

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MAGNETES MOLECULARES

COMPOSTOS DE COBRE(II) DE BAIXA DIMENSÃO COM
ÁCIDOS CARBOXÍLICOS COMO LIGANDOS



Ana Fátima Pereira Leite de Magalhães

Departamento de Física

Universidade de Coimbra

Tese submetida para obtenção de grau de

Mestre em Engenharia Física (MSc)

Julho de 2011

RESUMO

Os magnetes moleculares serviram de fonte de inspiração para a realização deste projecto. O objectivo deste trabalho consistia na síntese, determinação estrutural e estudo das propriedades magnéticas de novos materiais.

Para a obtenção de novos magnetes moleculares, os compostos foram sintetizados utilizando vários sais do metal de transição cobre(II). Os ligandos mais utilizados foram a fenantrolina e o ácido oxâmico.

Foram obtidas sete novas estruturas, com formação de elementos de baixa dimensão: desde monómeros a dímeros, cadeias infinitas e camadas.

Foram medidas as propriedades de vários dos compostos obtidos de forma a avaliar a força da interacção magnética entre iões metálicos nas várias estruturas. Os dados experimentais foram ajustados recorrendo a diferentes modelos teóricos, como o de Curie-Weiss, Bleaney-Bowers e Bonner&Fisher.

ABSTRACT

Molecular magnets were used as a source of inspiration for this project. The goal of this study consisted in the synthesis, structure determination and study of magnetic properties of new materials.

To obtain new molecular magnets, all the compounds that were synthesized using several salts from a unique transition metal, copper(II). The most used ligands in the synthesis were phenanthroline and the oxamic acid.

Seven new structures were obtained with the formation of low dimension elements from monomers to dimers, infinite chains and layers.

Properties of several compounds obtained were measured in order to evaluate the strength of magnetic interaction between metal ions in various structures. The experimental data were fitted using different theoretical models, like Curie-Weiss, Bleaney-Bowers and Bonner&Fisher.

Aos meus Pais. Obrigada!

AGRADECIMENTOS

O meu principal agradecimento à minha orientadora, a Dr^ª Manuela Ramos Silva, por me ter aceite no CEMDRX. O meu muito obrigada, do fundo da minha alma, pelo tempo dispendido comigo, por tudo que me ensinou, pela sua simpatia e amizade. Ficará para sempre no meu coração!

Em segundo lugar, um obrigada a todas as pessoas que dentro do Departamento de Física me ajudaram no decorrer deste projecto, quer a nível pessoal quer a nível científico.

Ao meus pais, por tudo o que fizeram por mim! Sem o apoio, o carinho e a ajuda deles nada disto seria possível!

E finalmente, um especial agradecimento ao Pedro Fonseca. Já sabes!

Obrigada por tudo a todos!

CONTEÚDO

Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tabelas.....	xv
1. Introdução.....	1
1.1. Magnetes Moleculares.....	1
1.2. Plano da Tese.....	3
2. Teoria Elementar de Difracção de Raios-X.....	5
2.1. Introdução.....	5
2.2. Geometria de Difracção.....	6
2.2.1. Lei de Bragg.....	6
2.3. Intensidade de difracção.....	7
2.3.1. Dispersão por um electrão.....	7
2.3.2. Dispersão por um átomo.....	7
2.3.3. Dispersão por uma célula unitária.....	8
2.4. Correccção da intensidade dos feixes difractados.....	9
2.5. Métodos directos.....	9
2.5.1. Introdução.....	9
2.5.2. Relações matemáticas.....	10
2.5.3. Estruturas invariantes e semi-invariantes.....	11
2.5.4. Determinação de estruturas por Métodos Directos.....	12
3. Magnetismo Molecular.....	15
3.1. Susceptibilidade Magnética.....	15
3.2. Classificação dos materiais magnéticos.....	16
3.2.1. Diamagnetismo.....	17

3.2.2. Paramagnetismo	17
3.2.3. Ferromagnetismo	18
3.2.4. Antiferromagnetismo	20
3.3. Lei de Curie	20
3.4. Lei de Curie-Weiss	22
3.5. Dependência do Campo e da Temperatura	23
3.5.1. Susceptibilidade vs Temperatura	23
3.5.2. Produto Susceptibilidade Temperatura vs Temperatura	23
3.5.3. Temperatura vs Inverso da Susceptibilidade.....	24
3.6. Susceptibilidade segundo Bleaney-Bowers	25
3.7. Susceptibilidade segundo Bonner-Fisher	25
3.8. Efeito do campo cristalino num ião coordenado por ligandos orgânicos.....	26
3.8.1. Complexos octaédricos (ML_6)	26
3.8.2. Complexos em estrutura piramidal quadrangular (ML_5).....	28
4. Equipamento Experimental.....	31
4.1. Difractómetro Bruker Advanced X-Ray - APEX II.....	31
4.1.1. Geometria Kappa	32
4.1.2. Detector APEX II CCD	34
4.1.3. Software	34
4.2. Magnetómetros.....	35
4.2.1. Magnetómetro SQUID S700X	35
4.2.2. MPMS [®] - Magnetic Property Measurement System	40
5. Síntese e Crescimento de Cristais.....	43
5.1. Introdução	43
5.2. Técnicas utilizadas no crescimento de cristais	44
5.3. Selecção e montagem dos cristais.....	45
5.4. Sínteses	46
5.4.1. Evaporação do solvente à temperatura ambiente	47
5.4.2. Processo hidrotermal	49
5.4.3. Tubo de ensaio	53
6. Compostos de Coordenação com o ião Cobre (II).....	55
6.1. Introdução	55
6.2. Compostos de coordenação com o ião Cobre (II): Monómeros	56

6.2.1. (6-bromopicolinato- k^2N,O)(nitrato- k^2O,O') de cobre(II) dihidratado	56
6.2.2. (dioxamato- k^2O,O') de cobre(II) dihidratado	61
6.3. Compostos de coordenação com o íão Cobre (II): Cadeias	67
6.3.1. Composto Pirazinadicarboxilato de cobre(II).....	67
6.3.2. Composto derivado do Piridil-policarboxilato.....	71
6.3.3. $[Cu(idm)(Phen)]_N$	77
6.3.4. catena- $[(\mu_3-5-Nitroisophatalato)(1,10-phenanthroline)copper]$ - AXALOA.....	81
6.4. Compostos de coordenação com o íão Cobre (II): Dímeros	87
6.4.1. $[Cu_2(iso)(phen)_4]3iso$	87
6.5. Compostos de coordenação com o íão Cobre (II): Camadas	94
6.5.1. catena-(oxamato- k^2O,O')cloreto de cobre(II) hidratado.....	94
7. Conclusão e Trabalho Futuro.....	99
Bibliografia	101
Anexos.....	105

LISTA DE FIGURAS

1.1: Vários exemplos de SMM.....	2
2.1: Representação da reflexão dos Raios-X de um cristal, reflexão de Bragg.....	6
3.1: Susceptibilidade Magnética – valores da susceptibilidade mássica dos elementos da tabela periódica, em função do número atómico.....	16
3.2: Domínios Magnéticos.....	19
3.3: Histerese.....	19
3.4: Alinhamento antiferromagnético.....	20
3.5: Representação da Lei de Curie-Weiss quando comparada com a Lei de Curie.....	22
3.6: Representação gráfica da susceptibilidade em função da temperatura.....	23
3.7: Representação gráfica do produto susceptibilidade temperatura em função da temperatura ..	24
3.8: Representação gráfica do inverso da susceptibilidade em função da temperatura.....	24
3.9: Representação do sistema de eixos cartesianos num complexo octaédrico, ML_6	26
3.10: Divisão da orbital d nos cinco níveis degenerados, num ambiente octédrico.....	27
3.11: Representação do sistema de eixos cartesianos numa estrutura piramidal quadrangular.....	28
3.12: Diagrama de correlação orbital para a conversão $ML_6 (O_h)$ em $ML_5 (C_{4v})$	28
4.1: Difractómetro Bruker AXS APEX II.....	31
4.2: Goniómetro de quatro círculos a) com geometria Eurliana; b) com geometria kappa.....	33
4.3: Componentes do goniómetro Kappa 4 círculos.....	33
4.4: Detector APEX II CCD.....	34

4.5: Magnetómetro S700X utilizado no ITN	36
4.6: Representação do efeito dos pares de Cooper, numa junção Josephson.	37
4.7: Sinal característico da amostra detectado pela bobina de segunda ordem.	38
4.8: Esquema ilustrativo dos componentes do sistema criogénico	39
4.9: Magnetómetro MPMS ^(R) utilizado na Universidade de Valência.....	40
5.1: Técnica do Tubo de ensaio.....	44
5.2: Processo hidrotermal – cápsula de teflon (em cima) e forno (em baixo).....	45
5.3: Suporte do monocristal, base em plasticina, agulha de vidro e na ponta o cristal.	46
5.4: Resultados obtidos para a técnica hidrotermal (gráfico da esquerda) e da evaporação do solvente à temperatura ambiente (gráfico da direita).	54
6.1: Desenho ORTEP do complexo (6-bromopicolinato- k^2N,O)(nitrato- k^2O,O') de cobre(II) dihidratado - Os elipsoídes foram desenhados a 50% da probabilidade electrónica.	57
6.2: Coordenação poliédrica do complexo (6-bromopicolinato- k^2N,O)(nitrato- k^2O,O') de cobre(II) dihidratado - Coordenação em torno do ião metálico Cu(II).....	57
6.3: Empacotamento cristalino do complexo (6-bromopicolinato- k^2N,O)(nitrato- k^2O,O') de cobre(II) dihidratado – Diagrama da estrutura cristalina e o seu empacotamento na célula unitária. As linhas tracejadas representam as ligações de hidrogénio.....	59
6.4: Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para o (6-bromopicolinato- k^2N,O)(nitrato- k^2O,O') de cobre(II) dihidratado, para um campo de 2T.....	60
6.5: Desenho ORTEP do complexo (dioxamato- O,O') de cobre(II) dihidratado - Os elipsoídes foram desenhados a 50% da probabilidade electrónica	63
6.6: Empacotamento cristalino do complexo (dioxamato- O,O') de cobre(II) dihidratado.– Diagrama da estrutura cristalina e o seu empacotamento na célula unitária.	64
6.7: Representação gráfica da dependência da susceptibilidade (superior), inverso da susceptibilidade (intermédio) e produto susceptibilidade temperatura (inferior) com a temperatura para o complexo (dioxamato- O,O') de cobre(II) dihidratado.....	65
6.8: Representação gráfica da magnetização em função do campo aplicado para uma temperatura constante de 4 K para o complexo (dioxamato- O,O') de cobre(II) dihidratado.....	65
6.9: Desenho ORTEP do complexo pirazinadicarboxilato de cobre(II).....	68
6.10: Formação de cadeias do complexo pirazinadicarboxilato de cobre(II).....	70

6.11: Curvas do inverso da susceptibilidade (gráfico superior) e produto susceptibilidade temperatura (gráfico inferior) do complexo pirazinadicarboxilato de cobre(II).	70
6.12: Curva da magnetização em função do campo aplicado para uma temperatura de 4 K, do complexo pirazinadicarboxilato de cobre(II).	71
6.13: Desenho ORTEP do composto derivado do piridil-policarboxilato	73
6.14: Formação de cadeias do composto derivado do piridil-policarboxilato.	75
6.15: Curvas da susceptibilidade (gráfico superior), inverso da susceptibilidade (gráfico intermédio) e do produto susceptibilidade temperatura (gráfico inferior) do composto derivado do piridil-policarboxilato.....	76
6.16: Imagem ORTEP do complexo $[\text{Cu}(\text{idm})(\text{phen})]_n$	78
6.17: Empacotamento cristalino do complexo $[\text{Cu}(\text{idm})(\text{phen})]_n$	80
6.18: Formação de cadeias segundo o eixo c.....	81
6.19: Imagem ORTEP do complexo AXALOA	83
6.20: Formação das cadeias do composto AXALOA, segundo o eixo b.....	84
6.21: Formação das camadas do AXALOA, segundo o plano bc.....	84
6.22: Representação gráfica do produto da susceptibilidade temperatura em função da temperatura, realizada no ITN (gráfico da esquerda) e na Universidade de Valência (gráfico da direita).....	85
6.23: Representação gráfica do produto susceptibilidade temperatura em função da temperatura, realizada na Universidade de Valência.....	86
6.24: Imagem ORTEP do complexo $[\text{Cu}_2(\text{iso})(\text{phen})_4]3\text{iso}$	88
6.25: Rede de Ligações de Hidrogénio do complexo $[\text{Cu}_2(\text{iso})(\text{phen})_4]3\text{iso}$	91
6.26: Curva da susceptibilidade (gráfico superior), inverso da susceptibilidade (gráfico intermédio) e produto da susceptibilidade temperatura (gráfico inferior) em função da temperatura do complexo $[\text{Cu}_2(\text{iso})(\text{phen})_4]3\text{iso}$	92
6.27: Desenho ORTEP do complexo catena-(oxamato- $k^2\text{O},\text{O}'$)cloreto de cobre(II) hidratado	96
6.28: Formação de camadas do complexo catena-(oxamato- $k^2\text{O},\text{O}'$)cloreto de cobre(II) hidratado.	97

Lista de Tabelas

1.1: Alguns atributos representativos de magnetos moleculares.	3
3.1: Valores da susceptibilidade magnética para materiais diamagnéticos à temperatura ambiente.	17
3.2: Valores da susceptibilidade magnética para materiais paramagnéticos à temperatura ambiente	18
3.3: Momentos magnéticos calculados e obtidos (valores de spin) para alguns complexos metálicos octaédricos.	22
3.4: Propriedades magnéticas de alguns complexos metálicos, para valores de spin	29
4.1: Especificações técnicas do CCD.	35
4.2: Algumas especificações do S700X.	37
5.1: Sínteses elaboradas com o Ácido 1,3-Fenilenodiacético.	47
5.2: Sínteses elaboradas com o Ácido Trimetilsililacético.	48
5.3: Sínteses elaboradas com o Ácido Oxâmico.	48
5.4: Sínteses elaboradas com o Ácido 1,4,5,8-Naftalenotetracarboxílico-1,8-monoadrido.	49
5.5: Sínteses elaboradas com o Ácido 5-Nitroisoftálico.	49
5.6: Sínteses elaboradas com o Ácido 2,2'-Biquinolina-4,4'-Dicarboxílico sal dipotássico trihidratado.	50
5.7: Sínteses elaboradas com o Ácido 5-Aminoisoftálico.	50
5.8: Sínteses elaboradas com o Ácido 2,7-Di- <i>tert</i> -butil-9,9-Dimetilxanteno-4,5-Dicarboxílico.	51
5.9: Sínteses elaboradas com o Ácido Isoftálico.	52

5.10: Sínteses elaboradas com 4-Cianobenzóico e vários sais metálicos de Cu(II).	53
5.11: Sínteses elaboradas com 3-Cianobenzóico e vários sais metálicos de Cu(II).	54
6.1: Características do cristal, condições de recolha e refinamento do complexo (6-bromopicolinato- k^2N,O)(nitrato- k^2O,O') de cobre(II) dihidratado.....	58
6.2: Comprimento de ligação (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) do complexo (6-bromopicolinato- k^2N,O)(nitrato- k^2O,O') de cobre(II) dihidratado.....	59
6.3: Geometria das ligações de hidrogénio do complexo (6-bromopicolinato- k^2N,O)(nitrato- k^2O,O') de cobre(II) dihidratado.	60
6.4: Características do cristal, condições de recolha e refinamento do complexo (dioxamato- O,O') de cobre(II) dihidratado.	62
6.5: Comprimento de ligação (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) do complexo (dioxamato- O,O') de cobre(II) dihidratado.....	63
6.6: Características do cristal, condições de recolha e refinamento do complexo pirazinadicarboxilato de cobre(II).....	69
6.7: Características do cristal, condições de recolha e refinamento do composto derivado do piridil-policarboxilato.....	74
6.8: Comprimento de ligação (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) do composto derivado do piridil-policarboxilato.	75
6.9: Características do cristal, condições de recolha e refinamento do complexo $[Cu(idm)(phen)]_n$	79
6.10: Comprimento de ligação (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) do complexo $[Cu(idm)(phen)]_n$	80
6.11: Características do cristal, condições de recolha e refinamento do complexo AXALOA.....	82
6.12: Valores obtidos para a Constante de Curie, parâmetro de Weiss e momento magnético efectivo, no magnetómetro SQUID e MPMS [®]	85
6.13: Características do cristal, condições de recolha e refinamento do complexo $[Cu_2(iso)(phen)_4]3iso$	89
6.14: Comprimento de ligação (Å) e ângulos de valência ($^\circ$) do complexo $[Cu_2(iso)(phen)_4]3iso$	90
6.15: Ligações de hidrogénio do complexo $[Cu_2(iso)(phen)_4]3iso$	91
6.16: Características do cristal, condições de recolha e refinamento do catena-(oxamato- k^2O,O')cloreto de cobre(II) hidratado.....	95

6.17: Comprimento de ligação (Å) e ângulos de valência (°) do complexo catena-(oxamato- k^2O,O')cloreto de cobre(II) hidratado.....	96
---	----

1. INTRODUÇÃO

1.1. Magnetes Moleculares

O Magnetismo Molecular é um ramo da nanotecnologia, que engloba o *design*, síntese e estudo de propriedades de novos materiais moleculares magnéticos, os magnetes moleculares. Pode-se considerar uma disciplina relativamente recente.

Os magnetes desempenham um papel proeminente na sociedade actual, exemplo disso, são o telemóvel e o gravador de cassetes. Em 1999, a sua produção rendeu mais de 30 biliões de dólares, projectando-se um aumento de 10% a ano. (MILLER, 2002)

Actualmente, existem magnetes que são constituídos essencialmente por cobre, cobalto e níquel, ligas metálicas e óxidos metálicos. O objectivo não é substituir os magnetes existentes, mas sim torná-los mais funcionais, ou seja, obter uma partícula capaz de guardar uma maior quantidade de informação. A nanopartícula mais pequena, de cobalto, têm a capacidade de armazenar 3 biliões de bits, ou 3 Gb numa área de 1 cm². (RITTER, 2004)

Os pioneiros do magnetismo molecular, foram Bleaney e Bowers, em 1951, com o estudo do modelo singleto-triplete na interpretação das propriedades magnéticas do acetato de cobre(II). Somente nos anos 90, com a descoberta do primeiro sólido de base molecular com magnetização espontânea, este ramo recebeu um forte impulso. (MROZINSKI, 2005)

Um dos principais objectivos do magnetismo molecular, é a obtenção de *Single-Molecule-Magnets* (SMM's), magnetes moleculares constituídos por uma única molécula. O que são os SMM? São compostos, constituídos por agregados com vários spins que interagem entre si, mas cujos agregados estão afastados na rede cristalina sendo a interacção magnética entre eles desprezável.

Em 1980, Lis sintetizou o primeiro SMM, o acetato de manganésio 12 ou Mn_{12} , de fórmula $[Mn_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4O_{12}] \cdot 2CH_3COOH \cdot 4H_2O$, figura 1.1. (LIS, 1980) No estado fundamental, este cluster possui um spin total $S=10$, devido aos oito íões de Mn^{3+} (spin 2, spin up) que rodeiam os quatro íões de Mn^{4+} (spin 3/2, spin down). Este é apenas um dos casos mais conhecidos de SMM. Outro exemplo, é o caso do Fe_4 , com um spin total $S=5$, devido aos três íões de Fe^{3+} (spin 5/2) spin up e um íão spin down. (CHRISTOU, *ET AL.* 2000)

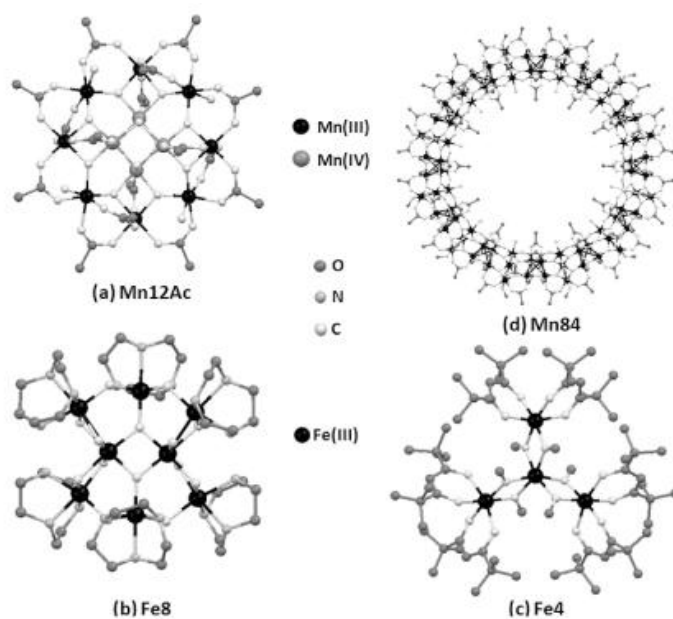


Figura 1.1: Vários exemplos de SMM.

O principal objectivo desta nova área do magnetismo molecular consiste:

- na obtenção de moléculas com elevado número de íões metálicos;
- maior momento magnético de spin resultante;
- maior temperatura de bloqueio.

O primeiro objectivo já foi alcançado: o agregado Mn_{84} (diâmetro exterior 4.2 nm, espessura 1.2 nm e diâmetro interno 1.9 nm); até ao momento o Mn_{19} foi o complexo que apresentou maior valor de spin $S = 83/2$. Apenas o último objectivo não foi alcançado, apesar de recentemente publicado, um agregado hexamanganês(II) com spin $S = 12$, com uma temperatura inferior a 4.5 K. Estas características irão permitir a aplicação em, por exemplo, dispositivos de armazenamento de informação. (GATTESCHI, *ET AL.* 2008)

Os SMM's, além do tamanho, têm outras vantagens sobre os magnetes inorgânicos tradicionais. Os SMM's têm um tamanho uniforme, são solúveis em solventes orgânicos, ao contrário dos magnetes tradicionais constituídos por blocos e insolúveis (que os tornam

exclusivos e imponentes). (RITTER, 2004) Mais características destes materiais encontram-se na tabela 1.1.

Tabela 1.1: Alguns atributos representativos de magnetos moleculares. [Fonte: MILLER AND EPSTEIN, 2000]

Baixa densidade
Flexibilidade mecânica
Ajuste das propriedades por meio da química orgânica
Alta susceptibilidade magnética
Alta magnetização
Compatibilidade com polímeros para a formação de compostos
Transparência
Biocompatibilidade

Como podemos ver, o magnetismo molecular sofreu um enorme avanço nas últimas décadas. Nos próximos tempos, será possível ler os avanços no magnetismo molecular, em por exemplo, aplicações biológicas.

1.2. Plano da Tese

No presente capítulo apresentarei um esboço do conteúdo da tese, acompanhado de uma breve descrição de cada capítulo.

No segundo capítulo, Teoria Elementar da Difracção de Raios-X, poderemos encontrar uma introdução sucinta sobre a teoria elementar de difracção de Raios-X. Neste mesmo capítulo serão discutidos os aspectos teóricos da difracção de Raios-X, bem como as correções que se utilizam nos feixes difractados. Também serão expostos as bases matemáticas da resolução de estruturas cristalinas com os dados obtidos da difracção de Raios-X, recorrendo a um *software* de refinamento estrutural.

No terceiro capítulo, Magnetismo Molecular, apresentarei resumidamente os conceitos mais gerais e utilizados neste ramo da Física da Matéria Condensada. Apenas estarão expostos os conceitos úteis e essenciais para uma melhor compreensão das características e interacções magnéticas.

O quarto capítulo, intitulado Equipamento e Método Experimental, será dedicado à exposição do equipamento experimental necessário para a realização deste projecto. Serão descritos os aparelhos utilizados quer em Coimbra, quer no ITN.

No quinto capítulo, Processo de Síntese e Crescimento dos Cristais, estará descrito todo o processo de síntese e crescimento de cristais realizado durante o trabalho. Encontrar-se-ão explicadas as técnicas de síntese utilizadas e ainda listas de todas as sínteses realizadas.

No sexto capítulo, Compostos de Coordenação com o íon Cobre (II), serão apresentados todos os resultados obtidos no âmbito do estudo de materiais com propriedades magnéticas. Neste mesmo capítulo estão descritas as estruturas obtidas e os estudos magnéticos realizados para cada composto.

Por fim, o último capítulo, serão apresentadas as considerações finais do trabalho realizado.

ARTIGOS PUBLICADOS EM REVISTAS DA ESPECIALIDADE

1. Joana A. Silva, Ana Pereira Magalhães, Manuela Ramos Silva, Abílio J. F.N. Sobral and Laura C. J. Pereira. *Diaqua(6-bromopicolinato- k^2N,O)(nitrato- k^2O,O')copper(II)*. Acta Cryst. (2011). E67, m160

POSTERS APRESENTADOS EM CONFERÊNCIAS

1. *Structural and magnetic properties of a bromopicolinato-copper coordination compound*, Casablanca, Marrocos
2. *Low-dimensional copper coordination compounds*, Guimarães, Portugal

2. TEORIA ELEMENTAR DE DIFRACÇÃO DE RAIOS-X

2.1. Introdução

Os Raios-X, foram descobertos em 1895 por W. C. Roentgen, e são ondas electromagnéticas cujo comprimento de onda, λ , se situa na ordem do Å (10^{-8} cm). Esta ordem de grandeza coincide com o espaçamento dos átomos numa rede cristalina, pois esta é a distância típica interatómica em sólidos cristalinos.

A difracção de Raios-X ocorre quando um feixe de luz não polarizada, designada por radiação incidente, incide sobre um electrão e este vibra com a mesma frequência do feixe de luz, absorvendo e emitindo energia em todas as direcções como Raios-X. Esta radiação possui a mesma frequência da radiação incidente, ou seja, o mesmo comprimento de onda.

A difracção de Raios-X é uma das técnicas mais utilizadas para estudar e determinar as fases cristalinas presentes em materiais, permitindo a identificação da composição química, estrutura dos compostos presentes, sendo essencial para uma melhor compreensão da organização estrutural de compostos cristalinos.

2.2. Geometria de Difracção

2.2.1. LEI DE BRAGG

Em 1913, W. H. e W. L. Bragg descobriram que quando um feixe de Raios-X monocromático, com um determinado comprimento de onda incide na superfície de uma material cristalino, é reflectido e são observados picos de grande intensidade de radiação dispersa segundo determinadas direcções. A equação de Bragg estabelece essas direcções, através de um princípio de interferência construtiva:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda do Raios-X incidente, d a distância interplanar e θ o ângulo de difracção.

O modelo referente à Lei de Bragg está ilustrado na figura 2.1, onde o cristal encontra-se representado por um conjunto de planos paralelos. O feixe incidente é parcialmente reflectido em cada um desses planos, e depois são recolhidos por um detector

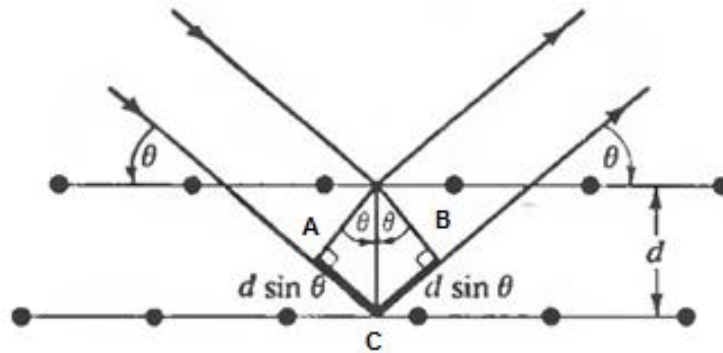


Figura 2.1: Representação da reflexão dos Raios-X de um cristal, reflexão de Bragg. [Fonte: ASHCROFT, 1976]

A lei de Bragg pode ser facilmente obtida por construção geométrica, devido à existência da interferência construtiva da radiação dispersa, que terá que ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda:

$$n\lambda = AC + CB \quad (2.2)$$

Considerando o triângulo rectângulo, pelo teorema de Pitágoras, obtemos a relação entre a distância interplanar, o ângulo de difracção e a distância percorrida pelo feixe:

$$AC = d \sin \theta \quad (2.3)$$

como a distância $AC = CB$, substituindo a equação (2.2) em (2.3) obtemos a lei de Bragg.

Assim, dos feixes difractados, poderemos determinar a intensidade da radiação, que posteriormente será importante para a determinação da estrutura do composto.

2.3. INTENSIDADE DE DIFRAÇÃO

2.3.1. DISPERSÃO POR UM ELECTRÃO

O processo de dispersão do feixe de Raios-X pelos electrões confere ao feixe difractado um determinado grau de polarização. Consequentemente, num dado ponto, a intensidade da onda dispersa por um electrão varia com o ângulo 2θ entre o feixe incidente e o feixe disperso, de acordo com a equação de Thomson,

$$I_e = I_0 \left(\frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} \right) \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.4)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, e e m são, respectivamente, a carga e massa do electrão, c a velocidade da luz no vazio e r a distância entre o electrão e o ponto considerado.

A quantidade expressão por $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$ designa-se por factor de polarização.

2.3.2. DISPERSÃO POR UM ÁTOMO

Aquando da incidência de um feixe de Raios-X num átomo, os electrões atómicos absorvem a energia emitida pelo feixe e dispersam essa energia em todas as direcções. Estes electrões, não se encontram isolados, encontram-se em torno do núcleo atómico, formando uma nuvem electrónica. Isto implica que a dispersão que consideramos ser de um átomo, é na realidade a dispersão dos electrões constituintes da nuvem. Sendo assim, temos de ter em consideração as regiões da nuvem electrónica em que existe diferenças de fase entre os raios dispersivos.

O poder dispersivo de um átomo traduz-se pelo factor atómico de difracção e define-se como a razão entre a amplitude dispersa por um átomo e a amplitude dispersa por um electrão situado no centro do átomo

$$f_a = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) dV \quad (2.5)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade electrónica do átomo, assim $\rho(\vec{r})dV$ indica a probabilidade de encontrar um electrão no elemento de volume dV , cujo vector posicional em relação à origem é o vector, \vec{r} ; \vec{k} é o vector difracção definidor por:

$$\vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \Leftrightarrow \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} (\hat{s}_f - \hat{s}_i) \quad (2.6)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, \vec{k}_f e \vec{k}_i são os vectores de onda da radiação dispersa e incidente, respectivamente, \hat{s}_f e \hat{s}_i os vectores unitários que definem as direcções e sentidos dos feixes disperso e incidente.

2.3.3. DISPERSÃO POR UMA CÉLULA UNITÁRIA

A dispersão por uma célula unitária depende da forma como os átomos estão distribuídos no seu interior, ao passo que, a dispersão por um átomo depende da distribuição dos electrões. Os diversos átomos constituintes da célula unitária vão dispersar a radiação incidente com diferenças de fase que dependem das suas posições na célula unitária, sendo o poder de dispersão de cada átomo dado pelo seu factor atómico de difracção.

O poder de dispersão da célula unitária é expresso pelo factor de estrutura. O factor de estrutura, $F(\vec{k})$, segundo a direcção \vec{k} , é dado pela razão entre o poder de dispersão da célula unitária e o poder de dispersão de um electrão colocado na origem da célula unitária,

$$F(\vec{k}) = \sum_j f_j(\vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) \quad (2.7)$$

onde o somatório é feito para todos os átomos da célula unitária, f_j é o factor atómico de difracção do átomo j e \vec{k} é o vector difracção definido anteriormente. O factor de estrutura também pode ser escrito na seguinte forma:

$$F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl) \quad (2.8)$$

onde

$$A(hkl) = \sum_j f_j(hkl) \cos 2\pi(hx_j + ky_j + zl_j) \quad (2.9)$$

$$B(hkl) = \sum_j f_j(hkl) \sin 2\pi(hx_j + ky_j + zl_j) \quad (2.10)$$

Pode-se definir uma fase, Φ_{hkl} , associada a cada factor de estrutura:

$$\text{tg} \Phi_{hkl} = \frac{B(hkl)}{A(hkl)} \quad (2.11)$$

O factor estrutura pode ser reescrito da seguinte forma:

$$F(hkl) = |F(hkl)| \exp i\Phi_{hkl} \quad (2.12)$$

Por sua vez, a função da densidade electrónica de um cristal pode ser desenvolvida em série de Fourier da seguinte forma:

$$\rho(hkl) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) \exp[-2\pi(hx + ky + lz)] \quad (2.13)$$

onde x, y, z são as coordenadas fraccionárias de um ponto da célula unitária com volume V .

Os máximos de densidade electrónica localizam-se nas posições atómicas. Sendo assim, ao conhecermos os factores de estrutura conseguimos determinar a estrutura do cristal.

2.4. CORRECÇÃO DA INTENSIDADE DOS FEIXES DIFRACTADOS

As noções anteriormente apresentadas, apenas serão verídicas se forem corrigidos os valores da intensidade de acordo com as condições experimentais, com o intuito de se obter factores de estrutura correctos. As correcções às intensidades serão válidas para as experiências de difracção por monocristal. Alguns exemplos de correcções às intensidades são, por exemplo:

- Factor de Lorentz;
- Correcção de polarização;
- Factor de multiplicidade;
- Factor de absorção;
- Extinção;
- Factores de temperatura;
- Dispersão anómala.

2.5. MÉTODOS DIRECTOS

O principal objectivo da análise estrutural, a partir dos dados de difracção, é obter a distribuição de densidade dos electrões atómicos na célula unitária, que na prática, são as posições atómicas máximas no mapa de densidade electrónica.

2.5.1. INTRODUÇÃO

Designam-se por *Métodos Directos*, aqueles que por relações matemáticas determinam as fases dos factores da estrutura directamente das amplitudes observadas. O factor da estrutura unitário:

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad (2.14)$$

onde, N é o número de átomos da célula unitária e f_j é o factor atómico de difracção do átomo j .

O factor da estrutura normalizado $E(hkl)$ é definido por:

$$|E(hkl)|^2 = \frac{|U(hkl)|^2}{\langle |U(hkl)|^2 \rangle} = \frac{|F(hkl)|^2}{\langle |F(hkl)|^2 \rangle} \quad (2.15)$$

e denomina-se normalizado pois $\langle |E|^2 \rangle = 1$.

Como $\langle |U|^2 \rangle = \sum_{j=1}^N n_j^2$ e $\langle |F|^2 \rangle = \sum_{j=1}^N f_j^2$, podemos escrever:

$$|E(hkl)|^2 = \frac{|U(hkl)|^2}{\sum_{j=1}^N n_j^2} = \frac{|F(hkl)|^2}{\sum_{j=1}^N f_j^2} \quad (2.16)$$

e esta forma implica uma decomposição da rede recíproca em camadas de tal forma a que os f_j estejam adaptados aos $F(hkl)$ para a reduzir.

2.5.2. RELAÇÕES MATEMÁTICAS

De um modo geral, a fase e a amplitude de uma onda são quantidades independentes, que na difracção de Raios-X podem relacionar-se através de duas propriedades da função densidade de probabilidade:

- Positividade da função densidade de probabilidade, ou seja, $\rho(\vec{r}) \geq 0$;
- Atomicidade, ou seja, a função densidade de probabilidade composta por átomos discretos.

A relação entre os valores da positividade e da fase podem ser interpretadas pela computação $\rho(\vec{r})$ de uma estrutura centrossimétrica como uma série de Fourier: primeiro com todos os sinais correctos e depois com todos os sinais invertidos. O primeiro mapa será sempre positivo ou zero, ao passo que o segundo será sempre negativo ou zero, que é, fisicamente inaceitável.

As primeiras relações matemáticas capazes de fornecer informações sobre a fase, desenvolvidas por Harker e Kasper em 1948, e mais tarde por Karle, Hauptman e outros autores, foram obtidas por desigualdades. Em 1953, Hauptman e Karle estabeleceram conceitos básicos dos métodos directos.

Sayre, em 1953, considerando a condição de atomicidade, conclui que para uma estrutura constituída por átomos bem definidos e quase iguais, função $\rho(\vec{r})$ e $\rho^2(\vec{r})$, são bastante semelhantes, apresentando os máximos nas mesmas posições. Sendo a transformada de Fourier do produto de duas funções a convolução das transformadas de Fourier das funções individuais, chegou-se à expressão:

$$F_{\vec{h}} = \frac{\theta_{\vec{h}}}{V} \sum_{\vec{k}} F_{\vec{k}} F_{\vec{h}-\vec{k}} \quad (2.17)$$

sendo $\theta_{\vec{h}}$ a razão entre a transformada de Fourier de $\rho(\vec{r})$ e $\rho^2(\vec{r})$. Esta equação designa-se equação de Sayre, e é válida tanto para estruturas centrossimétricas como para não-centrossimétricas. Multiplicando ambos os membros da equação anterior por $F_{-\vec{h}}$, obtemos:

$$|F_{\vec{h}}|^2 = \frac{\theta_{\vec{h}}}{V} \sum_{\vec{k}} |F_{\vec{h}} F_{\vec{k}} F_{\vec{h}-\vec{k}}| \exp[i|\varphi_{\vec{h}} + \varphi_{\vec{k}} + \varphi_{\vec{h}-\vec{k}}|] \quad (2.18)$$

Para valores de $|F_{\vec{h}}|$ elevados, o lado esquerda da equação toma valores elevados, reais e positivos. Portanto, é provavel que os termos com mais peso do lado direito sejam também reais e positivos. Assim, se $F_{\vec{k}}$ e $F_{\vec{h}-\vec{k}}$ tiverem módulos elevados, obtemos:

$$\Phi_{\vec{h}\vec{k}} = \varphi_{-\vec{h}} + \varphi_{\vec{k}} + \varphi_{\vec{h}-\vec{k}} \approx 0 \quad (2.19)$$

que para um estrutura centrossimétria torna-se

$$S(-\vec{h}) \cdot S(\vec{k}) \cdot S(\vec{h}-\vec{k}) \approx + \quad (2.20)$$

onde $S(\vec{h})$ representa o sinal da reflexão e o símbolo \approx indica a igualdade probabilística.

De um modo geral, o uso de técnicas probabilísticas para obter relações entre módulos e fases dos factores de estrutura, provou ser a melhor aproximação a utilização dos métodos directos.

2.5.3. ESTRUTURAS INVARIANTES E SEMI-INVARIANTES

O principal objectivo dos métodos directos é obter as fases directamente das amplitudes observadas. As amplitudes são independentes do referencial escolhido ao contrário das fases, que dependem do mesmo. Das amplitudes observadas, apenas conseguimos obter informações sobre as fases únicas ou de combinações lineares de fases que sejam independentes da origem (os outros atributos do sistema já estão definidos a partir do grupo espacial). Uma vez que os valores dependem unicamente da estrutura, denominamos de *invariantes estruturais*.

A invariante estrutural mais generalista é representada pelo produto:

$$F_{h_1} F_{h_2} \cdots F_{h_m} = |F_{h_1} F_{h_2} \cdots F_{h_m}| \exp \left[i(\varphi_{h_1} + \varphi_{h_2} + \dots + \varphi_{h_m}) \right] \quad (2.21)$$

em que

$$h_1 + h_2 + \dots + h_m = 0 \quad (2.22)$$

Iremos provar que o seu valor não se altera com uma mudança de referencial, movendo a origem utilizando um vector geral \vec{r}_0 . O factor de estrutura de índice h , em relação à nova origem, é:

$$F'_h = \sum_{j=1}^N f_j \exp \{ 2\pi i h \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_0) \} = F_h \exp \{ - 2\pi i h \cdot \vec{r}_0 \} \quad (2.23)$$

$$|F_h| \exp \{ i(\varphi_h - 2\pi h \cdot \vec{r}_0) \} \quad (2.24)$$

onde o módulo se mantém constante e a fase altera-se de $2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_0$.

Desta forma, para a mesma mudança de origem, a variação na fase do produto da equação (2.18) será:

$$\Delta\varphi = 2\pi \vec{r}_0 \cdot \sum_{i=1}^m h_i = 0 \quad (2.25)$$

que toma o valor zero devido à condição (2.21).

Alguns dos invariantes estruturais mais simples são:

- $F_{000} = \sum_{j=1}^N Z_j$ que dá o número de electrões na célula unitária; a sua fase é sempre zero.
- $F_{\vec{h}} F_{-\vec{h}} = |F_{\vec{h}}|^2$ que não contém nenhuma informação sobre a fase.
- $F_{-\vec{h}} F_{\vec{k}} F_{\vec{h}-\vec{k}}$ com a fase $\varphi_{-\vec{h}} + \varphi_{\vec{k}} + \varphi_{\vec{h}-\vec{k}}$ ao qual chamamos invariante **tripletto**.
- $F_{-\vec{h}} F_{\vec{k}} F_{\vec{l}} F_{\vec{h}-\vec{k}-\vec{l}}$ com a fase $\varphi_{-\vec{h}} + \varphi_{\vec{k}} + \varphi_{\vec{l}} + \varphi_{\vec{h}-\vec{k}-\vec{l}}$ designada por **quarteto**.

Os semi-invariantes estruturais são fases ou combinações lineares de fases invariantes em relação a uma mudança de origem, desde que a posição desta seja limitada aos pontos da célula que possuem a mesma simetria pontual.

2.5.4. DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURAS POR MÉTODOS DIRECTOS

Para a resolução e refinamento das estruturas cristalinas, os métodos directos permitem gerar um modelo inicial das posições dos átomos que constituem o arranjo cristalino.

Aplicando os métodos directos aos dados obtidos por difracção, procede-se à localização de todos os átomos presentes na amostra (excepto, por vezes, os átomos mais leves). Para obter este primeiro modelo, recorreremos ao uso do *software* SHELXS97. (SHELDRICK, 1997)

Após a aplicação dos métodos directos, procede-se ao refinamento do modelo estrutural inicial, recorrendo ao *software* SHELXL97. (SHELDRICK, 1997) Este *software* permite refinar as posições atómicas e os factores de temperatura isotrópicos para todos os átomos, e se necessário a localização dos átomos em falta, recorrendo ao métodos dos mínimos quadrados.

Os átomos mais leves, (por exemplo, o hidrogénio) são localizados recorrendo a uma síntese de Fourier das diferenças, colocados em posições calculadas e refinadas com parâmetros pré-definidos pelo SHELXL97. (SHELDRICK, 1997)

3. MAGNETISMO MOLECULAR

Este capítulo dedica-se à exposição resumida e clara, de conceitos básicos sobre o magnetismo em sólidos. Visa uma melhor compreensão das propriedades magnéticas das estruturas estudadas neste projecto.

3.1. SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

A susceptibilidade magnética, define-se como a forma como um material magnético responde a um campo aplicado. Num material linear, este parâmetro é definido pela expressão:

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \quad (3.1)$$

sendo que \vec{M} representa a magnetização, que relaciona a susceptibilidade magnética, χ , com o campo magnético aplicado, \vec{H} .

Quando os campos são bastante pequenos, a magnetização e o campo aplicado relacionam-se de modo linear, e a susceptibilidade magnética é uma constante:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3.2)$$

A susceptibilidade magnética é muitas vezes descrita em termos da susceptibilidade magnética molar, χ_m ,

$$\chi_m = \chi \cdot V_m \quad (3.3)$$

em que V_m representa o volume molar, ou seja, o volume ocupado por uma mole de substância; mas também pode ser descrita em termos de susceptibilidade mássica, χ_g ,

$$\chi_g = \frac{\chi}{\rho} \quad (3.4)$$

onde ρ representa a densidade.

Os valores da susceptibilidade magnética de diversos materiais, encontram-se tabelados. Por conseguinte, se a susceptibilidade de um material for negativo ou positivo, o material denomina-se diamagnético ou paramagnético, respectivamente. A título de curiosidade, na figura 3.1, apresentam-se os valores da susceptibilidade magnética mássica dos elementos da tabela periódica.

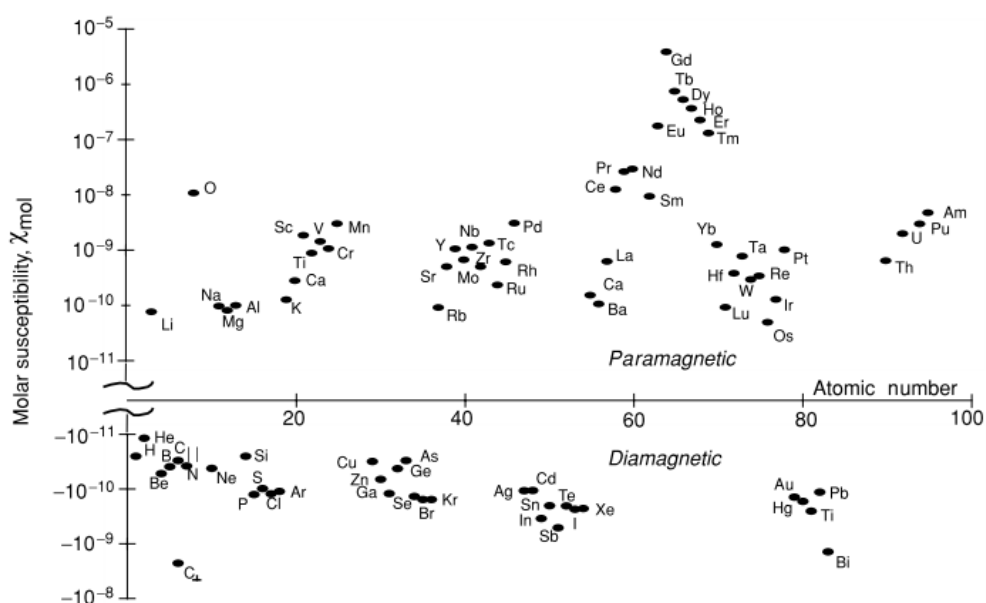


Figura 3.1: Susceptibilidade Magnética – valores da susceptibilidade mássica dos elementos da tabela periódica, em função do número atômico. [Fonte: CoEY, 2009]

3.2. CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS MAGNÉTICOS

A susceptibilidade magnética de um material, pode ser dividida em três grandes classes:

- Diamagnetismo;
- Paramagnetismo;
- Magnetismo colectivo:
 - Ferromagnetismo;
 - Antiferromagnetismo;
 - Ferrimagnetismo.

Cada um destes comportamentos encontra-se explicado nas seguintes secções. O caso do ferrimagnetismo não será explicado, uma vez que não é relevante para o trabalho desenvolvido.

3.2.1. DIAMAGNETISMO

O diamagnetismo corresponde ao efeito repulsivo que os materiais apresentam na presença de um campo magnético aplicado. Esta forma de magnetização corresponde a uma susceptibilidade negativa do campo.

Podemos afirmar que todos os materiais apresentam um certo grau de diamagnetismo, que geralmente é bastante fraco e que pode ser totalmente dominado por outra forma de magnetismo, o paramagnetismo (fraca atracção magnética) ou o ferromagnetismo (forte atracção magnética).

Este tipo de magnetização é o mais comum. Alguns exemplos são a água, a madeira, compostos orgânicos como o plástico e o petróleo, metais como o cobre, prata, silício, mercúrio, entre outros. A susceptibilidade magnética é da ordem dos -10^{-5} , tabela 3.1.

Tabela 3.1: Valores da susceptibilidade magnética para materiais diamagnéticos à temperatura ambiente.
[Fonte: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/HBASE/tables/magprop.html>]

Material	Susceptibilidade magnética ($\times 10^{-5}$)
Água	-0.91
Cobre	-1.0
Prata	-2.6
Mercúrio	-2.9
Chumbo	-1.8

3.2.2. PARAMAGNETISMO

O paramagnetismo corresponde a uma susceptibilidade positiva para um campo magnético induzido, ao contrário do diamagnetismo. Assim, quando se coloca um material paramagnético sob um campo magnético aplicado, aquele tende a alinhar-se com o mesmo.

No efeito paramagnético, o nosso interesse incide nos átomos com momento magnético não nulo. Assim, na inexistência de um campo magnético aplicado, os momentos (magnéticos) orientam-se aleatoriamente. Com a aplicação de um campo magnético os momentos tender-se-ão a alinhar com a direcção do campo.

O momento magnético de um átomo está associado ao seu momento angular total \vec{J} , que consiste na soma do momento angular orbital, \vec{L} , e do momento angular de spin, \vec{S} , dado pela expressão:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (3.5)$$

Podemos assim afirmar que ao aumentarmos o campo magnético aplicado estamos a alinhar os spins, contudo ao aumentarmos a temperatura o alinhamento passará a ser aleatório. Podemos assim concluir que a magnetização de um material paramagnético irá depender da relação B/T .

O paramagnetismo é geralmente mais forte que o diamagnetismo, embora aquele esteja sempre presente como uma fraca contribuição negativa. Alguns exemplos de materiais paramagnéticos encontram-se apresentado na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Valores da susceptibilidade magnética para materiais paramagnéticos à temperatura ambiente.

[Fonte: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/HBASE/tables/magprop.html>]

Material	Susceptibilidade magnética ($\times 10^{-5}$)
Alumínio	2.2
Magnésio	1.2
Sódio	0.72
Urânio	40
Platina	26
Oxigénio (gás)	0.19

3.2.3. FERROMAGNETISMO

Esta forma de magnetização encontra-se em muitos objectos com que estamos bastante familiarizados. O melhor exemplo é o imã que colocamos no nosso frigorífico. Este objecto é um ferromagnete. O material que associamos imediatamente ao ferromagnetismo é o ferro.

Antes de explicarmos o ferromagnetismo, é necessário definir um conceito importante, o de domínio magnético. Assim, um domínio é uma região, cujos momentos magnéticos individuais (de cada região) apresentam magnetização espontânea.

Na figura 3.2 estão apresentadas duas imagens distintas a respeito da orientação dos domínios, antes e após a aplicação de um campo magnético. Na imagem da esquerda, os domínios encontram-se dispostos de maneira aleatória, resultando num campo magnético total de zero (em qualquer direcção); com a aplicação de um campo magnético (fraco), esses momentos começam a alinhar-se (imagem da direita).

De referir, que à medida que aumentamos o campo magnético, o alinhamento torna-se mais complicado, originando um processo de saturação do material.

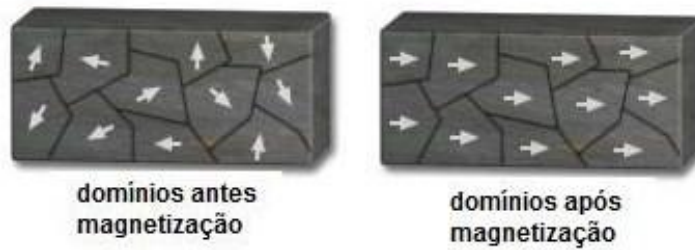


Figura 3.2: Domínios Magnéticos - Representação dos domínios magnéticos antes e após aplicação de um campo magnético. [Fonte: <http://www.magnet.fsu.edu/education/tutorials/magnetacademy/magnets/images/magnets-domains.jpg>]

Um material ferromagnético na presença de um campo magnético aplicado, tende a alinhar os seus momentos magnéticos internos, ou seja, os seus domínios. Estes são caracterizados por possuírem uma magnetização que persiste na ausência do campo aplicado. Este efeito magnético difere do paramagnetismo, pois neste a magnetização apenas permanece na presença de um campo magnético, e desaparece quando o campo é removido.

Tal como já foi anteriormente referido, um material na ausência de um campo magnético apresenta os seus domínios desalinhados, ou seja a amostra encontra-se desmagnetizada. O fenómeno mais importante nos materiais ferromagnéticos é a magnetização espontânea, que é geralmente associada à histerese. A histerese representa a variação da magnetização em função do campo aplicado, figura 3.3.

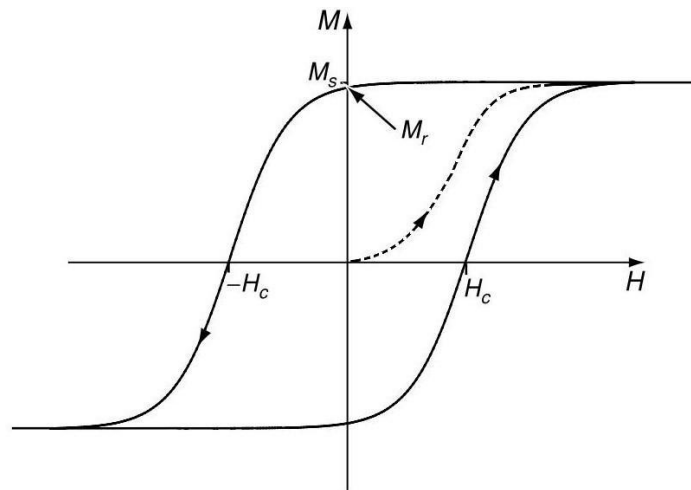


Figura 3.3: Histerese - Ciclo de histerese de um material ferromagnético. [Fonte: CoEY, 2009]

Em que consiste a histerese? Resumidamente, fundamenta-se no rearranjo dos domínios magnéticos de um material. Ao aplicarmos um campo \vec{H} , a magnetização \vec{B} aumenta, então

os seus domínios vão-se alinhando até atingir um ponto de saturação, M_S - magnetização de saturação. Esta é a primeira curva de magnetização, designada por curva de primeira magnetização (linha a tracejado). Na curva de histerese, é necessário referir mais dois pontos, o H_C e o M_R , que corresponde ao campo coercivo e magnetização remanescente, respectivamente. O campo coercivo é o campo que é necessário aplicar para que a magnetização volte a atingir o valor de zero. A magnetização remanescente é o valor da magnetização que permanece quando se anula o valor do campo (alguns domínios ainda se encontram alinhados).

3.2.4. ANTIFERROMAGNETISMO

No antiferromagnetismo, o material apresenta um alinhamento anti-paralelo dos momentos magnéticos individuais aquando da aplicação de um campo magnético aplicado. Neste comportamento, representado na figura 3.4, a estrutura cristalina do material em questão, pode ser representada como a soma de duas sub-estruturas, cujos momentos magnéticos individuais, apresentam um ordamento ferromagnético e uma orientação anti-paralela. Resumidamente, uma sub-estrutura apresenta um *spin-up* e a outra um *spin-down*, cuja magnetização será igual a zero.

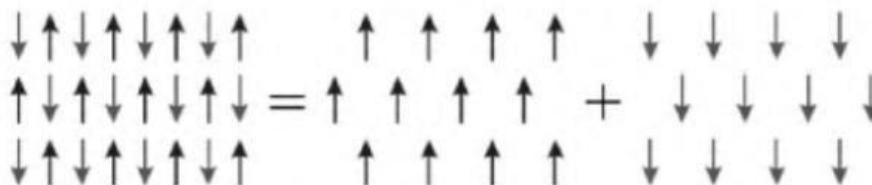


Figura 3.4: Alinhamento antiferromagnético - uma rede cristalina pode ser representada como duas sub-estruturas com momentos magnéticos contrários. [Fonte: GETZLAFF, 2008]

Na maioria dos casos, o antiferromagnetismo desaparece acima de uma determinada temperatura crítica, denominada por temperatura de Néel, T_N . Após essa temperatura crítica, o material apresenta um comportamento paramagnéticos. A temperatura de Néel é análoga à temperatura de Curie, T_C , para os materiais ferromagnéticos.

3.3. LEI DE CURIE

Tal como foi descrito na secção 3.1, a susceptibilidade magnética pode ser descrita como o quociente entre a magnetização e o campo magnético aplicado (equação 3.2). A lei de Curie

descreve a dependência da temperatura para um material paramagnético, segundo a seguinte expressão:

$$\chi = \frac{N\mu_B^2 g^2}{3k_B T} S(S+1) \quad (3.6)$$

Esta equação é normalmente apresentada considerando, que a constante de Curie, C , é dada por:

$$C = \frac{N\mu_B^2 g^2}{3k_B} S(S+1) \quad (3.7)$$

em que N é o número de Avogadro, μ_B o magnetão de Bohr, g é o factor g de Landé k_B a constante de Boltzmann. Assim a Lei de Curie é:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (3.8)$$

Muitas vezes, para descrever as propriedades magnéticas de um complexo de coordenação, recorremos ao momento magnético efectivo, μ_{eff} . Esta propriedade obtém-se substituindo na equação (3.6) a expressão $g^2 S(S+1)$ por μ_{eff}^2 e posteriormente resolvê-la em função de μ_{eff} . Assim:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B}{N\mu_B^2}} \times \sqrt{\chi T} \cong 2.828 \times \sqrt{\chi T} \quad (3.9)$$

A equação (3.9) pode ser descrita em função do spin:

$$\mu_{eff} = g \times \sqrt{S(S+1)} \quad (3.10)$$

em que $g \approx 2$ para um electrão sem contribuição orbital.

Na tabela 3.3, estão apresentados os valores (calculados e esperados) para o momento efectivo baseado no spin. O ião metálico em estudo é Cu^{2+} , e a título de curiosidade irei provar o valor do momento magnético efectivo. O Cu^{2+} tem um electrão desemparelhado, então o valor do spin é $S = \frac{1}{2}$. Introduzindo o valor do spin na expressão $S(S+1)$, obtemos:

$$S(S+1) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) = \frac{1}{2} \times \frac{3}{2} = \frac{3}{4}$$

Substituindo na equação (3.10) obtemos:

$$\mu_{eff} = g \times \sqrt{S(S+1)} = 2 \times \sqrt{\frac{3}{4}} \cong 1.73$$

Tabela 3.3: Momentos magnéticos calculados e obtidos (valores de spin) para alguns complexos metálicos octaédricos. [Adaptado da fonte: <http://www.ch.ntu.edu.tw/~jtchen/course/inorganic/magnetism.html>]

ião metálico	$\mu_{\text{eff exp}(S)} (\mu_B / f\mu)$	$\mu_{\text{eff obs}(S)} (\mu_B / f\mu)$
V ³⁺	2.83	2.75 – 2.85
V ²⁺	3.88	3.80 – 3.90
Cr ³⁺	3.88	3.70 – 3.90
Mn ²⁺ / Fe ³⁺	5.	5.65 – 6.10
Fe ²⁺	4.90	5.10 – 5.70
Co ²⁺	3.88	4.30 – 5.20
Cu ²⁺	1.73	1.70 – 2.20
Ni ²⁺	2.83	2.80 – 3.50

3.4. LEI DE CURIE-WEISS

A lei de Curie é unicamente válida quando os centros magnéticos estão isolados entre si. Caso ocorra qualquer tipo de interação, nomeadamente ferro ou antiferromagnética, entre os momentos existirão desvios à lei de Curie, que acima de uma determinada temperatura, temperatura de transição θ , será expressa segundo,

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (3.8)$$

em que θ é a constante de Weiss ou temperatura paramagnética de Curie, com as unidades de temperatura. Esta equação denomina-se por Lei de Curie-Weiss. O valor desta temperatura, é empiricamente obtida a partir do gráfico do inverso da susceptibilidade em função da temperatura e dar-nos-á informação sobre o material em questão. Se o valor da constante de Weiss for igual, superior ou inferior a zero, o material será paramagnético, ferromagnético ou antiferromagnético, respectivamente.

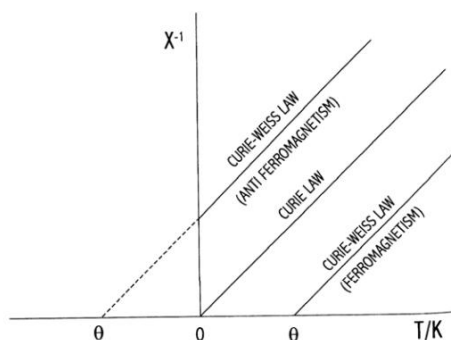


Figura 3.5: Representação da Lei de Curie-Weiss quando comparada com a Lei de Curie. [Fonte: <http://research.pbsci.ucsc.edu/chemistry/li/teaching/chem268/Magnetic%20properties.pdf>]

3.5. DEPENDÊNCIA DO CAMPO E DA TEMPERATURA

Geralmente, o magnetismo, dependente da temperatura, é observado através da análise da susceptibilidade de um material em função da temperatura. A análise das propriedades magnéticas de um determinado material é efectuada através da análise da dependência da temperatura em função da susceptibilidade, em função do produto susceptibilidade temperatura e em função do inverso da susceptibilidade. Cada uma destas análises gráficas fornece informações sobre o tipo de comportamento magnético.

3.5.1. SUSCEPTIBILIDADE VS TEMPERATURA

Neste tipo de gráfico é bastante difícil obter qualquer tipo de informação em relação às interações magnéticas. Para os materiais antiferromagnéticos, este tipo de gráfico é muito útil, pois apresentam um máximo a temperaturas baixas, figura 3.6.

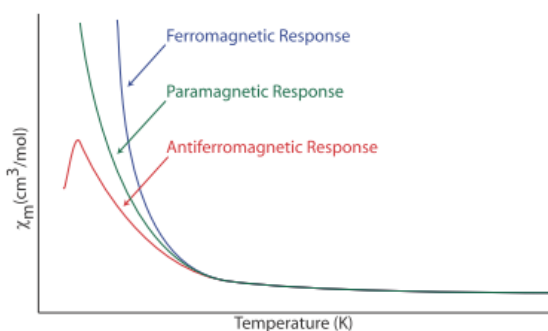


Figura 3.6: Representação gráfica da susceptibilidade em função da temperatura – comportamento das curvas da variação da susceptibilidade com a temperatura para um material ferro, antiferro e paramagnético.

[Fonte: http://thesis.library.caltech.edu/4188/9/Chapter_6.doc.pdf]

A temperatura em que o máximo é observado, fornece informações sobre a intensidade das interações magnéticas, ou seja, interações antiferromagnéticas fortes ocorrem para altas temperaturas. A forma do pico máximo sugere a dimensionalidade de interações (com uma ou duas dimensões o máximo é arredondado; com três dimensões o máximo é um pico).

3.5.2. PRODUTO SUSCEPTIBILIDADE TEMPERATURA VS TEMPERATURA

Os gráficos da análise do produto susceptibilidade temperatura, χT , em função da temperatura fornecem informações básicas sobre as interações que ocorrem nos materiais magnéticos. O produto χT de um material paramagnético não varia com a temperatura, sendo as variações observadas por outros tipos de magnetismo. Existe uma parcela invariante do produto χT em altas temperaturas para todos os tipos de magnetismo cooperativo, devido ao comportamento paramagnético acima das temperaturas críticas.

Os gráficos dos materiais ferromagnéticos, figura 3.7, exibem um desvio para cima da curva paramagnética ideal à medida que a energia de interação ferromagnética supera a energia térmica. Por outro lado, as interações antiferromagnéticas, apresentam uma curvatura para baixo com a diminuição da temperatura, à medida que o momento magnético da amostra tende para zero.

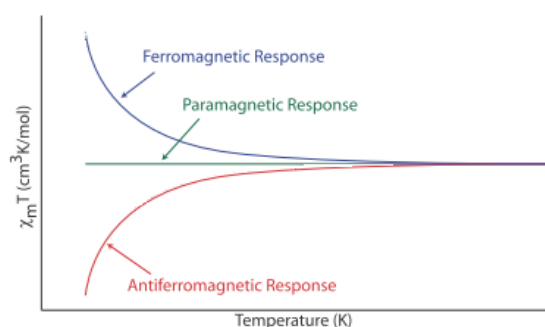


Figura 3.7: Representação gráfica do produto susceptibilidade temperatura em função da temperatura – comportamento das curvas da variação do produto susceptibilidade temperatura com a temperatura para um material ferro, antiferro e paramagnético [Fonte: http://thesis.library.caltech.edu/4188/9/Chapter_6.doc.pdf]

3.5.3. TEMPERATURA VS INVERSO DA SUSCEPTIBILIDADE

Um paramagnete ideal tem uma relação linear entre o inverso da susceptibilidade e a temperatura, definido pela lei de Curie. O desvio desta relação linear e da lei de Curie é observada para os materiais que apresentam efeitos cooperativos magnéticos. Observando a figura 3.8, um material ferromagnético um desvio descendente, à recta paramagnética, enquanto um material antiferromagnético apresenta um desvio ascendente. Em ambos os casos, para as altas temperaturas existe uma lineariedade, pois a energia térmica é superior à energia das interações magnéticas.

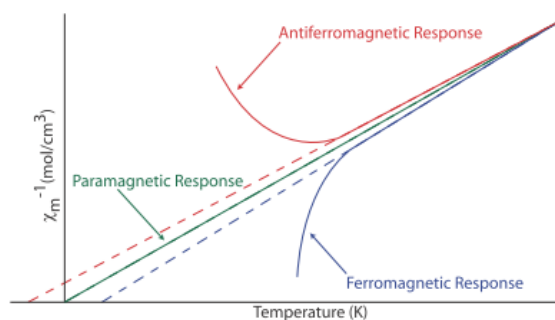


Figura 3.8: Representação gráfica do inverso da susceptibilidade em função da temperatura – comportamento das curvas da variação do inverso da susceptibilidade com a temperatura para um material ferro, antiferro e paramagnético.. [Fonte: http://thesis.library.caltech.edu/4188/9/Chapter_6.doc.pdf]

A lei de Curie-Weiss, secção 3.4., descreve este desvio:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

em que θ é a constante de Weiss e é proporcional à força das interacções magnéticas observadas. Assim, a constante de Weiss é positiva ou negativa, caso se tratem de interacções ferromagnéticas ou antiferromagnéticas, respectivamente.

3.6. SUSCEPTIBILIDADE SEGUNDO BLEANEY-BOWERS

Em 1951, Bleaney e Bowers explicaram a variação da susceptibilidade com a temperatura, do acetato de cobre(II). Os spins electrónicos interactuam e originam dois níveis: o estado singleto, para spins electrónicos antiparalelos, e o estado tripleto, para spins paralelos. Após a realização de vários cálculos, o momento magnético, μ , à temperatura T , para dímeros é dado pela seguinte equação:

$$\mu^2 = g^2 \left[\frac{3 \exp(2J/kT)}{1 + 3 \exp(2J/kT)} \right] \mu_B^2 \quad (3.9)$$

em que k é a constante de Boltzman e μ_B é o magnetão de Bohr. Após um tratamento matemático, obtemos a equação de Bleaney-Bowers:

$$\chi = \frac{g^2 N \beta^2}{3kT} \left[\frac{1}{1 + \frac{1}{3} \exp(-2J/kT)} \right] + TIP \quad (3.10)$$

onde TIP representa o paramagnetismo independente da temperatura, cujo valor tem o valor aproximado de $0.75 \times 10^{-9} m^3 mol^{-1}$.

3.7. SUSCEPTIBILIDADE SEGUNDO BONNER-FISHER

Para determinar a susceptibilidade de complexos unidimensionais recorre-se às aproximações numéricas de Bonner-Fisher (1964). Bonner e Fisher numa altura em que havia poucos estudos do modelo de Heisenberg, mais realista do que o de Ising, tentaram obter pela primeira vez informações das propriedades de sistemas unidimensionais que podiam ser descritos pelo modelo de Heisenberg isotrópico ou anisotrópico. Os seus métodos eram essencialmente numéricos. Calcularam com exactidão as propriedades de pequenas cadeias (ou aneis) de átomos metálicos com spin, desde 2 até 11 átomos. Depois utilizaram

uma grande variedade de técnicas de extrapolação para inferir o comportamento das propriedades termodinâmicas destes sistemas. Aos seus valores ajustaram a seguinte expressão:

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{kT} \frac{0.025 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1.0 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3} \quad (3.11)$$

em que $x = \frac{|J|}{kT}$, que pode agora ser utilizada no ajuste aos valores experimentais obtendo o valor de J .

3.8. EFEITO DO CAMPO CRISTALINO NUM IÃO COORDENADO POR LIGANDOS ORGÂNICOS

3.8.1. COMPLEXOS OCTAÉDRICOS (ML_6)

Nestes complexos, o ião metálico encontra-se no centro de um octaédrio e os seus seis átomos de coordenação nos seus vértices. O sistema de eixos cartesianos está colocado de modo que o ião metálico se encontra na origem e os seis átomos, posicionados em iguais distâncias apartir da origem em cada lado dos eixos X, Y e Z, figura 3.9.

É agora fácil identificar as orientações das densidades probabilísticas ou lóbulos das respectivas cinco orbitais-d aos eixos X, Y, Z sobre a origem. Os lóbulos da orbital $d_{x^2-y^2}$ estão orientados sobre os eixos X e Y, enquanto os da orbital d_{z^2} estão sobre as direcções de X, Y (anel pequeno) e Z (lobúlos maiores). Portanto os lóbulos das orbitais de $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} estão dirigidas em direcção aos ligandos.

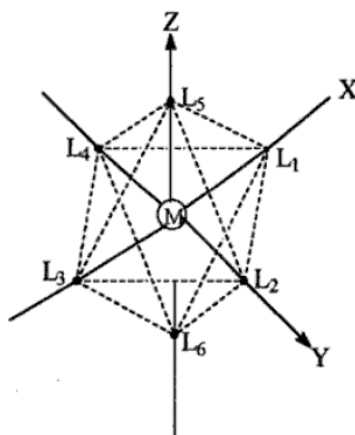


Figura 3.9: Representação do sistema de eixos cartesianos num complexo octaédrico, ML_6 . [Fonte: REDDY, 2005]

É então óbvio que estas cinco orbitais-d já não degeneram no campo cristalino octaédrico dos ligandos, mas dividem-se num conjunto de orbitais de diferentes energias. Como resultado da repulsão coulombiana, os electrões (negativamente carregados) podem ocupar as orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , e a energia destas duas orbitais é relativamente elevada em relação às orbitais Z ainda não divididas.

Como estas duas orbitais estão destabilizadas ao mesmo nível, formam um conjunto duplamente degenerado. Em contraste, a energia das orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} é reduzida e o conjunto é denominado nível triplamente degenerado. Um resumo destas divisões pode ser visto na Figura 3.10.

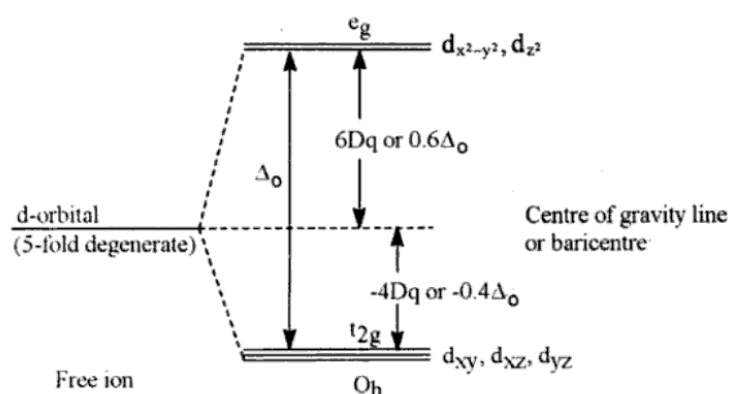


Figura 3.10: Divisão da orbital d nos cinco níveis degenerados, num ambiente octaédrico. [Fonte: REDDY, 2005]

Normalmente, num ambiente químico os níveis de energia normal dividem-se devido à simetria do campo que rodeia o ião metálico. Como é mostrado na figura 3.10, a degenerescência das orbitais-d é levantada pela aplicação do ambiente octaédrico, O_h , dando origem a uma degenerescência dupla e conjuntos triplamente degenerados.

A representação das espécies simétricas destes níveis-d divididos pode ser facilmente identificados como e_g para o conjunto orbital $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} e t_{2g} para um conjunto que contém as orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} de O_h . Consegue atribuir as simetrias dos níveis divididos, mas não a ordem relativa das suas energias na teoria de grupos. Considerações qualitativas de repulsões coulombianas, como discutido anteriormente, é suficiente para elevar o nível e_g sobre o nível t_{2g} . A soma das energias das orbitais-d, continua a mesma independentemente da simetria da perturbação do campo de cristal.

A diferença de energia entre os níveis e_g e t_{2g} é dada como Δ_0 ou como $10Dq$. É considerado que cada electrão que entre no nível baixo t_{2g} estabilize o sistema com uma quantidade de $-4Dq$ e que o electrão que vai para o nível e_g destabiliza o sistema em $+6Dq$.

3.8.2. COMPLEXOS EM ESTRUTURA PIRAMIDAL QUADRANGULAR (ML_5)

A estrutura piramidal quadrangular, ML_5 , é mais uma das possíveis coordenações em torno de um ião metálico. Esta estrutura pode ser obtida através da remoção de um ligando do sistema octaédrico, o ML_6 , descrito anteriormente. O sistema da estrutura com os respectivos eixos cartesianos, encontra-se representado na figura 3.11. De referir que M representa o ião metálico e L os átomos de coordenação.

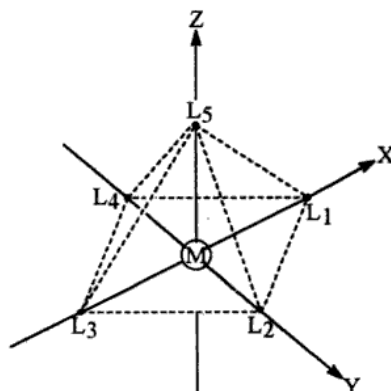


Figura 3.11: Representação do sistema de eixos cartesianos numa estrutura piramidal quadrangular. [Fonte: REDDY, 2005]

Ao sistema octaédrico retiramos o átomo de coordenação L_6 , figura 3.12. Em consequência desta eliminação, existe apenas um pequeno efeito nas orbitais t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) pois nenhum dos seus lóbulos é longo do eixo dos Z. A orbital $d_{x^2-y^2}$ (do conjunto e_g) transforma-se em C_{4v} (ML_5) é muito pouco afectada pela remoção do ligando L_6 do eixo dos Z.

A principal alteração ocorre na orbital d_{z^2} , em que existe uma diminuição acentuada da energia quando L_6 é removido.

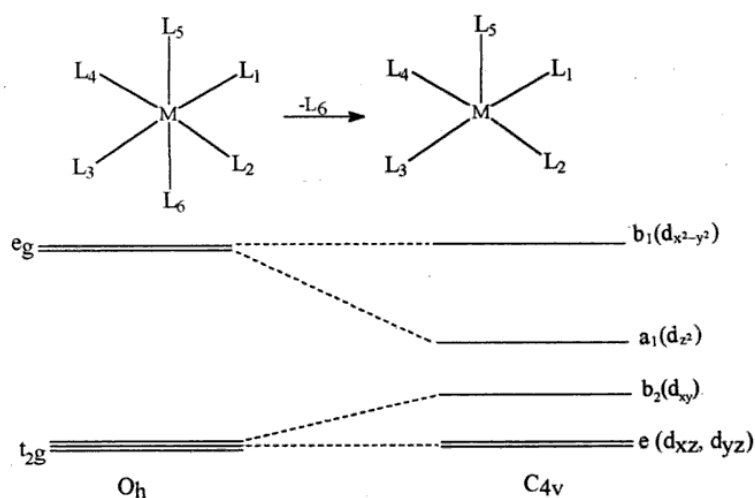


Figura 3.12: Diagrama de correlação orbital para a conversão ML_6 (O_h) em ML_5 (C_{4v}). [Fonte: REDDY, 2005]

Na simetria C_{4v} as orbitais t_{2g} são divididas num par duplo degenerado $e(d_{xy}, d_{yz})$ e um nível não-degenerado. Esta divisão será menor que as orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, pois as três orbitais são menos afectadas pela remoção do L_6 . No entanto, se as orbitais d_{xz} e d_{yz} estão envolvidas em ligações π com o ligando de origem, poderá haver efeitos adicionais. Uma vez que a orbital d_{xy} (b_2) tem os seus lóbulos no plano xy , existirão mais interacções desta orbital com os quatro ligandos no plano basal ($L_1 - L_4$) e provavelmente um pequeno aumento deste energia em comparação com o par das orbitais $e(d_{xy}, d_{yz})$.

Tabela 3.4: Propriedades magnéticas de alguns complexos metálicos, para valores de spin. [Fonte: <http://www.ch.ntu.edu.tw/~jtchen/course/inorganic/magnetism.html>]

Central metal	No. of d electrons	High spin complexes			Low spin complexes		
		No. of unpaired electrons	μ (expt) BM	μ (calc) ^b BM	No. of unpaired electrons	μ (expt) BM	μ (calc) ^b BM
Ti ³⁺	1	1	1.73	1.73	—	—	—
V ⁴⁺	1	1	1.68–1.78	1.73	—	—	—
V ³⁺	2	2	2.75–2.85	2.83	—	—	—
V ²⁺	3	3	3.80–3.90	3.88	—	—	—
Cr ³⁺	3	3	3.70–3.90	3.88	—	—	—
Mn ⁴⁺	3	3	3.8–4.0	3.88	—	—	—
Cr ²⁺	4	4	4.75–4.90	4.90	2	3.20–3.30	2.83
Mn ³⁺	4	4	4.90–5.00	4.90	2	3.18	2.83
Mn ²⁺	5	5	5.65–6.10	5.92	1	1.80–2.10	1.73
Fe ³⁺	5	5	5.70–6.0	5.92	1	2.0–2.5	1.73
Fe ²⁺	6	4	5.10–5.70	4.90	0	—	—
Co ³⁺	6	4	—	4.90	0	—	—
Co ²⁺	7	3	4.30–5.20	3.88	1	1.8	1.73
Ni ³⁺	7	3	—	3.88	1	1.8–2.0	1.73
Ni ²⁺	8	2	2.80–3.50	2.83	—	—	—
Cu ²⁺	9	1	1.70–2.20	1.73	—	—	—

^a Burger, K. *Coordination Chemistry: Experimental Methods*; Butterworth: London, 1973.
^b Spin-only value.

Consideremos que o ião de Cu^{2+} apresenta uma coordenação octaédrica, ML_6 , figura 3.9. Pela tabela 3.4, podemos ver que o Cu^{2+} tem 9 electrões na última camada. Se distribuirmos esses mesmos electrões segundo os vários níveis de O_h verificamos que no último nível existe um electrão desemparelhado - os três níveis t_{2g} ficam totalmente preenchidos $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ e o nível e_g parcialmente preenchido $\uparrow\downarrow\uparrow$. Consideremos agora que a coordenação em torno do Cu^{2+} é cinco. Os electrões distribuem-se de igual maneira, resultando num electrão desemparelhado (nível $e(d_{xy}, d_{yz})$ $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$, b_2 $\uparrow\downarrow$, a_1 $\uparrow\downarrow$ e no n_1 \uparrow).

Concluimos que independentemente da coordenação em torno do ião metálico Cobre, o valor do spin é $\frac{1}{2}$.

4. EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

4.1. DIFRACTÓMETRO BRUKER ADVANCED X-RAY - APEX II

As experiências de difracção de Raios-X realizadas no decorrer do projecto, foram efectuadas com o difractómetro Bruker Advanced X-Ray – APEX II, figura 4.1, no Departamento de Física da Universidade de Coimbra. Este difractómetro é constituído pelos seguintes componentes:

- Goniómetro com geometria Kappa de 4 círculos;
- Detector APEX II CCD;
- Fonte de Raios-X, inclui tubo de Raios-X convenientemente protegido, porta de segurança (safety shutter) e cristal monocromador de grafite;
- Gerador de Raios-X K780
- *Timing shutter*, colimador e *beamstop*;
- Câmara de vídeo.

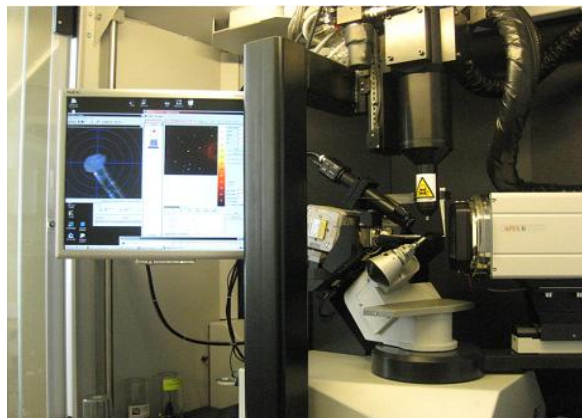


Figura 4.1: Difractómetro Bruker AXS APEX II. [Fonte: www.bruker.com]

A fonte de Raios-X é constituída por três componentes: o tubo de Raios-X, uma porta de segurança e um cristal monocromador de grafite. A fonte encontra-se vedada com um alvo de Molibdénio (Mo), produzindo um feixe de Raios-X que posteriormente será utilizado pelo sistema. Um cristal monocromador seleccionará unicamente a linha $K\alpha$, cujo comprimento de onda de 0.71073 Å, passará pela colimador.

O gerador de Raios-X K780 é um gerador de estado sólido de alta frequência, que fornece uma fonte estável em potência até 60 kV e 50 mA. Para o sistema APEX II, estas configurações típicas de potência nunca excedem os valores máximos, situando-se em 50 kV e 40 mA.

No sistema Kappa APEX II, o feixe de Raios-X monocromático antes de atingir a amostra, percorre um pequeno labirinto, o *timing shutter*, um segundo labirinto e pelo colimador do feixe incidente. O labirinto é um dispositivo que garante que o colimador e o *shutter* estão fortemente ligados para evitar fugas de Raios-X. O *timing shutter* é um aparelho que controla precisamente o tempo de exposição para cada *frame* durante a recolha de dados. O colimador está equipado com pinholes (encaixes) na parte dianteira, ou seja, perto do cristal, como na retaguarda, próximo da fonte. Aqueles ajudam a definir o tamanho e a forma do feixe de Raios-X incidente que atinge a amostra. O *beamstop* recolhe o feixe directo depois deste atravessar a amostra e está alinhado para minimizar Raios-X dispersos e evitar que o feixe directo atinga o detector. O colimador está suportado por um conjunto de suporte, que foi justamente alinhado para garantir que o feixe de Raios-X passa através do centro do goniómetro.

A câmara de vídeo, permite a visualização do cristal, alinhá-lo automaticamente com o feixe e para medir as dimensões do cristal.

4.1.1. GEOMETRIA KAPPA

O goniómetro APEX II baseia-se na geometria kappa de quatro círculos. Esta geometria, permite ao goniómetro orientar o cristal em qualquer posição do espaço, com movimentos muito precisos e através dos três eixos de rotação. Após o cristal estar correctamente posicionado, um quarto eixo de rotação, que suporta o detector, é colocado na posição adequada para a recolha dos feixes difractados. Todos estes movimentos podem ser programados automaticamente.

No goniómetro Euleriano, Figura 4.2 a), o cristal é orientado segundo os três ângulos de Euler (três círculos): ϕ representa o eixo de rotação em torno da cabeça do goniómetro (onde o cristal está posicionado), χ permite ao cristal rolar sobre o círculo fechado, e ω permite ao goniómetro girar em torno de um eixo vertical. O quarto círculo representa a rotação do detector, 2θ , que é coaxial com ω .

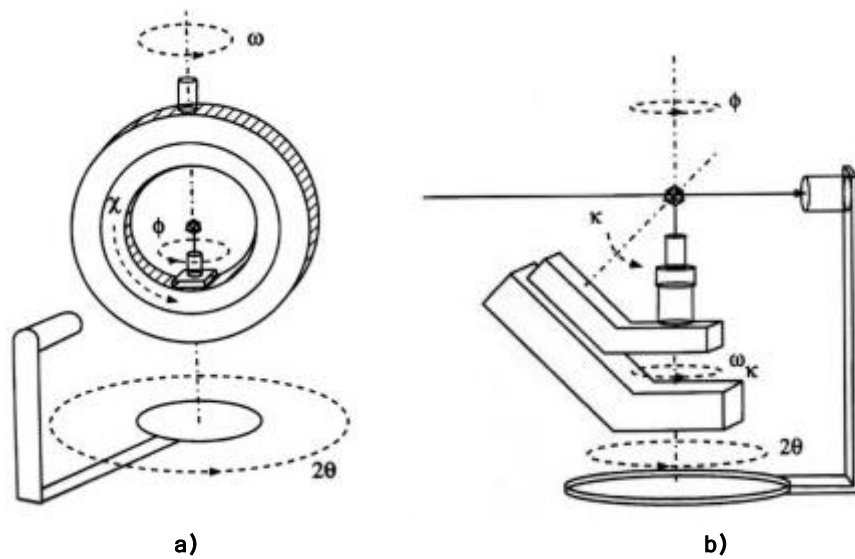


Figura 4.2: Sistema de eixos: Goniômetro de quatro círculos a) com geometria Euleriana; b) com geometria kappa. [Fonte: http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_06-en.html]

A função do eixo de rotação χ do Euleriano, é substituído por dois novos eixos: κ (kappa) e ω_{κ} , Figura 4.2 b), de tal forma que com uma combinação destes dois novos ângulos pode obter ângulos χ na faixa de -90 a 90 graus. A principal vantagem desta geometria Kappa é a ampla acessibilidade ao cristal. Os ângulos ϕ e 2θ são idênticas às da geometria Euleriano.

Com o ângulo kappa, o cristal pode ser orientado em chi de -92° até 92° , permitindo que o topo do instrumento esteja livre para uma fácil montagem das amostras.

De referir, que o goniômetro é constituído pelos seguintes componentes, Figura 4.3.

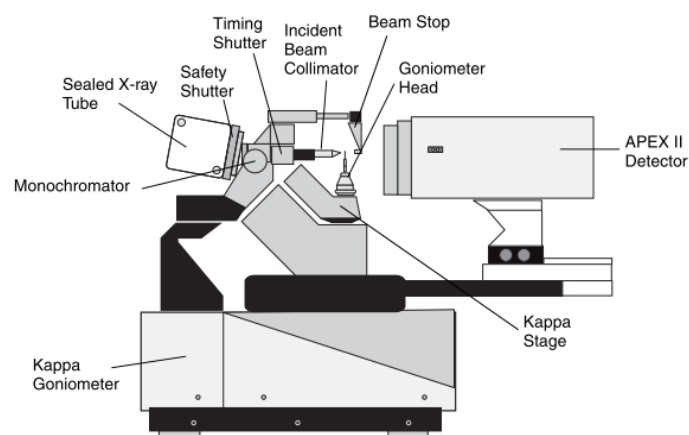


Figura 4.3: Componentes do goniômetro Kappa 4 círculos. [Fonte: www.bruker.com]

4.1.2. DETECTOR APEX II CCD

O detector APEX II é baseado num modelo fabricado pela *Fairchild Imaging Systems 486 4K CCD*, com uma resolução de 16 MegaPixels, Figura 4.4. Este equipamento analisa vários tipos de amostras, desde nano e micro cristais ou amostras mineralógicas. Para as amostras de nano e micro cristais este CCD têm sensibilidade máxima, baixo nível de ruído e melhor espaçamento entre pontos.

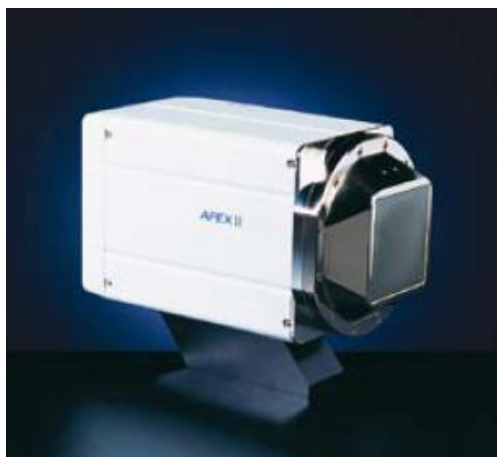


Figura 4.4: Detector APEX II CCD. [Fonte: www.bruker.com]

Para amostras em que ocorrem reflexões de intensidade elevada, o detector requer uma gama dinâmica elevada e uma leitura de dados mais rápida devido ao pouco tempo que o detector dispõe para a leitura dos dados. A velocidade de leitura e a gama dinâmica elevada são as principais especificações do CCD para amostras com reflexões de intensidade elevada.

Este detector pode ainda ser utilizado em experiências para medir a difracção térmica difusa, o que requer tempos de exposição bastantes longos para detectar os picos máximos das reflexões de Bragg. Como especificações para experiências de difracção térmica difusa, o CCD possui *anti-blooming*, baixo nível de ruído e uma gama dinâmica elevada.

No desing convencional do CCD, mais de 90% dos fotões do cintilador são perdidos na *taper* da fibra óptica. O Apex II tem 15 vezes mais sensibilidade que o clássico design de CCD. Algumas especificações técnicas do CCD, estão apresentadas na tabela 4.1.

4.1.3. SOFTWARE

O *software* APEX2 através do GUI (*Graphical User Interface*) permite ao utilizador efectuar a experiência de forma agradável recorrendo à interface gráfica, sem grande conhecimento do funcionamento detalhado do instrumento. O próprio *software* aconselha a melhor estratégia de recolha. Este *software* permite a aquisição de dados com uma alta qualidade tais como a

recolha de dados, integração, correcção à intensidade medida, e até refinamento inicial da estrutura.

O software APEXII utiliza uma configuração cliente-servidor para a recolha e processamento de dados. O computador do servidor está conectado ao equipamento e controla o sistema. Um computador cliente executando o software cristalográfico de nível superior, pode conectar-se ao servidor através da rede local, oferecendo como vantagens:

- o *software* cristalográfico pode ser conectado a partir de qualquer lugar - o usuário executa/controla a sua experiência no local que desejar;
- o ponto acima mencionado permite uma nítida separação entre o software;
- o servidor permite várias conexões, permitindo monitorizar, simultaneamente, a experiência a partir de vários locais.

Tabela 4.1: Especificações técnicas do CCD. [Fonte: www.bruker.com]

Tipo de Sensor	Fairchild 486 4K CCD
Número de Pixels	4096 x 4096
Área activa	62 mm x 62 mm
Tamanho do pixel do CCD	15 μ m x 15 μ m
Ganho quântico típico	170 electrões/fotão Raio-x (Mo)
Relação sinal/ruído para um fotão de raio-X (Mo)	> 10:1 (SMART 1K detector 0.7:1)

4.2. MAGNETÓMETROS

Durante o decorrer do projecto, foram efectuadas medições magnéticas em dois magnetómetros diferentes e com características distintas. O primeiro equipamento descrito é o SQUID S700X, utilizado no ITN, e o segundo o MPMS[®] - Magnetic Property Measurement System, utilizado na Universidade de Valência.

4.2.1. MAGNETÓMETRO SQUID S700X

O magnetómetro SQUID S700X é um dos equipamentos mais sensíveis para a medição das propriedades magnéticas. Este aparelho resulta de mais de oito anos de desenvolvimento e é totalmente projectado para ser robusto e fiável. É indicado tanto para medições de rotina como para pesquisas mais avançadas sobre propriedades magnéticas dos materiais. O seu novo *software* em LabVIEW permite ao utilizador um controlo directo de todas as partes do sistema em tempo real.

O magnetómetro SQUID S700X, figura 4.5, foi utilizado pela Dr^a Laura Pereira, nas instalações do Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) de Sacavém. Com a ajuda este aparelho foi possível medir as propriedades magnéticas das amostras obtidas.



Figura 4.5: Magnetómetro S700X utilizado no ITN. [Fonte: www.cryogenic.co.uk]

4.2.1.1. SQUID – SUPERCONDUCTING QUANTUM INTERFERENCE DEVICE

O SQUID, abreviatura de *Superconducting Quantum Interference Device*, é um detector de fluxos magnéticos muitíssimo sensível. Permite a detecção de campos magnéticos pequenos da ordem dos 10^{-15} T. Uma das características do SQUID S700X é o seu nível de ruído ser de aproximadamente 10^{-30} JH^{-1/2}.

Estes aparelhos combinam os fenómenos físicos de quantização do fluxo e o “tunelamento” de Josephson. O primeiro, requer que o fluxo magnético fechado pelo loop superconductor seja quantizado em unidades de quantum de fluxo:

$$\phi_0 = \frac{h}{2e} \approx 2.07 \times 10^{-5} Tm^2$$

onde h representa a constante de Planck e e a carga do electrão.

Tipicamente, o SQUID consiste num anel superconductor interrompido por duas junções Josephson. Uma junção Josephson é constituída por uma sequência de materiais superconductor-isolante-superconductor, em que a camada isolante, é geralmente um óxido e é bastante fina. Assim, o “tunelamento” ou efeito de Josephson, ocorre quando existe uma passagem de pares de Cooper de electrões através da ligação fraca - a junção Josephson - entre os supercondutores, figura 4.6.

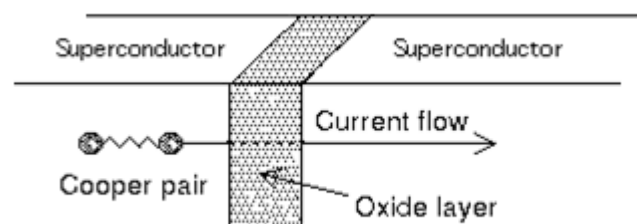


Figura 4.6: Representação do efeito dos pares de Cooper, numa junção Josephson. [Fonte: <http://reimer-hamburg.net/htc/fig13.gif>]

Existem dois tipos de SQUID: o SQUID DC, consiste em duas junções Josephson ligadas em paralelo num circuito superconductor. Neste tipo uma corrente é proporcional à diferença de fases das funções de onda. O segundo tipo, SQUID RF ou SQUID AC, utiliza apenas uma junção Josephson num circuito superconductor. É menos sensível quando comparado com SQUID DC, mas é mais económico e mais simples de fabricar. A junção oscila com um frequência típica, proporcional à diferença de potencial, neste caso entre os lados da junção, e varia linearmente com o tempo.

Algumas das características do SQUID S700X, estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Algumas especificações do S700X. [Fonte: www.cryogenic.co.uk]

Gama do campo	± 7 Tesla (70 kGauss)
Resolução do campo	
Padrão standard	0.11 milliTesla
Opção Low field	10^{-7} Tesla
Corrente máxima	80 Amps
Tamanho máximo da amostra	< 9 mm
Gama de Temperatura	
- Standard	1.6 K a 300 K
- Alargada	0.3 K a 700 K
Resolução da temperatura	1 mK todas as temperaturas
Capacidade de Hélio	50 litros
Consumo de Hélio	2-4 litros por dia (de acordo com o uso)

4.2.1.2. MODOS DE OPERAÇÃO

O SQUID S700X possui vários modos de operação, sendo o modo mais utilizado, o da medição do momento magnético total, feito pela movimentação da amostra através das bobinas do SQUID. Este método é conhecido como o método de extracção. Uma bobina de

segunda ordem do S700X, que não é sensível às alterações do campo de fundo é utilizado para a determinação do campo de fundo em cada experiência.

Para materiais que apresentem histerese, é importante que a amostra permaneça num campo altamente uniforme durante a aquisição. O comprimento de um exame normal é definido em 40 mm para um campo uniforme de 10^{-4} , mas as medições podem ser feitas com os movimentos de 2 mm até 130 mm.

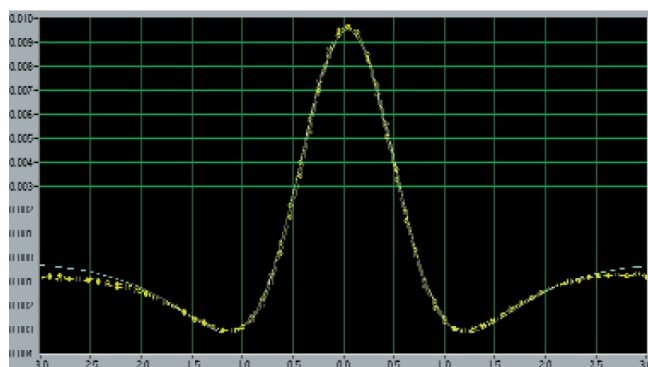


Figura 4.7: Sinal característico da amostra detectado pela bobina de segunda ordem. [Fonte: www.cryogenic.co.uk]

Para fazer medições contínuas num campo de fundo variável, é possível utilizar o sistema noutra modo de operação, no modo de oscilação. Sob esta condição, a amostra oscila para cima e para baixo alguns milímetros e o sinal detectado pelo SQUID aparece sob a forma de uma onda sinusoidal cuja amplitude é proporcional ao momento magnético da amostra.

4.2.1.3. O SISTEMA CRIOGÉNICO E ELECTRÓNICO

O SQUID S700X é constituído por dois elementos principais: o sistema electrónico e o criogénico, figura 4.8. Irei descrever, resumidamente, cada um destes dois sistemas.

O sistema criogénico consiste num espaço de uma amostra, onde estão presentes o SQUID e as bobinas de detecção, e onde a temperatura é variável e controlável. No topo do equipamento existe um sistema responsável pela movimentação da amostra, uma câmara para facilitar a troca de amostras e para a passagem da alimentação eléctrica para o magnetómetro. A amostra é posicionada num tubo comprido com momento magnético bastante baixo, tubo este que passa por um selo que controla o hélio até à amostra. Movimentos de translação e rotação vertical da amostra são executados por motores de passo.

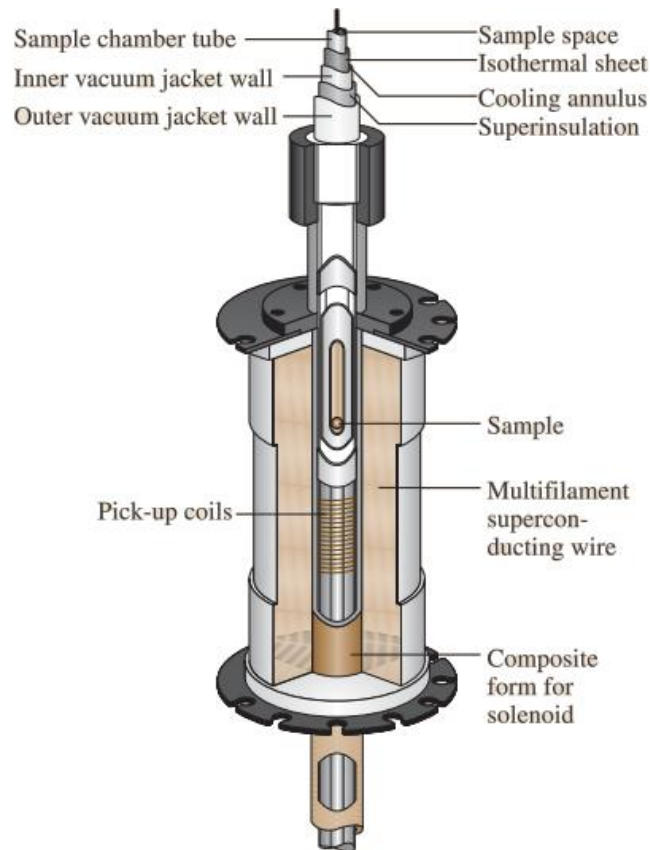


Figura 4.8: Esquema ilustrativo dos componentes do sistema criogénico. [Fonte: CZICHOS, 2006]

O controlo da temperatura da amostra é alcançado pela passagem controlada de um fluxo de hélio líquido. Este gás é extraído do reservatório do hélio principal no criostato, e após a expansão através de uma impedância de gás, que passa através de um reservatório de calor, permite a variação contínua da temperatura do hélio entre os 1.5 e 320K. O controlo do gás e da temperatura da amostra são conseguidos através de um sistema electrónico avançado, que mede a temperatura do fluxo do gás com uma resolução de miliK.

O espaço da amostra é vedado na parte superior com uma válvula, de modo que as amostras possam ser alteradas enquanto o sistema está frio, sem contaminações do espaço frio.

A câmara é feita de plástico transparente, de modo que a condição e posição da amostra pode ser verificada durante o procedimento, um pouco antes de baixar a amostra para a posição de medição.

O sistema electrónico encontra-se incorporado num único bloco, que inclui um computador de plataforma *Intel*, as bombas e as válvulas para controlar o fluxo de gás em relação à amostra, o que torna possível eliminar os loops de ruído, que poderiam perturbar o desempenho do sistema. Os principais componentes electrónicos incluem:

- Controlador de Temperatura *Lakeshore*;
- Fonte de Alimentação magnética;
- SQUID;
- Indicador do nível de hélio.

A aquisição de dados e as placas de controlo são fornecidas pela *National Instruments*, compatíveis com LabView.

4.2.2. MPMS[®] - MAGNETIC PROPERTY MEASUREMENT SYSTEM

Desde a sua entrada no mercado em 1983, o magnetómetro MPMS tornou-se um exemplo único de desempenho e fiabilidade. Este equipamento alcança uma sensibilidade, gama dinâmica e reprodutibilidade extraordinários, devido à tecnologia SQUID combinada com algumas melhorias patenteadas.

O design do MPMS-XL integra um sistema de detecção de SQUID (descrito na secção 4.2.1.1.), uma unidade de controlo de temperatura e um sistema operacional sofisticado, figura 4.9. O *software*, permite uma automação completa de todos os parâmetros do sistema, controlo das medições, tornando a recolha de dados rápida e fácil.



Figura 4.9: Magnetómetro MPMS^(R) utilizado na Universidade de Valência. [Fonte: www.qdusa.com]

O modelo MPMS-XL oferece configurações de alta homogeneidade magnética: ± 1.0 , ± 5.0 e ± 7.0 T. Cada sistema inclui:

- sistema de medição de amostras para uma maior sensibilidade e velocidade de medição;
- design patenteado com dupla impedância para operação contínua abaixo dos 4.2K e com uma transição suave; através dos 4.2K a termometria é melhorada para o modo de varrimento de temperatura;

- Interface para software MPMS MultiVU, baseado em Windows.

O MPMS EverCool, equipamento do lado direito da figura 4.9, foi desenhado para eliminar a necessidade de transferências de hélio líquido e para eliminar todas as perdas de hélio deste magnetômetro. Este bloco possui um sistema integrado *cryocooler-dewar*, que recondensa o hélio no interior do *dewar EverCool*. Isto acontece, pois o hélio frio é recondensado a temperaturas muito baixas antes de sair do *dewar*, e assim é muito mais eficiente em termos energéticos e de refrigeração, ao contrário dos sistemas que recuperam a liquidação do hélio à temperatura ambiente.

5. SÍNTESE E CRESCIMENTO DE CRISTAIS

5.1. INTRODUÇÃO

Este trabalho tem como principal propósito a obtenção de novos compostos de coordenação de cobre de baixas dimensões, capazes de exibir comportamentos magnéticos relevantes, tais como interações ferro e antiferromagnéticas. Para ostentar estes materiais, foi utilizado um único metal de transição, o Cobre (Cu) e vários ligandos poli-carboxilatos. A escolha do ião cobre(II) residiu nos seguintes pontos: (VIVAS, 2009)

- é um ião que possui um único electrão desemparelhado, portanto possui um estado de dubleto ($S_{Cu} = \frac{1}{2}$) sem contribuição orbital, e cuja interacção com outro ião cobre (II) representa o caso mais simples de interacção magnética;
- a plasticidade da esfera de coordenação do cobre(II) leva à obtenção de diferentes tipos de orientações orbitais magnéticas, permitindo uma análise da influência da simetria orbital nas interacções magnéticas;
- a grande estabilidade em soluções de complexos de cobre(II) com ligandos multi-dentados dadores de azoto na preparação de composto polinucleares;
- facilidade de cristalização dos complexos de cobre.

Os processos de síntese utilizavam um sal metálico e um ligando, mas em algumas sínteses, foram introduzidos ligandos auxiliares (betaina, sarcosina e serina). A sua introdução deve-se essencialmente ao seu tamanho e assim proporcionar uma aproximação dos centros

metálicos. Dos ligandos utilizados (secção 5.4), obtiveram-se bastantes casos de sucesso, cujas propriedades era favoráveis às interações antiferromagnéticas. (ANDRUH, *ET AL.* 2008, NATARAJAN, *ET AL.* 2011)

Na fase do projecto dedicada exclusivamente à realização das sínteses e ao crescimento cristalino, foram utilizadas várias técnicas para a obtenção dos diferentes compostos apresentados neste trabalho de mestrado. São elas, as técnicas de evaporação lenta, difusão em tudo de ensaio e técnica hidrotermal. Dos processos mais simples, nomeadamente o processo de evaporação do solvente à temperatura ambiente e o processo em tudo de ensaio foram realizadas, sob a supervisão da Pós-Doc Consuelo Yuste, por mim no Departamento de Química e no Departamento de Física da Universidade de Coimbra. As sínteses do processo hidrotermal foram realizadas em Valência, mais propriamente na Universidade de Valência, pela Pós-Doc Consuelo Yuste, devido à disponibilidade do equipamento.

5.2. TÉCNICAS UTILIZADAS NO CRESCIMENTO DE CRISTAIS

Durante o decorrer deste projecto foram realizadas três técnicas de crescimento de cristais, em função da velocidade de reacção, da mais rápida para a mais lenta: evaporação do solvente à temperatura ambiente, difusão em tudo de ensaio e o processo hidrotermal.

A primeira é umas das técnicas mais utilizadas e simples, tendo como base a mistura dos reagentes num dissolvente, ou numa mistura de dissolventes, permitindo a dissolução destes. Uma vez misturados de forma homogénea, numa solução clara e filtrada, deixa-se evaporar, até à obtenção de cristais, sem permitir que haja evaporação total.

A técnica do tubo de ensaio, consiste na sobreposição de três camadas distintas. Pela observação da figura 5.1, podemos perfeitamente diferenciá-las.



Figura 5.1: Técnica do Tubo de ensaio - disposição das camadas na técnica do tubo de ensaio (de cima para baixo) camada 1: ligando + H₂O; camada 2: etanol + H₂O; camada 3: sal metálico + etanol.

Na camada inferior, dissolvemos o sal metálico num solvente cuja dissolução seja fácil e rápida, neste caso utilizamos o etanol; na camada superior, o ligando num solvente adequado, com água destilada; e na camada intermédia, a *interface*, adicionamos uma mistura proporcional dos dois solventes utilizados, para permitir a formação dos cristais.

No processo hidrotermal, os reagentes são misturados com um solvente que permite a dissolução dos diferente reagentes, e a amostra é colocada numa cápsula de teflon num forno a uma temperatura constante de 120°C durante 48horas, figura 5.2.



Figura 5.2: Processo hidrotermal – cápsula de teflon (em cima) e forno (em baixo).

5.3. SELECÇÃO E MONTAGEM DOS CRISTAIS

Para determinar a estrutura de um composto, recorreremos à difracção por monocristal. Por conseguinte, teremos que seleccionar um monocristal representativo da amostra em questão. Este, cujas dimensões máximas não deverão ultrapassar as poucas décimas de milímetros, deverá ser perfeito em termos de qualidade.

Recorrendo à microscopia óptica, seleccionamos uma amostra cristalina. Seguidamente, é necessário prepará-la de modo a não interferir com o padrão de difracção, aquando da incidência dos Raios-X. Para ultrapassar este obstáculo, recorremos a uma base não maleável mas flexível. Assim, a base de suporte do monocristal é feita de plasticina, com uma agulha de vidro e na ponta desta, colamos o cristal, figura 5.3. A amostra, está então pronta para ser colocada no goniómetro do difractómetro.



Figura 5.3: Suporte do monocristal, base em plasticina, agulha de vidro e na ponta o cristal.

5.4. SÍNTESES

O nosso objectivo é a obtenção de materiais capazes de exibir interacções magnéticas, então é necessário que todos os compostos escolhidos consigam fazer a ligação entre o complexo, o ião metálico e o solvente.

Primeiramente, recorrendo a bibliografia especializada foi elaborado um estudo prévio dos reagentes, iões metálicos e solventes a utilizar. Este é um dos passos mais importantes no decorrer da investigação.

O critério de escolha para os iões metálicos utilizados, encontram-se apresentados na secção 5.1. Foram utilizados diferentes sais de cobre (II), todos eles hidratados. A selecção dos ligandos orgânicos foi bastante diferente. A sua escolha, deveu-se essencialmente a factores como: os possíveis modos de coordenação, o preço, o número de casos de sucesso conhecidos, a perigosidade, entre outros. Todos os reagentes utilizados são da Sigma-Aldrich. Os solventes mais utilizados, foram a água destilada e o etanol mas também a demetilformamida (DMF) em alguns casos da síntese hidrotermal. Este solventes são de fácil manuseamento e não apresentam qualquer tipo de perigosidade ou toxicidade.

É necessário mencionar, que todas as sínteses elaboradas foram realizadas cumprindo todas as normas de segurança (utilização de bata, luvas e óculos de protecção).

5.4.1. EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE À TEMPERATURA AMBIENTE

Apesar de ser a técnica mais simples, por vezes é necessário seguir um determinado protocolo. Para as sínteses realizadas com o Ácido 1,3-Fenilenodiacético, foi necessário dissolver o metal em água destilada e o ligando em etanol (em copos separados). Posteriormente, adiciona-se gota-a-gota a solução do metal na solução do ligando, em contínua agitação.

Tabela 5.1: Sínteses elaboradas com o Ácido 1,3-Fenilenodiacético.

Reagentes	Solvente	Cristais
0.1 mmol Ácido 1,3-Fenilenodiacético	20 ml água destilada aquecida	Não cristalizou
0.1 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20 ml etanol	
0.1 mmol Ácido 1,3-Fenilenodiacético	20 ml água destilada aquecida	Não cristalizou
0.2 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20 ml etanol	
0.1 mmol Ácido 1,3-Fenilenodiacético	20 ml água destilada aquecida	Não cristalizou
0.4 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20 ml etanol	
0.1 mmol Ácido 1,3-Fenilenodiacético	20 ml água destilada aquecida	Não cristalizou
0.05 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20 ml etanol	
0.1 mmol Ácido 1,3-Fenilenodiacético	20 ml água destilada aquecida	Não cristalizou
0.1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	20 ml etanol	
0.1 mmol Ácido 1,3-Fenilenodiacético	20 ml água destilada aquecida	Não cristalizou
0.2 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	20 ml etanol	
0.1 mmol Ácido 1,3-Fenilenodiacético	20 ml água destilada aquecida	Não cristalizou
0.4 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	20 ml etanol	
0.1 mmol Ácido 1,3-Fenilenodiacético	20 ml água destilada aquecida	Não cristalizou
0.05 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	20 ml etanol	
0.1 mmol Ácido 1,3-Fenilenodiacético	20 ml água destilada	Não cristalizou
0.1 mmol $\text{Cu}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 ml etanol	
0.1 mmol Ácido 1,3-Fenilenodiacético	20 ml água destilada	Não cristalizou
0.2 mmol $\text{Cu}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 ml etanol	
0.1 mmol Ácido 1,3-Fenilenodiacético	40 ml água destilada	Não cristalizou
0.4 mmol $\text{Cu}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 ml etanol	
0.1 mmol Ácido 1,3-Fenilenodiacético	20 ml água destilada	Não cristalizou
0.05 mmol $\text{Cu}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 ml etanol	

As seguintes sínteses não seguiram nenhum procedimento, ao contrário das realizadas anteriormente. Simplesmente adicionaram-se todos os reagentes e solventes no mesmo copo. De referir, que as sínteses efectuadas com os reagentes, ácido oxâmico e carbonato de cobre, careceram de ser filtradas.

Tabela 5.2: Sínteses elaboradas com o Ácido Trimetilsililacético.

Reagentes	Solvente	Cristais
0.5 mmol Ácido Trimetilsililacético	10 ml água destilada	Não cristalizou
0.25 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10 ml etanol	
0.5 mmol Ácido Trimetilsililacético	10 ml água destilada	Não cristalizou
0.25 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10 ml etanol	
0.5 mmol Ácido Trimetilsililacético	10 ml água destilada	Não cristalizou
0.25 mmol $\text{Cu}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10 ml etanol	

Tabela 5.3: Sínteses elaboradas com o Ácido Oxâmico.

Reagentes	Solvente	Cristais
1 mmol Ácido oxâmico	30 ml água destilada	Não cristalizou
1 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10 ml etanol	
1 mmol Ácido oxâmico	30 ml água destilada	Não cristalizou
2 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20 ml etanol	
1 mmol Ácido oxâmico	30 ml água destilada	Não cristalizou
4 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20 ml etanol	
1 mmol Ácido oxâmico	30 ml água destilada	Não cristalizou
0.2 mmol CuCO_3	10 ml etanol	
1 mmol Ácido oxâmico	30 ml água destilada	Cristais de qualidade azulados
0.4 mmol CuCO_3	20 ml etanol	
1 mmol Ácido oxâmico	30 ml água destilada	Não cristalizou
0.8 mmol CuCO_3	20 ml etanol	
1 mmol Ácido oxâmico	30 ml água destilada	Cristais de fraca qualidade
1 mmol $\text{Cu}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10 ml etanol	
1 mmol Ácido oxâmico	20 ml água destilada	Não cristalizou
1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30 ml etanol	
1 mmol Ácido oxâmico	30 ml água destilada	Não cristalizou
1 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30 ml etanol	
1 mmol Sarcosina		
1 mmol Ácido oxâmico	30 ml água destilada	Não cristalizou
1 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30 ml etanol	
1 mmol Serine		
1 mmol Ácido oxâmico	30 ml água destilada	Não cristalizou
1 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30 ml etanol	
1 mmol betaina		

5.4.2. PROCESSO HIDROTHERMAL

As tabelas que se seguem correspondem a todas as sínteses realizadas pela Pós-Doc Consuelo Yueste, na Universidade de Valência.

Tabela 5.4: Sínteses elaboradas com o Ácido 1,4,5,8-Naftalenotetracarboxílico-1,8-monoádrido.

Reagentes	Solvente	Cristais
1 mmol o Ácido 1,4,5,8-Naftalenotetracarboxílico 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10 ml Água destilada	Cristais de fraca qualidade
1 mmol o Ácido 1,4,5,8-Naftalenotetracarboxílico 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2 mmol Fenantrolina	10 ml Água destilada	Cristais de boa qualidade
1 mmol o Ácido 1,4,5,8-Naftalenotetracarboxílico 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10 ml Água destilada	Não cristalizou
1 mmol o Ácido 1,4,5,8-Naftalenotetracarboxílico 2 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2 mmol Fenantrolina	10 ml Água destilada	Não se obteve cristais Não houve evaporação do solvente

Tabela 5.5: Sínteses elaboradas com o Ácido 5-Nitroisoftálico.

Reagentes	Solvente	Cristais
1 mmol Ácido 5-Nitroisoftálico 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10 ml Água destilada	Cristais de boa qualidade Estrutura existente (AXALOA)
1 mmol Ácido 5-Nitroisoftálico 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2 mmol Fenantrolina	10 ml Água destilada	Cristais de boa qualidade Estrutura existente (AXALOA)
1 mmol Ácido 5-Nitroisoftálico 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2 mmol Fenantrolina 2 mmol Hidróxido de Litio	10 ml Água destilada	Cristais de boa qualidade Estrutura existente (AXALOA)
1 mmol Ácido 5-Nitroisoftálico 2 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10 ml Água destilada	Cristais de boa qualidade Estrutura existente (AXALOA)
1 mmol Ácido 5-Nitroisoftálico 2 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2 mmol Fenantrolina	10 ml Água destilada	Cristais de boa qualidade Estrutura existente (AXALOA)
1 mmol Ácido 5-Nitroisoftálico 2 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2 mmol Fenantrolina 2 mmol Hidróxido de Litio	10 ml Água destilada	Cristais de boa qualidade Estrutura existente (AXALOA)

Tabela 5.6: Sínteses elaboradas com o Ácido 2,2'-Biquinolína-4,4'-Dicarboxílico sal dipotássico trihidratado.

Reagentes	Solvente	Cristais
1 mmol Ácido 2,2'-Biquinolína-4,4'-Dicarboxílico 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10 ml Água destilada	Cristais de fraca qualidade
1 mmol Ácido 2,2'-Biquinolína-4,4'-Dicarboxílico 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2 mmol Fenatrolina	10 ml Água destilada	Cristais de boa qualidade
1 mmol Ácido 2,2'-Biquinolína-4,4'-Dicarboxílico 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10 ml Água destilada	Não cristalizou
1 mmol Ácido 2,2'-Biquinolína-4,4'-Dicarboxílico 2 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2 mmol Fenantrolina	10 ml Água destilada	Não se obteve cristais Não houve evaporação do solvente

Tabela 5.7: Sínteses elaboradas com o Ácido 5-Aminoisoftálico.

Reagentes	Solvente	Cristais
1 mmol Ácido 5-Aminoisoftálico 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	DMF e H_2O (1:1)	Não se obteve cristais Não houve evaporação do solvente
1 mmol Ácido 5-Aminoisoftálico 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2 mmol Fenantrolina	DMF e H_2O (1:1)	Não se obteve cristais Não houve evaporação do solvente
1 mmol Ácido 5-Aminoisoftálico 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2 mmol Fenantrolina 2 mmol Hidróxido de Lítio	DMF e H_2O (1:1)	Não se obteve cristais Não houve evaporação do solvente
1 mmol Ácido 5-Aminoisoftálico 2 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	DMF e H_2O (1:1)	Não se obteve cristais Não houve evaporação do solvente
1 mmol Ácido 5-Aminoisoftálico 2 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2 mmol Fenantrolina	DMF e H_2O (1:1)	Não se obteve cristais Não houve evaporação do solvente
1 mmol Ácido 5-Aminoisoftálico 2 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2 mmol Fenantrolina 2 mmol Hidróxido de Lítio	DMF e H_2O (1:1)	Não se obteve cristais Não houve evaporação do solvente

Tabela 5.8: Sínteses elaboradas com o Ácido 2,7-Di-*tert*-butil-9,9-Dimetilxanteno-4,5-Dicarboxílico.

Reagentes	Solvente	Cristais
1 mmol Ácido 2,7-Di- <i>tert</i> -butil-9,9-Dimetilxanteno-4,5-Dicarboxílico 1 mmol Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	23 ml água destilada	Não se obteve cristais
1 mmol Ácido 2,7-Di- <i>tert</i> -butil-9,9-Dimetilxanteno-4,5-Dicarboxílico 1 mmol Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O 2 mmol Fenantrolina	23 ml água destilada	Não se obteve cristais
1 mmol Ácido 2,7-Di- <i>tert</i> -butil-9,9-Dimetilxanteno-4,5-Dicarboxílico 1 mmol Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O 2 mmol Fenantrolina 2 mmol Hidróxido de Lítio	23 ml água destilada	Não se obteve cristais
1 mmol Ácido 2,7-Di- <i>tert</i> -butil-9,9-Dimetilxanteno-4,5-Dicarboxílico 2 mmol Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	23 ml água destilada	Não se obteve cristais
1 mmol Ácido 2,7-Di- <i>tert</i> -butil-9,9-Dimetilxanteno-4,5-Dicarboxílico 2 mmol Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O 2 mmol Fenantrolina	23 ml água destilada	Não se obteve cristais
1 mmol Ácido 2,7-Di- <i>tert</i> -butil-9,9-Dimetilxanteno-4,5-Dicarboxílico 2 mmol Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O 2 mmol Fenantrolina 2 mmol Hidróxido de Lítio	23 ml água destilada	Não se obteve cristais

Tabela 5.9: Sínteses elaboradas com o Ácido Isoftálico.

Reagentes	Solvente	Cristais
1 mmol Ácido Isoftálico 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10 ml água destilada	Não se obteve cristais
1 mmol Ácido Isoftálico 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2 mmol Fenantrolina	10 ml água destilada	Não se obteve cristais
1 mmol Ácido Isoftálico 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2 mmol Fenantrolina 2 mmol Hidróxido de Lítio	10 ml água destilada	Não se obteve cristais
1 mmol Ácido Isoftálico 2 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10 ml água destilada	Cristais de fraca qualidade
1 mmol Ácido Isoftálico 2 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2 mmol Fenantrolina	10 ml água destilada	Cristais de boa qualidade
1 mmol Ácido Isoftálico 2 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2 mmol Fenantrolina 2 mmol Hidróxido de Lítio	10 ml água destilada	Cristais de fraca qualidade

5.4.3. TUBO DE ENSAIO

Tal como explicado na secção 5.2, esta técnica, consiste na sobreposição de três camadas. As tabelas encontra-se divididas pela constituição de cada camada.

Tabela 5.10: Sínteses elaboradas com 4-Cianobenzóico e vários sais metálicos de Cu(II).

Camada 1	Camada 2	Camada 3	Cristais
0.1 mmol Ácido 4-Cianobenzóico 5 ml Etanol	1.5 ml Etanol 1.5 ml Água Destilada	0.1 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5 ml Água destilada	Não houve evaporação do solvente
0.1 mmol Ácido 4-Cianobenzóico 3 ml Etanol	1 ml Etanol 1 ml Água Destilada	0.1 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3 ml Água destilada	Não houve evaporação do solvente
0.1 mmol Ácido 4-Cianobenzóico 3 ml Etanol	1 ml Etanol 1 ml Água Destilada	0.2 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3 ml Água destilada	Não houve evaporação do solvente
0.1 mmol Ácido 4-Cianobenzóico 3 ml Etanol	1 ml Etanol 1 ml Água Destilada	0.3 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3 ml Água destilada	Não houve evaporação do solvente
0.1 mmol Ácido 4-Cianobenzóico 3 ml Etanol	1 ml Etanol 1 ml Água Destilada	0.1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 3 ml Água destilada	Não houve evaporação do solvente
0.1 mmol Ácido 4-Cianobenzóico 3 ml Etanol	1 ml Etanol 1 ml Água Destilada	0.2 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 3 ml Água destilada	Não houve evaporação do solvente
0.1 mmol Ácido 4-Cianobenzóico 3 ml Etanol	1 ml Etanol 1 ml Água Destilada	0.3 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 3 ml Água destilada	Não houve evaporação do solvente
0.1 mmol Ácido 4-Cianobenzóico 3 ml Etanol	1 ml Etanol 1 ml Água Destilada	0.1 mmol $\text{Cu}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3 ml Água destilada	Não houve evaporação do solvente
0.1 mmol Ácido 4-Cianobenzóico 3 ml Etanol	1 ml Etanol 1 ml Água Destilada	0.2 mmol $\text{Cu}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3 ml Água destilada	Não houve evaporação do solvente
0.1 mmol Ácido 4-Cianobenzóico 3 ml Etanol	1 ml Etanol 1 ml Água Destilada	0.3 mmol $\text{Cu}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3 ml Água destilada	Não houve evaporação do solvente

Tabela 5.11: Sínteses elaboradas com 3-Cianobenzóico e vários sais metálicos de Cu(II).

Camada 1	Camada 2	Camada 3	Cristais
0.1 mmol Ácido 3-Cianobenzóico Etanol 3 ml	1.5 ml Etanol 1.5 ml Água Destilada	0.1 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3 ml Água destilada	Não houve evaporação do solvente
0.1 mmol Ácido 3-Cianobenzóico Etanol 3 ml	1 ml Etanol 1 ml Água Destilada	0.2 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3 ml Água destilada	Não houve evaporação do solvente
0.1 mmol Ácido 3-Cianobenzóico Etanol 3 ml	1 ml Etanol 1 ml Água Destilada	0.3 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3 ml Água destilada	Não houve evaporação do solvente
0.1 mmol Ácido 3-Cianobenzóico Etanol 3 ml	1 ml Etanol 1 ml Água Destilada	0.1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 3 ml Água destilada	Não houve evaporação do solvente
0.1 mmol Ácido 3-Cianobenzóico Etanol 3 ml	1 ml Etanol 1 ml Água Destilada	0.2 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 3 ml Água destilada	Não houve evaporação do solvente
0.1 mmol Ácido 3-Cianobenzóico Etanol 3 ml	1 ml Etanol 1 ml Água Destilada	0.3 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 3 ml Água destilada	Não houve evaporação do solvente

Tal como se pode comprovar pelas tabelas 5.1 à 5.11, na etapa do projecto dedicada à preparação de novos compostos, foram realizadas um elevado número de sínteses segundo os três processos acima mencionados.

A título de curiosidade elaborou-se um mini-estudo estatístico, uma vez que o número de casos de sucesso (cristais de boa qualidade) é bastante inferior quando comparado com os casos de insucesso (não cristalizou ou não se obteve cristais). É necessário mencionar que os cristais designados por “cristais de fraca qualidade” apresentavam uma homogeneidade a olho nú, mas eram amorfos. Nos seguintes gráficos circulares, encontram-se os resultados, em valor percentual, dos vários cristais obtidos. O gráfico referente à técnica do tubo de ensaio, foi omitido devido a não se terem obtido cristais e assim uma taxa de insucesso de 100%.

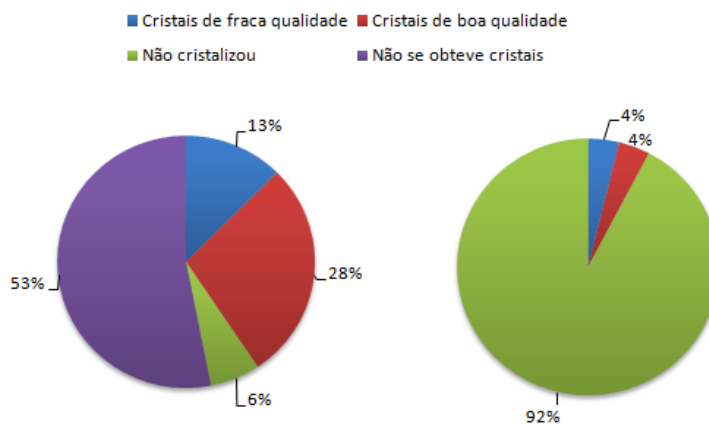


Figura 5.4: Resultados obtidos para a técnica hidrotermal (gráfico da esquerda) e da evaporação do solvente à temperatura ambiente (gráfico da direita).

6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM O IÃO COBRE (II)

6.1. INTRODUÇÃO

Na área da química do estado-sólido, existe interesse especial em propriedades magnéticas de complexos poliméricos de metais de transição. Nas últimas décadas, foram realizados muitos estudos cristalográficos e magnéticos em compostos de coordenação com o ião cobre(II). (OKUBRO, *ET AL.* 1997, ZANGRANDO, *ET AL.* 2004)

A utilização de moléculas orgânicas, com um ou mais grupos carboxílicos e/ou com outros grupo ácidos, são capazes de coordenar com centros metálicos diferentes para a síntese de polímeros de coordenação multi-dimensional. (KUKOVEC *ET AL.* 2008)

O objectivo deste projecto consiste no desenvolvimento de novos magnetes moleculares, com moléculas orgânicas com ácidos carboxílicos como ligandos. O seu desenvolvimento compreende todos os passos desde a síntese até ao estudo das propriedades magnéticas.

Infelizmente, ao longo do presente estudo esse objectivo não foi cumprido, no entanto foram obtidos sete novos compostos com propriedades paramagnéticas. Um oitavo composto, já existente na base de dados, o AXALOA, também foi sintetizado, mas as suas propriedades magnéticas não tinham sido medidas.

Este capítulo encontra-se dividido em quatro sub-capítulos, segundo o modo de desenvolvimento, monómeros, cadeias, dímeros e camadas.

6.2. Compostos de coordenação com o ião Cobre (II): Monómeros

6.2.1. (6-BROMOPICOLINATO-K²N,O)(NITRATO-K²O,O') DE COBRE(II) DIHIDRATADO

Os ácidos picolínico e hidroxipicolínico têm sido amplamente utilizados como ligandos em sistemas metálicos de baixa-dimensão (EPPLEY, *ET AL.* 1997), porém o ácido 6-bromopicolinato raramente tem sido utilizado. Diferentes substituintes no anel piridina pode levar a efeitos electrónicos e estéricos significativos, aumentando a diversidade estrutural.

Kukovec *et al.* (2008) sintetizaram um complexo de cobre(II) com 6-bromopicolinato como ligando bidentado, na qual se verificaram interacções magnéticas que faziam uso na ligação Br...π. (SILVA, *ET AL.* 2011)

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA, CARACTERÍSTICAS DA RECOLHA DAS INTENSIDADES DIFRACTADAS, DETERMINAÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.

Obtiveram-se os cristais deste composto adicionando 0.14 mmol de 6-bromo-2-piridinecarboxaldeído (97% *Aldrich*) em 10 ml de diclorometano que posteriormente foram adicionados a 0.12 mmol de nitrato de cobre hidratado (99.99% *Aldrich*) em 10 ml de água. Após algumas semanas foram obtidos monocristais de cor azulada.

Um pequeno cristal foi colocado numa agulha de vidro e posteriormente no goniómetro do difractómetro Bruker Advanced X-Ray – APEX II. Foi realizada uma recolha de dados, à temperatura ambiente, usando radiação de Molibdénio monocromatizada K_α (λ=0,71973 Å). A célula unitária foi determinada com uma recolha de 10 minutos. A estrutura foi resolvida após uma estratégia de recolha de aproximadamente 12 horas. Recorrendo ao SHELXS97 (SHELDRICK, 1997) foi possível determinar a estrutura em causa e recorrendo ao programa SHELXL97 (SHELDRICK, 1997) refinar a mesma. Com a ajuda do programa PLATON (SPECK, 1999) foi efectuado uma análise da estrutura e feito o tratamento e obtenção de imagens. Todos os átomos de hidrogénio foram colocados em posições idealizadas e refinados conjuntamente com os átomos a que se encontram ligados. Na tabela 6.1 encontram-se algumas características da recolha, cristal e refinamento.

O composto Cu(C₆H₃BrNO₂)(NO₃)(H₂O)₂ consiste num ião de Cu(II) cinco vezes coordenado numa pirâmide dupla distorcida, figura 6.1. O plano equatorial é constituído por três átomos de oxigénio do nitrato, por dois átomos de oxigénio (da água e do bromopicolinato) e um átomo de azoto do bromopicolinato.

O volume do poliedro em torno do ião cobre (espaço fechado pela construção de planos através de cada conjunto de três átomos de coordenação adjacentes) é de 11.4 Å. O alongamento quadrático (medida da distorção de comprimentos da ligação do poliedro ideal)

é de 1.1. A variação do ângulo (medida da distorção dos ângulos de ligação intra-poliédrica do políedro ideal) é 233.7° .

A hexa-coordenação é alcançada com a participação de dois átomos de oxigénio nas posições axiais, da molécula de água e do ião nitrato que actua como ligando bidentado, tabela 6.2. A geometria de coordenação em torno do cobre, é intermédia entre cinco e seis, figura 6.2, desde que a ligação Cu1 – O4 seja considerada fraca.

Se esta ligação for ignorada, a restante coordenação estereoquímica estará mais próxima de uma pirâmide quadrada. Nesse caso, o ião cobre está $0.3149(5)$ Å acima do plano de mínimos quadrados dos átomos que definem o plano basal.

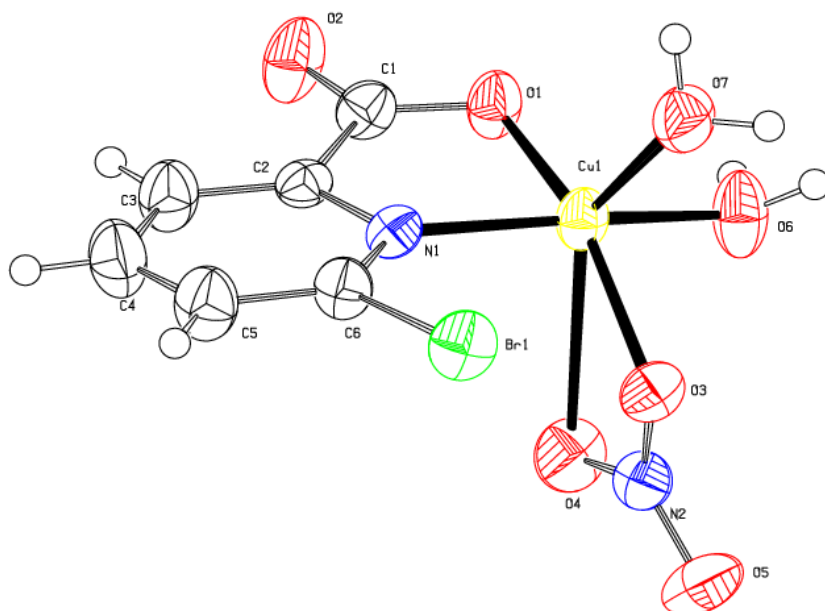


Figura 6.1: Desenho ORTEP do complexo (6-bromopicolinato- k^2 N,O)(nitrato- k^2 O,O') de cobre(II) dihidratado - Os elipsóides foram desenhados a 50% da probabilidade electrónica.

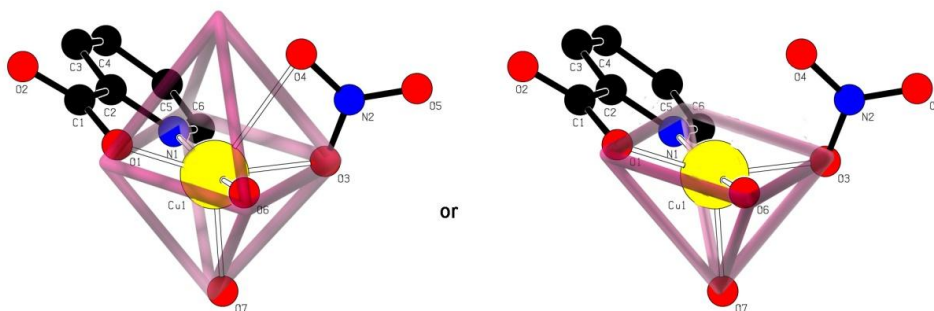


Figura 6.2: Coordenação poliédrica do complexo (6-bromopicolinato- k^2 N,O)(nitrato- k^2 O,O') de cobre(II) dihidratado - Coordenação em torno do ião metálico Cu(II).

Tabela 6.1: Características do cristal, condições de recolha e refinamento do complexo (6-bromopicolinato- k^2N,O)(nitrato- k^2O,O') de cobre(II) dihidratado.

Composto	$Cu(C_6H_3BrNO_2)(NO_3)(H_2O)_2$
Massa molecular (g/mol)	362.59
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Ortorrômbico
Grupo especial	Pbca
Dimensões da célula unitária (Å)	
a	9.0791(14)
b	14.035(2)
c	17.165(2)
α	90°
β	90°
γ	90°
Volume da célula unitária (Å³)	2187.2(6)
Z	8
Densidade (calculada, g/cm^3)	2.202
$\mu(MoK\alpha)$ (mm^{-1})	5.677
Difracómetro	Bruker APEX II CCD
Intervalo de θ recolhido	2,37° até 31,43°
Intervalo de h, k, l	-12 < h < 11 -19 < k < 20 -24 < l < 24
Número de reflexões medidas	35919
Reflexões independentes/observadas	3263/1849
Programa para a determinação da estrutura	SHELXS97
Programa para a refinamento da estrutura	SHELXL97
Nº de parâmetros refinados	163
Chi-quadrado em F^2	1.003
Valores residuais	0.0359/0.0914
Densidade mínima e máxima residual	-1.113/0.776

Tabela 6.2: Comprimento de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) do complexo (6-bromopicolinato- k^2N,O)(nitrato- k^2O,O') de cobre(II) dihidratado.

Comprimento da ligação (Å)			
Cu1 – O1	1.925(3)	Cu1 – N1	2.029(3)
Cu1 – O6	1.973(3)	Cu1 – O7	2.134(3)
Cu1 – O3	2.017(3)	Cu1 – O4	2.682(3)
Ângulo de Ligação (°)			
O1 – Cu1 – O6	86.84(13)	O3 – Cu1 – N1	97.20(14)
O1 – Cu1 – O3	155.60(15)	O1 – Cu1 – O1	114.30(15)
O6 – Cu1 – O3	87.91(13)	O6 – Cu1 – O7	93.67(14)
O1 – Cu1 – N1	82.73(14)	O3 – Cu1 – O7	89.80(14)
O6 – Cu1 – N1	165.06(14)	N1 – Cu1 – O7	100.36(14)

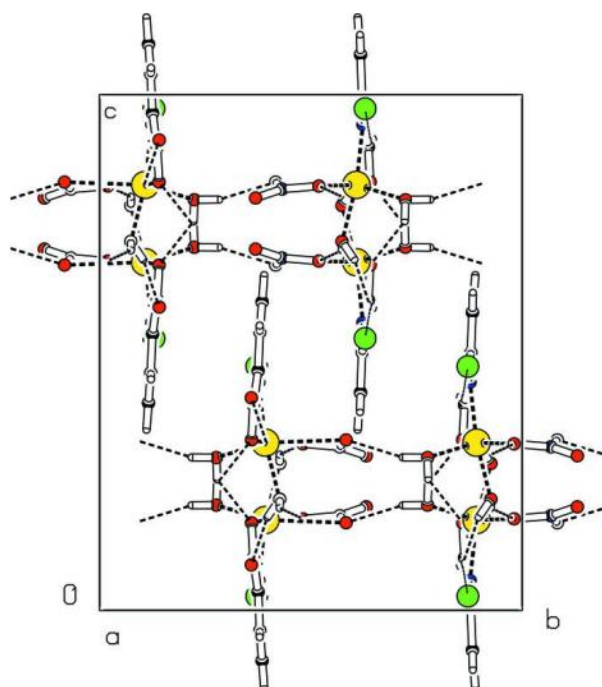


Figura 6.3: Empacotamento cristalino do complexo (6-bromopicolinato- k^2N,O)(nitrato- k^2O,O') de cobre(II) dihidratado – Diagrama da estrutura cristalina e o seu empacotamento na célula unitária. As linhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio.

Este novo composto, cristalizou numa célula unitária ortorrômbica no grupo espacial *Pbca*. A célula unitária contém oito complexos mononucleares, figura 6.3.

As ligações de hidrogénio estão confinadas às camadas paralelas ao plano ab. Os átomos de hidrogénio das moléculas de água são partilhados com parte dos átomos de oxigénio do complexo vizinho, figura 6.3 e tabela 6.3.

Tabela 6.3: Geometria das ligações de hidrogénio do complexo (6-bromopicolinato- k^2N,O)(nitrato- k^2O,O') de cobre(II) dihidratado.

D – H	d (D-H)	d (H..A)	< DHA	d (D..A)	A
O6-H6A	0.848	2.174	133.82	2.829	O3 ⁱ
O6-H6B	0.858	1.876	158.78	2.694	O2 ⁱⁱ
O6-H6B	0.858	2.508	141.55	3.224	O1 ⁱⁱ
O7-H7A	0.844	2.061	162.18	2.877	O4 ⁱⁱⁱ
O7-H7B	0.844	2.069	150.31	2.833	O1 ⁱⁱ

Código de simetria: (i) $x+1/2, y, -z+3/2$; (ii) $x-1/2, y, -z+3/2$; (iii) $-x+1/2, y+1/2, z$

A variação da susceptibilidade magnética da amostra foi realizada no magnetómetro SQUID S700X no ITN. A susceptibilidade magnética foi medida em função da temperatura, com um campo magnético aplicado de 2 T e com uma amostra em pó. O resultado obtido está apresentado na figura 6.4.

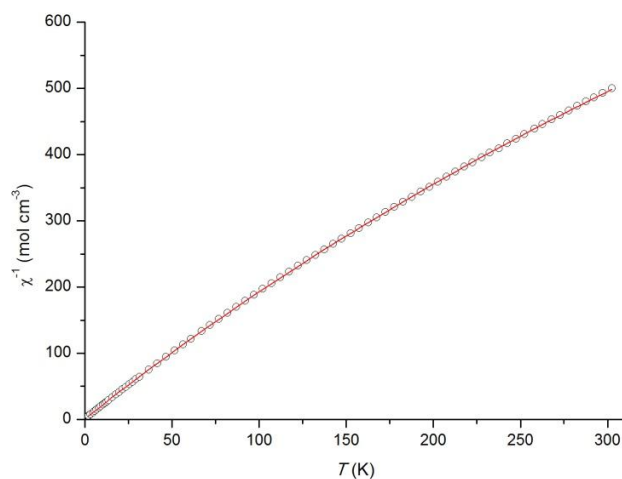


Figura 6.4: Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para o (6-bromopicolinato- k^2N,O)(nitrato- k^2O,O') de cobre(II) dihidratado, para um campo de 2T.

A recta do gráfico do inverso da susceptibilidade em função da temperatura, é a característica de um material paramagnético. O ajuste linear dos dados ao gráfico do inverso da susceptibilidade, exclui qualquer interacção entre os centros magnéticos.

Segundo a tabela apresentada na secção 3.3, o valor esperado para o momento magnético efectivo situa-se no intervalo de 1.70-2.20 μ_B /fu, sendo o valor previsto de 1.73 μ_B /fu. O valor obtido foi de 1.96 μ_B /fu, que se adequa perfeitamente. A diferença entre o valor obtido e o esperado, deve-se à presença de impurezas na amostra.

6.2.2. (DIOXAMATO-K²O,O') DE COBRE(II) DIHIDRATADO

Actualmente existe um número bastante significativo de ligandos. Ligandos que contêm simultaneamente, grupos carboxílicos e amidas primárias têm sido amplamente estudados. O ácido oxâmico - H₂NCOCOOH – é o mais simples destes ligandos. (KOUINIS, *ET AL.* 1982)

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA, CARACTERÍSTICAS DA RECOLHA DAS INTENSIDADES DIFRACTADAS, DETERMINAÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.

Este composto foi obtido adicionando 1 mmol de Ácido Oxâmico (98% *Aldrich*) em 40 ml de água, que foram posteriormente adicionados a 0.4 mmol de Carbonato de Cobre Hidratado (95% *Aldrich*) dissolvidos em 30ml de etanol. Após algumas semanas foram obtidos monocristais de cor azulada. Todos os reagentes foram comprados na Sigma-Aldrich, e foram usados sem mais purificação.

Um pequeno cristal foi colocado numa agulha de vidro e posteriormente no goniómetro do difractómetro Bruker Advanced X-Ray – APEX II. Foi realizada uma recolha de dados, à temperatura ambiente, usando radiação de Molibdénio monocromatizada K α ($\lambda=0,71973$ Å). A célula unitária foi determinada com uma recolha de 10 minutos. A estrutura foi resolvida após uma estratégia de recolha de aproximadamente 12 horas. Recorrendo ao SHELXS97 (SHELDRICK, 1997) foi possível determinar a estrutura em causa e recorrendo ao programa SHELXL97 (SHELDRICK, 1997) refinar a mesma. Com a ajuda do programa PLATON (SPECK, 1999) foi efectuado uma análise da estrutura e feito o tratamento e obtenção de imagens. Todos os átomos de hidrogénio foram colocados em posições idealizadas e refinados conjuntamente com átomos a que se encontram ligados. Na tabela 6.4 encontram-se algumas das características da recolha, cristal e refinamento.

A nova estrutura C₄H₈CuN₂O₁₀, cristalizou no grupo espacial P-1. Neste pequeno complexo, o ião metálico cobre encontra-se coordenado seis vezes, figura 6.5. Cada cobre encontra-se na proporção de 1:2 em relação ao ligando orgânico.

Tabela 6.4: Características do cristal, condições de recolha e refinamento do complexo (dioxamato-O,O') de cobre(II) dihidratado.

Composto	C ₄ H ₈ CuN ₂ O ₁₀
Massa Molecular (<i>gmol</i>⁻¹)	275.67
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo especial	P-1
Dimensões da célula unitária (Å)	
a	4.7519(3)
b	6.2137(4)
c	7.9646(5)
α	83.096° (4°)
β	76.497° (4°)
γ	77.067° (3°)
Volume da célula unitária (Å³)	222.29(2)
Z	2
Densidade (calculada, <i>g/cm</i>³)	2.059
μ(MoKα) (<i>mm</i>⁻¹)	2.488
Difracómetro	Bruker APEX II CCD
Intervalo de θ recolhido	3.37° até 31.52°
Intervalo de <i>h, k, l</i>	-6 < <i>h</i> < 6 -7 < <i>k</i> < 8 -10 < <i>l</i> < 11
Número de reflexões medidas	5695
Reflexões independentes/observadas	1142/1090
Programa para a determinação da estrutura	SHELXS97
Programa para a refinamento da estrutura	SHELXL97
Nº de parâmetros refinados	70
Chi-quadrado em F²	1.240
Valores residuais	0.0446/0.1393
Densidade mínima e máxima residual	-0.939/1.078

O ião de Cu encontra-se coordenado no plano equatorial com os átomos de oxigênio do ácido oxâmico. A distância entre Cu1-O2 e Cu1-O3 é de 1.976 e 2.311Å, respectivamente. Estes três átomos fazem um ângulo de 77.75° entre si. As outras duas coordenações são feitas com duas moléculas de água, que distam 1.988Å do ião metálico, tabela 6.5. A carga total deste complexo é neutra, pois a carga negativa (-1) de cada molécula do ácido oxâmico é compensada com a carga positiva (+2) do ião cobre.

Da figura 6.6, podemos verificar que os complexos agrupam-se em colunas. Os seus centros metálicos encontram-se no meio das arestas (dos c's) da célula unitária, enquanto que uma parte das moléculas do ácido oxâmico e da água, se encontram nas faces (o seu simétrico situa-se na célula unitária seguinte).

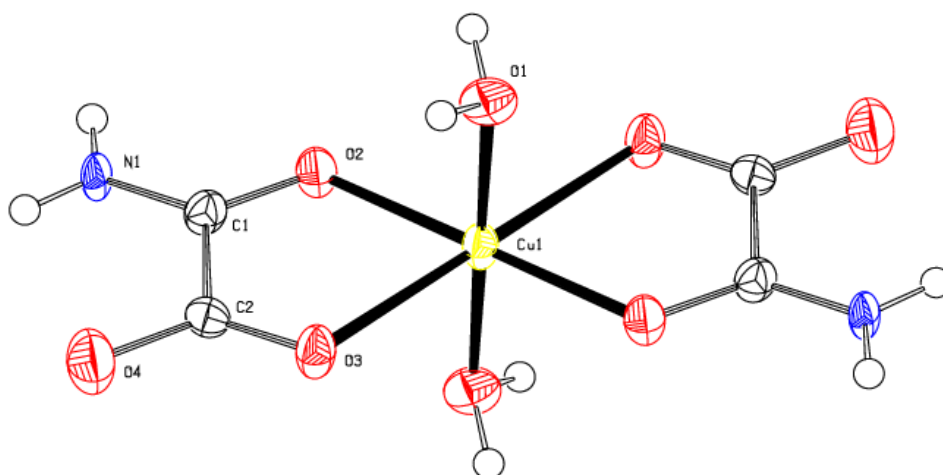


Figura 6.5: Desenho ORTEP do complexo (dioxamato-O,O') de cobre(II) dihidratado - Os elipsoides foram desenhados a 50% da probabilidade electrónica

Tabela 6.5: Comprimento de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) do complexo (dioxamato-O,O') de cobre(II) dihidratado.

Comprimento da ligação (Å)		Ângulo de ligação (°)	
Cu1 – O2	1.976(2)	O2 – Cu1 – O1	89.51(10)
Cu1 – O1	1.988(2)	O2 – Cu1 – O3	77.75(9)
Cu1 – O3	2.311(2)	O1 – Cu1 – O3	87.80(10)

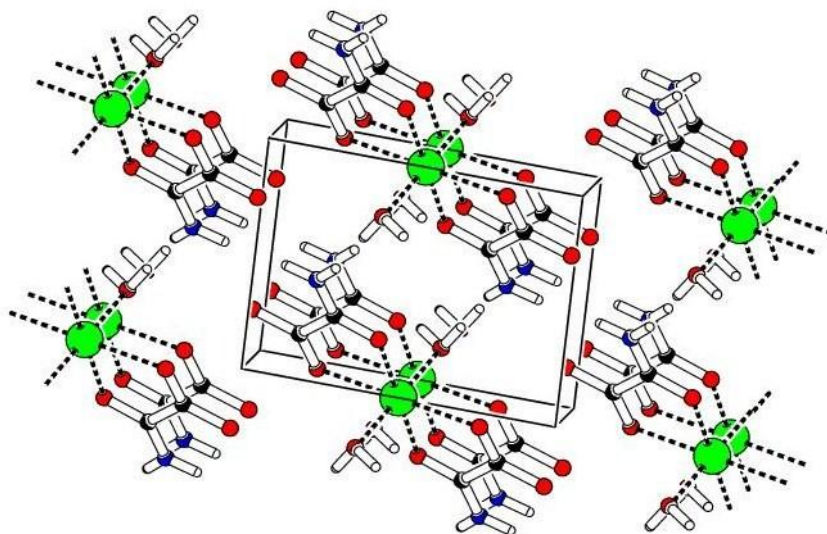
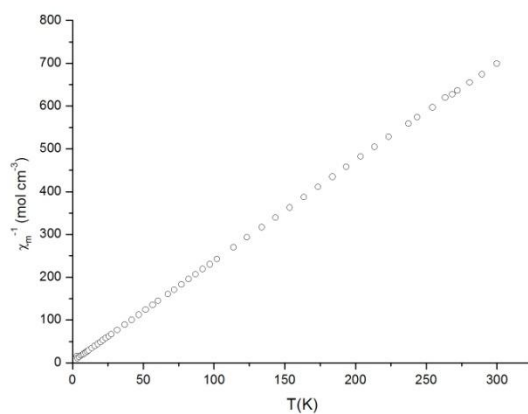
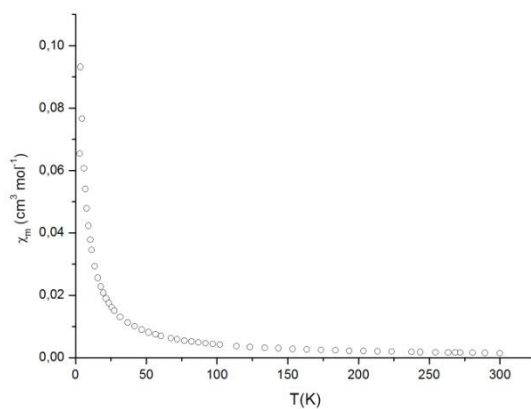


Figura 6.6: Empacotamento cristalino do complexo (dioxamato-O,O') de cobre(II) dihidratado.– Diagrama da estrutura cristalina e o seu empacotamento na célula unitária.

A variação da susceptibilidade magnética da amostra foi realizada no magnetómetro SQUID S700X no ITN. Os resultados obtidos com um campo magnético aplicado de 2 T e com uma amostra em pó, estão apresentados na figura 6.7.



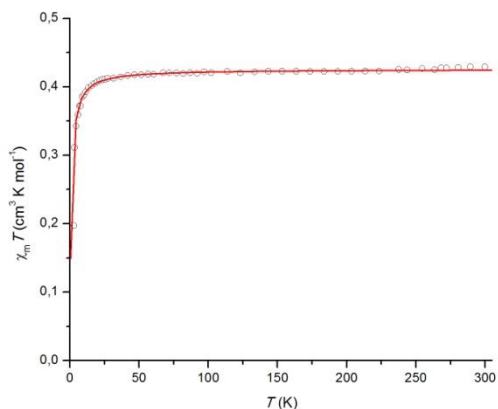


Figura 6.7: Representação gráfica da dependência da susceptibilidade (superior), inverso da susceptibilidade (intermédio) e produto susceptibilidade temperatura (inferior) com a temperatura para o complexo (dioxamato-O,O') de cobre(II) dihidratado.

Pela observação do gráfico da susceptibilidade em função da temperatura, verificamos que a curva obtida, refere-se a um material com comportamento paramagnético (facilmente comprovável com o gráfico intermédio, a recta esperada passa pela origem). Foi efectuado o ajuste à equação de Curie-Weiss, na curva do produto susceptibilidade x temperatura:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

Com base no ajuste, o valor obtido para o parâmetro de Weiss foi de -0.93 K. Este valor demonstra a existência de interacções anti-ferromagnéticas muito fracas.

O momento magnético efectivo foi de $1.84\mu_B / fu$, que se adequa perfeitamente ao valor esperado para o cobre(II) e é coincidente com o valor previsto.

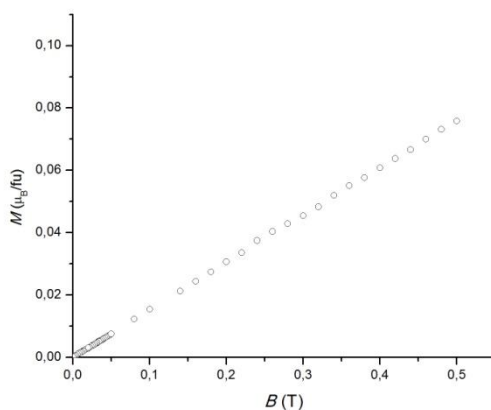


Figura 6.8: Representação gráfica da magnetização em função do campo aplicado para uma temperatura constante de 4 K para o complexo (dioxamato-O,O') de cobre(II) dihidratado.

Por observação do gráfico da magnetização em função do campo aplicado, verificamos que a magnetização aumenta proporcionalmente ao campo magnético aplicado, o que é característico de um comportamento paramagnético. A curva $M(H)$ vêm mais uma vez confirmar a interação paramagnética.

6.3. Compostos de coordenação com o ião Cobre (II): Cadeias

6.3.1. COMPOSTO PIRAZINADICARBOXILATO DE COBRE(II)

A pirazina (pz) é conhecida por ser um dos ligandos mais utilizado e mais útil para a formação de cadeias (1D) ou estruturas em rede (2D), especialmente em materiais de baixa dimensão. (LI, *ET AL.* 2004, KITAGAWA, 1997) Por outro lado, é conhecido que interações magnéticas indirectas podem acontecer se os centros metálicos estiverem ligados por moléculas contendo grupos carboxílicos. Quando estes dois ligandos (pz e carboxilato) se combinam formando, por exemplo, a pirazinadicarboxilato (pzdc), existe uma grande probabilidade de se obterem complexos estruturalmente interessantes e que apresentem interações magnéticas. (LI, *ET AL.* 2004)

A utilização da pirazina-2,3-dicarboxilato (pz23dc) como ligando tem evoluído rapidamente nos últimos anos, principalmente devido à presença de dois grupos carboxilatos como substituintes no anel pirazina, permitindo vários modos de coordenação; e também o impedimento estérico entre os grupos, leva à não-coplanaridade dos grupos carboxilato (átomos dadores de O) e o anel pirazina (dadores de átomos N), que ajuda a aumentar, se se desejar, a dimensionalidade das redes formadas. (CASTILLO, *ET AL.* 2006)

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA, CARACTERÍSTICAS DA RECOLHA DAS INTENSIDADES DIFRACTADAS, DETERMINAÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.

Foram obtidos cristais, misturando ácido pz23dc e piperazina (pipz) em tetraidofurano (THF), numa proporção molar 1:1, obtendo-se um precipitado branco. O complexo foi sintetizado pela reacção do Cu(II) com um par de iões nitrato de uma solução aquosa com razão molar 1:2. Após 3 semanas e por re-cristalização em solução aquosa, foram obtidos cristais prismáticos azuis.

Um pequeno cristal foi colocado numa agulha de vidro e posteriormente no goniómetro do difractómetro Bruker Advanced X-Ray – APEX II. Foi realizada uma recolha de dados, à temperatura ambiente, usando radiação de Molibdénio monocromatizada K_{α} ($\lambda=0,71973 \text{ \AA}$). A célula unitária foi determinada com uma recolha de 10 minutos. A estrutura foi resolvida após uma estratégia de recolha de aproximadamente 12 horas. Recorrendo ao SHELXS97 (SHELDRICK, 1997) foi possível determinar a estrutura em causa e recorrendo ao programa SHELXL97 (SHELDRICK, 1997) refinar a mesma. Com a ajuda do programa PLATON (SPECK, 1999) foi efectuado uma análise da estrutura e feito o tratamento e obtenção de imagens.

Todos os átomos de hidrogénio foram colocados em posições idealizadas e refinados conjuntamente com átomos a que se encontram ligados. Na tabela 6.6 encontram-se algumas das características da recolha.

A estrutura cristalina do composto $C_{16}H_{23}CuN_6O_{12}$, cristalizou numa célula unitária triclinica no grupo espacial P-1. A célula unitária do composto em questão contém dois íons pirazinadicarboxilato, quatro moléculas de água, um íon $Cu(II)$ e um catião piperazine, figura 6.9.

Os íons metálicos encontram-se num ambiente octaédrico com dois átomos de azoto e dois átomos de oxigénio no plano equatorial e dois átomos de oxigénio nas posições axiais, dos quatro ligandos pz23dc. Cada íon dicarboxilato têm ligação com dois íons metálicos e cada íon metálico está ligado a dois outros íons metálicos, através de dicarboxilatos, formando assim cadeias, figura 6.10.

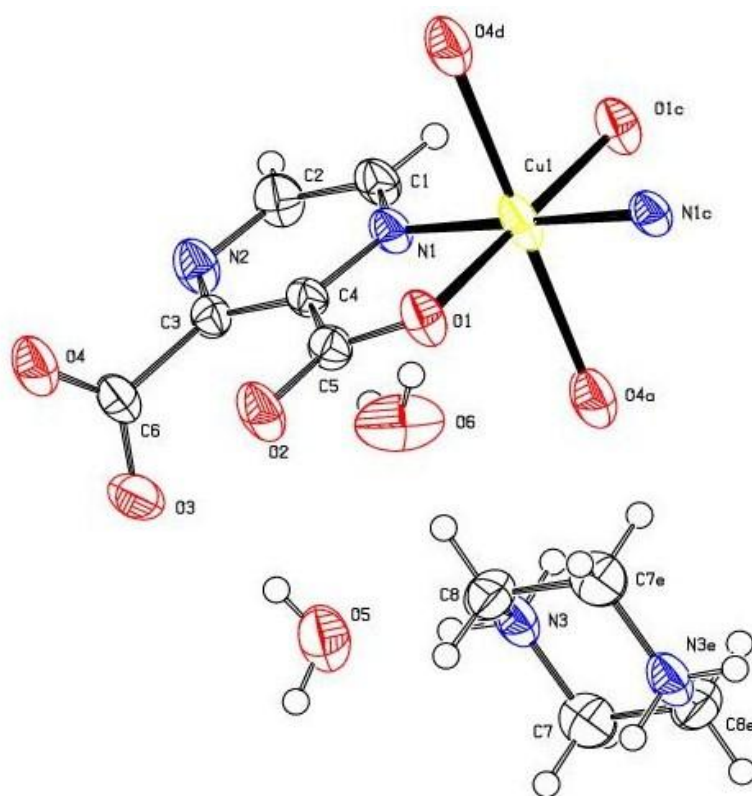


Figura 6.9: Desenho ORTEP do complexo pirazinadicarboxilato de cobre(II) - Os elipsoides foram desenhados a 50% de probabilidade electrónica.

Tabela 6.6: Características do cristal, condições de recolha e refinamento do complexo pirazinadicarboxilato de cobre(II).

Composto	$C_{16}H_{23}CuN_6O_{12}$
Massa Molecular (g/mol)	554.94
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo especial	P-1
Dimensões da célula unitária (Å)	
a	6.5654(7)
b	8.5660(10)
c	10.5675(12)
α	77.091° (8°)
β	78.230° (8°)
γ	63.468° (7°)
Volume da célula unitária (Å³)	533.96 (10)
Z	1
Densidade (calculada, g/cm^3)	1.726
μ (MoKα) (mm^{-1})	1.102
Difratómetro	Bruker APEX II CCD
Intervalo de θ recolhido	2.00° até 26.18°
Intervalo de h, k, l	-8 < h < 8 -10 < k < 10 -13 < l < 13
Número de reflexões medidas	9848
Reflexões independentes/observadas	2091/1657
Programa para a determinação da estrutura	SHELXS97
Programa para a refinamento da estrutura	SHELXL97
Nº de parâmetros refinados	172
Chi-quadrado (F^2)	1.059
Valores residuais	0.0562/0.1401
Densidade mínima e máxima residual	-0.704/0.617

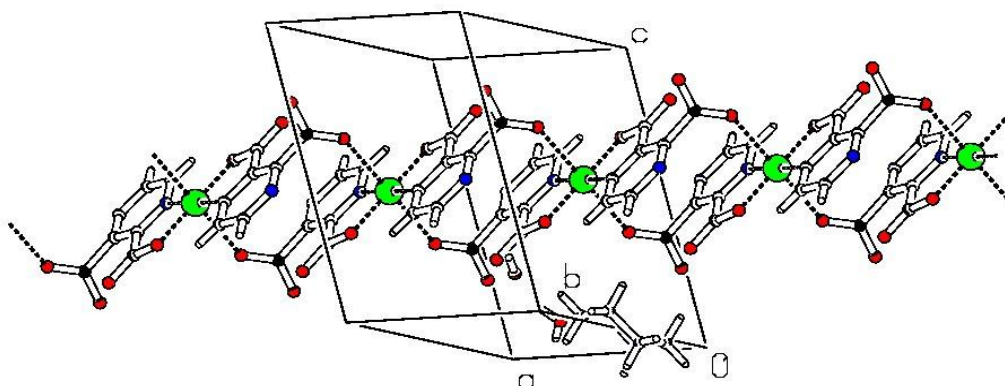


Figura 6.10: Formação de cadeias do complexo pirazinadicarboxilato de cobre(II). As moléculas de água foram omitidas.

Foram efectuadas várias medições de susceptibilidade magnética no composto, com um campo aplicado de 2 T, no magnetómetro SQUID S700X no ITN. Os gráficos apresentados na figura 6.11., representam os resultados obtidos .

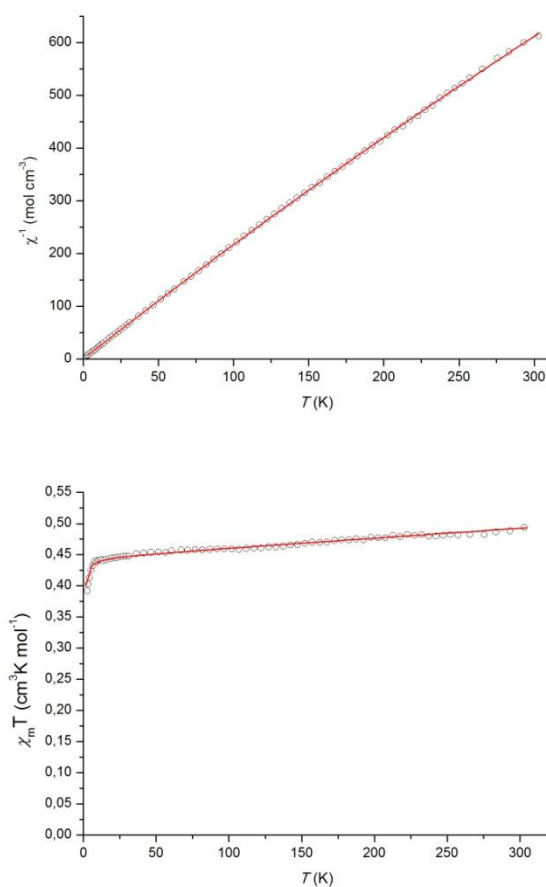


Figura 6.11: Curvas do inverso da susceptibilidade (gráfico superior) e produto susceptibilidade temperatura (gráfico inferior) do complexo pirazinadicarboxilato de cobre(II).

Ao gráfico inferior, foi efectuado um ajuste, segundo a expressão:

$$\chi = \left[\frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B(T-\theta)} \right] F(T) + TIP$$

$$F(T) = \frac{[0.25 + 0.074975(|J/k_B T|) + 0.075235(|J/k_B T|)^2]}{[1 + 0.9931(|J/k_B T|) + 0.172135(|J/k_B T|)^2 + 0.757825(|J/k_B T|)^3]}$$

derivada da equação de Bonner e Fisher para uma cadeia infinita uniforme e para um spin de $S=1/2$. Com base no ajuste obteve-se $J/k_B = -0.26$ K, $g_{\text{exp}} = 2.18$, $\Theta = -0.25$ K e um temperatura independente do paramagnetismo, $TIP = 1.4 \times 10^{-4}$ emu/mol.

As fracas interações antiferromagnéticas devem-se unicamente à longa distância entre os iões de cobre(II), na cadeia 1D.

O valor obtido para o momento magnetico efectivo foi de $1.96 \mu_B/\text{fu}$, que se aproxima do valor esperado, e encontra-se dentro o intervalo indicado.

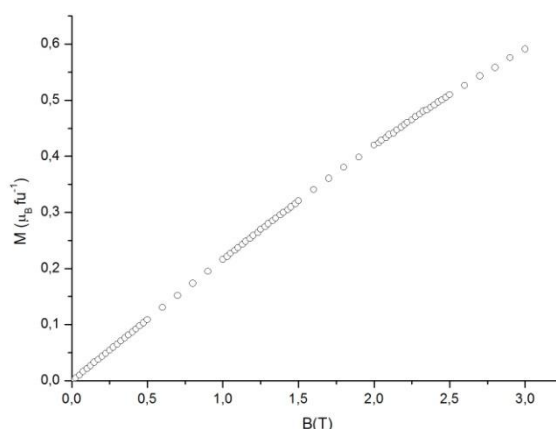


Figura 6.12: Curva da magnetização em função do campo aplicado para uma temperatura de 4 K, do complexo pirazinadicarboxilato de cobre(II).

A curva $M(H)$ vêm mais uma vez confirmar a interacção paramagnética, pois a magnetização aumenta proporcionalmente ao campo magnético aplicado, o que é característico de um comportamento paramagnético.

6.3.2. COMPOSTO DERIVADO DO PIRIDIL-POLICARBOXILATO

Um ligando tipo piridil-policarboxilato, mais propriamente, o ácido 2,2-Biquinolína-4,4-dicarboxilato (H_2bqdc), juntamente com ligantes bloqueantes (neste caso a 1,10-fenantrolina, que é um ligando bidentado), geraram um novo polímero de coordenação. (WANG, *ET AL.* 2006)

A sua utilização como ligando orgânico teve como base as seguintes considerações:

- possuir quatro grupos funcionais (dois grupos carboxilato e dois átomos de azoto) que permitem a formação de estruturas de grandes dimensões;
- interacções π - π entre os anéis aromáticos que podem facilitar ligações ordenadas e não-interpenetrantes. (WANG, ET AL. 2008)

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA, CARACTERÍSTICAS DA RECOLHA DAS INTENSIDADES DIFRACTADAS, DETERMINAÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.

Adicionaram-se 2,2'-Biquinolina-4,4'-dicarboxílico sal dipotássio hidratado (99% *Aldrich*), Nitrato de Cobre hidratado (99.99% *Aldrich*) e Fenantrolina (99% *Aldrich*), nas proporção molares 1:1:2 em 30 ml de água destilada. Esta mistura foi levada ao forno a 120°C por um período de 48 horas. Obtiveram-se cristais de cor esverdeada. Os reagentes foram comprados na Sigma-Aldrich, e foram utilizados sem nenhuma purificação.

Um pequeno cristal foi colocado numa agulha de vidro e posteriormente no goniómetro do difractómetro Bruker Advanced X-Ray – APEX II. Foi realizada uma recolha de dados, à temperatura ambiente, usando radiação de Molibdénio monocromatizada K ($\lambda=0,71973$ Å). A célula unitária foi determinada com uma recolha de 10 minutos. A estrutura foi resolvida após uma estratégia de recolha de aproximadamente 12 horas. Recorrendo ao SHELXS97 (SHELDRICK, 1997) foi possível determinar a estrutura em causa e recorrendo ao programa SHELXL97 (SHELDRICK, 1997) refinar a mesma. Com a ajuda do programa PLATON (SPECK, 1999) foi efectuado uma análise da estrutura e feito o tratamento e obtenção de imagens. Todos os átomos de hidrogénio foram colocados em posições idealizadas e refinados conjuntamente com átomos a que se encontram ligados. Na tabela 6.7 encontram-se algumas das características da recolha.

O composto de fórmula $[\text{Cu}(\text{bqdc})(\text{phen})]_n$ cristalizou no grupo espacial centro-simétrico P21/c, figura 6.13. Os átomos de hidrogénio da molécula de água (constituída pelo átomo de oxigénio O_3) foram omitidos da coordenação com o ião metálico. Esta omissão deve-se à dificuldade de obter as posições dos átomos de hidrogénio que a compõem.

Este composto é constituído por cadeias neutras compostas por um ião metálico Cu(II), uma unidade de fenantrolina e uma unidade do ligando 2,2'-biquinolina-4,4'-dicarboxilato. As distâncias e ângulos de ligação seleccionadas para o composto $[\text{Cu}(\text{bqdc})_2(\text{phen})]_n$ encontram-se na tabela 6.8.

A estrutura cristalina consiste num ião de Cu(II) com um índice de coordenação cinco, num arranjo de pirâmide triangular quase perfeita com um valor para o parâmetro de trigonalidade $\tau=0.096$ ($\tau=0$ pirâmide de base quadrada e $\tau=1$ para pirâmide triangular). (KONAR, ET AL. 2005) No plano basal encontram-se dois átomos de azoto da molécula de fenantrolina (N3 e N4) e

dois átomos de oxigênio de duas moléculas do ligando ($O4^i$ e $O1$). O comprimento de ligação apical Cu-O [2.336(4) Å] é maior do que os comprimentos de ligação equatoriais Cu-X [1.937(3)-2.014(4) Å] como se espera, devido ao efeito Jahn-Teller do ião Cu(II). [Código de simetria: (i)-1+x, 1/2-y, -1/2+z]

O ligando bpdc actua como ponte entre dois iões metálicos formando cadeias, e as moléculas de fenantrolina ficam no exterior destas. As cadeias desenvolvem-se ao longo do eixo *c*, figura 6.14.

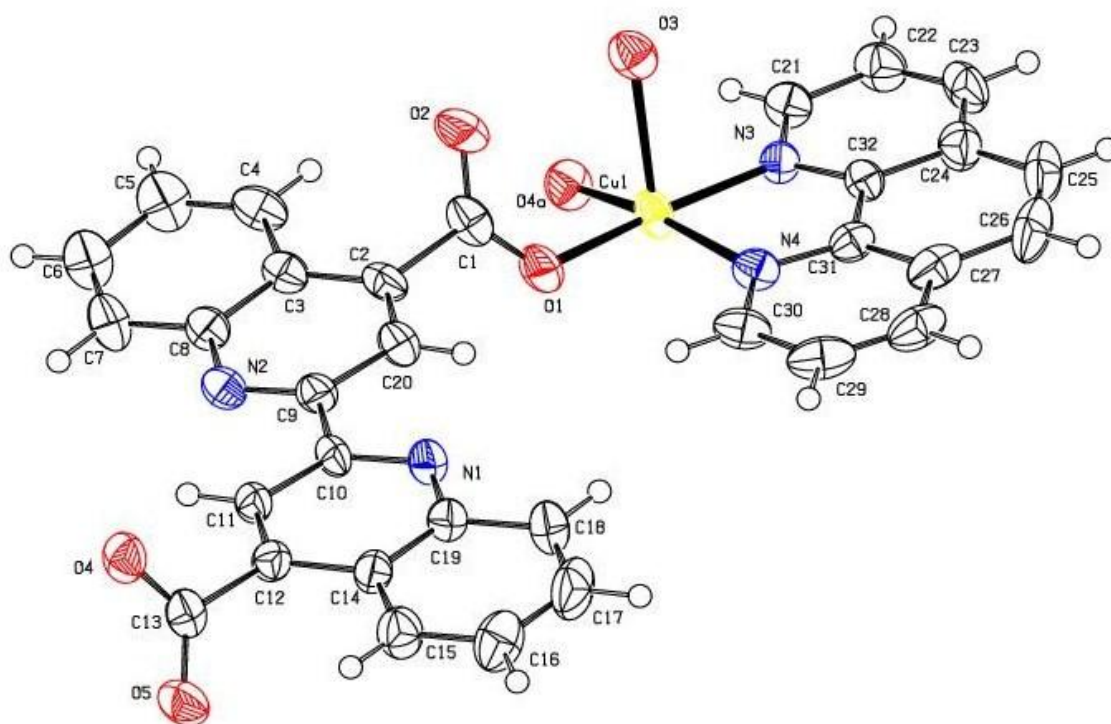


Figura 6.13: Desenho ORTEP do composto derivado do piridil-policarboxilato - Os elipsóides foram desenhados a 50% de probabilidade electrónica.

Tabela 6.7: Características do cristal, condições de recolha e refinamento do composto derivado do piridil-policarboxilato.

Composto	C ₃₂ H ₂₀ CuN ₄ O ₅
Massa Molecular (<i>gmol</i>⁻¹)	604.07
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo especial	P21/c
Dimensões da célula unitária (Å)	
a	12.8234(11)
b	15.8038(12)
c	14.5307(10)
α	90°
β	119.925° (5°)
γ	90°
Volume da célula unitária (Å³)	2552.2(3)
Z	4
Densidade (calculada, <i>g/cm</i>³)	0.725
μ(MoKα) (<i>mm</i>⁻¹)	0.862
Difractómetro	Bruker APEX II CCD
Intervalo de θ recolhido	1.83° até 25.64°
Intervalo de h, k, l	-14 < h < 15 -19 < k < 11 -15 < l < 17
Número de reflexões medidas	9772
Reflexões independentes/observadas	4547/2846
Programa para a determinação da estrutura	SHELXS97
Programa para a refinamento da estrutura	SHELXL97
Nº de parâmetros refinados	379
Chi-quadrado em F²	0.989
Valores residuais	0.0587/0.1512
Densidade mínima e máxima residual	-0.451 e 1.172

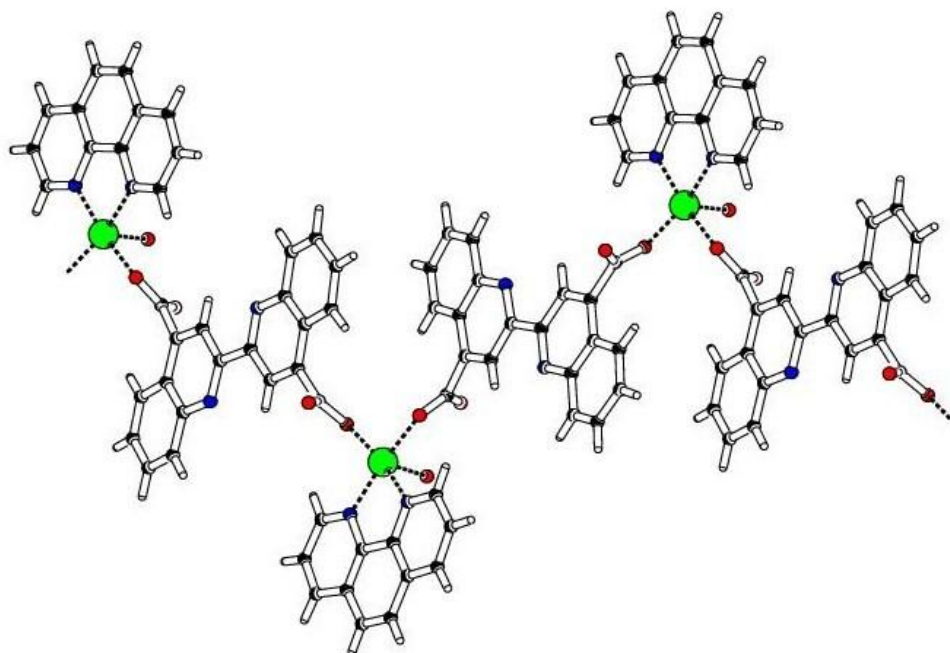


Figura 6.14: Formação de cadeias do composto derivado do piridil-policarboxilato.

Tabela 6.8: Comprimento de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) do composto derivado do piridil-policarboxilato.

Comprimento da ligação (Å)

Cu1 – O(4a)	1.937(3)	Cu1 – N3	1.999(4)
Cu1 – O1	1.965(3)	Cu1 – O3	2.336(4)
Cu1 – N4	2.014(4)		

Ângulo de Ligação (°)

O4 – Cu1 – O1 ⁱ	92.16(15)	N4 – Cu1 – N3	81.23(15)
O4 – Cu1 – N4 ⁱ	166.24(16)	O4 – Cu1 – O3	91.49(14) ⁱ
O1 – Cu1 – N4	91.95(15)	O1 – Cu1 – O3	93.93(14)
O4 – Cu1 – N3 ⁱ	94.79(15)	N4 – Cu1 – O3	101.32(14)
O1 – Cu1 – N3	173.05(14)	N3 – Cu1 – O3	86.13(14)

Código de simetria: (i) $-1+x, 1/2-y, -1/2+z$.

Na figura 6.15, estão apresentados os resultados do estudo magnético, com gráficos da susceptibilidade, inverso da susceptibilidade e produto da susceptibilidade temperatura em função da temperatura, no intervalo de temperaturas 2-290 K, com um campo aplicado de 1 T, no magnetómetro SQUID S700X.

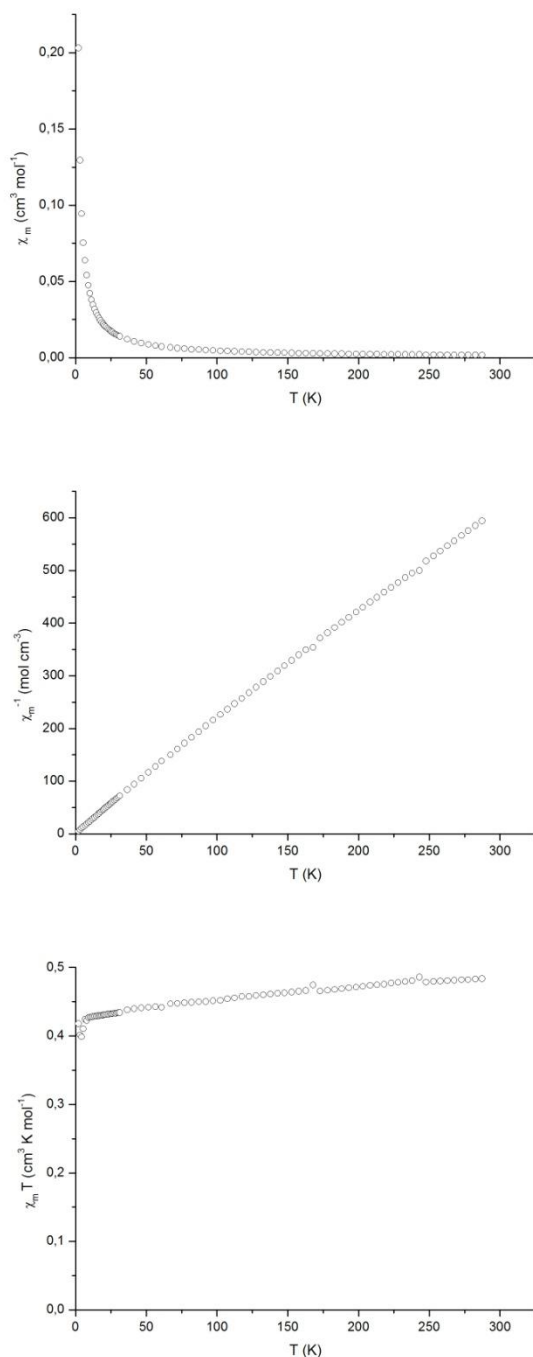


Figura 6.15: Curvas da susceptibilidade (gráfico superior), inverso da susceptibilidade (gráfico intermédio) e do produto susceptibilidade temperatura (gráfico inferior) do composto derivado do piridil-policarboxilato.

Os resultados obtidos representam um material com um comportamento paramagnético. O valor obtido para o momento magnético efectivo foi de 1.90 M.B., que se aproxima do valor esperado, e encontra-se dentro o intervalo indicado na tabela 3.3.

6.3.3. $[\text{Cu}(\text{IDM})(\text{PHEN})]_n$

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA, CARACTERÍSTICAS DA RECOLHA DAS INTENSIDADES DIFRACTADAS, DETERMINAÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA.

Todos os reagentes foram comprados na Sigma-Aldrich, e foram usados sem mais purificação. Adicionaram-se 1 mmol de Ácido 2,2'-iminidibenzóico (95% *Aldrich*), 1 mmol de Nitrato de Cobre hidratado (99.99% *Aldrich*) e 2 mmol fenatrolina (99% *Aldrich*) em 23 ml de água destilada. A mistura foi levada ao forno a 120°C por um período de 48 horas.

Um pequeno cristal foi colocado numa agulha de vidro e posteriormente no goniómetro do difractómetro Bruker Advanced X-Ray – APEX II. Foi realizada uma recolha de dados, à temperatura ambiente, usando radiação de Molibdénio monocromátizada K_α ($\lambda=0,71973 \text{ \AA}$). A célula unitária foi determinada com uma recolha de 10 minutos. A estrutura foi resolvida após uma estratégia de recolha de aproximadamente 12 horas. Recorrendo ao SHELXS97 (SHELDRICK, 1997) foi possível determinar a estrutura em causa e recorrendo ao programa SHELXL97 (SHELDRICK, 1997) refinar a mesma. Com a ajuda do programa PLATON (SPECK, 1999) foi efectuado uma análise da estrutura e feito o tratamento e obtenção de imagens. Todos os átomos de hidrogénio foram colocados em posições idealizadas e refinados conjuntamente com átomos a que se encontram ligados. Na tabela 6.9 encontram-se algumas características da recolha, cristal e refinamento.

O composto $[\text{Cu}(\text{idm})(\text{phen})]_n$, é formado por cadeias neutras, a unidade assimétrica contém um ião cobre(II), uma unidade de fenantrolina, que atua como ligando bloqueador, e uma unidade de ligando idm (2,2'-iminodibenzoato), figura 6.16. Cada ião metálico encontra-se seis vezes coordenado, numa dupla piramide quadrangular distorcida; dois átomos de azoto da molécula de fenantrolina, sendo as restante quatro coordenações a átomos de oxigénio de duas moléculas distintas da molécula principal.

O ião metálico, encontra-se num ambiente de octaedro deformado, CuN_2O_4 , onde o plano equatorial está formado por dois átomos de azoto (N1, N2) da molécula de fenantrolina e dois átomos de oxigénio (O1a e O3), enquanto que as posições apicais estão ocupadas por dois átomos de oxigénio (O2a e O4), todos os átomos de oxigénio são duma unidade de ligando imd que esta a atuar como ligando ponte entre os dois núcleos metálicos.

Este ligando associa-se aos complexos metálicos, através dos átomos de oxigénio, formando cadeias ao longo do eixo *c*. As moléculas de fenantrolina e do ligando alternam de posição ao longo da cadeia, 6.17.

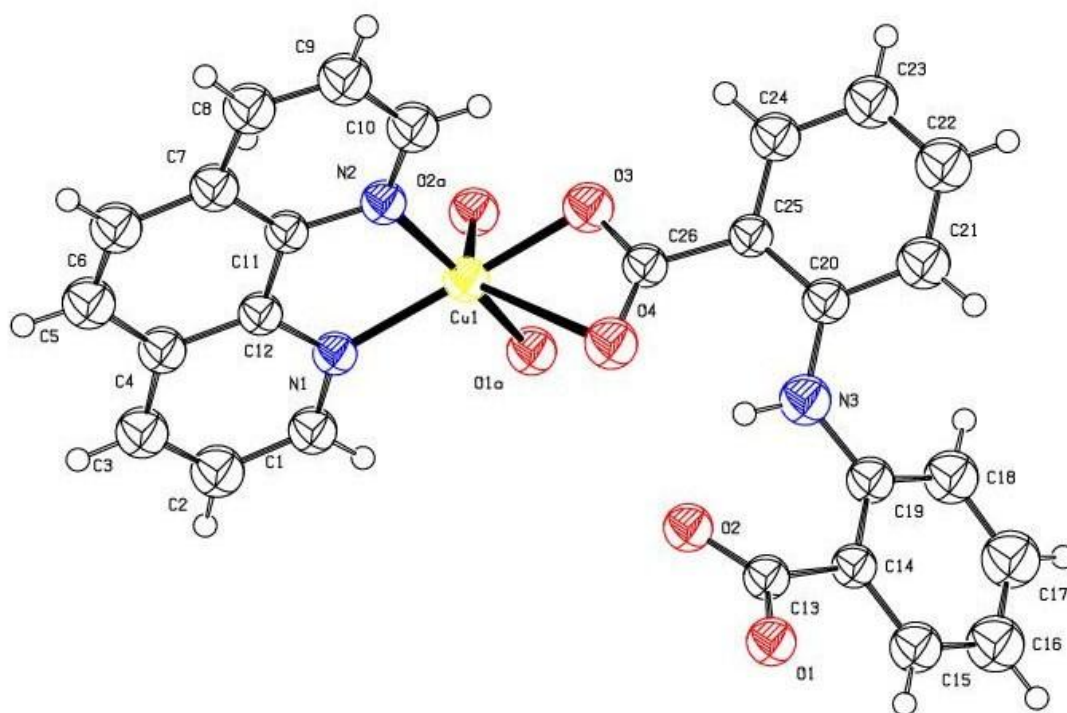


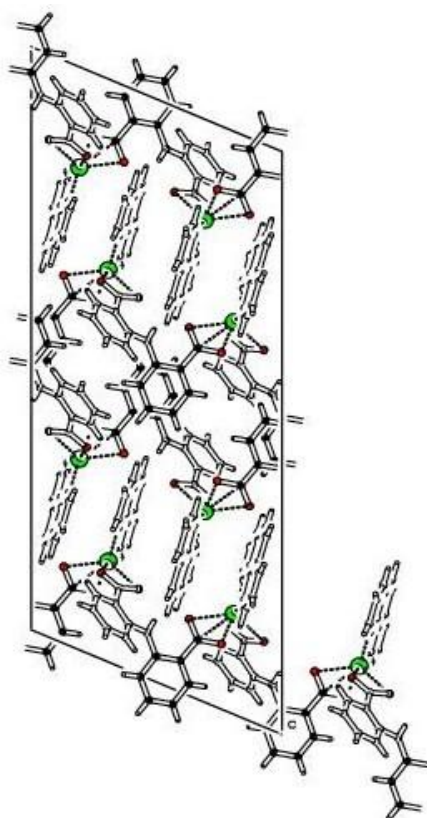
Figura 6.16: Imagem ORTEP do complexo $[Cu(idm)(phen)]_n$ – Os elipsóides foram desenhados a 50% de probabilidade eletrónica. Os átomos de hidrogénio foram omitidos para melhor visualização.

Tabela 6.9: Características do cristal, condições de recolha e refinamento do complexo [Cu(idm)(phen)]_n.

Composto	Cu(C ₁₂ N ₂)(C ₁₄ NO ₄)
Massa Molecular (<i>gmol</i> ⁻¹)	497.96
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo especial	C2/c
Dimensões da célula unitária (Å)	
A	31.7623(5)
B	9.8517(2)
C	14.4899(3)
A	90°
B	113.204° (9°)
Γ	90°
Volume da célula unitária (Å ³)	4167.30(14)
Z	8
Densidade (calculada, <i>g/cm</i> ³)	1.587
μ(MoKα) (<i>mm</i> ⁻¹)	1.090
Difractómetro	Bruker APEX II CCD
Intervalo de θ recolhido	2.18° até 20.96°
Intervalo de <i>h, k, l</i>	-31 < <i>h</i> < 31
	-9 < <i>k</i> < 9
	-14 < <i>l</i> < 14
Número de reflexões medidas	25742
Reflexões independentes/observadas	2230/1834
Programa para a determinação da estrutura	SHELXS97
Programa para a refinamento da estrutura	SHELXL97
Nº de parâmetros refinados	137
Chi-quadrado em F ²	1.434
Valores residuais	0.0529/0.1667
Densidade mínima e máxima residual	-0.766/0.719

Tabela 6.10: Comprimento de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) do complexo [Cu(idm)(phen)]_n.

Comprimento da ligação (Å)			
Cu1 – O3	1.940(4)	Cu1 – N1	2.025(5)
Cu1 – O1	1.948(4)	Cu1 – O2	2.439(4)
Cu1 – N2	2.006(5)	Cu1 – O4	2.612(4)
Ângulo de ligação (°)			
O3 – Cu1 – O1	92.09(17)	N4 – Cu1 – N3	81.23(15)
O3 – Cu1 – N4	166.24(16)	O4 – Cu1 – O3	91.49(14)
O1 – Cu1 – N4	91.95(15)	O1 – Cu1 – O3	93.93(14)
O4 – Cu1 – N3	94.79(15)	N4 – Cu1 – O3	101.32(14)
O1 – Cu1 – N3	173.05(14)	N3 – Cu1 – O3	86.13(14)

**Figura 6.17:** Empacotamento cristalino do complexo [Cu(idm)(phen)]_n – Diagrama da estrutura cristalina e o seu empacotamento na célula unitária.

Na figura 6.18, podemos observar a propagação da cadeia, observada segundo o eixo c.

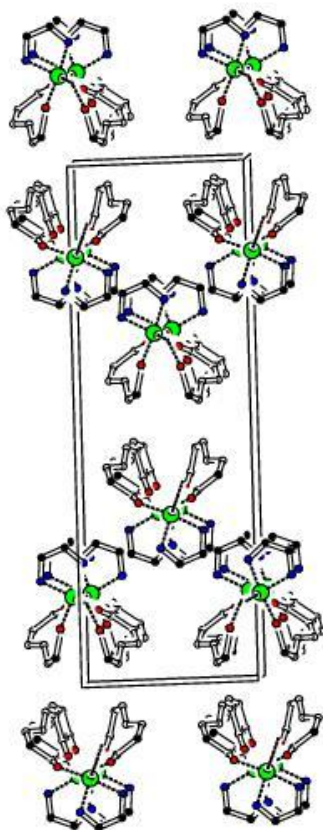


Figura 6.18: Formação de cadeias segundo o eixo c. Foram omitidos os anéis da fenantrolina e do ligando utilizado para uma melhor visualização.

6.3.4. CATENA-[(μ_3 -5-NITROISOPHTALATO)(1,10-PHENANTHROLINE)COPPER] - AXALOA

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA, CARACTERÍSTICAS DA RECOLHA DAS INTENSIDADES DIFRACTADAS, DETERMINAÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.

Todos os reagentes foram comprados na Sigma-Aldrich, e foram utilizados sem nenhuma purificação. Obtiveram-se cristais de cor azulada deste composto, adicionando em solução aquosa 1 mmol de Ácido 5-Nitroisoftálico (98% *Aldrich*), 1 mmol de Nitrato de Cobre hidratado (99.99 % *Aldrich*) e 2 mmol de fenantrolina (99% *Aldrich*). Após 48 horas no forno a 120°C obtiveram-se cristais de cor azulada de muita boa qualidade.

Um pequeno cristal foi colocado numa agulha de vidro e posteriormente no goniómetro do difractómetro Bruker Advanced X-Ray – APEX II. Foi realizada uma recolha de dados, à temperatura ambiente, usando radiação de Molibdénio monocromatizada K_{α} ($\lambda=0,71973 \text{ \AA}$). A

célula unitária foi determinada com uma recolha de 10 minutos. A estrutura foi resolvida após uma estratégia de recolha de aproximadamente 12 horas.

Este composto já se apresentava na base de dados ConQuest versão 5.32 com o Refcode AXALOA. O autor Yi-Li Zhon *et al.*, publicaram em 2004 no Wiju Huaxue Xuebao, Volume 20, 576 a descrição estrutural do AXALOA, no entanto as propriedades magnéticas não se encontram relatadas. Na tabela 6.11 encontram-se algumas características da recolha, parametros do cristal, retiradas do ficheiro .cif do composto.

Tabela 6.11: Características do cristal, condições de recolha e refinamento do complexo AXALOA.

Composto	$C_{20}H_{11}CuN_3O_6$
Massa Molecular (g/mol)	452.87
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo especial	P21/c
Dimensões da célula unitária (Å)	
a	10.6092(12)
b	12.5876(14)
c	13.1227(15)
α	90°
β	95.758° (2°)
γ	90°
Volume da célula unitária (Å³)	1743.621
Z	4
Densidade (calculada, g/cm^3)	1.725
Chi-quadrado em F²	1.052
Valores residuais	0.0556/0.0556

Este composto cristalizou num grupo espacial P21/c centro simétrico. A estrutura cristalina do composto em questão, consiste num ião de Cu^{2+} cinco vezes coordenado num ambiente de pirâmide quadrangular. O plano basal é constituído por dois átomos de azoto (N1 e N2) da fenantrolina e por dois átomos de oxigénio de duas moléculas independentes do ligando utilizado (O1 e O3d). A distância entre o ião de Cu^{2+} e os quatro átomos varia entre 1.926 e 2.021 Å. A uma distância de 2.541 Å do cobre, situa-se no plano apical, o átomo de oxigénio (O3b) de uma molécula de ácido isoftálico, figura 6.19.

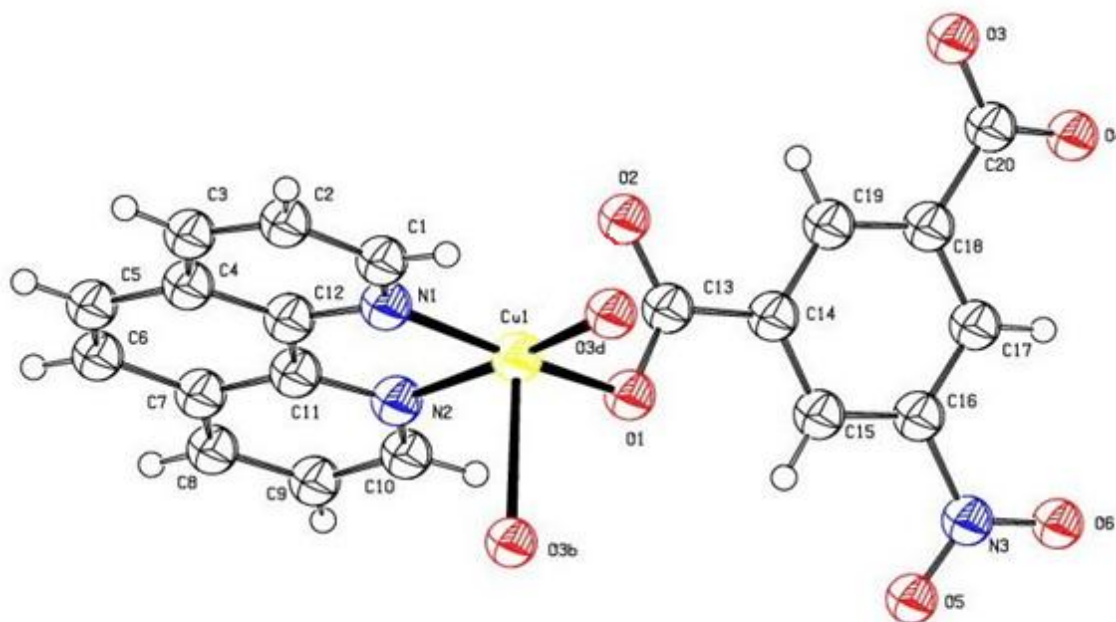


Figura 6.19: Imagem ORTEP do complexo AXALOA – Os elipsóides foram desenhados a 50% de probabilidade electrónica.

O elo de ligação entre os dímeros é o átomo O3 de cada ligando. A distribuição espacial do composto é bastante particular. Os dímeros, constituídos por iões de cobre distânciados 3.268 Å, associam-se em cadeias alternadas, figura 6.20, que por sua vez dão origem a camadas, figura 6.21.

As camadas desenvolvem-se segundo o plano bc em ziguezague. A distância entre iões metálicos de cobre de duas camadas diferentes é de 9.291 Å.

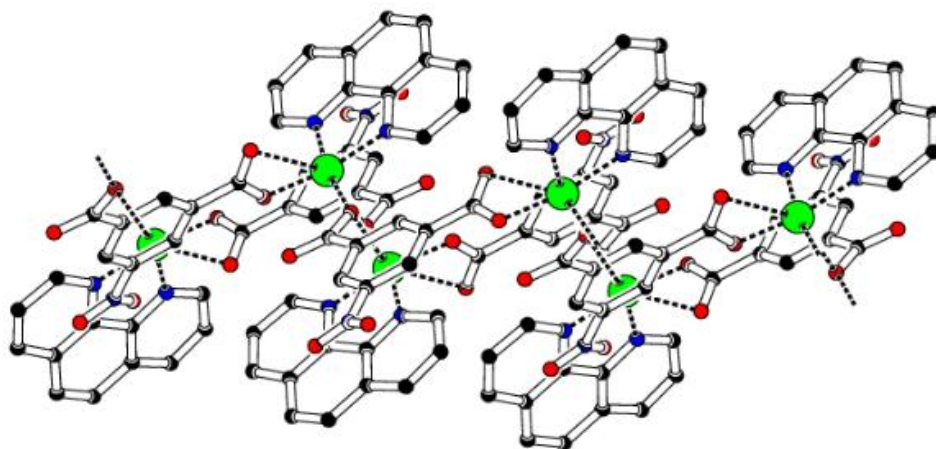


Figura 6.20: Formação das cadeias do composto AXALOA, segundo o eixo b. Os átomos de hidrogénio foram removidos para uma melhor visualização.

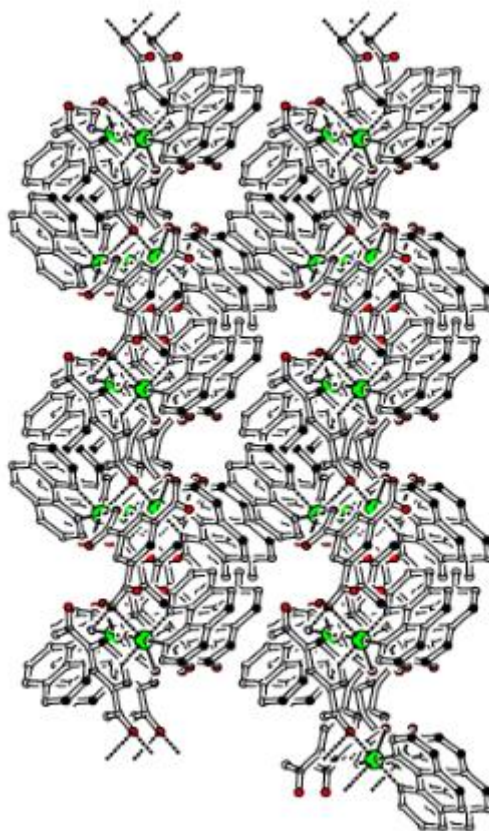


Figura 6.21: Formação das camadas do AXALOA, segundo o plano bc. Os átomos de hidrogénio foram removidos para uma melhor visualização.

As propriedades magnéticas deste composto foram medidas em dois equipamentos: o SQUID S700X e o MPMS® (secção 4.2). Foram efectuados dois tipos de ajuste, tendo em consideração o tipo de interacção, monómeros ou dímeros.

As medidas magnéticas elaboradas no magnetómetro SQUID e MPMS® foram praticamente idênticas: intervalo de temperatura 2-300K para um campo magnético aplicado de 1 T.

- Monómeros

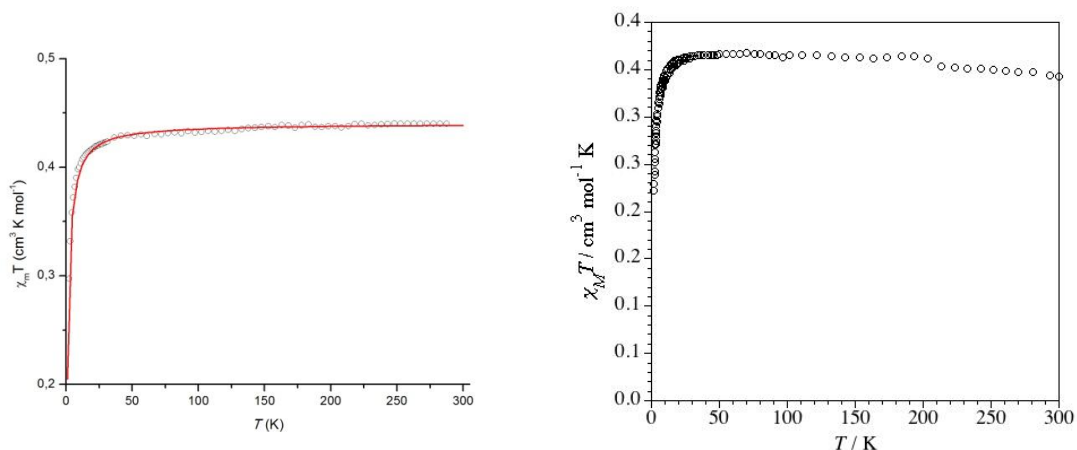


Figura 6.22: Representação gráfica do produto da susceptibilidade temperatura em função da temperatura, realizada no ITN (gráfico da esquerda) e na Universidade de Valência (gráfico da direita).

Nos dois gráficos apresentados na figura 6.22, podemos verificar que as curvas obtidas são características de um material paramagnético. Foi efectuado um ajuste ao inverso da susceptibilidade. Com base nesse ajuste, os valores para a Constante de Curie, parâmetro de Weiss e momento magnético efectivo foram obtido e encontram-se na tabela 6.12.

Tabela 6.12: Valores obtidos para a Constante de Curie, parâmetro de Weiss e momento magnético efectivo, no magnetómetro SQUID e MPMS®.

	SQUID S700X	MPMS®
Constante de Curie, C ($\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$)	0.44	0.41
Parâmetro de Weiss, θ (K)	-1.38	-1.21
Momento magnético efectivo, μ_{eff} (M.B)	1.84	1.73

Uma vez que foram obtidos vários compostos com a mesma estrutura, podemos aferir que as diferenças existentes nos parâmetros acima tabelados devem-se à presença de impurezas em cada amostra (tal com referido na tabela 5.5, pois as proporções dos reagentes usadas

em cada uma são diferentes, sendo o excesso de reagentes que não integrou a estrutura cristalina uma impureza condicionando a massa da amostra utilizada nas medidas magnéticas).

- Dímeros

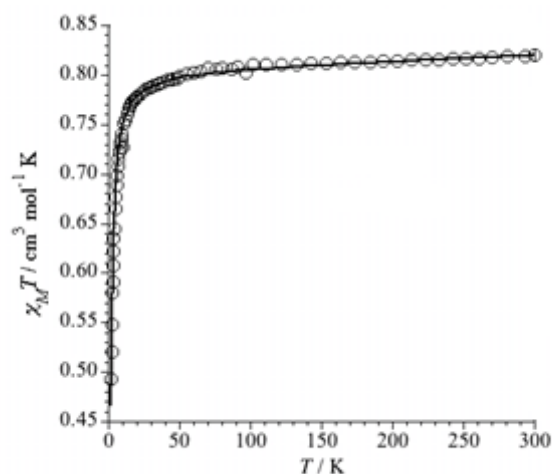


Figura 6.23: Representação gráfica do produto susceptibilidade temperatura em função da temperatura, realizada na Universidade de Valência.

À curva obtida no gráfico apresentado na figura 6.3, foi efectuado um ajuste segundo a equação de Bleaney-Bowers, apresentada na equação (3.10). Assim obtivemos os valores de melhor ajuste: $J = -2.63$ e $g = 2.07$. Estes resultados vêm demonstrar que a interacção entre os iões metálicos é muito fraca.

6.4. Compostos de coordenação com o ião Cobre (II): Dímeros

6.4.1. $[Cu_2(ISO)(PHEN)_4]3ISO$

A utilização do ácido isoftálico (iso) como ligando, deve-se essencialmente ao facto deste possuir diversos locais de coordenação, com possibilidade de gerar estruturas de grandes dimensões; possuir dois grupos carboxilo que podem ser total/parcialmente desprotonados; e formar curtas pontes através do final do carboxilato ou longas pontes por meio do anel benzeno. (JIN, ET AL. 2003)

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA, CARACTERÍSTICAS DA RECOLHA DAS INTENSIDADES DIFRACTADAS, DETERMINAÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.

Todos os reagentes foram comprados na Sigma-Aldrich, e foram utilizados sem nenhuma purificação. Estes cristais foram obtido pelo processo hidrotermal. Adicionaram-se 1 mmol de Ácido Isoftálico (99% Aldrich), 2 mmol de Nitrato de Cobre hidratado (99.99% Aldrich) e 2 mmol de Fenantrolina (99% Aldrich) em 30 ml de água destilada. Esta mistura foi levada ao forno a 120°C por um período de 48 horas. Obtiveram-se cristais de cor azulada.

Um pequeno cristal foi colocado numa agulha de vidro e posteriormente no goniómetro do difractómetro Bruker Advanced X-Ray – APEX II. Foi realizada uma recolha de dados, à temperatura ambiente, usando radiação de Molibdénio monocromatizada K_α ($\lambda=0,71973 \text{ \AA}$). A célula unitária foi determinada com uma recolha de 10 minutos. A estrutura foi resolvida após uma estratégia de recolha de aproximadamente 12 horas. Recorrendo ao SHELXS97 (SHELDRICK, 1997) foi possível determinar a estrutura em causa e recorrendo ao programa SHELXL97 (SHELDRICK, 1997) refinar a mesma. Com a ajuda do programa PLATON (SPECK, 1999) foi efectuado uma análise da estrutura e feito o tratamento e obtenção de imagens. Todos os átomos de hidrogénio foram colocados em posições idealizadas e refinados conjuntamente com átomos a que se encontram ligados. Na tabela 6.13 encontram-se algumas características da recolha, cristal e refinamento.

O composto em questão, é um dímero $Cu - Cu$ ligado por uma molécula de ácido isoftálico duplamente desprotonada. A distância entre os dois iões metálicos é de 10.360 Å, distância esta não favorável a interações. Cada complexo de estrutura cristalina $C_{80}H_{50}Cu_2N_8O_{16}$ é constituído por dois átomos de cobre, quatro moléculas de fenantrolina e quatro moléculas de ácido isoftálico, figura 6.24.

Cada átomo de cobre(II) apresenta-se cinco vezes coordenado: quatro vezes com átomos de azoto das duas moléculas de fenantrolina e apenas a um átomo de oxigénio do ácido isoftálico. As distâncias e ângulos de ligação seleccionadas para este composto encontram-se na tabela 6.14.

Tal como já foi referido, a molécula de ácido isoftálico (que serve de ponte de ligação entre os dois iões metálicos) encontra-se duplamente desprotonada. As cargas positivas de cada ião cobre (+2) são compensadas pela molécula do ácido isoftálico duas vezes desprotonada (-2). A restante carga encontra-se distribuída pela três moléculas de ácido que se encontram isoladas; a molécula da esquerda uma vez desprotonada, sendo a carga negativa restante, dividida pelas duas moléculas da direita. Em O7 e O13 existe meia carga. Assim podemos verificar que a nova estrutura é neutra.

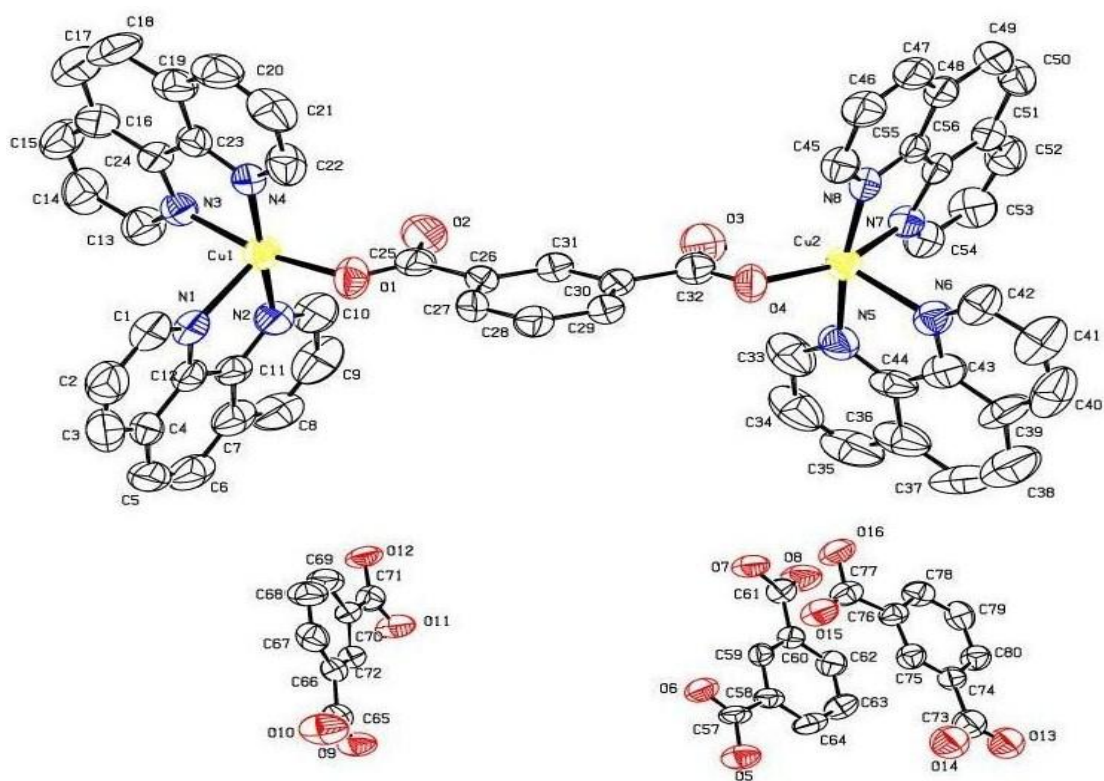


Figura 6.24: Imagem ORTEP do complexo $[Cu_2(iso)(phen)_4]3iso$ - Os elipsoides foram desenhados a 50% de probabilidade electrónica. Os átomos de hidrogénio foram removidos para uma melhor visualização.

Tabela 6.13: Características do cristal, condições de recolha e refinamento do $[\text{Cu}_2(\text{iso})(\text{phen})_4]3\text{iso}$

Composto	$\text{C}_{80} \text{H}_{50} \text{Cu}_2 \text{N}_8 \text{O}_{16}$
Massa Molecular (g mol^{-1})	1506.36
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo especial	P-1
Dimensões da célula unitária (Å)	
a	13.3116(4)
b	13.4168(4)
c	22.4838(6)
α	83.800°(2°)
β	85.894°(2°)
γ	77.469°(2°)
Volume da célula unitária (Å ³)	3892.20(19)
Z	2
Densidade (calculada, g/cm^3)	1.285
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm^{-1})	0.616
Difracómetro	Bruker APEX II CCD
Intervalo de θ recolhido	1.56° até 20.26°
Intervalo de h, k, l	-12 < h < 12 -13 < k < 13 -21 < l < 21
Número de reflexões medidas	42388
Reflexões independentes/observadas	7489/5188
Programa para a determinação da estrutura	SHELXS97
Programa para a refinamento da estrutura	SHELXL97
Nº de parâmetros refinados	950
Chi-quadrado em F^2	1.052
Valores residuais	0.0468/0.1091
Densidade mínima e máxima residual	-0.460 e 0.657

Tabela 6.14: Comprimento de Ligação (Å) e Ângulos de Ligação (°) do $[\text{Cu}_2(\text{iso})(\text{phen})_4]3\text{iso}$.

Comprimento da Ligação (Å)			
Cu1 – O1	1.942(3)	Cu2 – N8	2.006(4)
Cu1 – N4	2.000(4)	Cu2 – N5	2.011(4)
Cu1 – N2	2.004(4)	Cu2 – O4	2.021(3)
Cu1 – N3	2.041(4)	Cu2 – N7	2.038(4)
Cu1 – N1	2.212(4)	Cu2 – N6	2.202(5)
Ângulo de Ligação (°)			
O1 – Cu1 – N4	91.20(17)	N8 – Cu2 – N5	170.95(18)
O1 – Cu1 – N2	93.74(15)	N8 – Cu2 – O4	94.61(16)
N4 – Cu1 – N2	171.90(19)	N5 – Cu2 – O4	94.06(15)
O1 – Cu1 – N3	167.83(17)	N8 – Cu2 – N7	81.06(17)
N4 – Cu1 – N3	81.33(19)	N5 – Cu2 – N7	91.90(17)
N2 – Cu1 – N3	92.69(18)	O4 – Cu2 – N7	157.07(16)
O1 – Cu1 – N1	94.38(16)	N8 – Cu2 – N6	96.52(17)
N4 – Cu1 – N1	107.32(18)	N5 – Cu2 – N6	78.9(2)
N2 – Cu1 – N1	78.70(19)	O4 – Cu2 – N6	103.88(16)
N3 – Cu1 – N1	97.00(15)	N7 – Cu2 – N6	98.99(14)

Como podemos observar na figura 6.25, as ligações de hidrogénio estabelecem-se entre os átomos de oxigénio de duas moléculas de ácido isoftálico distintas, que se encontram dispersas na célula unitária. As pontes estabelecem-se segundo o eixo b e c.

O plano de simetria do dímero encontra-se a meio da ligação O13 – H13O – O13ⁱⁱⁱ (código de simetria: iii: -x, -y, -z+1)

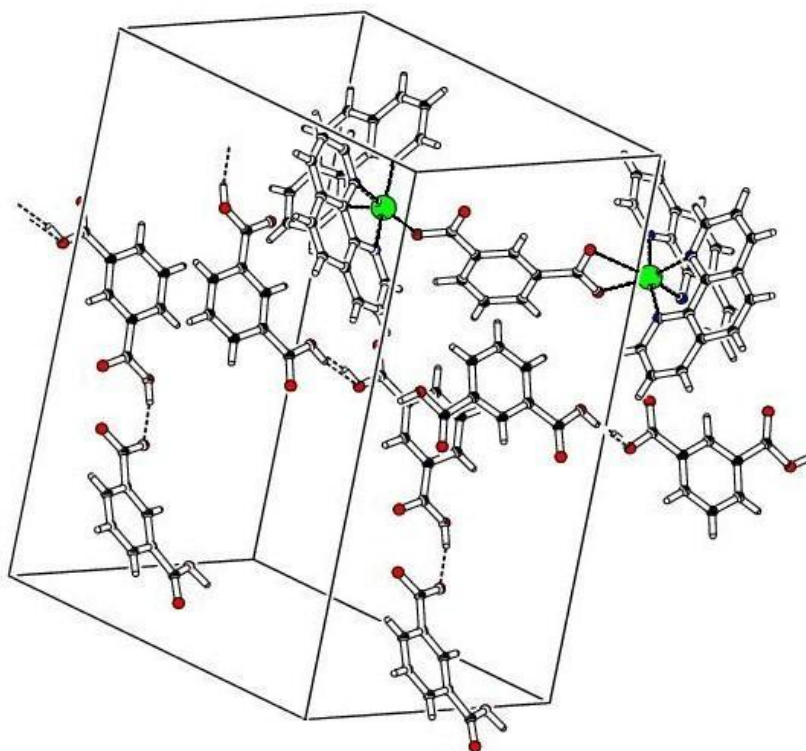


Figura 6.25: Rede de Ligações de Hidrogénio do complexo $[Cu_2(iso)(phen)_4]3iso$. As linhas a tracejado representam as ligações de hidrogénio.

Tabela 6.15: Ligações de hidrogénio do complexo $[Cu_2(iso)(phen)_4]3iso$.

D – H	d (D-H)	d (H..A)	< DHA	d (D..A)	A
O5 – H5O	0.94	1.70	164.57	2.6262	O11 ⁱ
O7 – H7O	0.99	1.66	166.89	2.4629	O7 ⁱⁱ
O13 – H13O	0.82	1.63	172.50	2.4460	O13 ⁱⁱⁱ

Código de simetria: (i) x-1; y, z; (ii) -x+1, -y+1, -z+1; (iii) -x, -y, -z+1

Para um campo aplicado de 1 T e com uma amostra em pó, foram medidos no magnetómetro SQUID, a variação da susceptibilidade magnética da amostra com a temperatura. Representam-se na figura 6.26, os resultados obtido da susceptibilidade, inverso da susceptibilidade e produto susceptibilidade temperatura em função da temperatura (intervalo de 2-300K).

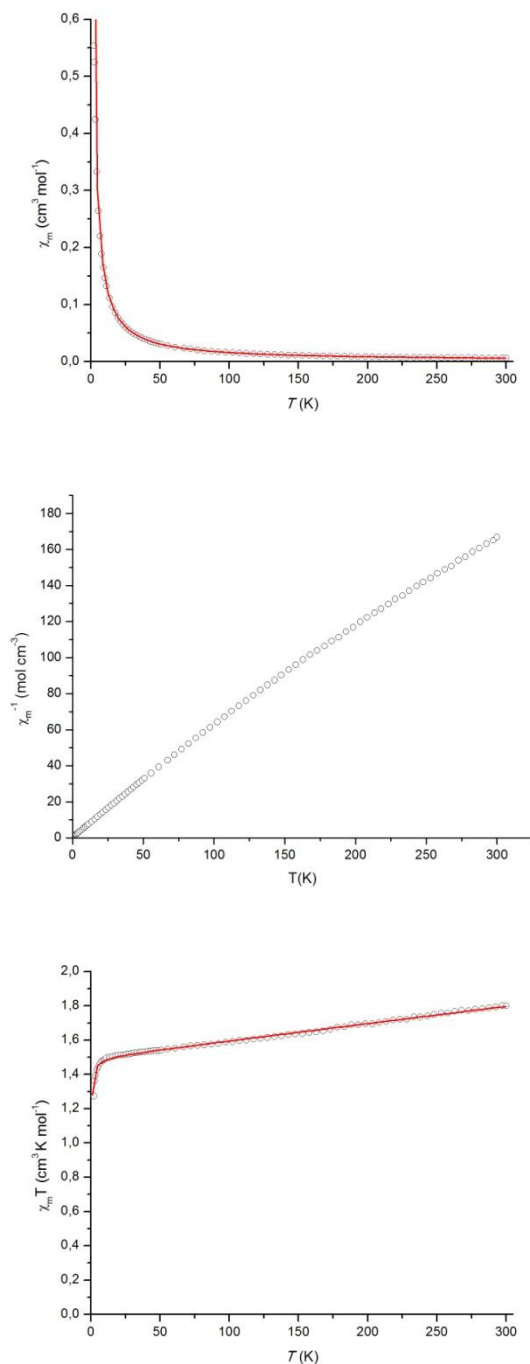


Figura 6.26: Representação da curva da susceptibilidade (gráfico superior), inverso da susceptibilidade (gráfico intermédio) e produto da susceptibilidade temperatura (gráfico inferior) em função da temperatura para o complexo $[\text{Cu}_2(\text{iso})(\text{phen})_4]-3\text{iso}$.

O gráfico superior, susceptibilidade mássica em função da temperatura, revela-nos que o composto em causa apresenta um comportamento tipicamente paramagnético. Esta informação é facilmente comprovada pela representação do inverso da susceptibilidade, gráfico intermédio. Foi efectuado um ajuste tomando em consideração o tipo de interacção possível para o $[\text{Cu}_2(\text{iso})(\text{phen})_4]\cdot 3\text{iso}$.

Ao produto da susceptibilidade temperatura em função da temperatura, foi efectuado um ajuste (segundo a equação de Bleaney Bowers), tendo-se obtido os valores de $g=2.0$ e $J=-1.01$. Estes resultados vêm demonstrar que a interacção entre os iões metálicos é muito fraca. Concluímos que este composto, apesar de se apresentar na forma de dímeros, comporta-se como dois monómeros isolados, e isto deve-se provavelmente à grande distância entre os dois iões metálicos que é de aproximadamente 10.4 \AA .

Ao gráfico do inverso da susceptibilidade foi efectuado um ajuste segundo a equação de Curie-Weiss, obtendo um valor para a constante de Curie de $0.89 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, parâmetro de Weiss, θ , - 0.12 K e um momento magnético efectivo de 1.79 M.B. .

6.5. Compostos de coordenação com o ião Cobre (II): Camadas

6.5.1. CATENA-(OXAMATO-K²O,O')CLORETO DE COBRE(II) HIDRATADO

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA, CARACTERÍSTICAS DA RECOLHA DAS INTENSIDADES DIFRACTADAS, DETERMINAÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA.

Obtiveram-se cristais deste composto adicionando em 20 ml de solução aquosa 4 mmol de Cloreto de Cobre não hidratado (97% *Aldrich*), 1 mmol de Ácido Oxâmico (98% *Aldrich*) e 1 mmol de Ácido Benzenotetracarboxílico (96% *Aldrich*).

Um pequeno cristal foi colocado numa agulha de vidro e posteriormente no goniómetro do difractómetro Bruker Advanced X-Ray – APEX II. Foi realizada uma recolha de dados, à temperatura ambiente, usando radiação de Molibdénio monocromatizada K_{α} ($\lambda=0,71973 \text{ \AA}$). A célula unitária foi determinada com uma recolha de 10 minutos. A estrutura foi resolvida após uma estratégia de recolha de aproximadamente 12 horas. Recorrendo ao SHELXS97 (SHELDRICK, 1997) foi possível determinar a estrutura em causa e recorrendo ao programa SHELXL97 (SHELDRICK, 1997) refinar a mesma. Com a ajuda do programa PLATON (SPECK, 1999) foi efectuado uma análise da estrutura e feito o tratamento e obtenção de imagens.

Todos os átomos de hidrogénio foram colocados em posições idealizadas e refinados conjuntamente com átomos a que se encontram ligados. Na tabela 6.16, encontram-se algumas das características da recolha, cristal e refinamento.

A estrutura em causa, figura 6.27, cristalizou num grupo espacial P21/c centro-simétrico. O ião metálico encontra-se coordenado com seis átomos, cuja geometria se assemelha a uma dupla pirâmide quadrangular distorcida. Assim, nas posições equatoriais encontram-se dois átomos de oxigénio, provenientes do ácido oxâmico, uma água de coordenação e um átomo de cloro. Neste plano, a ligação mais longa é a Cu1 – Cl1 de 2.2434 Å, seguida das ligações Cu1 – O1, Cu1 – O2 e Cu1 – O4, com 1.9691 Å, 1.9636 Å e 1.955 Å, respectivamente (tabela 6.15). No plano axial, existe uma água de coordenação e um cloro, distânciados 2.811 Å e 2.764 Å, respectivamente. O ácido benzenotetracarboxílico não ficou incorporado na estrutura cristalina.

Cada átomo de cloro faz ligação com dois átomos metálicos, assim como as moléculas de água, ligando todos os iões de cobre no mesmo plano.

Para cada ião metálico de cobre (+2) existe uma molécula de água, um ião de cloro (-1) e uma molécula de ácido oxâmico desprotonada (-1). Podemos concluir que para a contagem da carga de cada complexo, apenas tomamos em consideração um ião de cloro e uma molécula de água.

Tabela 6.16: Características do cristal, condições de recolha e refinamento do catena-(oxamato- k^2O,O')cloreto de cobre(II) hidratado

Composto	$C_2H_4ClCuNO_4$
Massa Molecular (g/mol)	205.06
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo especial	P21/c
Dimensões da célula unitária (Å)	
a	10.0612(3)
b	8.3430(3)
c	7.0161(2)
α	90°
β	97.268° (2°)
γ	90°
Volume da célula unitária (Å³)	584.20(3)
Z	4
Densidade (calculada, g/cm^3)	2.331
$\mu(MoK\alpha)$ (mm^{-1})	4.131
Difratómetro	Bruker APEX II CCD
Intervalo de θ recolhido	2.04° até 31.94°
Intervalo de h, k, l	-14 < h < 14
	-12 < k < 11
	-10 < l < 10
Número de reflexões medidas	13033
Reflexões independentes/observadas	1897/1719
Programa para a determinação da estrutura	SHELXS97
Programa para a refinamento da estrutura	SHELXL97
Nº de parâmetros refinados	82
Chi-quadrado em F^2	0.917
Valores residuais	0.0333/0.1016
Densidade mínima e máxima residual	-2.395/0.601

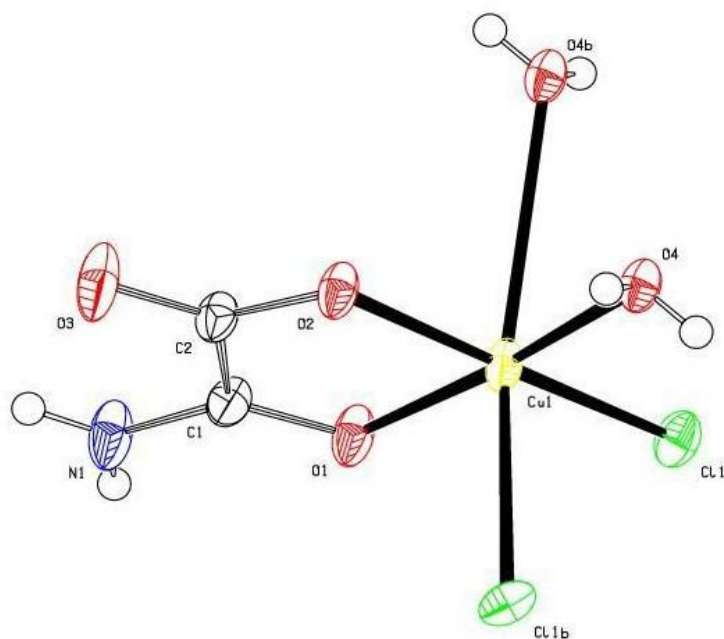


Figura 6.27: Desenho ORTEP do complexo catena-(oxamato- k^2O,O')cloreto de cobre(II) hidratado - Os elipsóides foram desenhados a 50% da probabilidade electrónica.

Tabela 6.17: Comprimento de ligação (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) do complexo catena-(oxamato- k^2O,O')cloreto de cobre(II) hidratado.

Comprimento da ligação (Å)			
Cu1 – O4	1.9551(15)	Cu1 – Cl1	2.2434(4)
Cu1 – O2	1.9636(13)	Cu1 – Cl1b	2.6990(18)
Cu1 – O1	1.9691(15)	Cu1 – O4b	2.811(4)
Ângulo de Ligação ($^\circ$)			
O4 – Cu1 – O2	91.61(5)	O1 – Cu1 – Cl1	90.78(4)
O4 – Cu1 – O1	174.82(6)	O4 – Cu1 – Cl1b	85.78(4) ⁱ
O2 – Cu1 – O1	83.32(4)	O2 – Cu1 – Cl1b	90.47(4) ⁱ
O4 – Cu1 – Cl1	94.15(4)	O1 – Cu1 – Cl1b	95.30(5) ⁱ
O2 – Cu1 – Cl1	171.69(4)	Cl1 – Cu1 – Cl1b	95.91(11) ⁱ

Código de simetria: (i) $x, -y + 3/2, z - 1/2$

Este complexo tem a particularidade de originar camadas. Como podemos observar na figura 6.22, os iões de Cu^{2+} dispõem-se em dupla camada; no seu interior existem as moléculas de água, e na parte exterior os ligandos.

A posição dos iões de cloro, e das moléculas do ligandos alteram a sua posição ao longo da camada.

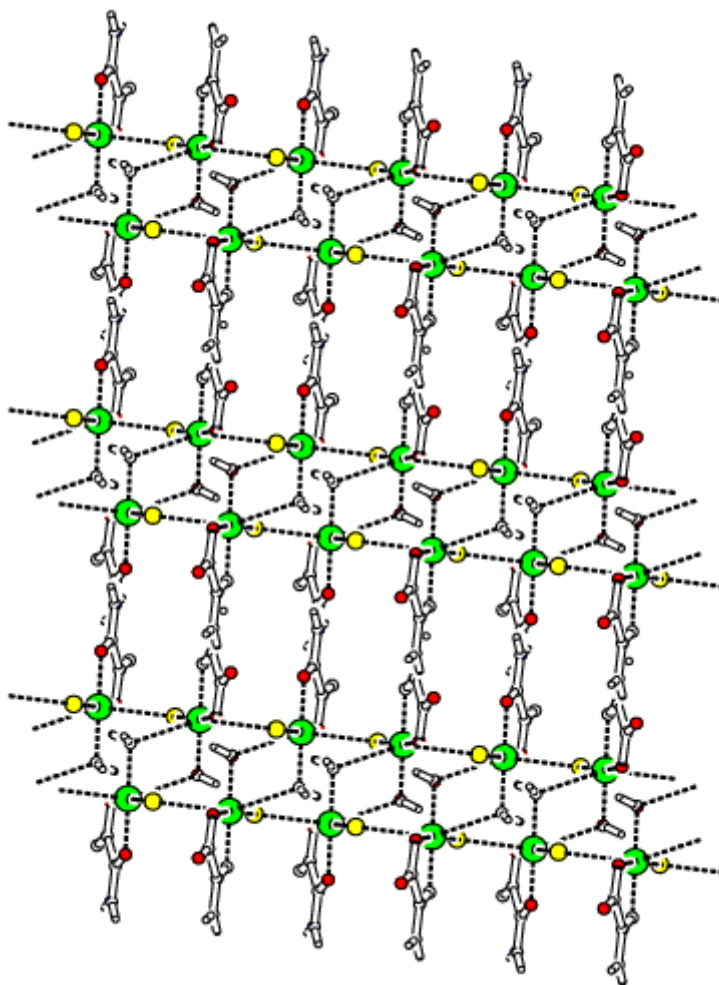


Figura 6.28: Formação de camadas do complexo cateno-(oxamato- k^2O,O')cloreto de cobre(II) hidratado.

7. CONCLUSÃO E TRABALHO FUTURO

Neste trabalho conseguiram-se sintetizar sete novos compostos contendo o ião Cu^{2+} . Todos os novos compostos revelaram a formação de elementos de baixa dimensão: monómeros, dímeros, cadeias infinitas e camadas.

Na formação destes compostos, a molécula de fenantrolina mostrou a sua versatilidade. A rigidez do seu anel central, fixando a orientação espacial dos átomos de azoto, é propícia à quelação dos átomos metálicos, limitando a dimensionalidade do complexo. (SAMMER E YAHIOGLU, 1994) O ácido oxâmico, pelo seu pequeno tamanho gerou estruturas de elevada simetria e os compostos que dele resultaram são mais fáceis de estudar com métodos teóricos.

A estrutura $(6\text{-bromopicolinato-}k^2\text{N,O})(\text{nitrato-}k^2\text{O,O}')$ de cobre(II) dihidratado, foi o primeiro composto a ser obtido neste projecto e foi publicado este ano na revista *Acta Crystallographica Section E*.

O composto mais interessante é sem dúvida o catena- $[(\mu_3\text{-5-Nitroisophatalato})(1,10\text{-phenanthroline})\text{copper}]$, apesar de já publicado. Neste composto, a coordenação em torno do ião metálico era bastante particular: dímeros dispostos em cadeias, que se dispõem por camadas. As distâncias dos átomos metálicos dentro dos dímeros é bastante curta, mas não se mostrou favorável a interações magnéticas, provavelmente devido à orientação relativa das orbitais destes átomos metálicos. No entanto, alguns trabalhos obtiveram interações magnéticas entre centros metálicos com uma distância de aproximadamente 10 Å. Este aspecto, vem demonstrar que a distância não é um factor determinante na obtenção de interações magnéticas.

A esperança de obter complexos com estruturas e propriedades interessantes, recaía na utilização dos Ácidos 3-Cianobenzóico e 4-Cianobenzóico. Assim, poderíamos estabelecer

relações entre a posição do grupo ciano (pequenas diferenças estruturais) e a força de interação magnética, pois seria previsível que a estrutura cristalina obtida a partir destes ácidos correspondesse à estrutura em “paddle-wheel”, que se sabe ser a mais favorável para observação de uma interação forte entre dois átomos de cobre(II).

Os estudos magnéticos dos compostos revelaram a presença de interações magnéticas muito fracas, mas devido aos diferentes graus de dimensionalidades obtidos, foi possível explorar diferentes modelos de interações magnéticas como o de Bleaney-Bowers e Bonner&Fisher.

BIBLIOGRAFIA

ANDRUH, M., ENE, C.D., TUNA, F., FABELO, O., RUIZ-PÉREZ, C., MADALAN, A.M., ROESKY, H.W. (2008). *POLYHEDRON*, **27**, 574-582

ASHCROFT, N.W. (1976). *SOLID STATE PHYSICS*. BROOKS COLE.

BLUNDELL, S. (2001). *MAGNETISM IN CONDENSED MATTER*. OXFORD MASTER SERIES, GREAT BRITAIN.

BONNER J. C. AND FISHER, M.E. (1964). LINEAR MAGNETIC CHAINS WITH ANISOTROPIC COUPLING. *PHYSICAL REVIEW*, **135**, **3A**, 640-658

CULLITY, B.D., GRAHAM, C.D. (2009). *INTRODUCTION TO MAGNETIC MATERIALS*. 2ND EDITION, IEEE PRESS, WILEY

CASTILLO, O., BEOBIDE, G., LUQUE, A., GARCÍA-COUCEIRO, U., GARCÍA-TERÁN, J.P., ROMÁN, P., (2006).. *INORGANIC CHEMISTRY*, **45**, 5367-5382

CHRISTOU G., GATTESCHI, D., HENDRICKSON, D.N., SESSOLI, R. (2000). SINGLE-MOLECULE MAGNETS. *MRS BULLETIN*, 66-71

COEY, J.M.D. (2009). *MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS*, CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS

CZICHOS, H., SAITO, T., SMITH, L. (2006). *HANDBOOK OF MATERIALS MEASUREMENT METHODS*. SPRINGER

DA SILVA, M. R. M (2002). ESTUDOS ESTRUTURAIS POR DIFRACÇÃO DE RAIOS-X, NEUTRÕES E RADIAÇÃO DE SINCROTÃO. *PH.D. THESIS*, DEPARTAMENTO DE FÍSICA, FACULDADE DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA, UNIVERSIDADE DE COIMBRA.

EPPLEY, H. J., AUBIN, S. M., STREIB, W. E., BOLLINGER, J. C., HENDRICKSON, D. N. & CHRISTOU, G. (1997). *INORGANIC CHEMISTRY* **36**, 109-115.

BIBLIOGRAFIA

- GATTESCHI, D., BOGANI, L., CORNIA, A., MANNINI, M., SORACE, L., SESSOLI, R. (2008). SOLID STATE SCIENCES, **VOLUME 10, ISSUE 12**, 1701-1709
- GETZLAFF, M. (2008) *FUNDAMENTALS OF MAGNETISM*. SPRINGER
- GIACOVAZZO, C., MONACO, H. L., ARTIOLI, G., VITERBO, D., FERRARIS, G., GILLI, G., ZANOTTI, G., CATTI, M. (2002). *FUNDAMENTALS OF CRYSTALLOGRAPHY*. OXFORD SCIENCE PUBLICATIONS.
- JIN, L.-P., ZHANG, L.-P., WAN, Y.-H. (2003). POLYHEDRON **22**, 981-987
- KITAGAWA, S., OKUBO, T., KONBO M. (1997). *SYNTHETIC METALS*, **85**, 1661-1662
- KITTLE, C. (1997). *INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS*, JOHN WILEY & SONS, INC, 7TH EDITION.
- KLEIN, C.L., O'CONNOR, C. J., MAJESTE, R. J., TREFONAS, M. (1982). J. CHEM. SOC., DALTON TRANS., 1982, 2419-2423.
- KONAR, S., MANNA, S. C., ZANGRANDO, E., CHAUDHURI, N. R. (2004) INORGANICA CHIMICA ACTA **357**, 1593-1597.
- KONAR, S., DALAI, S., MUKHERJEE, P. S., DREW, M.G.B., RIBAS, J., CHAUDHURI, N.R. (2005) INORG. CHIM. ACTA **358**, 957.
- KUKOVEC, B.-M., POPOVIĆ, Z., KOZLEVČAR, B., JAGLIČIĆ, Z. (2008). *POLYHEDRON*, **27**, 3631-3638.
- LI, X.-H, SHI, Q., HU, M.-L., XIAO H.-P. (2004). *INORGANIC CHEMISTRY COMMUNICATION*, **7**, 912-914
- LIS, T. (1980). *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION B*, **36**, 2042-2046
- MARTINS, N. (2008). NOVOS MATERIAIS COM PROPRIEDADES MAGNÉTICAS. *MASTER THESIS*, DEPARTAMENTO DE FÍSICA, FACULDADE DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA, UNIVERSIDADE DE COIMBRA.
- MILLER, J.S. (2002). *THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY INTERFACE*, 45-46
- MILLER, J. S., AND EPSTEIN, A. J (2000). MRS BULLETIN, 21-28
- MROZINSKY, J. (2005). COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS, **249**, 2534-2548.
- NATARAJAN, S., SARMA, D., RAMANUJACHARY, H.V., STOCK, N. (2011). *CRYSTAL GROWTH AND DESIGN*, **11**, 1357-1369.
- OKUBO, T., KONDO, M., KITAGAWA, S., (1997). *SYNTHETIC METALS*, **85**, 1661-1662.
- OMAR, M. A. (1975). *ELEMENTARY SOLID STATE PHYSICS*. ADDISON-WESLEY.
- REDDY, K.V. (2005). *SYMMETRY AND SPECTROSCOPY OF MOLECULES*. NEW AGE INTERNATIONAL.
- RITTER, S.K. (2004). *CHEMICAL & ENGINEERING NEWS, SCIENCE & TECHNOLOGY*, **82, NUMBER 50**, 29-32.

- SAMMERS, P.G AND YAHIOGLY G (1994). CHEMICAL SOCIETY REVIEWS, **23**, 327-334.
- SHELDRIK, G.M. (1997). SHELXS97 AND SHELXL99. UNIVERSITY OF GOTTINGEN, GERMANY.
- SILVA, J. A., MAGALHÃES, A.P., SILVA, M.R., SOBRAL, A.J.F.N., PEREIRA, L.C.J. (2011). ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION E, **67**, m160
- SPECK, A. (1999), *PLATON – A MULTIPURPOSE CRYSTALLOGRAPHIC TOOL*. UTRECHT UNIVERSITY.
- VIVAS, M. C.Y (2009). SYNTHESSES, STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND STUDY OF THE MAGNETIC PROPERTIES OF POLYNUCLEAR COPPER(II) COMPOUNDS WITH NITROGEN DONORS BRIDGING LIGANDS. *Ph.D. THESIS*. DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA, FACULTAD DE QUIMICA DA UNIVERSIDAD DE VALENCIA
- WANG, Y., ZHANG P., YE, J., YE, K., ZHANG H., JIANG, S., YE, L., YANG, G. (2006). *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY*, **179**, 438-449
- WANG, Y.-Y, ZHANG, Y.-N., LIU, J.-Q., WANG, T., WEN, G.-L., YANG, G.-P., SHI, Q.-Z. (2008). *JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE*, **878**, 116-123
- ZANGRANDO, E., CHAUDHURI, N. R., KONAR, S., MANNA, S.C. (2004). *INORGANICA CHIMICA ACTA*, **357**, 1593-1597.

BIBLIOGRAFIA

ANEXOS