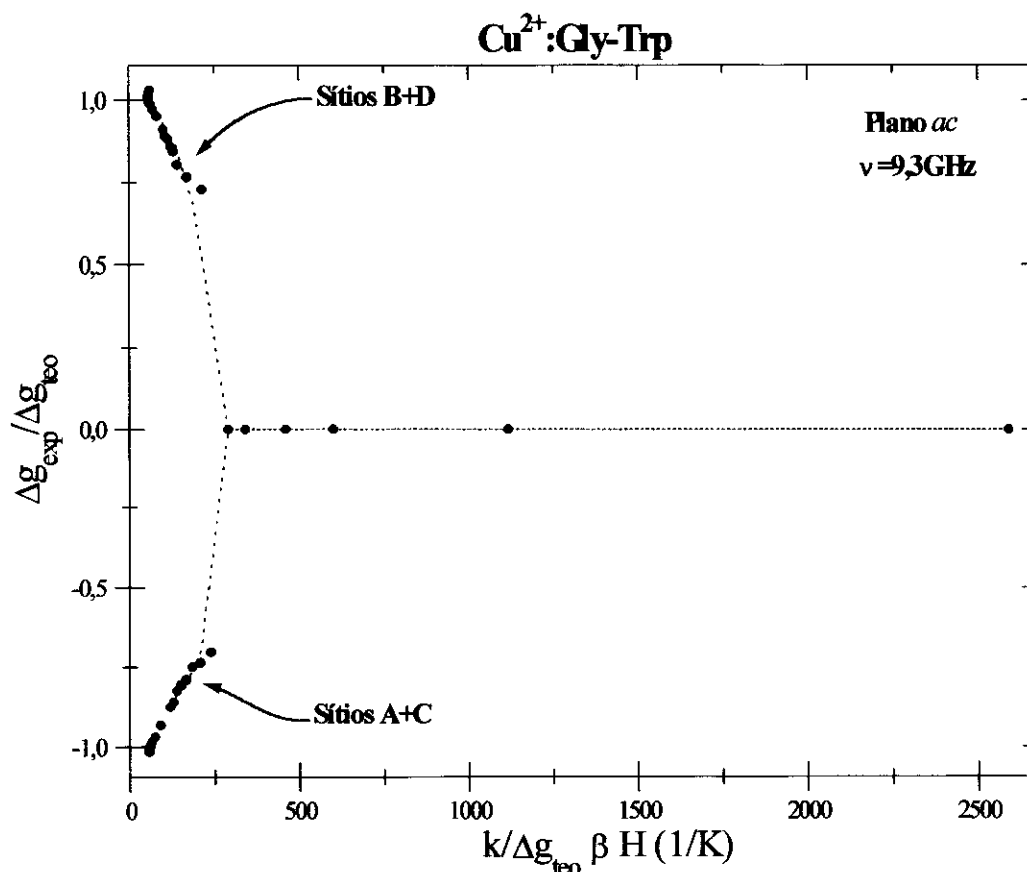
O cálculo da constante de acoplamento inter-rede para o  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  pode ser feito, ainda, através do modelo de Anderson<sup>[43]</sup>, que está baseado na utilização dos resultados experimentais referentes às posições dos espectros nas regiões onde as ressonâncias estão resolvidas. Desta feita, serão usados tanto os dados de banda X, quanto os de banda Q, já que os problemas de alargamentos da linha introduzidos pelo fato de termos um fator de qualidade comprometido pelo tamanho do cristal em banda Q, parecem não afetar decisivamente as posições dos espectros, como pode ser visualizado do comportamento do fator-g em banda Q (Figura 4-4).

Cada linha de RPE observada no plano  $ac$  do composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , pertence a uma sub-rede (A-C ou B-D). Para uma dada direção do campo magnético o colapso das linhas ocorre quando a diferença  $\hbar\Delta\omega = (g^{(1)} - g^{(2)})\beta H$  entre as

energias Zeeman correspondentes aos sítios não equivalentes é menor que a energia associada ao intercâmbio inter-rede ( $\hbar\omega_{exc}^{(1,2)} = \hbar\omega_1$ ). A magnitude da interação de troca permanece constante, ao passo que  $\Delta\omega$  varia à medida que rodamos o campo magnético aplicado, de maneira que a diferença de energias Zeeman torna-se menor ou maior que a interação de troca, colapsando ou não os espectros.

A Figura 5-6 mostra a razão  $\Delta g_{exp}/\Delta g_{teo}$  entre a separação das posições das linhas medidas no plano *ac* ( $\Delta g_{exp}$ ) e a separação obtida pelo ajuste teórico da variação angular do fator-g à um tensor de ordem dois ( $\Delta g_{teo}$ ), graficada contra  $k/\hbar\beta\Delta g_{teo}H$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann e  $H$  o campo aplicado. Tal figura representa as posições para linhas de dois sítios não equivalentes à medida que suas ressonâncias tendem a colapsar devido à interação de troca. As frequências estão obviamente relacionadas à posição das linhas (fator-g) pela condição de ressonância (3-2). Os valores de  $\Delta g_{teo}$  são provenientes do ajuste dos gráficos da variação angular do quadrado do fator-g (linhas sólidas na Figura 4-4), para pontos bem fora da região de colapso das linhas. O fator  $k/\hbar$  é introduzido para termos os resultados em unidades convenientes de inverso de temperatura ( $\text{Kelvin}^{-1}$ ). As linhas tracejadas representam as posições para um par de sítios colapsando por interação de troca obtidas ao ajustarmos os espectros no plano *ac* às funções definidas por Anderson<sup>[29,43,44]</sup>

Da Figura 5-6, determinamos o valor da frequência de acoplamento inter-rede através do ponto a partir do qual as linhas estão colapsadas, ou seja,  $\Delta g_{exp}$  é igual a zero. Assim, obtivemos para os dados de banda X em orientações próximas ao eixo *a*, o valor  $\omega_1=10,1(5)\text{mK}$ , e em banda Q, o valor  $\omega_1=11,6(5)\text{mK}$  para o intercâmbio fraco inter-rede.



**Figura 5-6:** Efeito produzido pela interação de intercâmbio sobre as posições das linhas de ressonância no plano *ac* do composto Cu<sup>2+</sup>:Gly-Trp. Os pontos experimentais usados correspondem à região em torno do eixo *c*.

Esses valores estão em bom acordo com aqueles determinados anteriormente e, em particular, a obtenção de um valor de  $\omega_1$  para os dados em banda Q coerente com os de banda X, confirma a hipótese de pouca influência das distorções provocadas pelo tamanho da amostra sobre as posições das linhas de ressonância. O tratamento dos dados para direções de campo magnético aplicado próximas ao eixo *c*, novamente,

evidencia a pequena anisotropia existente na frequência de intercâmbio inter-rede ( $\omega_1=4,7(1)\text{mK}$ ).

### 5.3.2. L-(triptofil)-L-glicinato de Cobre(II) ( $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ )

No caso do composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ , não foi possível a decomposição do tensor  $\mathbf{g}$  cristalino em seus componentes moleculares, o que não possibilitaria o cálculo das constantes de acoplamento, já que é necessário termos os tensores moleculares de cada sítio, a fim de que possam ser calculadas as funções  $G_u$  explicitadas nas equações (3-34), (3-35) e (3-36). Para que fosse possível dar continuidade ao tratamento de dados, assumimos como valores para as componentes do tensor  $\mathbf{g}$  molecular, aqueles calculados por M.C. Lara utilizando o mesmo composto em solução aquosa<sup>[42]</sup> ( $g_{x_\alpha x_\alpha}=2,0468$ ,  $g_{y_\alpha y_\alpha}=2,0474$  e  $g_{z_\alpha z_\alpha}=2,2132$ ), e para as direções principais o sistema formado pelas direções dos ligantes N e O, que coordenam o íon  $\text{Cu(II)}$  e a normal a este plano de coordenação. Assim, fica determinada a matriz de transformação que leva do sistema molecular ao cristalino e, conseqüentemente, estamos de posse das matrizes de cada sítio escritas em relação ao sistema cristalino  $abc$ . O fato do traço do tensor  $\mathbf{g}$  assim determinado ser bastante próximo ao traço do tensor  $\mathbf{g}$  cristalino obtido por RPE, indica que as suposições não são completamente incoerentes, visto que o traço de uma matriz é um invariante perante a escolha do sistema de coordenadas.

Como temos somente uma linha de ressonância para todos os planos medidos, o tratamento dispensado segue as idéias desenvolvidas na seção 5.3.1.1 para o regime

de linhas colapsadas. Assim, ajustamos a variação angular da largura de linha em cada plano cristalino e nas duas frequências de trabalho à equação (5-8), determinando os parâmetros  $a_u$  e  $b_u$  ( $u=1,2,3$ ) listados na Tabela 5-5, e com os quais foram calculadas as linhas sólidas observadas na Figura 5-4. Novamente, os valores dos parâmetros  $a_u$  possuem magnitudes semelhantes nas duas frequências de microondas. Quanto aos parâmetros  $b_1$ ,  $b_2$  e  $b_3$  é observado que apenas o primeiro satisfaz à previsão da teoria de uma relação entre seus valores à distintas frequências dependente do quadrado da

**Tabela 5-5: Valores dos parâmetros (em Gauss) obtidos do ajuste dos dados experimentais de largura de linha para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ , nas frequências 9,3GHz (banda X) e 33GHz (banda Q). A equação (5-8) foi utilizada para esse ajuste.**

	$\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$	
	Banda X (9,3GHz)	Banda Q (33GHz)
$a_1$	79,9(3)	62(1)
$a_2$	130,5(30)	142,0(5)
$a_3$	59,2(3)	56,4(9)
$b_1$	$31,1(4)\times 10^3$	$50,8(3)\times 10^4$
$b_2$	$-4,1(2)\times 10^4$	$-2,2(2)\times 10^4$
$b_3$	$-13,0(3)\times 10^3$	$-20,5(3)\times 10^3$

razão dessas últimas. Isto não é de todo inesperado para o  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ , que como dito anteriormente, não tem nos planos **ab** e **bc**, aos quais correspondem os valores de  $b_3$  e  $b_2$ , uma variação significativa das larguras de linha com a mudança da frequência. Ou seja, a maior contribuição ao alargamento da linha não pode ser atribuída unicamente à componente secular da interação Zeeman residual. Por este

motivo, mesmo a altas frequências, não é possível eliminar contribuições oriundas de outras interações, como a dipolar magnética. À frequências baixas a contribuição devida à esses termos de quarta ordem aumenta e, por conseguinte, os erros não são desprezíveis. O sinal negativo dos coeficientes pode ser atribuído à componente não secular do intercâmbio antissimétrico ou a termos antissimétricos da interação dipolar magnética entre spins não equivalentes<sup>[20]</sup>.

A partir da equação (5-9) são obtidos os valores das frequências de intercâmbio  $\omega_n$ , que podem ser associados às magnitudes dos acoplamentos inter-rede e intra-rede, que nesse caso, são ambos fortes (Tabela 5-6).

**Tabela 5-6: Valores de energia (em milikelvins) associados às frequências de intercâmbio calculadas a partir do modelo para o regime de ressonâncias colapsadas para o composto  $\text{Cu}^{2+}$ :Trp-Gly, nas frequências de 9,3 e 33GHz.**

	$\text{Cu}^{2+}$ :Trp-Gly	
	Banda X (9,3GHz)	Banda Q (33GHz)
$\omega_1$	68,5(9)	56,3(3)
$\omega_2$	52(2)	1300(600)
$\omega_3$	164(4)	1400(200)

Como observado anteriormente, os valores mais confiáveis são aqueles calculados a partir dos dados em banda Q e, facilmente, pode ser observado que, mesmo utilizando as aproximações feitas no início desta seção, são conseguidas estimativas para as frequências de intercâmbio altas, portanto, coerentes com a existência de uma única linha de ressonância para todas as orientações de aplicação do campo magnético  $\mathbf{H}$  e em qualquer um dos três planos medidos.

## 5.4. Interação de Troca e Caminhos de Supertroca

A etapa final da análise e discussão dos resultados experimentais para os compostos  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  e  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$  é o estabelecimento da relação entre as frequências de intercâmbio calculadas ao longo do presente capítulo e os caminhos que mais favorecem a transmissão da polarização de spins. Tais caminhos foram determinados para ambos os compostos no **Capítulo 2** a partir de seus dados estruturais.

Nos compostos em questão, os quatro íons existentes por cela unitária (A,B,C,D), formam duas sub-redes (1 e 2), as quais compreendem os sítios tipos A-C e B-D. Podem ser identificados, portanto, acoplamentos entre íons pertencentes à diferentes sub-redes (inter-rede) ou acoplamentos entre íons localizados na mesma sub-rede (intra-rede). Como, a partir de um dos quatro íons de Cu(II) (tipo A), podem ser obtidos os demais por uma rotação  $C_2$  em torno de um dos eixos cristalinos **a**, **b**, **c**, mais uma translação (tipos B,C,D, respectivamente), as informações oriundas dos experimentos de RPE podem ser associadas a um dos dois tipos de acoplamentos (inter ou intra-rede). Assim, nos planos **ab** e **bc**, as sub-redes são magneticamente equivalentes, levando à obtenção do acoplamento intra-rede. No plano **ac**, por sua vez, as sub-redes não sendo mais equivalentes, permite o cálculo do acoplamento inter-rede.

No composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , temos as conexões do tipo cátion- $\pi$  entre íons Cu(II) dos tipos A-C (analogamente B-D) como principal contribuição à interação de intercâmbio intra-rede, cujos valor da constante  $J$  foi calculado a partir dos dados experimentais de largura de linha nos planos **ab** e **bc**. Recorrendo às equações (5-11)



e (5-12), podemos determinar o valor do acoplamento intra-rede  $J^{(1)}$  (ou  $J^{(2)}$ ) como  $|J^{(1)}| = 53,7\text{mK}$ . A comparação com os resultados provenientes de outros compostos cúpricos de aminoácidos<sup>[25,27,28]</sup>, mostra estarmos diante de acoplamento forte, resultado esperado para uma transmissão de polarização de spin mediada por uma interação cátion- $\pi$ <sup>[15]</sup>, que favorece bastante esse tipo de mecanismo. Entre os íons cobre tipos A e B, não encontramos nenhum tipo de contato que pudesse ser definido como efetivo para a interação de troca. Portanto, o acoplamento fraco inter-rede ficou à cargo da interação entre os sítios A e D, mediada por pontes de hidrogênio entre os átomos de oxigênio de cada molécula. Da equação (5-10), podemos obter esse acoplamento a partir da respectiva frequência de intercâmbio:  $|J^{(1,2)}| = 7,1\text{mK}$ .

Para o  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ , como descrito ao final do **Capítulo 2**, temos como contribuição principal à interação de troca intra-rede, uma ligação química entre o átomo  $\text{O}(1^{\text{A}})$  e  $\text{C}(2^{\text{C}})$ , estabelecendo, assim, um acoplamento muito forte entre esses átomos, o que pode ser comprovado também através do valor elevado obtido para a respectiva constante  $J^{(1)}$  ( $|J^{(1)}| = 990\text{mK}$ ). Em relação ao acoplamento inter-rede, o principal mecanismo de contato é constituído pela interação cátion- $\pi$  entre o metal no sítio A e o anel de triptofano de moléculas B e D vizinhas, para o qual estimamos o valor  $|J^{(1,2)}| = 48,4\text{mK}$ . Aqui, obtivemos para a constante de acoplamento  $J^{(1,2)}$  um valor semelhante àquele encontrado para o acoplamento intra-rede  $J^{(1)}$  no  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , que também é mediado por interação cátion- $\pi$ . Uma boa estimativa da magnitude desse tipo de interação pode ser, então, inferida, assim como informação de sua dependência com as distâncias entre os átomos envolvidos, que em ambos os compostos situam-se em torno de  $3,40\text{\AA}$  (**Figuras 2-4 e 2-8**).

# Capítulo 6

## Conclusões

---

Com o desenvolvimento do projeto de pesquisa, cuja descrição pormenorizada constituiu objetivo primordial desta dissertação, buscamos o entendimento de sistemas formados por compostos contendo um íon metálico (Cu(II)) e dois diferentes dipeptídeos (Glicil-triptofano e Triptofil-glicina), não só em termos qualitativos, mas também quantitativos. A procura por moléculas pequenas, nas quais possamos obter informações mais detalhadas em relação à estrutura, interações relevantes e mecanismos de acoplamento, é um passo inicial na elucidação do comportamento de sistemas muito mais complexos, que são as macromoléculas biológicas.

Para vermos cumpridos os objetivos delineados acima, lançamos mão de uma metodologia abrangendo etapas que foram desde a preparação das amostras, passando pela obtenção e tratamento dos dados experimentais, onde nossa ferramenta foi a técnica espectroscópica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), até a interpretação e

discussão de tais resultados em termos da estrutura de cada composto tratado. Nesta última etapa, passamos a utilizar o formalismo de Kubo-Tomita<sup>[17]</sup> e Yokota-Koide<sup>[18]</sup> para a análise dos resultados obtidos em duas frequências de trabalho (9,3 e 33GHz), no regime de ressonâncias colapsadas, mostrando a possibilidade do cálculo de constantes de acoplamento via interação de troca entre sítios paramagnéticos com magnitudes da ordem de décimos de grau Kelvin.

As principais características estruturais dos compostos são a presença de quatro íons Cu(II) por cela unitária, que são quimicamente equivalentes, mas não equivalentes magneticamente. Esses sítios de cobre estão localizados em posições relacionadas por operações  $C_2$  em torno dos eixos cristalinos e dispõem-se de maneira a formar duas sub-redes de moléculas. O íon Cu(II) está em uma configuração quadrado-planar levemente distorcida, com dois átomos de nitrogênio e dois de oxigênio como ligantes. A diferença básica entre os compostos em relação à essa coordenação está no quarto ligante, que em um trata-se de um oxigênio pertencente à uma molécula de água ( $Cu^{2+}$ :Gly-Trp) e no outro, de um oxigênio oriundo de uma molécula vizinha ( $Cu^{2+}$ :Trp-Gly).

Para o composto  $Cu^{2+}$ :Gly-Trp, a caracterização estrutural realizada por RPE indica um orbital do tipo  $d_{x^2-y^2}$  como maior contribuição ao estado fundamental do elétron desemparelhado do íon Cu(II), resultado semelhante aos obtidos para outros complexos de (cobre-aminoácidos). A partir da variação angular das larguras de linha e das posições das ressonâncias dos espectros obtidos nas frequências de 9,3 e 33GHz, para os três planos definidos pelos eixos cristalinos **abc**, calculamos os valores das constantes de acoplamento  $J$  por interação de troca. O fato de termos duas sub-redes de

íons na estrutura, permite a definição das constantes de acoplamento intra e inter-rede. Os valores obtidos podem ser associados aos caminhos mais efetivos na transmissão da polarização de spin promovida pela interação de troca. Esses caminhos indicam um acoplamento intra-rede forte, mediado por interações cátion- $\pi$ , na qual ocorre a sobreposição das funções de onda associadas ao elétron desemparelhado do metal com os orbitais  $\pi$  de anéis aromáticos, como o triptofano. O acoplamento inter-rede tem como principais contribuições pontes de hidrogênio entre átomos de oxigênio de moléculas pertencentes à sub-redes distintas, sendo, por conseguinte, mais fraco que o anterior. Através do formalismo perturbativo usado, calculamos os valores de tais acoplamentos, obtendo, respectivamente, para o intra-rede e inter-rede:  $|J^{(1)}| = 53,7\text{mK}$  e  $|J^{(1,2)}| = 7,1\text{mK}$ .

No caso do  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ , o fato de termos frequências de intercâmbio altas para todos os planos medidos, acarreta promediação dos valores do tensor  $g$  das moléculas magneticamente não equivalentes em todos os planos medidos. Fica, assim, impossibilitada a caracterização estrutural via parâmetros de RPE, já que não possuímos os valores das componentes dos tensores  $g$  moleculares. Para conseguirmos pelo menos uma estimativa das magnitudes das constantes  $J$ , tomamos como valores das componentes do tensor  $g$  molecular aqueles determinados por M.C. Lara para o mesmo composto medido em solução aquosa<sup>[42]</sup>, assumindo, também, uma maior contribuição ao estado fundamental do elétron desemparelhado um orbital  $d_{x^2-y^2}$ . Assumidas essas hipóteses, procedemos com a determinação dos parâmetros de troca, novamente através do modelo de Kubo-Tomita para o regime de linhas colapsadas. Desta feita, os caminhos

de transmissão da interação de troca são determinados pela ligação química entre moléculas provenientes da mesma sub-rede (intra-rede) e interações do tipo cátion- $\pi$  entre moléculas de sub-redes distintas (inter-rede). Daqui, observamos que ambos são acoplamentos fortes, o que concorda com os resultados de termos ressonâncias colapsadas em todos os planos medidos. Os valores obtidos para o acoplamento intra-rede e inter-rede, respectivamente, foram:  $|J^{(I)}| = 990\text{mK}$  e  $|J^{(I,2)}| = 48,4\text{mK}$ . A boa concordância obtida entre este valor de  $|J^{(I,2)}|$ , que representa o acoplamento via interação cátion- $\pi$  no composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ , com o valor  $|J^{(I)}| = 53,7\text{mK}$ , correspondente ao  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , que também representa uma interação cátion- $\pi$ , mostra que foi conseguida uma estimativa coerente para a magnitude dessa interação. As distâncias (metal-anel aromático) envolvidas para cada composto também são bastante similares, situando-se em torno de  $3,40\text{\AA}$  (Figuras 2-4 e 2-8), o que pode ser tomado como uma distância média de atuação da interação cátion- $\pi$  para esses compostos.

A existência da interação cátion- $\pi$  é o que diferencia esses dois sistemas de outros já estudados e uma estimativa de sua magnitude é um resultado bastante importante do ponto de vista biológico, já que sua presença em mecanismos de ligação enzima-substrato<sup>[45,46,47]</sup>, ou mesmo em funções estruturais, é bastante relevante<sup>[15]</sup>. Com isso é atribuído um papel decisivo aos resíduos de aminoácidos detentores de cadeias laterais contendo anéis aromáticos, como o triptofano, tirosina e fenilalanina. O estudo de pequenas moléculas contendo esses tipos de aminoácidos através da técnica de RPE, como visto durante a descrição da presente dissertação, pode contribuir

significativamente para uma melhor compreensão qualitativa e quantitativa dos mecanismos envolvidos em ligações do tipo cátion- $\pi$ .

Como trabalhos a serem ainda realizados ficam:

- (1) realização de medidas em banda Q para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$ , desta feita tentando não utilizar a base de cristal de KCl. Com isso, podemos obter um fator de qualidade da cavidade adequado, que permita medidas sem problemas de alargamentos introduzidos por tamanho da amostra. Ao mesmo tempo, tentativas de preparação de novos monocristais serão conduzidas, procurando a obtenção de um monocristal de boa morfologia externa e tamanho adequado;
- (2) para solucionar o problema de decomposição do tensor  $g$  cristalino para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ , teríamos como opção mais imediata a obtenção de um monocristal do dipeptídeo Trp-Gly com outro íon diamagnético, como o zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ), contendo o Cu(II) apenas como impureza. Isto evita o acoplamento entre os íons de cobre, que estarão diluídos na rede cristalina e impossibilitados de interagir, sendo possível, então, medidas não só do tensor  $g$  molecular, mas também do tensor hiperfino  $A$  do íon Cu(II). No entanto, uma dificuldade desse procedimento consiste na obtenção de um monocristal de  $\text{Zn}^{2+}$  que seja isoestrutural ao de  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$ .

Uma segunda possibilidade para termos os tensores  $g$  moleculares, trata-se da aplicação de uma frequência de microondas mais alta do que as já utilizadas, como, por exemplo, a banda W (90GHz). Em tal frequência, as diferenças das energias Zeeman dos sítios não equivalentes devem ser suficientemente grandes, para termos as linhas resolvidas em algumas direções de aplicação do campo magnético  $\mathbf{H}$  e, pelo menos, para

o plano  $ac$ , onde a contribuição da interação Zeeman residual à largura de linha é fator preponderante, levando a uma dependência da variação angular das larguras com a frequência mais acentuada (Figura 5-4);

(3) estudo de outras moléculas pequenas formadas pelo íon  $Cu(II)$  e aminoácidos detentores de cadeias laterais contendo anéis aromáticos, através da mesma metodologia aplicada aos compostos  $Cu^{2+}:Gly-Trp$  e  $Cu^{2+}:Trp-Gly$ . Trabalhos na tentativa de obtenção de monocristais dos compostos  $Cu^{2+}:(Glicil-Tirosina)$  e  $Cu^{2+}:(Tirosil-Glicina)$ , nos quais destaca-se o resíduo aromático de tirosina, estão em andamento em nossos laboratórios.

## Referências Bibliográficas

---

- [1] Ingram, D.J.E. *Paramagnetic Resonance* (ed. W. Low), Vol. II, p.809, Academic Press, New York (1963).
- [2] Beinert, H.; Sands, R.H. *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **3**, 41 (1960).
- [3] Bray, R.C.; Malmstrom, B.; Vanngard, T. *Biochem. J.* **73**, 193 (1959).
- [4] Vallee, B.L. *Metal ions in biological systems* (ed. S.K. Dhar), pp 1-12. Plenum Press, New York (1955).
- [5] Vallee, B.L.; Holmquist, B. *Methods for determining metal ion environments in proteins, structure and function of metalloproteins* (eds. D.W. Darnell and R.G. Wilkins), Vol. 2 , p. 27. Elsevier, New York (1980).
- [6] Brill, A.S. *Transition metals in biochemistry*. Springer-Verlag Berlin (1977).
- [7] Calvo, R.; Mesa, M.A. *Phys. Rev. B* **28**, 1244 (1983).
- [8] Gennaro, A.M.; Levstein, P.R.; Steren, C.A.; Calvo, R. *Chem Phys.* **111**, 431 (1987).
- [9] Levstein, P.R.; Steren, C.A.; Gennaro, A.M.; Calvo, R. *Chem Phys.* **120**, 449 (1988).
- [10] Steren, C.A.; Gennaro, A.M.; Levstein, P.R.; Calvo, R. *J. Phys. Condens. Matter* **1**, 637 (1989).
- [11] Hursthouse, M.B.; Jayaweera, A.A.; Milburn, H.; Quick, A. *J.C.S. Dalton*, 2569 (1975).
- [12] Delboni, L.F.; Oliva, G.; Nascimento, O.R. a ser publicado.



- [13] Hahn, T. *International Tables for X-Ray Crystallography*, vol. A, Space-group Symmetry (1987).
- [14] Olovsson, I. *Electron and Magnetization Densities in Molecules and Crystals*, Plenum Press, New York (1980).
- [15] Dougherty, D.A. *Science* **271**, 263 (1996).
- [16] Suzuki, S. *et al. Science* **257**, 942 (1992); Rodham, D.A. *et al. Nature* **362**, 735 (1993).
- [17] Kubo, R.; Tomita. *J. Phys. Society of Japan* **9(6)**, 888 (1954).
- [18] Yokota, M.; Koide, S. *J. Phys. Society of Japan* **9**, 953 (1954).
- [19] Magon, Cláudio José. *Ressonância Paramagnética Eletrônica: Teoria da Medida*. São Carlos, 1979. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [20] Passeggi, M.C.G.; Calvo, R. *J. Mag. Res.* **81**, 378 (1989).
- [21] Bencini, A.; Gatteschi, D. *Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems*, Springer, Berlim (1989) cap.9.
- [22] Calvo, R.; Isern, H.; Mesa, M.A. *Chem. Phys.* **100**, 89 (1985)
- [23] Motiya, T. *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [24] Passeggi, M.C.G.; Calvo, R. *J. Mag. Res. A* **114**, 1-11 (1995).
- [25] Martino, D.M.; Passeggi, M.C.G.; Calvo, R. *Phys. Rev. B* **52**, 9466 (1995).
- [26] Abragam, A. *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, London (1961).
- [27] Brondino, C.D.; Casado, N.M.C.; Passeggi, M.C.G.; Calvo, R., *Inorg. Chem.* **32**, 2078 (1993).
- [28] Martino, D.M.; Passeggi, M.C.G.; Calvo, R.; Nascimento, O.R. *Physica B* **225**, 63 (1996).
- [29] Martino, Débora M. *Interacciones Magneticas en Paramagnetos de Interes Biologico*, Argentina, 1995. Tese (Doutorado) - Facultad de Ciencias Exatas, Ingenieria y Agrimensura, Universidad Nacional de Rosario.
- [30] Van Vleck, J.H. *Phys. Rev.* **74**, 1168 (1948).

- [31] Pake, G.E.; Estle, T.L. *The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance*, W.A. Benjamin, Inc., New York (1973).
- [32] Lundsford, L.H.; *J. Chem. Phys.* **46(11)**, 4347 (1967).
- [33] Servant, I.; Bissey, J.S.; Maini, M. *Physica (Utrecht)* **106B**, 343 (1981).
- [34] Abe, H.; Ono, K. *J. Phys. Society of Japan* **11**, 947 (1956).
- [35] Billing, D.E.; Hathaway, B.J. *J. Chem. Phys.* **50**, 1476 (1969).
- [36] Zeiger, H.J.; Pratt, G.W. *Magnetic Interactions in Solids*, Oxford University Press, London (1973).
- [37] Hoffmann, S.K.; Szczepaniak, L.S. *J. Mag. Res.* **52**, 182 (1983).
- [38] Calvo, R.; Passeggi, M.C.G.; Novak, M.A.; Oseroff, S.B.; Nascimento, O.R.; Terrile, M.C. *Phys. Rev. B* **43**, 1074 (1991)
- [39] Hoffmann, S.K.; Goslar, J.; Szczepaniak, L.S. *Phys. Rev. B* **37**, 7331 (1988).
- [40] Calvo, R.; Steren, C.A.; Piro, O.E.; Rojo, T.; Zuñiga, F.J.; Castellano, E.E. *Inorg. Chem.* **32**, 6016 (1993).
- [41] Newman, P.R.; Imes, J.L.; Cowen, J.A. *Phys. Rev. B* **13**, 4093 (1976).
- [42] Lara, M.C.F. Estudos das Interações do Íon  $\text{Cu}^{2+}$  com os Dipeptídeos Glicil-Triptofano e Triptofil-Glicina. São Carlos, 1993. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [43] Anderson, P.W.; Weiss, P.R. *Rev. Mod. Phys.* **25**, 269 (1953).
- [44] Anderson, P.W. *J. Phys. Society of Japan* **9**, 316 (1954).
- [45] Sussman, J.L. *et al. Science*, **253**, 872 (1991).
- [46] Unwin, N. *J. Mol. Biol.*, **229**, 1101 (1993).
- [47] Miller, C. *Science*, **252**, 1092 (1991).

# Apêndice A

**Tabela 1**

**Coordenadas atômicas fracionárias para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Gly-Trp}$  (Å) e seus respectivos desvios padrões estimados entre parênteses<sup>[11]</sup>.**

Átomo	x/a	y/b	z/c
Cu	0,0163(3)	0,0382(2)	0,1787(1)
O(1)	-0,0640(13)	0,1571(8)	0,4217(6)
O(2)	-0,2384(14)	0,0494(8)	0,1268(7)
O(3)	-0,4999(18)	0,1088(10)	0,1530(8)
O(4)	0,0825(18)	-0,0245(10)	0,0715(9)
O(5)	0,4193(19)	-0,0748(11)	0,0708(10)
O(6)	0,0868(19)	0,3316(11)	0,5082(11)
N(1)	0,2111(19)	0,0329(12)	0,2563(10)
N(2)	-0,0966(17)	0,1101(11)	0,2750(8)
N(3)	-0,0758(21)	0,3414(12)	0,0398(10)
C(1)	0,1692(20)	0,0791(20)	0,3462(10)
C(2)	-0,0131(21)	0,1189(11)	0,3485(9)
C(3)	-0,2792(19)	,01434(13)	0,2616(10)
C(4)	-0,3460(18)	0,0991(13)	0,1773(10)
C(5)	-0,2867(19)	0,2564(13)	0,2515(9)
C(6)	-0,1814(21)	0,3000(14)	0,1791(12)
C(7)	-0,2160(26)	0,3076(16)	0,0878(13)
C(8)	0,0621(19)	0,3565(12)	0,1010(9)
C(9)	0,2278(23)	0,3951(15)	0,0856(11)
C(10)	0,3355(22)	0,3960(15)	0,1587(12)
C(11)	0,2824(20)	0,3655(14)	0,2432(11)
C(12)	0,1147(19)	0,3307(13)	0,2592(10)
C(13)	0,0019(20)	0,3284(12)	0,1846(9)

**Tabela 2**

**Coordenadas atômicas fracionárias para o composto  $\text{Cu}^{2+}:\text{Trp-Gly}$  e seus respectivos desvios padrões estimados entre parênteses<sup>[12]</sup>.**

Átomo	x/a	y/b	z/c
Cu	0,5441(1)	0,2020(1)	0,68869(4)
O(1)	0,4015(5)	0,2855(4)	0,7643(2)
O(2)	0,5282(5)	0,0156(4)	0,7475(2)
O(3)	0,7941(5)	0,0858(4)	0,4926(2)
N(1)	0,6712(6)	0,0947(5)	0,6159(3)
N(2)	0,5804(5)	0,3594(5)	0,6068(2)
N(T1)	0,8092(6)	0,7786(5)	0,4656(3)
C(1)	0,6890(7)	-0,0550(6)	0,6337(3)
C(2)	0,5993(7)	-0,0863(7)	0,7129(3)
C(3)	0,7193(7)	0,1497(6)	0,5478(3)
C(4)	0,6791(7)	0,3092(6)	0,5375(3)
C(T1)	0,8322(7)	0,3970(6)	0,5227(3)
C(T2)	0,8047(7)	0,5403(6)	0,4869(3)
C(T3)	0,7371(7)	0,5686(7)	0,4076(4)
C(T4)	0,6764(8)	0,4830(7)	0,3457(3)
C(T5)	0,6201(8)	0,5473(8)	0,2775(4)
C(T6)	0,6216(8)	0,6974(9)	0,2681(4)
C(T7)	0,6805(8)	0,7863(8)	0,3274(3)
C(T8)	0,7387(7)	0,7207(6)	0,3974(3)
C(T9)	0,8440(7)	0,6709(7)	0,5174(3)