

Спектр ЭПР и магнитное упорядочение оротата меди

К.В. Кутько¹, А.И. Каплиенко¹, Э.П. Николова¹,
А.Г. Андерс², О.В. Шишкин³, Р.И. Зубатюк³

¹ Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: kkutko@ilt.kharkov.ua

² Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина

³ Институт сцинтилляционных материалов, НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины
пр. Ленина, 60, г. Харьков, 61001, Украина

Статья поступила в редакцию 19 июля 2004 г., после переработки 27 сентября 2004 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование, а также измерения спектра ЭПР монокристалла оротата меди $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$. При комнатной температуре наблюдается одноцентровый спектр ЭПР ромбической симметрии. Определены экстремальные значения g -факторов. Обнаружено низкотемпературное уширение резонансной линии. Предполагается, что оно связано с возникновением ближнего антиферромагнитного порядка, который возникает при приближении к точке Нееля $T_N = 3,2$ К.

Проведено рентгеноструктурне дослідження, а також виміри спектра ЕПР монокристалу оротата міді $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$. При кімнатній температурі спостерігається одноцентровий спектр ЕПР ромбічної симетрії. Визначено екстремальні значення g -факторів. Виявлено низькотемпературне розширення резонансної лінії. Припускається, що воно пов'язане з виникненням ближнього антиферромагнітного порядку, який виникає при наближенні до точки Нееля $T_N = 3,2$ К.

PACS: 76.30.-v, 61.66.Hg

1. Введение

Оротовая кислота является предшественником пиримидиновых оснований нуклеиновых кислот при их биосинтезе. Реакции биопревращений оротовой кислоты протекают в присутствии ферментов. Для их активации и нормального функционирования необходимы ионы металлов. В связи с этим в последнее время появился ряд работ [1,2], посвященных взаимодействию ионов металлов с оротовой кислотой и ее производными. Главное внимание при этом уделяется взаимосвязи между химией ионов металлов и их ролью в жизни организмов.

Дигидрат оротата меди $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ принадлежит к семейству металлоорганических веществ, применяемых в медицине как соединения, обладающие ферментативными свойствами. Для

выяснения общих закономерностей ферментативных реакций необходимо установление равновесных структур данных металлоорганических комплексов. При этом наиболее информативными являются исследования спектров ЭПР ионов Cu^{2+} в подобных металлоорганических соединениях.

В настоящей работе были проведены рентгеноструктурные исследования кристалла дигидрата оротата меди, а также измерения угловых и температурных зависимостей спектров ЭПР ионов Cu^{2+} в этом кристалле. Ввиду слабой связи между молекулами комплексов в кристаллическом состоянии можно предположить, что координация ионов Cu^{2+} в кристаллах солей оротовой кислоты и биологическом растворе слабо различаются [3]. Поэтому спектры ионов Cu^{2+} в кристалле и биологическом растворе можно считать очень близкими.

Метод получения монокристаллических образцов комплекса Cu^{2+} с оротовой кислотой отличался от методов, примененных в работах [1,2]. Авторами этих работ комплексы $[\text{Cu}(\text{Oro})(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{Cu}(\text{Oro})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ были получены соответственно либо через метиловый эфир оротовой кислоты, либо упариванием смеси водных растворов CuCl_2 и оротата калия при комнатной температуре. В нашем случае исходную смесь растворов CuCl_2 и оротата калия отфильтровывали от осадка при комнатной температуре и выдерживали при $T = 5^\circ\text{C}$ в течение недели. Полученные кристаллы весьма совершенной формы имели сине-зеленый цвет и представляли собой вытянутые пластинки со скошенными углами на противоположных сторонах.

С целью уточнения типа комплекса и параметров локального окружения Cu^{2+} были проведены рентгеноструктурные исследования полученных кристаллов.

2. Рентгеноструктурный анализ оротата меди

Рентгеноструктурное исследование оротата меди (брутто-формула $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{Cu}$, молекулярная масса 253,66 а.е.) было проведено при комнатной температуре на автоматическом дифрактометре «Siemens P3/PC» (излучение $\text{MoK}\alpha$, длина волны 0,71073 Å, графитовый монохроматор, $2\theta/\theta$ -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$). Параметры элементарной ячейки: $a = 9,503(3)$ Å, $b = 6,915(2)$ Å, $c = 11,851(3)$ Å, $\beta = 95,22(2)^\circ$, $V = 775,5(3)$ Å³, пространственная группа $P2_1/n$, 4 формульные единицы в элементарной ячейке, рассчитанная плотность кристалла $2,824 \text{ мм}^{-3}$, линейный коэффициент поглощения для $\text{MoK}\alpha$ $2,824 \text{ мм}^{-1}$.

Расшифровку прямым методом и уточнение структуры производили при помощи пакета программ SHELX97 [4]. Структура уточнена по квадратам структурных амплитуд F^2 полноматричным методом наименьших квадратов (МНК) в анизотропном приближении для неводородных атомов и изотропном приближении для атомов водорода. Учет поглощения произведен эмпирически по методу [5]. Окончательные факторы расходимости: $wR_2 = 0,074$ по 2194 отражениям, $R_1 = 0,028$ по 1897 отражениям с абсолютной интенсивностью, величина которой вдвое превышает погрешность ее определения [4], добротность МНК подгонки $S = 1,049$. Координаты атомов приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы — в табл. 2 и 3. Молекулярная структура оротата меди и структура относительно осей a, b, c представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

Таблица 1. Относительные координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры $U(\text{eq})$ (Å²·10³) неводородных атомов, координаты ($\times 10^3$) и изотропные тепловые параметры $U(\text{eq})$ (Å²·10³) атомов водорода в структуре оротата меди.

	x/a	y/b	z/c	$U(\text{eq})$
Cu(1)	1510(1)	7113(1)	9022(1)	18(1)
O(1)	3610(1)	8548(2)	11276(1)	26(1)
O(2)	7826(2)	7147(3)	9995(1)	36(1)
O(3)	4079(1)	5043(2)	6879(1)	26(1)
O(4)	2138(1)	5949(2)	7658(1)	22(1)
O(5)	950(2)	8062(3)	10453(1)	36(1)
O(6)	-379(1)	6179(3)	8536(1)	31(1)
N(1)	5689(2)	7922(2)	10564(1)	19(1)
N(2)	3553(1)	7319(2)	9479(1)	16(1)
C(1)	4235(2)	7946(2)	10462(1)	17(1)
C(2)	6527(2)	7216(3)	9770(2)	21(1)
C(3)	5771(2)	6557(3)	8741(1)	20(1)
C(4)	4340(2)	6624(2)	8660(1)	15(1)
C(5)	3479(2)	5815(2)	7635(1)	18(1)
H(50A)	230(3)	8530(4)	10670(3)	40(7)
H(50B)	1620(5)	8160(5)	10880(3)	59(11)
H(60A)	-960(3)	6280(5)	8930(3)	51(9)
H(60B)	-640(3)	6190(4)	7800(2)	39(7)
H(1N)	6190(3)	8340(5)	11220(3)	47(8)
H(2)	6290(2)	6080(3)	8174(1)	16(5)

Таблица 2. Длины связей (Å) в структуре оротата меди.

Cu(1)–O(5)	1,937(2)
Cu(1)–O(6)	1,945(1)
Cu(1)–O(4)	1,947(1)
Cu(1)–N(2)	1,973(2)
Cu(1)–O(3)*	2,335(1)
O(1)–C(1)	1,250(2)
O(2)–C(2)	1,239(2)
O(3)–C(5)	1,227(2)
O(4)–C(5)	1,281(2)
N(1)–C(2)	1,376(2)
N(1)–C(1)	1,377(2)
N(2)–C(1)	1,352(2)
N(2)–C(4)	1,365(2)
C(2)–C(3)	1,432(2)
C(3)–C(4)	1,355(2)
C(4)–C(5)	1,509(2)

П р и м е ч а н и е: * координаты атома получены с помощью операции симметрии $(-x+0,5, y+0,5, -z+1,5)$.

Таблица 3. Валентные углы (град) в структуре орота меди.

O(5)–Cu(1)–O(6)	93,03(7)	C(4)–N(2)–Cu(1)	111,7(1)
O(5)–Cu(1)–O(4)	174,78(7)	O(1)–C(1)–N(2)	123,2(1)
O(6)–Cu(1)–O(4)	87,76(6)	O(1)–C(1)–N(1)	118,7(2)
O(5)–Cu(1)–N(2)	94,41(7)	N(2)–C(1)–N(1)	118,1(1)
O(6)–Cu(1)–N(2)	164,59(6)	O(2)–C(2)–N(1)	119,5(2)
O(4)–Cu(1)–N(2)	83,65(6)	O(2)–C(2)–C(3)	125,7(2)
O(5)–Cu(1)–O(3)*	91,89(7)	N(1)–C(2)–C(3)	114,7(2)
O(6)–Cu(1)–O(3)*	88,63(6)	C(4)–C(3)–C(2)	118,2(2)
O(4)–Cu(1)–O(3)*	93,29(5)	C(3)–C(4)–N(2)	125,0(2)
N(2)–Cu(1)–O(3)*	104,57(5)	C(3)–C(4)–C(5)	120,8(1)
C(5)–O(3)–Cu(1)**	127,1(1)	N(2)–C(4)–C(5)	114,2(1)
C(5)–O(4)–Cu(1)	115,3(1)	O(3)–C(5)–O(4)	125,2(2)
C(2)–N(1)–C(1)	125,6(2)	O(3)–C(5)–C(4)	119,7(1)
C(1)–N(2)–C(4)	118,3(1)	O(4)–C(5)–C(4)	115,1(1)
C(1)–N(2)–Cu(1)	130,0(1)		

Примечание: * координаты атома получены применением операции симметрии $(-x+0,5, y+0,5, -z+1,5)$;
** координаты атома получены применением операции симметрии $(-x+0,5, y-0,5, -z+1,5)$.

Таким образом, структурные параметры наших кристаллов совпали с параметрами образцов орота меди, используемых в работе [6].

В кристалле орота меди существуют полимерные цепочки вдоль трансляционной оси второго порядка (кристаллографическое направление (010)) за счет дополнительной координации атома меди. Эти цепочки связаны между собой стекинг-взаимодействиями между пиримидиновыми циклами молекул (операция симметрии $(1-x, 1-y, 2-z)$). За счет

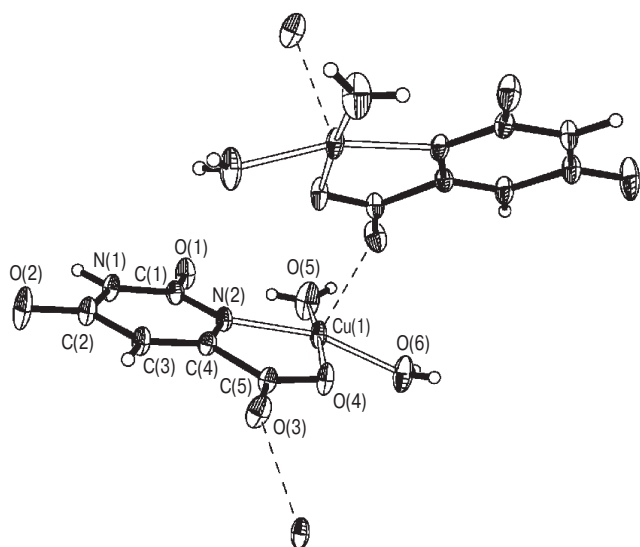


Рис. 1. Молекулярная структура орота меди по данным рентгеноструктурного анализа. Эллипсоиды тепловых колебаний неводородных атомов показаны на уровне 50 % вероятности их локализации.

этих взаимодействий лиганды образуют centrosимметричные димеры, при этом атом N(2) находится практически строго под атомом C(2), плоскости ароматических циклов параллельны и удалены друг

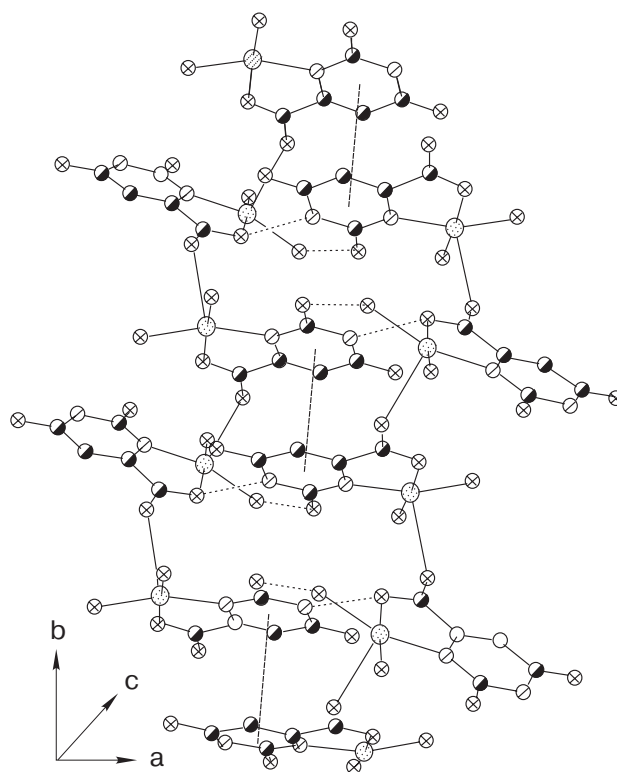


Рис. 2. Структура орота меди относительно осей a , b , c . Штрихованными линиями показаны водородные связи, а также стекинг-взаимодействия между пиримидиновыми кольцами.

от друга на 3,26 Å. В кристалле полимерные цепочки связаны также трехмерной сетью межмолекулярных водородных связей N(1)–H(1N)...O(4) (0,5+x, 1,5–y, 0,5+z) (H...O 1,91 Å, N–H...O 172°), O(5)–H(5OA)...O(3) (–0,5+x, 1,5–y, 0,5+z) (H...O 2,15 Å, O–H...O 158°), O(6)–H(6OA)...O(2) (–1+x, y, z) (H...O 1,88 Å, O–H...O 170°) и O(6)–H(6OB)...O(1) (–0,5+x, 1,5–y, –0,5+z) (H...O 1,88 Å, O–H...O 170°). Таким образом, по данным рентгеноструктурного исследования, локальное окружение иона меди состоит из пяти лигандных атомов: кислорода карбоксильной группы пиримидинового кольца, атомов кислорода двух молекул кристаллизационной воды, атома азота N(2) пиримидинового гетероцикла и атома кислорода карбоксильной группы соседней молекулы пиримидинового кольца.

3. Спектр ЭПР оротата меди

Для исследований спектров ЭПР при комнатной температуре использован спектрометр фирмы JEOL типа YES-ME-3x ($\lambda = 3,2$ см.). Спектры ЭПР при низких температурах получены в интервале температур 2–50 К с помощью спектрометра миллиметрового диапазона ($\lambda = 4$ мм). Внешнее магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом. Погрешность измерения поля не превышала 10^{-3} от номинального значения, а температуры на участке 2–5 К не выше 0,1 К, при $T > 5$ К не выше 0,5 К.

Так как при комнатной температуре кристалл оротата меди принадлежит к моноклинной сингонии, имеет пространственную группу $C_{2h}^2 = P_{21} / n$, содержит четыре молекулы вещества и при этом элементарная и примитивная ячейки совпадают, то локальная симметрия ионов $\text{Cu}^{2+} - C_1$ [7] отвечает за образование в элементарной ячейке двух инверсионно связанных пар ионов меди. Последнее обстоятельство обуславливает образование в элементарной ячейке двух магнитно-неэквивалентных центров ЭПР ионов меди с симметричным разворотом главных осей g -тензоров спектроскопического расщепления по отношению к оси C_2 (ось b) кристалла.

Однако в спектре ЭПР наблюдается один центр. Это, по-видимому, связано с малостью угла разворота локальных осей двух центров относительно оси C_2 кристалла, так что при довольно значительной ширине резонансной линии (~ 50 Э при комнатной температуре) компоненты этих центров в угловых зависимостях спектров не удалось разрешить.

Таким образом, в данном соединении наблюдается одноцентровый спектр ромбической симметрии, описываемый эффективным гамильтонианом

$$\hat{H} = g\mu_B \mathbf{H}\hat{S}, \quad (1)$$

где μ_B — магнетон Бора, \mathbf{H} — магнитное поле.

Как известно [8,9], при значении спина иона $\text{Cu}^{2+} S = 1/2$ (т.е. отсутствие тонкой структуры спектра) спектр ЭПР должен описываться гамильтонианом (1) в случае симметрии кристаллического поля не выше ромбической. Отличие ромбического спектра от моноклинного или триклинного будет заключаться в ориентации главных осей тензора g -фактора — в ромбическом случае эти оси должны совпадать с направлениями a, b, c решетки, в моноклинном случае совпадает одна из осей, в триклинном случае может не совпадать ни одна. В случае оротата меди угол моноклинности мало отличается от $\pi/2$ и поэтому различия в направлениях осей также следует ожидать незначительными.

Для ромбического гамильтониана угловая зависимость эффективного g -фактора должна описываться выражением

$$g^2 = g_z^2 \cos^2 \theta + g_x^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_y^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi, \quad (2)$$

где θ — угол между внешним полем и моноклинной осью C_2 , φ лежит в базисной плоскости (ось b).

Угловые зависимости спектров ЭПР в плоскостях ab (a) и ac (b) при комнатной температуре представлены на рис. 3. Экстремальные значения g -фактора составляют: $g_z = 2,32$, $g_x = 2,14$, $g_y = 2,09$.

Полученное соотношение параметров эффективного g -фактора соответствует ромбически-искаженному октаэдрическому окружению двухвалентного иона меди. Как известно [8], в случае «вытянутого» октаэдра основным орбитальным уровнем этого иона является крамеров дублет $|x^2 - y^2\rangle$, характеризующийся угловым распределением электронной плотности в экваториальной плоскости с максимумами в направлениях лигандных атомов. Для этого состояния компоненты эффективного g -фактора выражаются как

$$g_{||} = 2 - 8\lambda/\Delta, \quad g_{\perp} = 2 - 2\lambda/\Delta, \quad (3)$$

где $g_{||} = g_z$, $g_{\perp} = (g_x^2 \cos^2 \varphi + g_y^2 \sin^2 \varphi)^{1/2}$, λ — параметр спин-орбитального взаимодействия (для свободного иона $\lambda = -830$ см $^{-1}$), Δ — параметр расщепления терма кубической компонентой кристаллического поля. Типичное значение отношения $\lambda/\Delta = -0,05$ [8], поэтому должно выполняться неравенство $g_{||} > g_{\perp}$, причем $(g_{||} - 2)/(g_{\perp} - 2) \approx 4$.

Как видно, соотношение компонент g -фактора соответствует условиям, когда локальный октаэдр вытянут в направлении оси b . Пятикоординированное локальное окружение иона Cu^{2+} в нашем случае

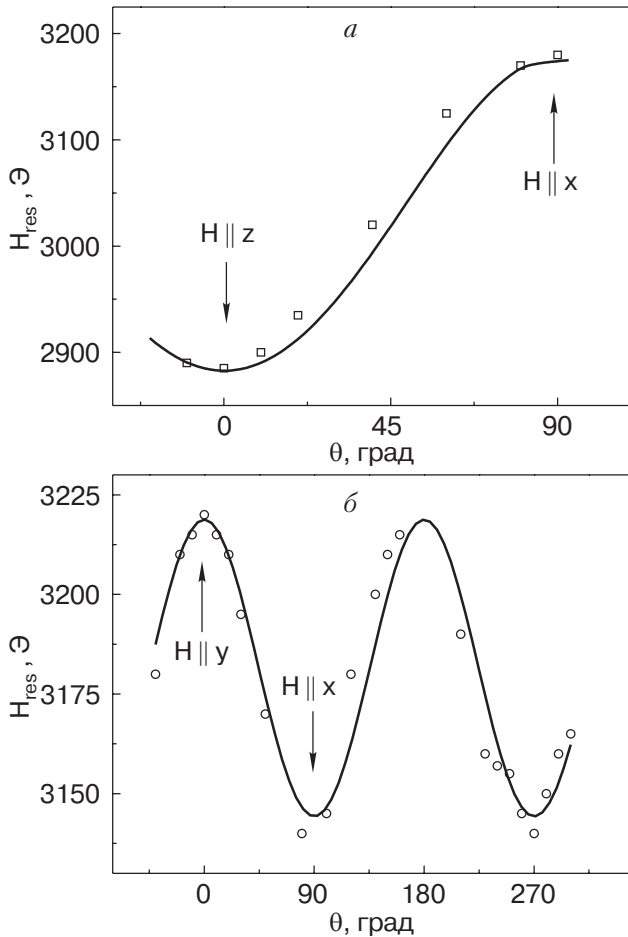


Рис. 3. Угловые зависимости спектров ЭПР в плоскостях ab (а) и ac (б) при комнатной температуре ($\nu = 9,4$ ГГц).

как раз соответствует экстремальному аксиальному искажению октаэдра.

При понижении температуры экстремальные направления и значения компонент эффективного g -фактора сохраняются, что свидетельствует об отсутствии структурных фазовых переходов в системе. В то же время резонансная линия испытывает заметное уширение при $T < 24$ К. Такое поведение спектра можно связать с критическими флуктуациями в области ближнего магнитного порядка, предшествующими точке T_N -перехода в антиферромагнитно-упорядоченное состояние. На этом температурном участке ширину линии можно представить в виде [10]

$$\Delta H \sim (T - T_N)^{-n}. \quad (4)$$

При оптимальном описании процесса критического уширения, представленного на рис. 4, $n = 0,44$, что является типичным значением показателя степени для трехмерной магнитной системы. Трехмерное магнитное упорядочение свидетельствует

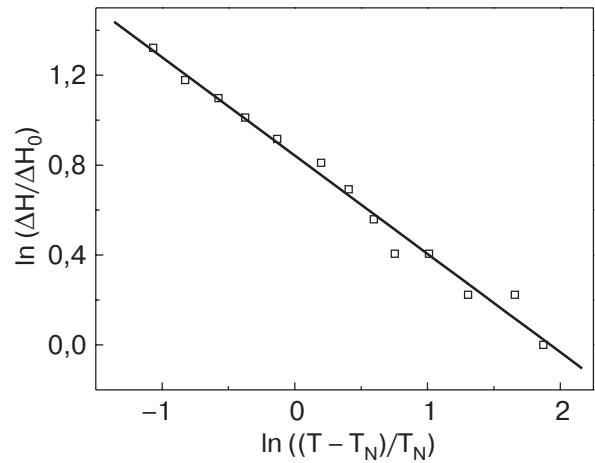


Рис. 4. Температурная зависимость ширины линии ЭПР в ороте меди ($\nu = 72,81$ ГГц, плоскость ab). Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — расчет по соотношению (4). ΔH_0 — ширина резонансной линии при $T = 24$ К.

ет о том, что в такой кристаллической структуре отсутствуют явно выделенные цепочки или плоскости обменно-связанных ионов меди. Представленное на рис. 4 описание полученного в эксперименте низкотемпературного уширения в соответствии с (4) для всех температур в области $T < 24$ К позволило определить значение $T_N = (3,2 \pm 0,5)$ К. Обработка экспериментальных результатов проведена по методу наименьших квадратов для всего диапазона критического уширения. Температуре 3,2 К соответствует минимум суммарного среднеквадратичного отклонения, а погрешность в определении T_N получена по 10% отклонению этой величины.

4. Выводы

В результате проведенных исследований установлено следующее.

Основным орбитальным состоянием иона Cu^{2+} в ороте меди является $|x^2 - y^2\rangle$. Это состояние соответствует случаю вытянутого октаэдра. Реализующаяся в данном соединении пятикоординированная конфигурация лигандов может рассматриваться как вариант экстремально вытянутого октаэдра. Оротат меди является трехмерным низкотемпературным антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = (3,2 \pm 0,5)$ К.

1. Т.В. Там На, А.М. Larsson-Galibert, P. Castan, and J. Jaud, *J. Chem. Cryst.* **29**, 565 (1999).
2. G. Maistralis, A. Koutsodimou, and N. Katsaros, *Trans. Met. Chem.* **25**, 166 (2000).
3. Н.Н. Власова, Н.К. Давиденко, *Коорд. химия* **9**, 1470 (1983).

4. G.M. Sheldrick, *SHELX97. Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)*, University of Göttingen, Germany (1997).
5. N.W. Alcock, *Crystallographic Computing*, F.R. Ahmed, S.R. Hall, and C.P. Huber (eds.), NY (1970), p. 271.
6. S. Parkin, B. Moezzi, and H. Hope, *J. Appl. Cryst.* **28**, 53 (1995).
7. *International Tables for X-Ray Crystallography*, Birmingham (1952), p.101.
8. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, Москва (1972).
9. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва (1972).
10. H. Mori and K. Kawasaki, *Progr. Theor. Phys.* **26**, 971 (1962).

EPR spectrum and magnetic ordering of copper orotate

K.V. Kutko, A.I. Kaplienko, E.P. Nikolova, A.G. Anders, O.V. Shishkin, and R.I. Zubatuk

The x-ray study and measurements of the EPR spectrum of copper orotate single crystals $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ were carried out. The EPR spectrum of copper orotate exhibits a single line of rhombic anisotropy at room temperature. The extremal values of effective g -factors were obtained. A low-temperature broadening of the resonance line was observed. This is supposed to be due to the occurrence of a short-range anti-ferromagnet order preceding the Neel point $T_N = 3.2$ K.