

# Crescimento e Caracterização Espectroscópica de Compostos Ternários de Cobre II com Fenantrolina e Alfa Aminoácidos

## RELATÓRIO FINAL

PIBIC/2010-2011

Anderson Barros Caixeta Araújo<sup>1</sup>, Ricardo Costa de Santana<sup>2</sup>

Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia-GO 74001-970, Brasil

<sup>1</sup>Aluno de Iniciação Científica: andinhococ@hotmail.com

<sup>2</sup>Orientador: santana@if.ufg.br

PALAVRAS-CHAVE: Cu<sup>II</sup>, 1,10-Fenantrolina, L-Glicina, RPE.

### 1. INTRODUÇÃO

O estudo de íons metais de transição em sistemas biológicos é de grande importância tanto para biólogos quanto para químicos e físicos. Tais íons, como zinco e cobre, desempenham um papel importante nas funções biológicas das proteínas e enzimas. Dentre os íons metais de transição, o íon cobre é o mais estudado, pois este exibe propriedades elétricas e magnéticas mais simples, permitindo-se assim estudá-lo por diferentes técnicas espectroscópicas (LEE, 1997).

Vários complexos de Cu<sup>II</sup> com diferentes ligantes heterocíclicos, como ácido glutâmico e fenantrolina (phen); bipyridina (bpy) e ácido aspártico, e l- ou dl-aminoácidos (serina, glicina, arginina, lisina, etc) tem sido sintetizados, e suas interações com o DNA caracterizadas YODOSHI et al., 2007; ZHANG et al., 2008). Sabe-se, ainda, que complexos de Cu<sup>II</sup> com 1,10-fenantrolina (phen) reduzem a cisão da cadeia de DNA (LI et al., 2004). Chikira e colaboradores (CHIKIRA et al., 2002) investigaram a orientação de complexos ternários de Cu<sup>II</sup> com phen ou complexos de Cu<sup>II</sup> com aminoácidos no DNA, usando a técnica da Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), e sugeriram que os complexos se ligam ao DNA de diferentes maneiras, tais como ligações não intercaladas. Porém há poucos estudos das propriedades físicas (eletrônicas e magnéticas) destes complexos reportadas na literatura.

Neste trabalho estudamos algumas das propriedades físicas de monocristais de [Cu(phen)(L-Gly)(H<sub>2</sub>O)]•NO<sub>3</sub>•1,5 H<sub>2</sub>O (**1**) e [Cu(phen)(L-Gly)Cl]<sub>2</sub>•7H<sub>2</sub>O (**2**), através das técnicas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e susceptibilidade magnética, para que possamos entender a relação entre suas estruturas cristalina e molecular com suas propriedades magnéticas.

A técnica de espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica é capaz de dar grandes contribuições sobre a natureza estrutural de sistemas orgânicos e inorgânicos. O princípio

*Revisado pelo orientador. Ricardo Costa de Santana (orientador) e Anderson Barros Caixeta Araújo (orientando).*

se baseia em levantar a degenerescência dos momentos magnéticos dos elétrons desemparelhados e então forçar uma transição, por absorção ressonante da energia de microondas, entre os níveis de energia Zeeman (WEIL et al., 2007).

Apesar de uma técnica relativamente simples, fornece informações a respeito de interações eletrônicas e magnéticas de íons metais de transição ou terras-raras correlacionando-as com a estrutura cristalina. A técnica de RPE é muito importante no estudo de sistemas que possuem metais de transição na rede cristalina, e é a mais sensível para a caracterização e medidas de interações de troca fracas entre os íons magnéticos em complexos organometálicos distantes até 30 Å (SANTANA et al., 2005).

## 2. OBJETIVOS

Esse trabalho teve como objetivos:

1. Obtenção de cristais de  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Gly})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{NO}_3\cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Gly})\text{Cl}]_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , de bom hábito cristalino para medidas por Ressonância Paramagnética Eletrônica;
2. Calcular o tensor g, para caracterizar os sítios magnéticos em cada composto.
3. Medidas de susceptibilidade magnética.

## 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 3.1. Obtenção dos cristais de $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Gly})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{NO}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

Para a obtenção dos cristais seguimos a rota de síntese descrita por Zhang e Zhou (ZHANG et al., 2008). Inicialmente preparamos uma solução de nitrato de cobre II  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  e 1,10-fenantrolina, com um volume de 50mL, sendo 40mL de álcool etílico e 10 ml de água destilada. Para esta solução foi utilizada uma massa de 184,2mg de nitrato de cobre II e 1,4g de 1,10-fenantrolina. A solução foi colocada sob agitação durante 5 minutos a temperatura ambiente, e após a formação do precipitado, a solução foi filtrada e o precipitado foi retirado e pesado. A massa do precipitado foi de 1,67g.

Posteriormente, foram dissolvidos em 1,7 L de água destilada: 0,39g de L-Glicina ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ), 0,46g de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) e 1,67g do precipitado da solução anterior. Esta solução foi deixada sob agitação a 70°C, até que o volume final chegasse a 350ml. Logo após, a solução foi deixada para evaporação lenta a temperatura ambiente para a formação dos cristais de  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{GLy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{NO}_3\cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ .

### 3.2. Obtenção dos cristais de $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Gly})\text{Cl}]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Para a obtenção dos cristais seguimos a rota de síntese proposta por (YODOSHI et al., 2007). Primeiramente foi misturado 140 mg de phen com 130 mg de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em uma solução de 5 mL 80% (v/v) metanol-água. O precipitado de coloração azul clara,  $[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}_2]$ , apareceu após a adição do sal de cobre, e foi separado e seco com filtração à vácuo.

Posteriormente, 4,7 mg do precipitado  $[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}_2]$  foi misturado à 1,1 mg de glicina (Gly) e 1,3 mg de  $\text{NaHCO}_3$  em 5 mL de água destilada. A solução foi posta sob agitação e aquecimento à  $70^\circ\text{C}$ , até que o volume resultante chegasse a 1 mL. Posteriormente a solução foi deixada à temperatura ambiente para evaporação lenta do solvente e conseqüente aparição dos cristais de  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Gly})\text{Cl}]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.3. Difração de Raios-X (método do pó)

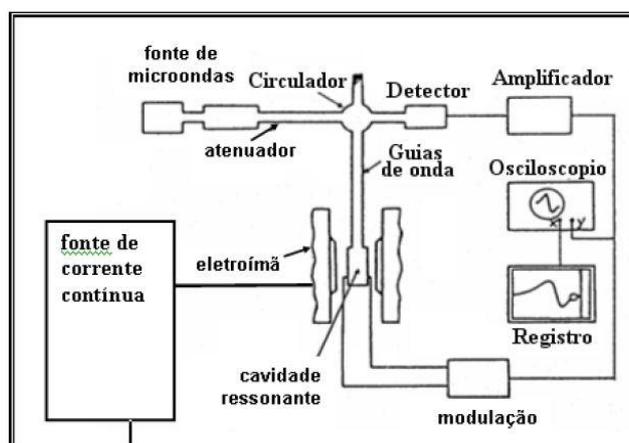
A técnica de difração de raios-X é atualmente um dos métodos de maior importância no estudo de estruturas cristalinas, pois a partir delas podemos ter informações sobre átomos e moléculas em compostos cristalinos.

Os cristais dos compostos **1** e **2** foram caracterizados por difração de raios-X, em um difratômetro raios-X SHIMADZU modelo XRD 6000, pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. Foi usada uma fonte de radiação  $K\alpha$  do cobre de um tubo selado operando com tensão de 40KV e corrente de 30mA. A velocidade de varredura de  $2^\circ$  por minuto no intervalo de  $5^\circ$  a  $60^\circ$  em  $2\theta$ .

### 3.4. O experimento de RPE

Os espectrômetros de RPE são construídos com o objetivo de se induzir e medir transições magnéticas entre estados Zeeman de spins desemparelhados. Estes espectrômetros funcionam com frequência de microondas constante, com certa energia, variando-se lentamente a intensidade de um campo magnético estático **B**, até obter-se a condição de ressonância, ou seja, até que a separação em energia entre os estados Zeeman seja igual a energia de microondas. Neste momento há uma absorção de energia por parte da amostra (WEIL et al., 2007).

De um espectrômetro de RPE típico, figura 1, parte um gerador de microondas, que por meio de um guia de ondas se acopla a uma cavidade ressonante, na qual são colocadas as amostras. O acoplamento guia de ondas – cavidade, é feito mediante uma íris (buraco) cujo diâmetro efetivo pode ser controlado com uma ponta metálica.



**Figura 1:** Diagrama de blocos mostrando os principais componentes de um espectrômetro de RPE.

A importância do acoplamento, acima descrito, se deve ao fato de com ele podermos modificar a impedância do sistema, permitindo que toda a potência da microonda seja absorvida pela cavidade. Quando isto ocorre, diz-se que a cavidade está acoplada, ou seja, nesta condição a frequência de ressonância da cavidade é igual a da microonda, e ela é mantida durante um experimento de RPE.

Quando a amostra absorve energia da microonda, a frequência natural da cavidade é alterada e parte da potência que chega a cavidade é refletida, e esta diferença é indicada em um detector, sinal de RPE.

Um sinal típico de RPE consiste na primeira derivada da curva de energia absorvida pela amostra. O campo magnético estático é produzido por um eletroímã rotatório com peças polares especialmente construídas para garantir um campo magnético homogêneo sobre a amostra. A intensidade do campo é medida por um sensor Hall que é colocado entre as peças polares. Este sensor ainda estabiliza o campo produzido pelas bobinas.

As medidas de RPE realizadas neste trabalho foram feitas segundo as seguintes condições experimentais: temperatura ambiente e frequência de microondas de 9,77 GHz (banda X) e de 34,0 GHz (banda Q). O equipamento utilizado foi um espectrômetro Bruker ESP 300, pertencente ao Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

### 3.5. A Interação Zeeman

A interação Zeeman resulta da interação do spin eletrônico efetivo  $\mathbf{S}$  do sistema paramagnético ( $\mathbf{S} = 1/2$ , no caso do cobre) com o campo magnético externo  $\mathbf{B}$ . O efeito causado por essa interação separa os níveis de energia devido à quantização do momento magnético  $\boldsymbol{\mu}$  do elétron na direção do campo magnético  $\mathbf{B}$ . A interação é descrita pelo Hamiltoniano Zeeman (WEIL et al., 2007).

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

onde  $\beta$  é o magnéton de Bohr. A principal contribuição para descrever as linhas de ressonância, pode ser descrita pelo hamiltoniano Zeeman descrito na equação acima. Para uma anisotropia pequena de  $g$ ,  $B_z$  tem maior contribuição (WEIL et al., 2007).

O fator  $g$  determina a posição de cada orientação  $\hat{h}$  do campo  $\mathbf{B}$ , onde

$$\hat{h} = \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} = \text{sen}\theta \cos\varphi, \text{sen}\theta \text{sen}\varphi, \cos\theta$$

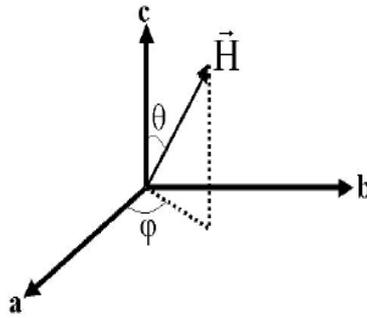
onde  $\theta$  e  $\varphi$  são definidos conforme mostrado na figura 2. Dessa forma as componentes cristalinas do tensor  $g$ , definido na equação 1 são obtidos pela função (CALVO et al., 1983; GENNARO et al., 1987; RIZZI et al., 2000; SCHEIGKARDT et al., 2002):

$$g^2(\theta, \varphi) = \hat{h} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{h} \quad (2)$$

Assim, o tensor  $g$  poderá ser obtido em função de  $\theta$  e  $\varphi$  no sistema de coordenadas cristalinas  $a$ ,  $b$  e  $c$ .

Logo,

$$g^2(\theta, \varphi) = \begin{bmatrix} \text{sen}\theta \cos\varphi & \text{sen}\theta \text{sen}\varphi & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (g^2)_{aa} & (g^2)_{ab} & (g^2)_{ac} \\ (g^2)_{ba} & (g^2)_{bb} & (g^2)_{bc} \\ (g^2)_{ca} & (g^2)_{cb} & (g^2)_{cc} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{sen}\theta \cos\varphi \\ \text{sen}\theta \text{sen}\varphi \\ \cos\theta \end{bmatrix}$$



**Figura 2:** Sistema de coordenadas esféricas para o campo magnético  $\mathbf{B}$  aplicado.

$$g^2(\theta, \varphi) = \text{sen}\theta \cos\varphi \left[ (g^2)_{aa} \text{sen}\theta \cos\varphi + (g^2)_{ab} \text{sen}\theta \text{sen}\varphi + (g^2)_{ac} \cos\theta \right] + \text{sen}\theta \text{sen}\varphi \left[ (g^2)_{ba} \text{sen}\theta \cos\varphi + (g^2)_{bb} \text{sen}\theta \text{sen}\varphi + (g^2)_{bc} \cos\theta \right] + \left[ (g^2)_{ca} \text{sen}\theta \cos\varphi + (g^2)_{cb} \text{sen}\theta \text{sen}\varphi + (g^2)_{cc} \cos\theta \right] \quad (3)$$

Portanto, os valores de  $g^2(\theta, \varphi)$  dos planos cristalográficos serão:

Para o plano  $ab$ ,  $\theta = \frac{\pi}{2}$ :

$$g^2(\varphi) = (g^2)_{aa} \cos^2 \varphi + 2(g^2)_{ab} \sin \varphi \cos \varphi + (g^2)_{bb} \sin^2 \varphi \quad (4)$$

Para o plano  $ac$ ,  $\varphi = 0$ :

$$g^2(\theta) = (g^2)_{aa} \sin^2 \theta + 2(g^2)_{ac} \sin \theta \cos \theta + (g^2)_{cc} \cos^2 \theta \quad (5)$$

Para o plano  $cb$ ,  $\varphi = \frac{\pi}{2}$

$$g^2(\theta) = (g^2)_{bb} \sin^2 \theta + 2(g^2)_{bc} \sin \theta \cos \theta + (g^2)_{cc} \cos^2 \theta \quad (6)$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

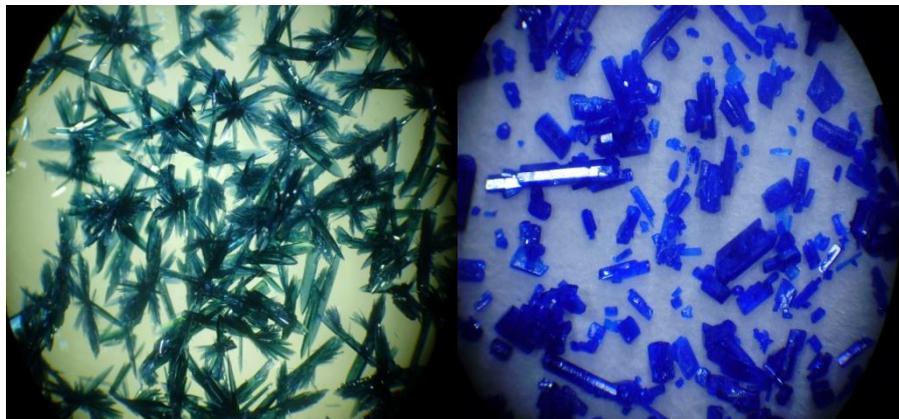
### 4.1. Obtenção dos cristais

Após três semanas de evaporação lenta a temperatura ambiente, não havia se formado cristais dos compostos **1** e **2**. Dessa forma as respectivas soluções foram colocadas na estufa a 60°C para evaporação mais rápida do solvente. Algumas horas depois se formaram cristais azuis esverdeados da solução de **1** e cristais azuis escuros da solução de **2**, como pode ser visto na figura 3. Os cristais obtidos de cada composto foram filtrados à vácuo e seco posteriormente à temperatura ambiente.

O cristal de  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{NO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , fórmula química  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{CuN}_4\text{O}_{7,5}$ , tem estrutura cristalina *monoclínica*, pertencente ao grupo espacial  $\text{C}2/c$ , contendo oito moléculas por célula unitária ( $Z = 8$ ). As dimensões da cela unitária são:  $a = 20.572(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.9987(10) \text{ \AA}$  e  $c = 23.561(3) \text{ \AA}$ . No plano basal o íon cobre está ligado a dois átomos de nitrogênio N1 e N2, pertencentes a uma molécula de 1,10-fenantrolina, e a um átomo de nitrogênio N3 e a um átomo de oxigênio O2 pertencente a uma molécula de glicina. Na direção axial, o íon cobre está ligado a uma molécula de água O1W. As distâncias de íons cobre para N1, N2, N3 e O2 são, respectivamente, 2,023 , 1,993 , 1,969 , 1,950 Å; enquanto que a distância até O1W na direção axial é 2,416 Å. A sexta posição octaédrica, ocupada por um átomo de oxigênio O3, vizinho a uma molécula de L-glicina, apresenta comprimento relativamente curto, de 2,634 Å.

O cristal de  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Gly})\text{Cl}]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , de fórmula molecular  $2(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{CuCl}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  apresenta estrutura cristalina *monoclínica*, pertencente ao grupo espacial  $\text{P}2_1/n$ , contendo duas moléculas por cela unitária ( $Z = 2$ ). As dimensões da cela unitária são:  $a = 6.837(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.21(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.25(2) \text{ \AA}$  e  $\beta = 95.20(3)^\circ$ . Neste caso o átomo de cobre apresenta uma penta coordenação, onde no plano equatorial ele está ligado a três átomos de nitrogênio e um de oxigênio, oriundos dos ligantes bidentados fenantrolina e glicina (como observado no composto **1**), mais um átomo de Cl

na posição axial. As distâncias do átomo de cobre à N1, N2, N3, O1 e Cl são respectivamente 2.015 Å, 2.014 Å, 2.007 Å, 1.950 Å, 2.573 Å.

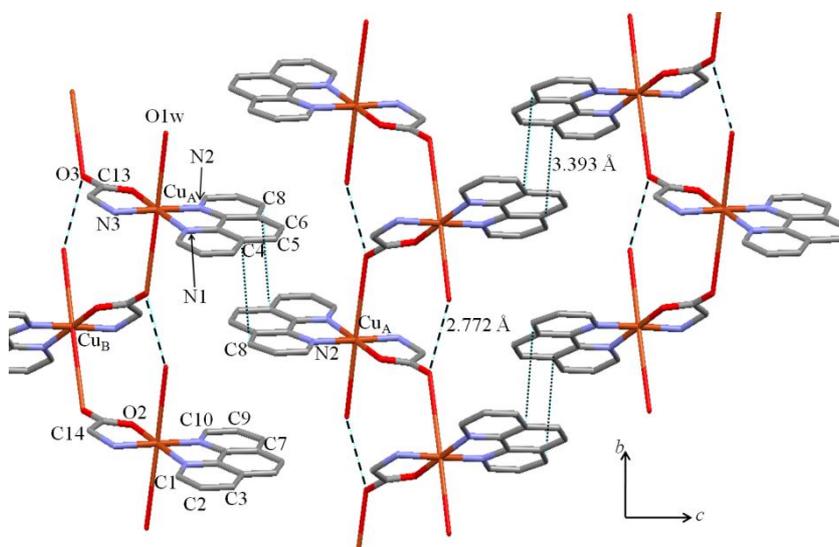


(1)

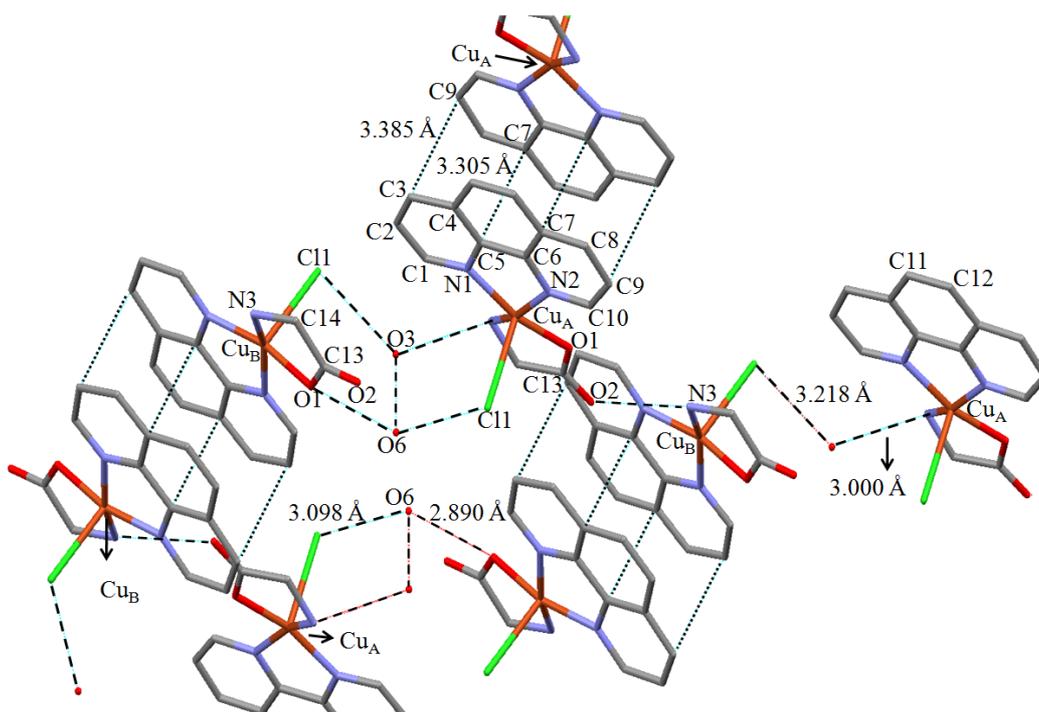
(2)

**Figura 3:** Fotografias dos cristais de  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{NO}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  e de  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Gly})\text{Cl}]_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

As oito moléculas com cobre na cela unitária de **1**,  $A \equiv (x,y,z)$ ,  $B \equiv (-x,y,1/2-z)$ ,  $C \equiv (1/2+x,1/2+y,z)$ ,  $D \equiv (1/2-x,1/2+y, 1/2-z)$ ,  $E \equiv (-x,-y, -z)$ ,  $F \equiv (x, -y,1/2+z)$ ,  $G \equiv (1/2-x,1/2-y,z)$  e  $H \equiv (1/2+x,1/2-y, -1/2+z)$ , bem como as duas moléculas do composto **2**,  $A \equiv (x,y,z)$ ,  $B \equiv (1/2-x,1/2+y, 1/2-z)$  são relacionadas por simetria. Elas são quimicamente idênticas, mas magneticamente não-equivalentes na presença de um campo magnético externo. As moléculas B e H em **1** são obtidas a partir de A, por rotações em torno dos eixos cristalográficos seguido de uma translação. A figura 4 mostra uma projeção do arranjo cristalino no plano  $bc$  para o composto **1** e a figura 5 para o composto **2**.



**Figura 4:** Vista do plano  $bc$  da cela unitária do cristal de  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{NO}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ . As linhas tracejadas indicam pontes de hidrogênio e as pontilhadas indicam interações  $\pi$ - $\pi$ .



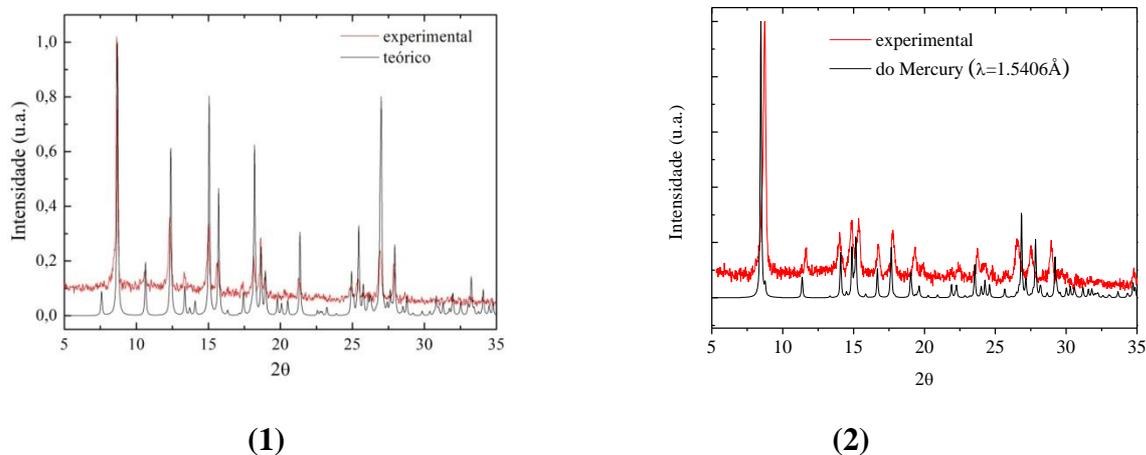
**Figura 5:** Estrutura ligações químicas do composto **2**. As linhas tracejadas e pontilhadas representam as ligações de H e interações  $\pi$ - $\pi$ , respectivamente. Os hidrogênios foram retirados para a melhor visualização.

A figura 4 mostra uma perspectiva da cela unitária para o composto **1**. A figura exhibe os caminhos da interação magnética entre os íons cobre vizinhos. O caminho de ligação do CuA até CuB, separados por  $5,771 \text{ \AA}$ , é composto por dois ramos. Um deles contém um vínculo carboxilato equatorial-axial, envolvendo três átomos diamagnéticos oriundos da cadeia lateral de glicina: CuA-O2eq-C13-O3ap-CuB, que tm comprimento total  $d = 7,07 \text{ \AA}$ . O outro ramo, CuA-O1W-H...O3-C13-O2-CuB, contém uma ligação de hidrogênio e possui comprimento total  $d = 10,851 \text{ \AA}$ . Com base na maior distância e devido também à existência da ligação de H, a interação magnética que o segundo ramo oferece é muito mais fraca do que se comparada com o primeiro ramo. As interações  $\pi$ - $\pi$  staking entre os anéis de fenantrolina de duas moléculas adjacentes através dos carbonos C4-C8 e C8-C4, possuem uma distância de  $d[\text{C4-C8}] = 3,393 \text{ \AA}$ .

A estrutura do composto **2**, mostrada na figura 5, apresenta dois caminhos para a interação magnética entre os íons CuA e CuB, separados por uma distância de  $7,549 \text{ \AA}$ . Os caminhos CuA-C11-H19-H20-O6...O1-CuB e CuA-N3...H11-H13-O3...C11-CuB, apresentam comprimento total de ligação  $d = 10,511 \text{ \AA}$  e  $d = 8,818 \text{ \AA}$ , respectivamente. Uma terceira via relevante é CuA-O1-C13-H12-O2...N3-CuB, com comprimento total de  $9,729 \text{ \AA}$ . As interações intermoleculares  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis de fenantrolina, apresentam distância média de  $3,52 \text{ \AA}$ . Essas interações, juntamente com as ligações de H, ajudam na estabilização da estrutura mostrada.

## 4.2. Difratogramas

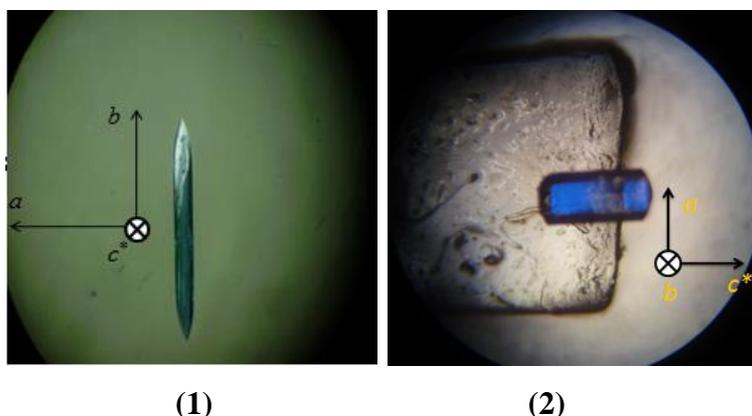
A estrutura foi confirmada através de medidas de difração de raios-X, conforme mostrado na Figura 5 (próxima página), onde comparamos o difratograma experimental, com o teórico obtido a partir dos dados cristalográficos da referência Zhang e Zhou para o composto **1** e da referência Yodoshi para o composto **2**. Verifica-se na figura, que nos dois difratogramas experimentais, os picos de difração de raios-X coincidem exatamente nas mesmas posições em  $2\theta$ .



**Figura 5:** Difratograma de raios-X experimental e teórico, obtido com os dados cristalográficos da ref. Zhang e Zhou para o composto **1** e da ref. Yodoshi para o composto **2**.

## 4.3. Medidas de RPE: $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Gly})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{NO}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Gly})\text{Cl}]_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Foram feitas medidas de RPE na amostra de  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Gly})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{NO}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  em banda X (9,6 GHz). O cristal foi montado conforme mostra a figura 6 (página seguinte).



**Figura 6:** Orientação dos monocristais dos compostos **1** e **2** para posteriores medidas de RPE.

O KBr é o suporte da amostra utilizado para manuseio das amostras sem perdermos a orientação dos cristais. Fizemos experimentos de ressonância nos três planos cristalinos de cada

monocristal dos respectivos compostos, com variação angular, e em duas frequências de microondas, onde pudemos observar em cada espectro a presença de somente uma linha de RPE para qualquer ângulo do campo  $\mathbf{B}_0$  com relação aos eixos cristalinos. Com o auxílio de um programa computacional que simula os espectros de RPE com uma função do tipo derivada de lorentziana, coletamos os valores do campo de ressonância (posição)  $\mathbf{B}_0(\theta, \varphi)$  de cada um dos espectros.

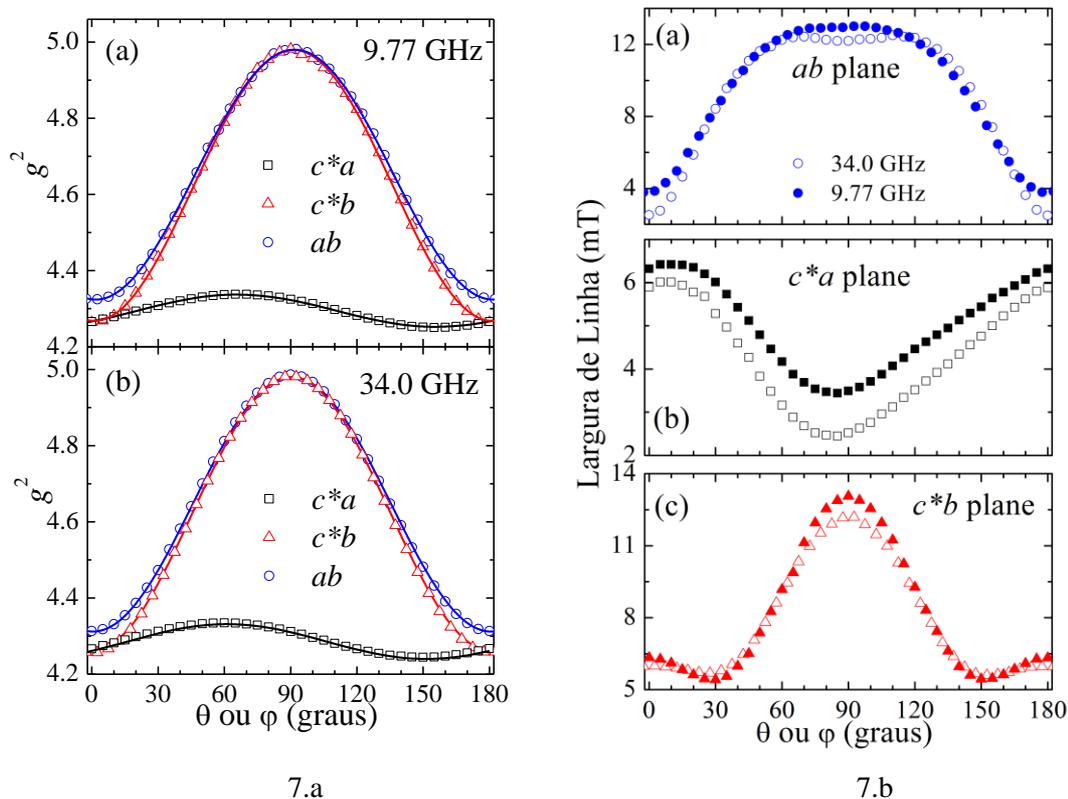
Estes valores foram então usados para calcular os valores experimentais de  $g^2(\theta, \varphi)$  do composto **1**. Em seguida com a função (3) e um programa de ajuste pelo método de mínimos quadrados, foram calculados os valores das componentes do tensor  $g^2$ , Tabela 1, que melhor reproduzem o resultado experimental, bem como seus autovalores e autovetores, como mostra a figura 7.a. Podemos observar na figura o bom acordo entre os resultados experimentais e as curvas teóricas. As pequenas diferenças entre os valores do tensor  $g$  cristalino obtido nas duas frequências de microondas são devidas a contribuições não seculares do Hamiltoniano de spin às posições em campo magnético das linhas de ressonância (CALVO et al, 1983). Na figura 7.b é mostrada a variação da largura de linha de cada plano cristalino para o composto **1**, onde pode-se perceber a não dependência da mesma com as frequências de microondas utilizadas nas medidas de RPE.

Tabela 1: Componentes do tensor  $g^2$  cristalino para o composto  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Gly})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{NO}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  obtido por fitting da função  $g^2(\theta, \varphi)$  usando o método dos mínimos quadrados os dados experimentais tomados em 9.77 GHz e 34.0 GHz, ver figura 7.  $(g^2)_1, (g^2)_2, (g^2)_3$  e  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  são os autovalores e autovetores do tensor  $g^2$ .

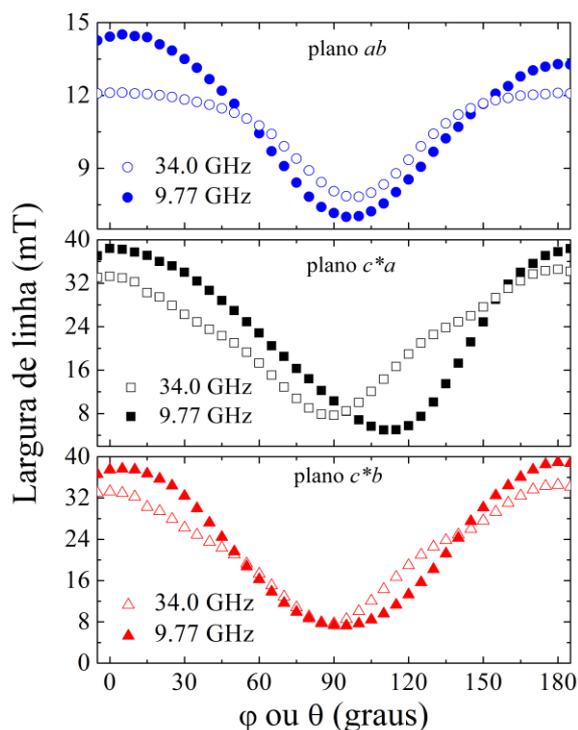
	$\nu = 9.77 \text{ GHz}$	$\nu = 34.0 \text{ GHz}$
$(g^2)_{xx}$	4.3227(6)	4.3104(9)
$(g^2)_{yy}$	4.9811(7)	4.9817(9)
$(g^2)_{zz}$	4.2664(5)	4.2612(8)
$(g^2)_{xy}$	-0.0196(8)	-0.007(1)
$(g^2)_{xz}$	0.0319(8)	0.039(1)
$(g^2)_{yz}$	-0.0152(8)	-0.005(1)
$(g^2)_1$	4.9821(7)	4.982(1)
$(g^2)_2$	4.2519(7)	4.240(1)
$(g^2)_3$	4.3362(8)	4.332(1)
$g_{//}$	2.062	2.059
$g_{\perp}$	2.251	2.252

As medidas de RPE de um monocristal do composto **2** foram realizadas conforme a orientação preliminar mostrada na figura 6. Os resultados das medidas da largura de linha em cada plano cristalino nas frequências de 9.77 GHz e 34.0 GHz são apresentados na figura 8. Pode-se observar que os valores da

largura de linha apresentam significativa diferença quando comparamos os valores de  $\varphi = 0^\circ$  e  $\varphi = 180^\circ$  para cada plano cristalino. Essa diferença fica mais evidente no gráfico do plano  $ab$  na frequência de 9.77 GHz, onde a diferença entre  $\varphi = 0^\circ$  e  $\varphi = 180^\circ$  chega a ser de 1,13 mT. Isto mostra que a orientação que achávamos ser a correta apresenta problemas ou que o monocristal estava colocado de maneira irregular no espectômetro de RPE no momento das medidas.



**Figura 7:** Variação angular do tensor  $g$  medido nos três planos cristalinos do monocristal do composto **1** (7.a) nas duas frequências, onde os símbolos representam os resultados experimentais e as linhas contínuas as curvas teóricas construídas com os valores do tensor  $g^2$  dados na Tabela 1. Na figura 7.b observa-se a variação angular da largura de linha em cada plano cristalino de acordo com a frequência de microonda utilizada nas medidas.

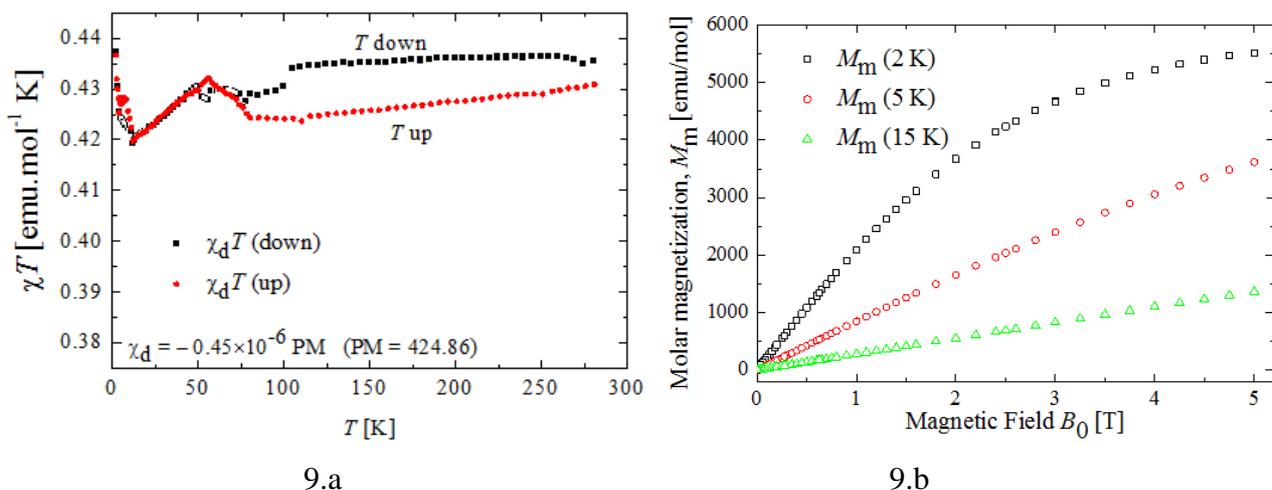


**Figura 8:** Variação angular da largura de linha em cada plano cristalino de acordo com a frequência de microonda utilizada nas medidas para o composto **2**.

#### 4.4. Medidas de Magnetização e Susceptibilidade Magnética

Foram realizadas medidas magnéticas com o uso de um magnetômetro SQUID modelo MPPMS XL5, com 72,8 mg do composto **1** na forma de pó. A susceptibilidade magnética COI medida no intervalo de temperatura de 2 a 280 K com  $B_0 = 0,2$  Tesla ( $B_0 = \mu_0 \cdot H$ ), enquanto que as medidas de magnetização foram realizadas em três diferentes temperaturas (isotermas), 2, 5 e 15K, com o campo magnético variando de 0 a 5 Tesla. Tais medidas foram realizadas em colaboração com Professor Dr. Octávio Peña, da Universidade de Rennes, França.

A susceptibilidade magnética mostra um comportamento característico de cadeias antiferromagnéticas (AFM), como pode ser observado na figura 9.a. A temperaturas menores que 10K, se observa um aumento na susceptibilidade, que atribuímos a impurezas paramagnéticas de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Na temperatura de 50K, houve uma anomalia devido à presença de oxigênio e/ou contribuição do teflon.



9.a

9.b

**Figura 9:** A figura 9.a mostra a susceptibilidade magnética para o composto  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Gly})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{NO}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura em K. Já a figura 9.b mostra as curvas de magnetização nas diferentes temperaturas em função do campo magnético  $B_0$ .

## 5. CONCLUSÕES

Os experimentos de cristalização dos compostos  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Gly})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{NO}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Gly})\text{Cl}]_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  foram bem sucedidos. Os difratogramas de raios-X confirmaram as respectivas estruturas cristalinas.

Através de medidas dos ângulos entre as faces laterais dos monocristais de cada composto, foi possível identificar o hábito de crescimento e identificar cada uma destas faces cristalinas. Esta identificação das faces foi usada para as medidas de RPE, com as quais calculamos o tensor  $g$ , seus autovetores e autovalores, e verificamos que os resultados para o composto **1** são compatíveis com aqueles medidos em sistemas correlatos (GENNARO et al., 1987; RIZZI et al., 2000; SCHEIVGKARDT et al., 2002). O gráfico da variação da largura de linha em cada plano cristalino para o composto **1** mostra que a mesma independe da frequência utilizada nas medidas de RPE, tornando-se necessária a realização de medidas de susceptibilidade magnética para que possamos estimar o valor da interação de troca entre os íons  $\text{Cu}^{\text{II}}$  vizinhos. Os resultados destas medidas de susceptibilidade mostram um caráter anômalo na região entre 100 e 50 K, impossibilitando-nos de calcular o valor da interação de troca. Dessa forma, novas medidas de susceptibilidade serão realizadas em breve.

Os resultados de RPE do composto **2** nos mostram que será necessário efetuar a reorientação do monocristal a fim de obtermos melhores resultados das medidas. Estudos de magnetização e susceptibilidade magnética também serão realizados em breve, com o objetivo de estimar a interação de troca.

Temos como perspectivas a obtenção de monocristais de outros compostos como  $[\text{Cu}_2\text{phen}_2\text{Cl}_4]$  e  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Arg})\text{Cl}]_2$  para que através de medidas de RPE possamos estudar sua estrutura cristalina com suas propriedades magnéticas.

## 6. REFERÊNCIAS

CALVO, R., MESA, M.A., EPR study of electronic and magnetic properties of bis(D,L- $\alpha$ -amino-n-butyrate copper (II). A layered magnetic system, **Physical Review B**, United States of America, v.28, p.1244-1248, 1983.

CHIKIRA, M.; TOMIZAWA, Y.; FUKITA, D.; SUGIZAKI, T.; SUGAWARA, N.; YAMAZAKI, T.; SASANO, A.; SHINDO, H.; PALANIANDAVAR, M.; ANTHOLINE, W. E., DNA-fiber EPR study of the orientation of Cu(II) complexes of 1,10-phenanthroline and its derivatives bound to DNA: mono(phenanthroline)-copper(II) and its ternary complexes with amino acids, **Journal of Inorganic Biochemistry**, United States of America, v. 89, p. 163-173, 2002.

GENNARO, A. M.; LEVSTEIN, P. R.; STEREN; CALVO, R., EPR of layered magnetic metal-amino acid salts I. **Chemical Physics**, Holland, v. 111, p. 431-438, 1987.

KASPRZAK, K. S., Oxidative DNA and protein damage in metal-induced toxicity and carcinogenesis, **Free Radical Biology & Medicine**, United States of America v. 32, p. 958-967, 2002.

LEE, J. D.; **Química Inorgânica Não Tão Concisa**, 1ª edição, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 1997.

LI, H.; LE, X. Y.; PANG, D. W.; DENG, H.; XU, Z. H.; LIN, Z. H., DNA-binding and cleavage studies of novel copper(II) complex with l-phenylalaninate and 1,4,8,9-tetra-aza-triphenylene ligands, **Journal of Inorganic Biochemistry**, United States of America, v. 99, p. 2240-2247, 2005.

REDDY, P. R.; RAO, K. S.; SATYANARAYANA, B., Synthesis and DNA cleavage properties of ternary Cu(II) complexes containing histamine and amino acids, **Tetrahedron Letters**, United Kingdom, v. 47, p. 7311-7315, 2006.

RIZZI, A. C.; PIRO, O. E.; CASTELANNO, E. E.; NASCIMENTO, O. B.; BRONDINO, C. D., Structure and single crystal EPR study of  $\text{Cu}(\text{II})(\text{l-threonine})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , **Inorganica Chimica Acta**, United States of America, v. 305, p. 19-25, 2000.

SANTANA, R. C.; CUNHA, R. O.; CARVALHO, J. F.; VENCATO, I.; CALVO, R., Single crystal EPR study of electronic structure and exchange interactions for copper(II)(L-arginine)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)·(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>: a model system to study exchange interactions between unpaired spins in proteins **Journal of Inorganic Biochemistry**, United States of America, v. 99, p. 415-423, 2005. Veja também as referências 16 a 18 deste trabalho.

SANTRA, B. K.; REDDY, P. A. N.; NEELAKANTA, G.; MAHADEVAN, S.; NETHAJI, M.; CHAKRAVARTY, A. R., Oxidative cleavage of DNA by a dipyrrodoquinoxaline copper(II) complex in the presence of ascorbic acid, **Journal of Inorganic Biochemistry**, United States of America, v. 89, p. 191-196, 2002.

SCHEIVGKARDT, J. M.; RIZZI, A. C.; PIRO, O. E.; CASTELANNO, E. E.; SANTANA, R. C.; CALVO, R.; BRONDINO, C. D., Structural and single crystal EPR studies of the complex copper L-Glutamine: A weakly exchange-coupled system with syn-anti carboxylate bridges, **European Journal of Inorganic Chemistry**, Germany, p. 2913-2919, 2002.

WEIL, J.A.; BOLTON, J. R. **Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications**, 2ª edição, John Wiley and Sons, New Jersey, 2007.

YODOSHI, M.; ODOKO, M.; OKABE, N., Structures and DNA-Binding and cleavage properties of ternary copper(II) complexes of glycine with phenanthroline, bipyridine, and bipyridylamine. **Chemical Pharmaceutical Bulletin**, Japan, v. 55, p. 853-860, 2007.

ZHANG, S.; ZHOU, Ternary copper(II) complex of 1,10-phenanthroline and L-glycine: crystal structure and interaction with DNA, **Journal of Coordination Chemistry**, United Kingdom, v. 61, p. 2488-2498, 2008.