

# Novos Materiais com Propriedades Magnéticas



Nuno Martins  
Departamento de Física  
Universidade de Coimbra

Tese submetida para obtenção do grau de  
*Mestre em Engenharia Física (MSc)*

Julho de 2008

- 
1. Júri Principal/Orientador: Dr<sup>a</sup> Manuela Ramos Marques da Silva
  2. Júri Auxiliar: Dr<sup>a</sup> Maria Benilde Faria de Oliveira e Costa
  3. Júri Auxiliar/Coordenador do Curso: Francisco Amaral Fortes Fraga

Dia da defesa:

Assinatura do júri:

## Resumo

The pursuit of new molecular magnets has driven this project into the synthesis of new materials with magnetic properties. The objective consists in synthesizing, determine the structure and study the physical properties of new materials. Several new structures has been obtained. The main organic compounds used in this project were a quinoline derivative, the pyromellitic acid and a triazole derivative. In order to obtain molecular magnets, these organic compounds were synthetize with metal transitions, such as, copper and manganese.

The results have showned a variety of coordination schemes such as monomer, dimers and chains.

During the reading of this thesis you may found all the strutural data and the magnetic measurements that were performed.

---

Para todos aqueles que tornaram este trabalho possível, obrigado.

Nuno Martins

## Agradecimentos

O meu primeiro e especial agradecimento é dirigido à minha orientadora a Dr<sup>a</sup> Manuela Ramos Silva, por me ter aceite no CEMDRX, por todo o tempo que despendeu comigo, por tudo o que me ensinou e pela sua boa disposição contagiante, o que fez com que este trabalho passasse mais depressa.

Em segundo lugar gostaria de agradecer à Dr<sup>a</sup> Ana Maria Matos Beja, a minha segunda orientadora, pela sua simpatia, amizade e pelos ensinamentos que me transmitiu.

Gostaria de agradecer ao Mestrando Sérgio Miguel Rosa Domingos pela sua amizade e companheirismo ao longo do curso.

Obrigado ainda ao Mestre Pedro Sidónio Silva pela sua amizade e por este último ano como companheiro de trabalho, sempre disponível e disposto a ajudar.

Um obrigado muito especial para a minha família, sem eles nada deste trabalho seria possível e um especial obrigado à Inês Cardoso. Obrigado por tudo.

Por fim gostaria de agradecer à Mestranda Joana Almeida e Silva pelo apoio prestado e pelo seu trabalho de síntese e ainda à Dr<sup>a</sup> Laura Pereira pela disponibilidade para a realização das medidas magnéticas.

Mais uma vez obrigado a todos.

# Conteúdo

<b>Lista de Figuras</b>	<b>vii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xi</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Magnetes Moleculares . . . . .	1
1.2 Plano da Tese . . . . .	3
<b>2 Teoria Elementar da Difracção de Raios-X</b>	<b>7</b>
2.1 Introdução . . . . .	7
2.2 Geometria de Difracção . . . . .	8
2.2.1 A Lei de Bragg . . . . .	8
2.2.2 Dispersão por um átomo . . . . .	9
2.2.3 Dispersão por uma célula unitária . . . . .	10
2.3 Correções das intensidades dos feixes difractados . . . . .	11
2.4 Métodos Directos . . . . .	12
2.4.1 Invariantes Estruturais e Semi-Invariantes . . . . .	13
<b>3 Magnetismo Molecular</b>	<b>15</b>
3.1 Conceitos Fundamentais . . . . .	15
3.1.1 Susceptibilidade Magnética . . . . .	15
3.1.2 Diamagnetismo . . . . .	16
3.1.3 Paramagnetismo . . . . .	17
3.2 Dependência do Campo e da Temperatura . . . . .	18
3.2.1 Lei de Curie . . . . .	18
3.3 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo . . . . .	19

## CONTEÚDO

---

3.3.1	Ferromagnetismo . . . . .	19
3.3.2	Antiferromagnetismo . . . . .	21
3.4	Sistemas com Interações . . . . .	21
3.4.1	Lei de Curie-Weiss . . . . .	21
3.4.2	Temperatura vs Susceptibilidade . . . . .	22
3.4.3	Temperatura vs Produto Susceptibilidade Temperatura . . . . .	23
3.4.4	Temperatura vs Inverso da Susceptibilidade . . . . .	24
3.4.5	Histerese . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Equipamento Experimental</b>	<b>27</b>
4.1	Difratómetro Bruker Apex II . . . . .	27
4.1.1	Detector CCD . . . . .	28
4.1.2	Geometria Kappa . . . . .	29
4.1.3	Software de Recolha . . . . .	32
4.2	Magnetómetro SQUID S600X . . . . .	33
4.2.1	SQUID . . . . .	34
4.2.2	Modos de Operação . . . . .	36
4.2.3	O Sistema Criogénico e Electrónico . . . . .	36
<b>5</b>	<b>Processos de Síntese</b>	<b>39</b>
5.1	Introdução . . . . .	39
5.2	Seleção dos Reagentes Iniciais . . . . .	40
5.3	Obtenção de Monocristais e Policristais . . . . .	41
5.4	Seleção e Montagem dos Cristais . . . . .	42
<b>6</b>	<b>Compostos de Coordenação de Baixa Dimensão</b>	<b>45</b>
6.1	Introdução . . . . .	45
6.2	Compostos de coordenação com o ião Cobre (II):	
	Monómeros . . . . .	46
6.2.1	(Benzoato- $\mathbf{k}^2\mathbf{O}, \mathbf{O}'$ )(quinolina-2-carboxilato- $\mathbf{k}^2\mathbf{-N}, \mathbf{O}$ )(quinolina-2-ácido carboxílico- $\mathbf{k}^2\mathbf{-N}, \mathbf{O}$ )cobre(II) . . . . .	46
6.2.2	Bis[(2-quinolil)metadianol- $\mathbf{k}^2\mathbf{N}, \mathbf{O}$ ](sulfato $\mathbf{kO}$ ) cobre(II) dihidratado . . . . .	48
6.2.3	Derivado de ácido benzenotetracarboxílico-glicina-cobre(II) . . . . .	52



6.2.4	Derivado de ácido benzenotetracarboxílico-betaína-cobre(II) . . . . .	56
6.2.5	Derivado de triazole-cobre(II) hidratado . . . . .	59
6.2.6	Derivado de triazole-cobre(II)-benzoato . . . . .	64
6.3	Compostos de coordenação com o ião Cobre (II):	
	Dímeros . . . . .	68
6.3.1	Derivado de ácido benzenotetracarboxílico-sarcosina-cobre(II) . . . . .	68
6.4	Compostos de coordenação com o ião Cobre (II):	
	Cadeia Alternada . . . . .	74
6.4.1	Derivado de triazole como um exemplo de uma cadeia alternada de Cobre(II) . . . . .	74
6.5	Compostos de coordenação com o ião Manganésio:	
	Monómeros . . . . .	78
6.5.1	Derivado de ácido benzenotetracarboxílico-betaína-manganésio . . . . .	78
6.5.2	(Benzoato- $k^2O, O'$ )(quinolina-2-carboxilato- $k^2-N, O$ )(quinolina-2- ácido carboxílico- $k^2-N, O$ )manganésio(II) . . . . .	80
6.5.3	Derivado de triazole-nitrato-manganésio(II) . . . . .	84
<b>7</b>	<b>Conclusão e Trabalho Futuro</b>	<b>91</b>
	<b>Referências</b>	<b>95</b>

## CONTEÚDO

---

# Lista de Figuras

1.1	Magnetes Moleculares . . . . .	2
2.1	Lei de bragg . . . . .	8
3.1	Susceptibilidade Magnética . . . . .	16
3.2	Curvas de Brillouin . . . . .	19
3.3	Alinhamento dos momentos magnéticos . . . . .	20
3.4	Domínios Magnéticos . . . . .	20
3.5	Representação ideal do comportamento da lei de Curie-Weiss . . . . .	22
3.6	Gráficos típicos para a susceptibilidade vs temperatura . . . . .	23
3.7	Gráficos típicos para a temperatura vs o inverso da susceptibilidade . . . . .	24
3.8	Histerese . . . . .	25
4.1	Bruker AXS Kappa APEX II . . . . .	27
4.2	Sistema de Eixos . . . . .	30
4.3	Bloco operacional do goniómetro do difractómetro . . . . .	31
4.4	Junção de Josephson . . . . .	34
4.5	SQUID . . . . .	35
4.6	Campo de Fundo . . . . .	36
4.7	Esquema do S600X . . . . .	37
5.1	Foto dos aquários em que se obtém um banho térmico. . . . .	42
5.2	Amostra de monocristal: plasticina, agulha de vidro e cristal. . . . .	43
6.1	Desenho ORTEP . . . . .	48
6.2	Empacotamento Cristalino . . . . .	49

## LISTA DE FIGURAS

---

6.3	Desenho ORTEP . . . . .	50
6.4	Empacotamento Cristalino . . . . .	50
6.5	Rede de Ligações de Hidrogénio . . . . .	52
6.6	Desenho ORTEP . . . . .	53
6.7	Empacotamento Cristalino . . . . .	54
6.8	Desenho ORTEP . . . . .	57
6.9	Empacotamento Cristalino . . . . .	59
6.10	Desenho ORTEP . . . . .	61
6.11	Empacotamento Cristalino . . . . .	61
6.12	Curva do momento magnético efectivo (gráfico superior), do inverso da susceptibilidade (gráfico inferior) e da susceptibilidade $\times$ temperatura (gráfico intermédio). . . . .	63
6.13	Desenho ORTEP . . . . .	66
6.14	Empacotamento Cristalino . . . . .	67
6.15	Curva do momento magnético efectivo (gráfico superior), do inverso da susceptibilidade (gráfico inferior) e da susceptibilidade $\times$ temperatura (gráfico intermédio). . . . .	68
6.16	Desenho ORTEP . . . . .	70
6.17	Empacotamento Cristalino . . . . .	70
6.18	Curva do momento magnético efectivo (gráfico superior), do inverso da susceptibilidade (gráfico inferior) e da susceptibilidade $\times$ temperatura (gráfico intermédio). . . . .	72
6.19	Curva $M(H)$ . . . . .	73
6.20	Desenho ORTEP . . . . .	76
6.21	Cadeia Alternada . . . . .	76
6.22	Medidas Magnéticas . . . . .	77
6.23	Curva $M(H)$ . . . . .	78
6.24	Desenho ORTEP . . . . .	80
6.25	Empacotamento Cristalino . . . . .	81
6.26	Desenho ORTEP . . . . .	83
6.27	Empacotamento Cristalino . . . . .	84
6.28	Desenho ORTEP . . . . .	85
6.29	Empacotamento Cristalino . . . . .	87

## LISTA DE FIGURAS

---

6.30 Curva do momento magnético efectivo (gráfico superior), do inverso da susceptibilidade (gráfico inferior) e da susceptibilidade $\times$ temperatura (gráfico intermédio). . . . .	89
6.31 Curva $M(H)$ . . . . .	89

## LISTA DE FIGURAS

---

# Lista de Tabelas

4.1	Especificações do CCD para amostras de nano e micro cristais . . . . .	28
4.2	Especificações Técnicas do CCD para amostras com reflexões de intensidade elevada. . . . .	28
4.3	Especificações técnicas do CCD para experiências de difracção térmica difusa. . . . .	29
4.4	Especificações Técnicas do CCD. . . . .	29
6.1	Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura. . . . .	47
6.2	Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura. . . . .	51
6.3	Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura. . . . .	55
6.4	Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura. . . . .	58
6.5	Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura. . . . .	62
6.6	Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura. . . . .	65
6.7	Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura. . . . .	71
6.8	Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura. . . . .	75
6.9	Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura. . . . .	79

## LISTA DE TABELAS

---

6.10 Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura. . . . .	82
6.11 Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura. . . . .	86



# 1

## Introdução

### 1.1 Magnetes Moleculares

A nanotecnologia é hoje uma das áreas que maior impacto tem na sociedade. Na última década sofreu um *boom* no número de pessoas e meios envolvidos na mesma. Basta olharmos para orçamento atribuído pela União Europeia para a investigação nesta área de vanguarda científica. Dentro desta área multidisciplinar encontra-se o estudo de uma nova família de materiais magnéticos: os magnetes de base molecular Blundell & Pratt (2004).

Na última década, os magnetes moleculares têm sido alvo de um estudo intenso dadas as suas inúmeras possibilidades de aplicações tecnológicas Gatteschi & Sessoli (2004). A indústria de armazenamento de dados surge como um dos maiores interessados no estudo destes materiais.

Os magnetes tradicionais são tipicamente constituídos por ferro, níquel, cobalto, ligas metálicas e óxidos metálicos. Estes representam um volume de negócios anual na ordem dos biliões de dólares, representando assim um negócio com uma base sólida e um enorme peso na economia mundial. Assim o propósito não será substituí-los, mas quando falamos em armazenamento de informação surge logo à partida uma ideia: quanto mais pequena a partícula capaz de guardar a informação maior a quantidade de dados que poderá ser guardada. Ora, a nanopartícula magnética mais pequena continua a ser maior do que as moléculas magnéticas, assim se as moléculas puderem funcionar como magnetes poderemos usá-las para guardar informação Stephen *et al.* (2004). Para termos uma ideia em números do que estamos a falar, a nanopartícula magnética mais

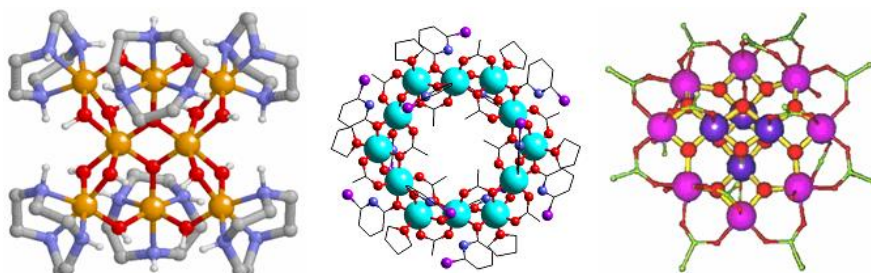
## 1. INTRODUÇÃO

---

pequena pode armazenar até  $3 \text{ Gb/cm}^2$  de informação. Assim sendo com o tamanho dos magnetes moleculares é perfeitamente atingível a marca de  $3 \text{ Tb/cm}^2$ .

Um dos grandes desafios dos últimos anos tem sido encontrar magnetes moleculares que funcionem a temperaturas mais elevadas do que os actuais. As típicas temperaturas de *Curie*<sup>1</sup> são da ordem dos 30 a 40 K, embora haja excepções.

Podemos actualmente apontar casos de enorme sucesso na descoberta de novos materiais com propriedades magnéticas, tais como o acetato de manganésio 12 ( $\text{Mn}_{12}$  ver figura 1.1) ou os derivados do *prussian blue* (sendo estes materiais excepcionais no que toca à temperatura de *Curie* uma vez que esta é da ordem da temperatura ambiente) Mertes *et al.* (2003). Este tipo de materiais apresenta características que os tornam únicos e alvo de um estudo intenso, tais como: baixa densidade, solubilidade, baixa contaminação ambiental, biocompatibilidade, transparência, entre muitas outras Miller & Epstein (2000).



**Figura 1.1: Magnetes Moleculares** - Alguns dos mais bem sucedidos magnetes moleculares como  $\text{Fe}_8$  mais à esquerda ou o acetato  $\text{Mn}_{12}$ , mais à direita.

Outra das áreas que tem impulsionado a investigação dos magnetes moleculares é a computação quântica. A procura de um computador quântico é hoje uma realidade. Existe a necessidade de armazenar os estados tradicionais de informação, ou seja, o 1 e o 0. Porém, a grande revolução surge na existência de um novo estado ambíguo, isto é, que possa traduzir a mecânica quântica: um estado que seja uma determinada percentagem 1 e a outra restante 0. Na procura dos materiais necessários ao desenvolvimento do futuro computador quântico, os magnetes moleculares são sem dúvida uma resposta.

---

<sup>1</sup>temperatura abaixo da qual o material exhibe comportamento magnético

Gostaria ainda de salientar que muito recentemente foram alcançados resultados no que diz respeito à multifuncionalidade destes materiais.

Mas o que é esta multifuncionalidade?

Como já referi anteriormente os novos materiais magnéticos de base molecular reúnem uma série de características que os torna únicos no ramo dos materiais. Todavia o que já nos surpreendeu pode continuar a fazê-lo. Têm surgido nos últimos anos trabalhos de grande relevância científica a demonstrar as multifuncionalidades deste tipo de materiais Palacio & Miller (2000). Imagine-se que um material se torna magnético por interacção com um feixe de luz de uma determinada frequência. Esta conjugação de propriedades tem estado muito em voga nas últimas investigações no mundo dos magnetes moleculares Pejakovic *et al.* (2001).

No CEMDRX o plano para a obtenção de materiais com potenciais interacções magnéticas, capazes de virem a funcionar como magnetes moleculares, é um trabalho que engloba desde o processo de síntese, até ao estudo das propriedades físicas das novas estruturas, mais precisamente a medição de potenciais interacções magnéticas.

Para a determinação das novas estruturas obtidas recorre-se a experiências de difracção de Raios-X, uma vez que esta técnica nos permite conhecer com um enorme rigor a constituição dos novos materiais.

## 1.2 Plano da Tese

Cumpre-me no presente capítulo apresentar um esboço do conteúdo da tese, acompanhado de uma breve descrição de cada capítulo.

No segundo capítulo poderemos encontrar uma introdução concisa, relativa à teoria elementar da difracção de raios-x. Na mesma serão discutidos os aspectos teóricos da difracção de raios-x bem como as correcções que se utilizam nos feixes difractados. Serão ainda discutidos os métodos directos a que se recorrem para a determinação das estruturas cristalinas.

O terceiro capítulo diz respeito ao magnetismo molecular. Tentarei apresentar sucintamente quais os conceitos mais gerais e utilizados neste ramo de estudo da Física da Matéria Condensada. A exposição será feita com base em apenas conceitos que serão úteis e pertinentes para a análise das características e interacções magnéticas.

## 1. INTRODUÇÃO

---

O quarto capítulo será dedicado à enumeração e exposição do equipamento experimental com que tive contacto durante a realização deste projecto. Serão descritos os aparelhos utilizados quer em Coimbra, quer no ITN com algum detalhe.

Dedicaremos o quinto capítulo à exposição das técnicas de síntese bem como os processos por nós utilizados. Demonstraremos os vários passos, técnicas e métodos das sínteses realizadas.

O sexto capítulo relatará em detalhe as estruturas obtidas no decorrer do projecto, bem como, quando existentes, os estudos magnéticos realizados sobre as amostras. Aqui será possível encontrar em detalhe as análises estruturais bem como os dados cristalográficos dos compostos obtidos.

Por fim, no sétimo capítulo serão apresentadas as conclusões e sugestões relativas a trabalho futuro que possa ser desenvolvido futuramente.

No CD que engloba a tese pode ainda encontrar-se os dados em formato digital por mim recolhidos ao longo do último ano, bem com uma versão digital da tese.

Os resultados apresentados nesta tese foram alvo das seguintes publicações e comunicações:

### Artigos Publicados em Revistas da Especialidade

1. (Benzoato- $k^2O,O'$ )(quinoline-2-carboxylato- $k^2N,O$ )(quinoline-2-carboxylic acid- $k^2N,O$ )manganese(II)
2. Bis[(2-quinolyl)methanediol- $k^2N,O$ ]- (sulfato- $kO$ )copper(II) dihydrate
3. Benzoato-(quinoline-2-carboxylato)-(quinoline-2-carboxylic acid)-copper(II)

### Artigos Publicados em Revistas da Especialidade fora do objecto de estudo da tese

1. Pyromellitic acid–sarcosine (1/2)

### Posters Apresentados em Conferências

1. Two allotropic forms of 2-quinolinecarboxaldehyde, Marrakech, Marrocos
2. Chain formation in a triazole-copper complex, Aveiro, Portugal

3. Intramolecular Hydrogen Bonding in 4-Amino-3,5-DI-Piridyl-4H-1,2,4-Triazole Crystals, Porto, Portugal
4. Structural and Magnetic Properties of Pyromellitic metal complexes, Toulouse, França

### **Comunicções em Conferências**

1. Molecular Based Magnets: some examples, Coimbra, Portugal
2. Magnetes de Base Molecular, Lisboa, Portugal

## 1. INTRODUÇÃO

---

## 2

# Teoria Elementar da Difraccção de Raios-X

## 2.1 Introduccção

A descoberta da difracccção dos Raios-X contém muitos elementos que foram imprescindíveis para o avanço da física da matéria condensada. Esta começou com um conjunto de noções teóricas que aliadas a uma rápida evolução experimental, produziram um novo conjunto de conceitos e uma nova poderosa técnica experimental.

Os Raios-X são ondas electromagnéticas cujo comprimento de onda,  $\lambda$ , se situa na ordem do Å. Esta ordem de grandeza coincide com as constantes das redes cristalinas, o que faz dos raios-x a sonda ideal para o estudo de materiais cristalinos.

Numa rede cristalina os átomos dispõem-se em arranjos tridimensionais muito bem definidos e ordenados. Assim, quando uma onda electromagnética encontra no seu caminho um destes átomos, ela fará com que os electrões desses átomos (devido ao seu diminuto peso quando comparado com o do núcleo atómico) vibrem com a frequência da radiação incidente. Após a excitação dos electrões, os mesmos tendem a descer ao estado fundamental, emitindo em todas as direcções, radiação com a mesma frequência da radiação incidente, originando, na maior parte das vezes, interferências destrutivas. Contudo, existem situações de condições especiais em que se verificam interferências construtivas. Assim, no final, é nos possível a determinação das intensidades de difracccção.

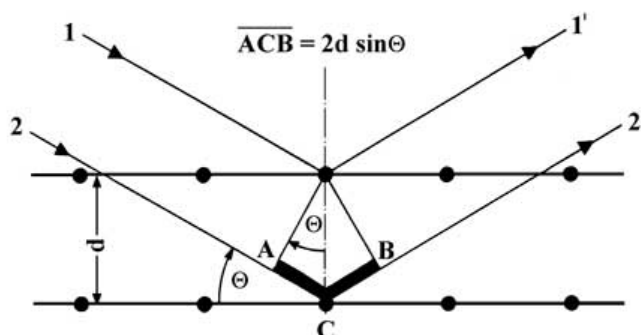
### 2.2 Geometria de Difraccção

#### 2.2.1 A Lei de Bragg

Em 1912, W.L. Bragg e W.H. Bragg descobriram que, quando um feixe de radiação monocromática de raios-x incide segundo uma determinada direcção, na superfície de um cristal, observam-se picos intensos de radiação dispersa. A condição que descreve a reflexão construtiva da radiação dispersa foi chamada Lei de Bragg:

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

Para ilustrar e permitir a compreensão do significado físico desta lei podemos consultar a figura 2.1:



**Figura 2.1: Lei de bragg** - reflexão dos raios-x de um cristal - fonte:[http://www.bruker-axs.de/fileadmin/user\\_upload/xrfintr/sec1\\_8.html](http://www.bruker-axs.de/fileadmin/user_upload/xrfintr/sec1_8.html)

Bragg assumiu que para este fenómeno se verificar a rede cristalina teria de ser formada por planos paralelos de átomos espaçados de uma distância  $d$ . Os raios-x teriam ainda de incidir especularmente no cristal de modo a serem reflectidos por cada plano de átomos. A condição para a existência de interferência construtiva da radiação dispersa exige que, a diferença do caminho óptico  $\overline{ACB}$ , terá de ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda  $n\lambda$ .

A relação da lei de Bragg pode ser obtida facilmente por construção geométrica considerando o caso de interferência construtiva.

Podemos então a partir dos feixes difractados determinar a intensidade da radiação.

Esta informação ser-nos-á bastante útil para a determinação estrutural do composto em análise.



### 2.2.2 Dispersão por um átomo

Um feixe de raios-x ao incidir num átomo, vai fazer com que os electrões atómicos absorvam a energia do feixe e a reemitam em todas as direcções. Ora, estes electrões atómicos que se encontram em torno do núcleo atómico vão formar uma nuvem electrónica. Deste modo, a dispersão que consideramos de um átomo é, na realidade, a dispersão dos vários electrões que compõem a nuvem electrónica. Temos, portanto, de considerar que as diferentes zonas de dispersão da nuvem vão levar a que haja uma diferença de fase na radiação dispersa.

Para que um conjunto de  $N$  electrões que ocupem posições  $\vec{r}_j$ , a amplitude da onda dispersa relativamente à de um electrão que se encontre na origem do referencial é dada por:

$$A = \sum_{i=1}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \quad (2.2)$$

Assim e com base na equação 2.2 é fácil calcular a amplitude de uma onda dispersa por átomo; Para uma distribuição contínua de densidade de probabilidade  $\rho(\vec{r})$  é:

$$\rho(\vec{r}) = \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}) \quad (2.3)$$

então a probabilidade de um electrão se encontrar num elemento de volume  $dv = d^3\vec{r}$  centrado em  $\vec{r}$  é dada por  $\rho(\vec{r})d^3\vec{r}$ , logo a generalização da expressão 2.2 para uma onda dispersa por um átomo é:

$$f(\vec{k}) = A = \int \rho(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}d^3\vec{r} \quad (2.4)$$

A função  $f(\vec{k})$  designa-se por **factor de forma do átomo**, onde:

- $\rho(\vec{r})$  é a densidade electrónica no elemento de volume  $d^3\vec{r}$  com a localização dada pelo vector  $\vec{r}$ ;
- $\vec{k} = 2\pi\frac{\vec{s}-\vec{s}_0}{\lambda}$ , onde  $\vec{s}$  e  $\vec{s}_0$  são vectores unitários que definem as direcções da radiação dispersa e incidente, respectivamente;
- $\lambda$  é o comprimento de onda;

## 2. TEORIA ELEMENTAR DA DIFRACÇÃO DE RAIOS-X

---

Ao analisar atentamente a equação 2.4, verificamos que  $f(\vec{k})$  não é mais do que a transformada de Fourier de  $\rho(\vec{r})$ .

O factor de forma do átomo dá-nos indicação da distribuição electrónica em torno do átomo.

### 2.2.3 Dispersão por uma célula unitária

Como vimos no capítulo anterior, sendo que  $f(\vec{k})$  é a transformada de Fourier de  $\rho(\vec{r})$  podemos efectuar a operação inversa para obter  $\rho(\vec{r})$ , que será então igual ao integral, calculado para um volume  $d^3\vec{r}'$  do espaço recíproco:

$$\rho(\vec{r}) = \int_{d^3\vec{r}'} f(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r}' \quad (2.5)$$

assim  $f(\vec{k})$  será proporcional ao integral  $\int \rho(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  que se calcula apenas para uma célula unitária, que é a unidade de repetição numa estrutura cristalina, pois a distribuição da densidade electrónica é igual em todas as outras células unitárias. Podemos ainda reescrever o integral  $\int \rho(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  sobre a forma de um somatório, pois a densidade electrónica está limitada ao número de átomos que constituem a célula unitária:

$$\int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} = \sum_j f_j(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \quad (2.6)$$

O escalar complexo  $\sum_j f_j(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j}$  representa a amplitude dispersa por uma célula unitária do cristal relativamente a um electrão na origem e denomina-se por **factor de estrutura**. A partir deste momento:

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

Conhecendo a posição dos átomos na célula unitária e os seus factores de forma, o factor de estrutura pode ser calculado da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_{j=1}^{N_{\text{atomos}}} f_j(k) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} = \\ &= \sum_{j=1}^N f_j(k) e^{i2\pi(hx_j + hy_j + lz_j)} \end{aligned}$$

## 2.3 Correções das intensidades dos feixes difractados

---

O mesmo, poderá ser relacionado com a intensidade da radiação dispersa segundo a seguinte relação:

$$I(\vec{k}) = |\psi(\vec{k})|^2 \propto |F(\vec{k})|^2 \quad (2.8)$$

A utilidade do factor de estrutura prende-se com a revelação da forma como um cristal difracta a radiação incidente, sendo ainda uma ferramenta fulcral na interpretação de padrões de interferência obtidos através de experiências de raios-x.

A apresentação da diversidade de ferramentas em causa, proporciona-nos a obtenção da estrutura de um material cristalino que queiramos estudar.

Contudo, subsiste um problema: de acordo com a equação 2.8, a informação que aferimos numa experiência de raios-x é a intensidade do feixe difractado, que é proporcional ao quadrado do módulo do factor de estrutura. Estamos, portanto, perante o denominado problema das fases, uma vez que estas vão ser ocultadas pela operação quadrática.

No sentido de solucionar o problema, poder-se-á recorrer a vários métodos, afim de obter a correcta e completa informação para a resolução da estrutura em causa, tais como:

- métodos de tentativa e erro;
- métodos directos;
- método de Patterson;

## 2.3 Correções das intensidades dos feixes difractados

Importa, para além das noções anteriormente explicitadas, corrigir os valores de intensidade de acordo com as condições experimentais de modo a serem obtidos os factores de estrutura correctos. As correções às intensidades integradas são válidas para as experiências de monocristal, bem como, para difractometria de pó, embora apenas em certos casos. As referidas correções às intensidades são:

- Factor de Lorentz;
- Correção de polarização;
- Factor de multiplicidade;

## 2. TEORIA ELEMENTAR DA DIFRACÇÃO DE RAIOS-X

---

- Factor de absorção;
- Extinção;
- Factores de temperatura;
- Dispersão anómala;

### 2.4 Métodos Directos

Os métodos directos têm como função obter as fases dos factores de estrutura directamente das amplitudes observadas. Geralmente a fase e a amplitude de uma onda são quantidades independentes, mas na difracção de Raios-X é possível relacionar estas duas quantidades, considerando duas propriedades importantes da densidade electrónica:

- é sempre positiva,  $\rho(\vec{r}) > 0$  (*positividade*);
- é composta por átomos discretos (*atomicidade*);

Podemos compreender a relação entre a *positividade* e os valores das fases mediante o tratamento do cálculo de  $\rho(\vec{r})$  de uma estrutura centrossimétrica como uma série de Fourier. Considerando a condição de *atomicidade*, Sayre em 1953 concluiu que  $\rho(\vec{r})$  e  $\rho^2(\vec{r})$  são bastante semelhantes e apresentam os máximos nas mesmas posições.

Sayre concluiu que o tratamento através das transformadas de Fourier era válido tanto para estruturas centrossimétricas como para estruturas não-centrossimétricas.

As expressões obtidas por Sayre são de natureza probabilística, logo existe a necessidade de aplicar métodos de aferição para os resultados obtidos. O uso destas técnicas probabilísticas na obtenção da relação entre fases e amplitudes, provou ser a melhor aplicação prática dos métodos directos.

Iremos agora analisar detalhadamente os métodos e os procedimentos empregues nas aplicações práticas.

Os métodos directos utilizam no lugar de factores de estrutura,  $F$ , as grandezas  $U$  ou  $E$ , que lhes são associadas.

O factor de estrutura unitário  $U(hkl)$  é definido por:

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{\sum_p f_p} = \frac{\sum_p f_p \exp i2\pi(hx + ky + lz)}{\sum_p f_p} \quad (2.9)$$

O factor de estrutura normalizado  $E(hkl)$  é por definição:

$$|E(hkl)|^2 = \frac{|U(hkl)|^2}{\langle |U(hkl)|^2 \rangle} = \frac{F(hkl)^2}{\langle |F(hkl)|^2 \rangle} \quad (2.10)$$

da mesma forma que  $\langle F^2 \rangle = \sum_p f_p^2$  também  $\langle U^2 \rangle = \sum_p n_p^2$  pelo que, se pode escrever

$$|E(hkl)|^2 = \frac{|U(hkl)|^2}{\sum_p n_p^2} = \frac{|F(hkl)|^2}{\sum_p f_p^2} \quad (2.11)$$

a utilização desta forma implica uma decomposição da rede recíproca em camadas de  $\sin \theta \approx const$  de tal forma a que os  $f_p$  estejam adaptados aos  $F(hkl)$  a reduzir.

### 2.4.1 Invariantes Estruturais e Semi-Invariantes

O objectivo dos métodos directos é obter as fases directamente das amplitudes observadas.

Os módulos são quantidades independentes do sistema de referência escolhido. Por oposição as fases, em geral, dependem referencial escolhido.

Das amplitudes observadas apenas extraímos informação acerca fases únicas, ou então, combinações lineares de fases que sejam independentes da escolha da origem do referencial. Considerando que outros atributos do sistema de referência já estão definidos a partir do grupo espacial. Este tipo de informação sobre as fases toma a denominação de invariantes estruturais, uma vez que o seu valor depende apenas da estrutura.

A invariante estrutural mais geral é representada pelo produto:

$$F_{\vec{h}_1} F_{\vec{h}_2} \cdots F_{\vec{h}_m} = |F_{\vec{h}_1} F_{\vec{h}_2} \cdots F_{\vec{h}_m}| \exp[i(\varphi_{\vec{h}_1} + \varphi_{\vec{h}_2} + \cdots \varphi_{\vec{h}_m})] \quad (2.12)$$

que satisfaz a condição:

$$\vec{h}_1 + \vec{h}_2 + \cdots \vec{h}_m = 0 \quad (2.13)$$

Para provar que o seu valor não se altera numa mudança de referencial, vamos mover a origem usando um vector geral  $\vec{r}_0$ .

Seja o factor de estrutura de índice  $\vec{h}$ , referente à nova origem, temos:

$$F'_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j \exp\{2\pi i \vec{h} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_0)\} = F_{\vec{h}} \exp\{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_0\} \quad (2.14)$$

## 2. TEORIA ELEMENTAR DA DIFRACÇÃO DE RAIOS-X

---

$$|F_{\vec{h}}| \exp\{i(\varphi_{\vec{h}} - 2\pi\vec{h} \cdot \vec{r}_0)\} \quad (2.15)$$

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

Assim, para a mesma mudança de origem, a variação na fase do produto da equação (3.11) será:

$$\Delta\varphi = 2\pi\vec{r}_0 \cdot \sum_{i=1}^m \vec{h}_i = 0 \quad (2.16)$$

que toma o valor zero devido à condição (3.12).

De seguida são apresentados alguns dos invariantes estruturais mais simples:

- $F_{000} = \sum_{j=1}^N Z_j$  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 **tripleto**.
- $F_{-\vec{h}}F_{\vec{k}}F_{\vec{l}}F_{\vec{h}-\vec{k}-\vec{l}}$  com a fase  $\varphi_{-\vec{h}} + \varphi_{\vec{k}} + \varphi_{\vec{l}} + \varphi_{\vec{h}-\vec{k}-\vec{l}}$  com a designação de invariante **quarteto**.

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

# 3

## Magnetismo Molecular

Como parte essencial deste trabalho pressupõe a avaliação das propriedades magnéticas das estruturas obtidas, irei dedicar o próximo capítulo a discutir alguns aspectos relevantes para a melhor compreensão dos resultados.

### 3.1 Conceitos Fundamentais

O presente capítulo pretende familiarizar o leitor em alguns conceitos fundamentais de magnetismo em sólidos, nomeadamente para átomos isolados. Iremos introduzir a susceptibilidade magnética, o diamagnetismo e o paramagnetismo.

#### 3.1.1 Susceptibilidade Magnética

A susceptibilidade magnética (do latim, *susceptibilis*: receptividade) é o grau de magnetização de um material em resposta a um campo magnético aplicado. Num sólido magnético linear a magnetização,  $\vec{M}$ , relaciona-se com o campo magnético,  $\vec{H}$  da seguinte maneira:

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

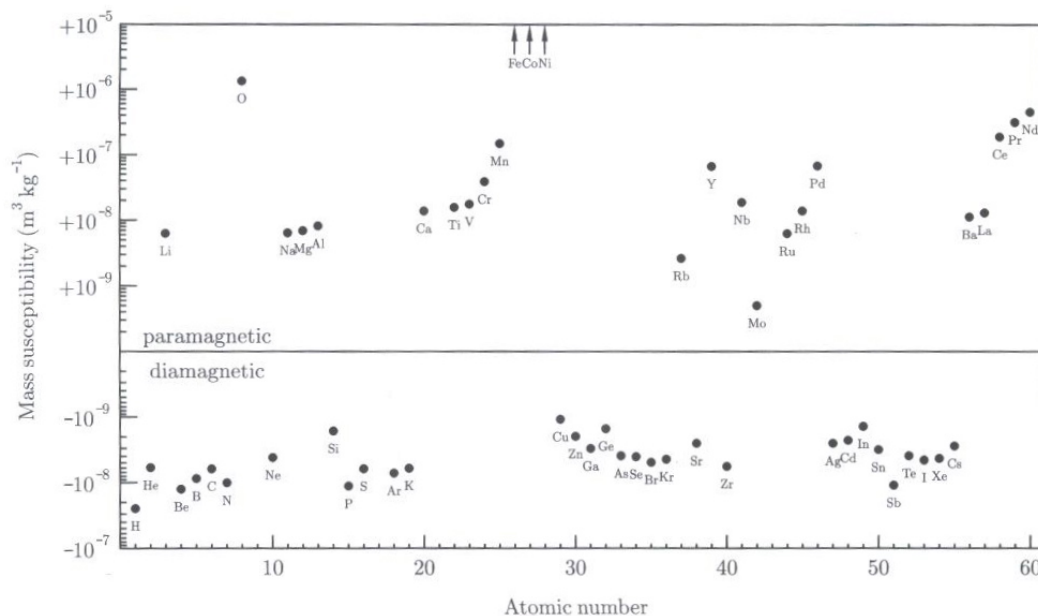
onde  $\chi$  é a susceptibilidade magnética, uma quantidade adimensional.

A susceptibilidade magnética pode ainda ser descrita em termos de susceptibilidade molar,  $\chi_m = \chi V_m$  ou mássicos,  $\chi_g = \chi/\rho$ .

Os valores da susceptibilidade magnética auxiliam-nos na caracterização dos materiais, encontrando-se, a maioria, tabelados. Assim, quando o valor da susceptibilidade é maior que zero, o

### 3. MAGNETISMO MOLECULAR

material é diamagnético e quando a susceptibilidade assume valores negativos, o material diz-se, paramagnético.



**Figura 3.1: Susceptibilidade Magnética** - Os valores das susceptibilidades magnéticas dos primeiros 60 elementos da tabela periódica e suas respectivas caracterizações. Os valores de  $\chi$  são expressos em termos de susceptibilidade mássica em função do número atômico - fonte: Blundell (2001)

#### 3.1.2 Diamagnetismo

O diamagnetismo é forma de magnetismo que só se verifica numa substância na presença de uma campo aplicado. Este fenómeno pode ser visto como uma repulsão fraca deste material em relação ao campo aplicado.

Todos os metais apresentam um certo grau de diamagnetismo, ou seja, uma susceptibilidade negativa, pode-se assim escrever:

$$\chi = \chi^D + \chi^P \quad (3.2)$$

onde  $\chi^D$ , representa a susceptibilidade diamagnética e a quantidade  $\chi^P$  serve para representar a parte da susceptibilidade magnética decorrente do paramagnetismo.

O diamagnetismo é, deste modo, uma propriedade inerente dos materiais, uma vez que se encontra presente em todos os materiais. Por vezes pode estar mascarado pelo paramagnetismo (ver equação 3.2).



O diamagnetismo é um fenómeno geral e pode ser visto como a interacção do campo magnético aplicado com as órbitas preenchidas dos átomos. Assim, a generalização deste fenómeno torna-se óbvia para todos os pares de electrões, incluindo os mais internos, que irão contribuir com uma porção de diamagnetismo para a resposta diamagnética do material.

Apesar de este fenómeno ser tão vulgar e intrínseco aos materiais, ele pode ser facilmente superado por outra forma de magnetismo (ferromagnetismo ou o paramagnetismo). Exemplos de materiais diamagnéticos são o caso da água, da madeira e da maior parte dos compostos orgânicos como o petróleo e o plástico.

#### 3.1.3 Paramagnetismo

O paramagnetismo é igualmente uma forma de magnetismo que ocorre apenas na presença de um campo magnético aplicado. Corresponde ao da susceptibilidade magnética ser dominada por  $\chi^P$  (equação 3.2), o que implica que  $\chi$  seja maior que zero.

O paramagnetismo implica que quando um material seja colocado sob um campo magnético aplicado o mesmo tenda a alinhar-se com o campo.

O paramagnetismo tem origem na existência de electrões isolados, o que faz com que haja momento magnético mesmo sem um campo magnético aplicado.

Neste caso, estamos interessados em estudar os átomos que têm momento magnético diferente de zero. Portanto, na ausência de um campo magnético exterior, os momentos magnéticos estarão orientados aleatoriamente. A aplicação de um campo magnético fará com que os momentos se tendam a alinhar com a direcção do campo.

O momento angular total de um átomo é dado por:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (3.3)$$

onde  $\vec{L}$  é o momento angular orbital e  $\vec{S}$  o momento angular de spin. Podemos assim dizer que ao aumentarmos o campo aplicado estamos a alinhar os spins. Porém, ao aumentarmos a temperatura, este alinhamento deixará de se verificar segundo a direcção do campo aplicado passando a ser aleatório. Podemos então afirmar que a magnetização de um material paramagnético depende de um factor de  $B/T$ .

### 3. MAGNETISMO MOLECULAR

---

## 3.2 Dependência do Campo e da Temperatura

As interacções magnéticas são tipicamente caracterizadas pelas suas respostas às variações nos campos aplicados e na temperatura. Deste modo, cada tipo de interacção tem uma reacção diversa a estas variações.

Iremos seguidamente apresentar para os vários tipos de interacção as respostas às mesmas e introduzir o conceito de ferromagnetismo e antiferromagnetismo.

### 3.2.1 Lei de Curie

Antes de iniciar a explicação sobre os diferentes comportamentos relativos a estas variações há que introduzir um conceito bastante importante no magnetismo molecular. Na fase inicial foi referido que a susceptibilidade pode ser escrita como  $\chi = \frac{|\vec{M}|}{|\vec{H}|}$  (ver equação 3.1). A lei de Curie diz que:

$$\chi_m = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} S(S+1) \quad (3.4)$$

onde  $\chi_m$  é a susceptibilidade magnética molar,  $N$  o número de Avogrado,  $g$  é o factor  $g$  de Landé,  $\beta$  o magnetão de Bohr e  $k$  a constante de Boltzmann. Normalmente esta equação reduz-se a:

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (3.5)$$

onde  $C$  designa a constante de Curie. A maneira mais clara de se verificar que um material obedece à lei de Curie é obter uma linha horizontal num gráfico de  $\chi T$  vs  $T$ , cujo comportamento apenas se verifica quando o coeficiente  $\frac{H}{kT}$  é pequeno.

Para um paramagnete a resposta à variação da temperatura é dada pela lei de Curie, quanto à dependência do campo e da temperatura, estas é caracterizadas pela função de Brillouin, que descreve a magnetização de um paramagnete perfeito. Recorre-se à função de Brillouin para determinar o estado de spin de um paramagnete fazendo variar o campo aplicado a uma temperatura constante. A função de Brillouin é dada por:

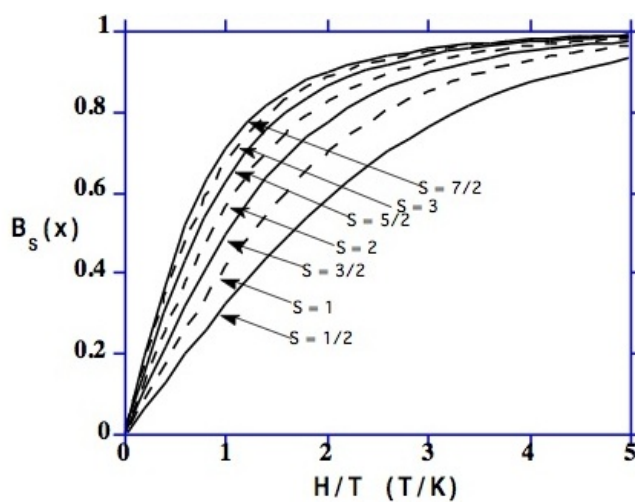
$$M = Ng\beta S B_s(y) \quad (3.6)$$

onde:

$$B_s(y) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}y\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S}y\right) \quad \text{com} \quad y = \frac{g\beta SH}{kT} \quad (3.7)$$

### 3.3 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo

Na função de Brillouin já não é necessário ter em conta a ordem de grandeza do coeficiente  $\frac{H}{kT}$ . Esta função permite-nos, sem o conhecimento prévio da composição química do material em estudo, conhecer o estado de spin do material. Este, por sua vez, pode ser avaliado através da análise do comportamento da magnetização em função do campo aplicado (ver figura 3.2).



**Figura 3.2: Curvas de Brillouin** - Representação das curvas de Brillouin para vários estados de spin. - fonte: [http://etd.caltech.edu/etd/available/etd-10202002-002307/unrestricted/Chapter\\_6.doc.pdf](http://etd.caltech.edu/etd/available/etd-10202002-002307/unrestricted/Chapter_6.doc.pdf)

### 3.3 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo

Como já foi referido, os materiais podem apresentar vários tipos de magnetismo, todos eles dependentes do alinhamento dos momentos magnéticos. Na figura 3.3 podemos ver uma representação esquemática do alinhamento dos momentos magnéticos, à temperatura de 0 K. Este alinhamento condicionará o comportamento apresentado pelo material.

#### 3.3.1 Ferromagnetismo

O ferromagnetismo é a forma de magnetismo com que as pessoas estão mais familiarizadas. Este efeito é responsável pelas manifestações mais comuns do magnetismo no nosso dia a dia. O mesmo é representado pelos materiais que, quando colocados num campo magnético aplicado são magnetizados, retendo durante um período de tempo essa magnetização, mesmo após de ter sido retirado do campo magnético aplicado.

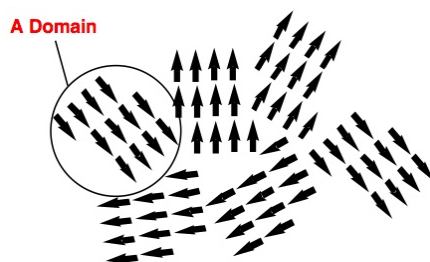
### 3. MAGNETISMO MOLECULAR

---



**Figura 3.3: Alinhamento dos momentos magnéticos** - Representação dos momentos magnéticos à temperatura de 0 K para as principais classes de magnetismo. - fonte: [http://etd.caltech.edu/etd/available/etd-10202002-002307/unrestricted/Chapter\\_6.doc.pdf](http://etd.caltech.edu/etd/available/etd-10202002-002307/unrestricted/Chapter_6.doc.pdf)

O ferromagnetismo é caracterizado pelo alinhamento paralelo dos momentos magnéticos, que conduzem a um momento magnético representativo da soma dos momentos magnéticos que se encontram alinhados. Num sistema macroscópico é energeticamente favorável que este alinhamento seja realizado por regiões, designados domínios.



**Figura 3.4: Domínios Magnéticos** - Representação da existência de domínios magnéticos, correspondentes ao alinhamento por regiões dos momentos magnéticos, tendo em vista o princípio da energia mínima. - fonte: [http://etd.caltech.edu/etd/available/etd-10202002-002307/unrestricted/Chapter\\_6.doc.pdf](http://etd.caltech.edu/etd/available/etd-10202002-002307/unrestricted/Chapter_6.doc.pdf)

Estes domínios não necessitam de estar alinhados entre si para que exista uma magnetização espontânea. Quando aplicamos um campo magnético a um material ferromagnético existe uma tendência para os domínios se alinharem entre si. O que distingue particularmente este tipo de magnetismo do paramagnetismo é que, quando deixamos de aplicar o campo magnético, o alinhamento entre os momentos magnéticos persiste, ao contrário dos paramagnetes. Assim, um material ferromagnético pode apresentar um momento magnético na ausência de campo.

À medida que a temperatura sobe, começa a haver no material uma competição entre as oscilações térmicas (entropia) com a tendência ferromagnética para os dipolos se alinharem, até que a uma determinada temperatura, a temperatura de Curie, dá-se

uma transição de fase de segunda ordem e o sistema não mais consegue manter o seu estado de magnetização, embora continue a responder paramagneticamente a um campo aplicado.

#### 3.3.2 Antiferromagnetismo

Este tipo de magnetismo pressupõe um alinhamento anti-paralelo dos momentos magnéticos. Ao verificar a figura 3.3, aferimos que não existe uma magnetização espontânea nem permanente. Um material antiferromagnético pode ser visto como a soma de duas redes entrelaçadas, em que consideramos que numa os momentos magnéticos apontam num sentido, sendo que na outra rede, os momentos magnéticos estarão alinhados no sentido contrário. Assim a magnetização do conjunto das duas redes será zero.

Geralmente o ordenamento antiferromagnético tende a existir a temperaturas muito baixas, desaparecendo a partir de uma certa temperatura: a temperatura de Néel. Acima desta temperatura o material apresenta um comportamento paramagnético.

### 3.4 Sistemas com Interações

Como foi referido anteriormente, alguns dos materiais que apresentam um típico comportamento paramagnético, abaixo de uma determinada temperatura os momentos magnéticos podem alinhar-se. Assim os materiais que apresentam uma transição de fase magnética, abaixo das temperaturas de Curie e de Néel, não se consideram propriamente paramagnetes. Portanto, a partir deste nível, a palavra paramagnete passa a adquirir um novo sentido, isto é, paramagnete designará o comportamento linear de um sistema num campo aplicado com a temperatura. Esta afirmação implica uma correcção à lei de Curie.

#### 3.4.1 Lei de Curie-Weiss

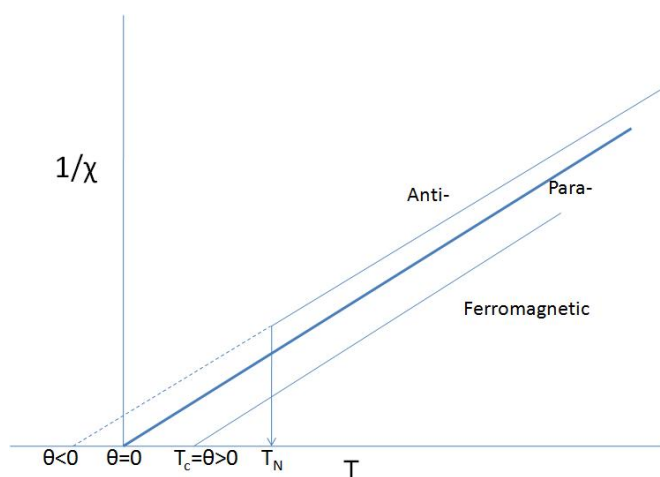
A lei de Curie-Weiss não é mais do que uma correcção à lei de Curie, tendo em atenção agora o diferente comportamento do material abaixo ou acima de uma determinada temperatura:

$$\vec{M} = C \frac{\vec{H}}{T - \theta} \quad (3.8)$$

### 3. MAGNETISMO MOLECULAR

---

Esta correcção introduz o termo  $\theta$ , que diz respeito à transição entre comportamentos quando a energia térmica supera a energia do ordenamento magnético. O sinal de  $\theta$  dir-nos-à qual a interacção que dominará abaixo das temperaturas de transição, a interacção ferro ou antiferromagnética.



**Figura 3.5: Representação ideal do comportamento da lei de Curie-Weiss -** O valor de  $\theta$  dará informação sobre qual o tipo de comportamento observado - **fonte:** [http://etd.caltech.edu/etd/available/etd-10202002-002307/unrestricted/Chapter\\_6.doc.pdf](http://etd.caltech.edu/etd/available/etd-10202002-002307/unrestricted/Chapter_6.doc.pdf)

Assim, o comportamento de um material magnético dependerá da variação da temperatura. Esta dependência pode ser observada analisando a susceptibilidade de um material à medida que variamos a temperatura. Existem três tipos de análises típicas para estas dependências, elas são:

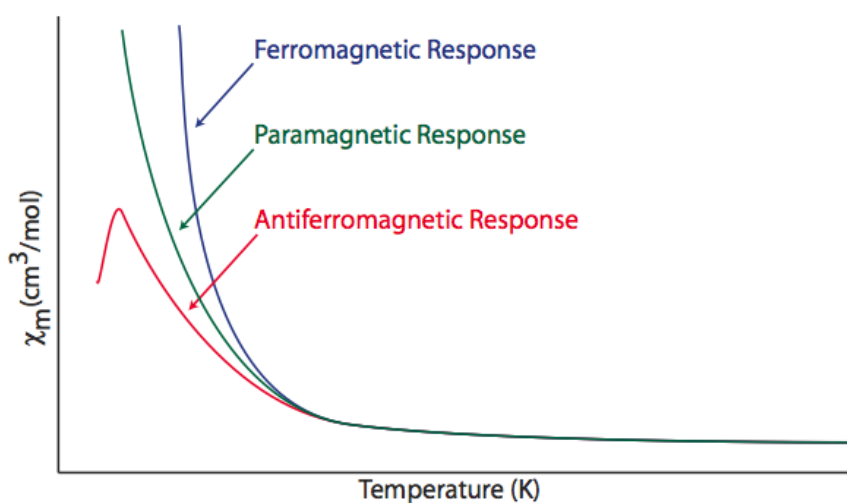
- susceptibilidade em função da temperatura;
- produto susceptibilidade temperatura em função da temperatura;
- inverso da susceptibilidade em função da temperatura;

Cada análise fornece informações ligeiramente diferentes sobre o tipo de comportamento magnético. Fazemos então agora uma análise de cada um destas técnicas.

#### 3.4.2 Temperatura vs Susceptibilidade

Em geral é difícil determinar o tipo de comportamento magnético em causa a partir de um gráfico deste estilo. A informação mais útil que se pode retirar a partir deste tipo

de gráficos é para os materiais antiferromagnéticos, pois exibem um máximo à temperatura mais baixa. A temperatura para a qual o máximo ocorre, revela-nos informação sobre a intensidade das interações magnéticas: interações antiferromagnéticas mais intensas ocorrem a temperaturas mais elevadas. A forma do máximo dá-nos respostas sobre a dimensionalidade das interações. Para antiferromagnetismo com uma e duas dimensões, o máximo assume uma forma arredondada, sendo que, para três dimensões o máximo terá a forma de um pico.



**Figura 3.6:** Gráficos típicos para a susceptibilidade vs temperatura - Exemplos das curvas da variação da susceptibilidade com a temperatura para um material ferromagnético, antiferromagnético e paramagnético - fonte: [http://etd.caltech.edu/etd/available/etd-10202002-002307/unrestricted/Chapter\\_6.doc.pdf](http://etd.caltech.edu/etd/available/etd-10202002-002307/unrestricted/Chapter_6.doc.pdf)

### 3.4.3 Temperatura vs Produto Susceptibilidade Temperatura

O produto  $\chi T$  não varia muito para um material verdadeiramente paramagnético com a temperatura. No entanto, nos outros tipos de magnetismo, é possível a verificação de variações. Existe, contudo uma invariância para os valores do produto  $\chi T$  para todos os tipos de magnetismo cooperativo. Esta deve-se ao comportamento paramagnético dos materiais acima das suas temperaturas de transição.

Os materiais ferromagnéticos apresentam um desvio para cima da curva ideal paramagnética à medida que a energia ferromagnética se sobrepõe à energia térmica (contrariamente ao caso antiferromagnético). Neste caso, o comportamento que se observa

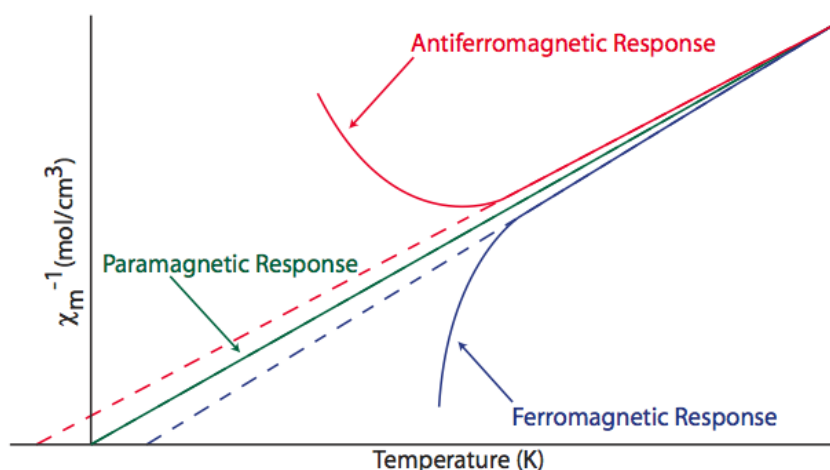
### 3. MAGNETISMO MOLECULAR

---

é um desvio para zonas inferiores à da curva ideal à medida que diminuimos a temperatura. O caso do ferrimagnetismo é aqui excluído uma vez que não foi explicado anteriormente.

#### 3.4.4 Temperatura vs Inverso da Susceptibilidade

Um paramagnete ideal tem uma relação linear entre o inverso da susceptibilidade magnética e a temperatura. A definição deste comportamento é descrita pela lei de Curie (ver capítulo 3.2.1). Um desvio a esta relação linear é apresentado sempre que se verifiquem interações de magnéticas cooperativas. Assim, como é visível na representação da figura 3.7, os materiais detentores de interações ferromagnéticas apresentaram um desvio à recta paramagnética para zonas superiores desta, ao invés dos materiais antiferromagnéticos, que mostram um desvio para zonas inferiores da recta.



**Figura 3.7:** Gráficos típicos para a temperatura vs o inverso da susceptibilidade - Representação dos típicos comportamentos paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos - fonte: [http://etd.caltech.edu/etd/available/etd-10202002-002307/unrestricted/Chapter\\_6.doc.pdf](http://etd.caltech.edu/etd/available/etd-10202002-002307/unrestricted/Chapter_6.doc.pdf)

A figura 3.7 não é mais do que a confirmação da lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (3.9)$$

onde  $\theta$  é denominada de constante de Weiss e é proporcional à intensidade da interação magnética. Podemos concluir que:

- $\theta > 0$  → interações ferromagnéticas;

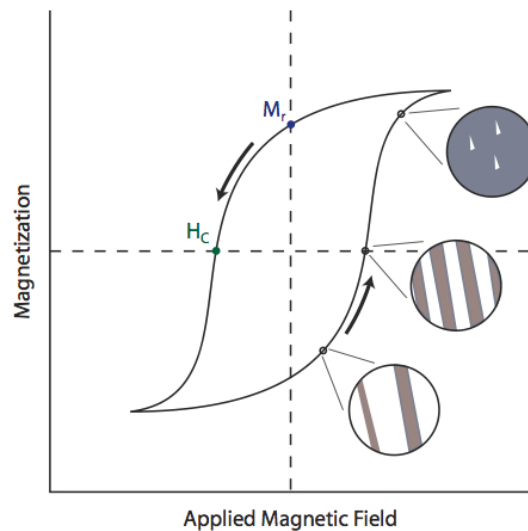


- $\theta < 0$  → interações antiferromagnéticas;

Da análise referida, quer a interação predominante quer a intensidade da mesma, são, de facto, as mais relevantes informações que podem ser retiradas.

### 3.4.5 Histerese

Das diversas propriedades marcantes dos materiais magnéticos, a histerese é das que mais ressalta. A histerese é uma característica dos materiais ferromagnéticos e anti-ferromagnéticos abaixo das suas temperaturas críticas, o que se deve ao rearranjo dos domínios magnéticos dentro do material. É tipicamente avaliada analisando a magnetização em função do campo aplicado (como podemos observar na figura 3.8, um gráfico típico de histerese de um material).



**Figura 3.8: Histerese** - A estrutura dos domínios para um material é caracterizada através de vários pontos ao longo da curva. Nos desenhos as zonas cinzentas representam o alinhamento do momento magnético com o campo aplicado enquanto que as zonas brancas representam esse desalinhamento - fonte: [http://etd.caltech.edu/etd/available/etd-10202002-002307/unrestricted/Chapter\\_6.doc.pdf](http://etd.caltech.edu/etd/available/etd-10202002-002307/unrestricted/Chapter_6.doc.pdf)

Na histerese interessa-nos essencialmente dois pontos:  $M_r$ ,  $H_c$  que são a magnetização remanescente e o campo coercivo, respectivamente. A magnetização remanescente é obtida aplicando e removendo um campo magnético muito intenso, e representa também a capacidade de um material magnético exibir magnetização espontânea. O campo coercivo de um material é o campo aplicado necessário para trazer a magnetização para zero.

### 3. MAGNETISMO MOLECULAR

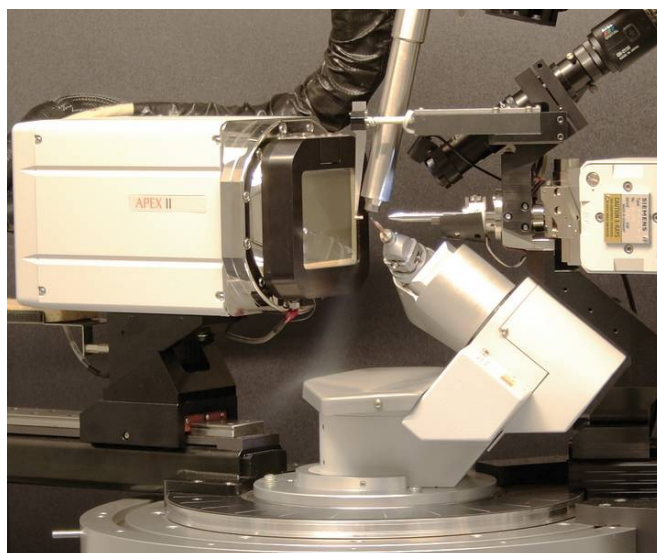
---

## 4

# Equipamento Experimental

## 4.1 Difratómetro Bruker Apex II

O difratómetro Bruker AXS Kappa APEX II é o novo membro da linha de produtos da Bruker Nonius em instrumentação para difracção de monocristal. O difratómetro está equipado com um goniómetro de 4 círculos, um detector CCD, um pacote de software com todas as ferramentas para a resolução de estruturas e ainda um equipamento de baixas temperaturas que permite a realização de experiências até aos 25K.



**Figura 4.1: Bruker AXS Kappa APEX II** - O difratómetro utilizado para a determinação das estruturas através da difracção por monocristal - fonte:[http://www.bruker-axs.de/kappa\\_apex\\_ii.html](http://www.bruker-axs.de/kappa_apex_ii.html)

## 4. EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

---

### 4.1.1 Detector CCD

O detector APEX II do difractómetro em uso é baseado num modelo de CCD's construído pela *Fairchild Imaging Systems 486 4K* com uma resolução de 16 MegaPixels.

Este equipamento encontra-se preparado para a análise de vários tipos de amostras, desde nano e micro cristais até amostras mineralógicas.

Para nano e micro cristais ou também amostras com pouca intensidade de difracção é necessário uma câmara muito sensível e de baixo ruído, para se obter uma boa relação sinal/ruído. Para otimizar a performance do detector em situações destas, as especificações técnicas são as seguintes:

Sensibilidade máxima	Mapeamento de imagens de 1:1 Ecrã de cintilação de elevado ganho
Baixo nível de ruído	Arrefecimento do chip do CCD Electrónica optimizada
Melhor espaçamento entre pontos	Pontos reduzidas para uma melhor relação sinal/ruído.

**Tabela 4.1:** Especificações do CCD para amostras de nano e micro cristais

Numa situação em que ocorram reflexões de intensidade elevada provenientes das amostras, o detector requiere a existência de uma gama dinâmica elevada e de uma leitura dos dados bastante rápida dado o tempo diminuto que o detector dispõe para a leitura de dados.

Velocidade de Leitura	4 portos ; até 4 MHz de <i>overhead</i> 2 segundo de <i>frame</i> para <i>frame</i>
Gama dinâmica elevada	Ultima geração de <i>chip</i> CCD Ganho electrónico optimizado

**Tabela 4.2:** Especificações Técnicas do CCD para amostras com reflexões de intensidade elevada.

O detector APEX II CCD pode ainda ser utilizado em experiências de difracção térmica difusa, o que requer um elevado intervalo de tempo de exposição de modo a se poder detectar os picos de Bragg das reflexões.

## 4.1 Difractómetro Bruker Apex II

Anti blooming	Prevenção electrónica de <i>overflow</i> dos pixels
Baixo ruído de leitura	Disponibilidade de vários modos de baixo ruído de leitura
Ruído no escuro baixo	Temperatura de operação do chip CCD baixa
Gama dinâmica elevada	Nova geração de <i>chips</i> CCD
	Ganho electrónico optimizado
	Modos de <i>binning</i> mínimos

**Tabela 4.3:** Especificações técnicas do CCD para experiências de difracção térmica difusa.

No desenho convencional do CCD, mais de 90% dos fotões de cintilação são perdidos na bainha da fibra óptica. No APEX II, a imagiologia de 1:1 melhora a transmissão óptica numa ordem de grandeza, o que faz com que seja possível analisar microcristais com intensidades de difracção bastante diminuta. O APEX II tem cerca de 15 vezes mais sensibilidade que o desenho clássico dos detectores CCD.

Tipo de Sensor	Fairchild 486 4K CCD
Número de Pixels	4096 × 4096
Área activa	62 mm × 62 mm
Tamanho do pixel do CCD	15 μm × 15 μm
Razão de Desmagnificação	1:1
Ganho quântico típico	170 electrões / fotão de raios-x ( <i>Mo</i> )
Função de point spread	FWMH; 75 μm
Velocidade de Leitura	4 portos; até 4 MHz
Razão sinal-ruído para um fotão de raios-x de <i>Mo</i>	> 10:1 (SMART 1 K detector 0.7:1)

**Tabela 4.4:** Especificações Técnicas do CCD.

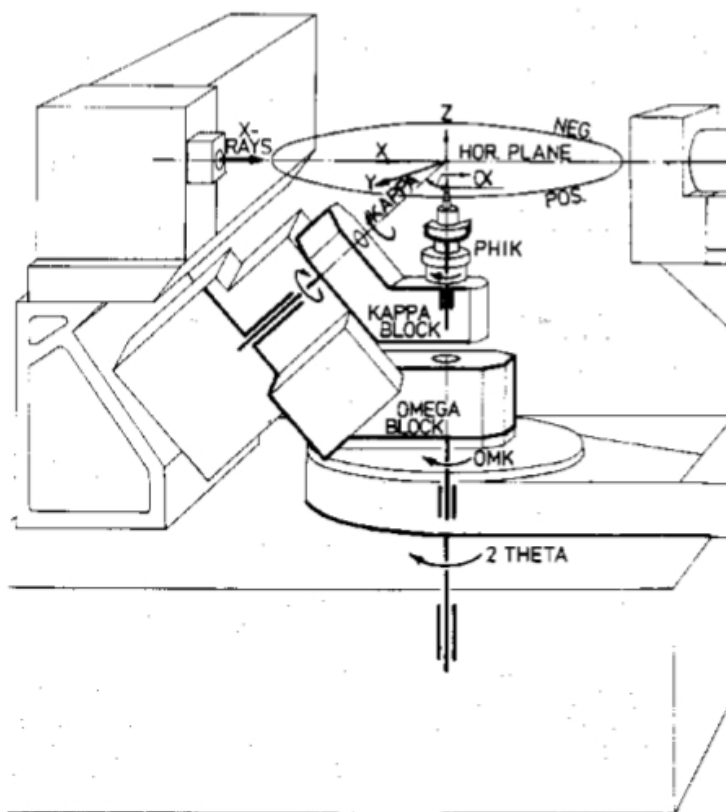
### 4.1.2 Geometria Kappa

A geometria do APEX II difere da clássica geometria do berço euleriano de quatro círculos.

O cerne do APEX II é um goniómetro suportado por uma geometria kappa de quatro círculos. Esta geometria implica que a cabeça do goniómetro mantenha o cristal no centro do difractómetro.

#### 4. EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

A geometria kappa consiste numa combinação de três arranjos, em que cada um tem o seu respectivo eixo. Todos estes eixos interceptam-se no centro do difractómetro, onde se encontra o cristal. A cabeça do goniómetro localiza-se no eixo  $\phi$ , (cujo ângulo de rotação é designado  $\phi_k$ ) e é suportado pelo bloco  $\phi$ . O bloco  $\kappa$  pode ser rodado pelo eixo  $\kappa$  que é sustentado pelo bloco  $\omega$ . Por sua vez, o bloco  $\omega$  pode ser rodado pelo eixo  $\omega$ , designado  $\omega_k$  que é sustentado pela base do difractómetro.



**Figura 4.2: Sistema de Eixos** - Sistema de eixos associado ao difractómetro, bem como, os ângulos que caracterizam o goniómetro -  
fonte: <http://www.nonius.com/cad4/manuals/user/chapter02.html>

O ângulo incluído entre os eixos  $\kappa$  e  $\phi$ , designado  $\alpha$  é de  $50^\circ$ . É igualmente de  $50^\circ$  o ângulo entre o eixo  $\kappa$  e  $\phi$ , o que implica que o goniómetro possa aceder segundo  $\chi$  a todas as direcções num alcance de  $100^\circ$  desde a posição zero.

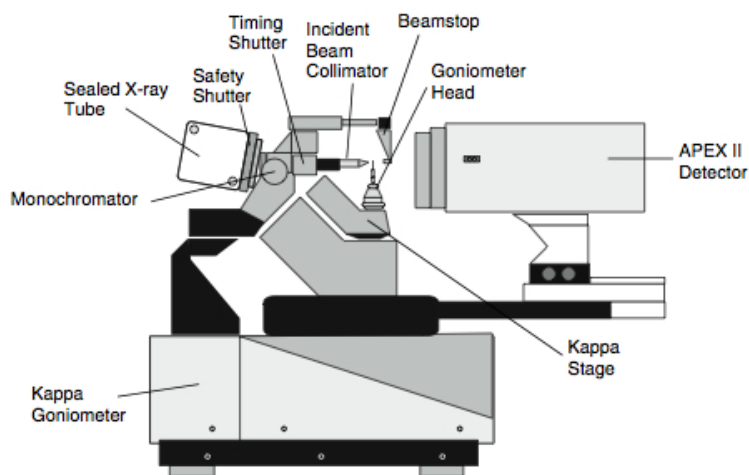
Esta geometria confere assim uma maior flexibilidade sobre o tradicional berço euleriano e diminui drasticamente o obscurecimento causado pela montagem.

O plano que passa o centro do difractómetro e que é perpendicular ao eixo  $\omega$  passará

a ser denotado como plano horizontal. A posição e a intensidade dos raios difractados são detectados nesse mesmo plano o que implica que o raio incidente esteja também neste plano e aponte para o centro do goniómetro.

O vector que é dirigido do centro do goniómetro para a fonte de Raios-X, é usado como sendo o eixo  $X$ , no sistema de coordenadas Cartesianas,  $X, Y$  e  $Z$ . O eixo  $Z$  é dirigido para cima ao longo do eixo  $\omega$  e o eixo  $Y$  completa o sistema de eixos obedecendo à regra da mão direita. (ver figura 4.2).

Para além de todo este sistema de eixos relacionado com o goniómetro, o difractómetro possui ainda, um ângulo  $2\theta$ , associado ao detector. O detector encontra-se montado sobre uma pista motorizada que permite a deslocação do detector em relação ao goniómetro. Tipicamente usam-se distâncias para a aquisição de imagens de cerca de 55 mm, embora também seja convencional usar distâncias de 40 a 50 mm.



**Figura 4.3: Bloco operacional do goniómetro do difractómetro** - Componentes constituintes do bloco operacional do goniómetro - fonte: <http://www.nonius.com/manualspdf/M86-E00078.pdf>

Com o ângulo  $\kappa$ , o cristal pode ser orientado em  $\chi$  de  $-92^\circ$  até  $92^\circ$ , o que deixa o topo do instrumento livre para um acesso fácil.  $\kappa$  pode ser posicionada de forma a que o ângulo  $\phi$ , que tem rotação ilimitada, possa ser balançada debaixo do colimador de Raios-X permitindo a rotação livre para o ângulo  $\omega$  (ver figura 4.3).

É ainda de referir que o bloco do goniómetro tem como componentes os seguintes módulos:

- Goniómetro de 4 círculos;

## 4. EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

---

- Detector APEX II ;
- Fonte de Raios-X, que inclui o tubo de raios-x devidamente isolado, o obturador de segurança e o cristal de grafite monocromador;
- Gerador de Raios-X K780;
- Obturador temporizado e o colimador do raio incidente bem como o respectivo *beamstopper*;
- Câmara de video;

### 4.1.3 Software de Recolha

O APEX II encontra-se equipado com um pacote de software GUI (Graphical User Interface) que permite ao utilizador executar todas as tarefas com o mínimo de comandos de *input* por parte do utilizador e com grande *feedback* gráfico.

O pacote de *software* permite ao utilizador executar tarefas que vão desde a recolha de dados, processos de integração, de correcção às intensidades difractadas e refinamento. Este pacote utiliza um servidor para a recolha e processamento de dados. O computador do servidor está ligado ao difractómetro e controla todo o sistema. Um computador cliente do servidor corre o *software* de cristalografia e pode-se ligar ao servidor através da rede local, o que comporta variadíssimas vantagens:

- O *software* cristalográfico pode-se conectar de praticamente qualquer lugar, que permite ao utilizador executar rotinas que lhe permitam executar e controlar as suas experiências do lugar que mais lhe convier;
- Esta última característica permite a separação física entre o *software*;
- O servidor permite múltiplas conexões, podendo assim a experiência ser monitorizada de vários locais simultaneamente;

Este pacote de *software* que se encontra incorporado no APEX II, está preparado para executar uma vasta série de operações que permitem, ao seu utilizador conhecer em detalhe a amostra em estudo. É possível recorrendo a este *software* utilizar o SHELXTL, que é de momento o *software standard* para a determinação e refinamento de estruturas quer no meio académico quer no meio industrial.



O SHELXTL vem equipado com todos os componentes básicos que permitem a utilização desta ferramenta para realizar tarefas que vão desde correcções numéricas de absorção, determinação de grupos espaciais, resolução e refinamento das estruturas até à criação de relatórios .cif commumente utilizados no meio cristalográfico.

Está também disponível uma rotina de determinação de células unitárias que, utilizando técnicas de *Fast Fourier Transform* e diferenças vectoriais, permite a fácil e célere determinação da célula unitária do composto em estudo.

É possível com o *software* do APEX II determinar e indexar as faces dos cristais, analisar os padrões de difracção, e fazer reconstruções tri-dimensionais dos mesmos, realizar, como já foi referido, a integração dos dados com vários algoritmos que temos à disposição e ainda obter representações da rede cristalina no espaço recíproco.

Cada análise e experiência realizada no difractómetro pode ser facilmente personalizada recorrendo ao módulo de estratégias de recolha que possibilita ao utilizador definir o tempo e redundância da sua experiência.

Após a realização de cada experiência compete ao utilizador analisar os seus dados. Portanto o *software* do APEX II facilita substancialmente a vida do utilizador pois realiza quase automaticamente e de modo personalizado o *scaling* dos dados e as respectivas correcções de absorção. Mesmo a resolução da estrutura, pode ser realizada no mesmo computador onde programámos a experiência. Para tal, o *software* apresenta-nos uma GUI do SHELXTL para a determinação das estruturas e seu refinamento.

## 4.2 Magnetómetro SQUID S600X

O magnetómetro S600X é um aparelho de medida extremamente sensível onde se podem realizar inúmeras experiências de medições magnéticas. Este aparelho é o resultado de oito anos de desenvolvimento, construído de modo a ser fiável e robusto. Está desenhado para ser o mais '*user friendly*' possível, possuindo um software desenvolvido em LabVIEW, que permite um controlo total sobre o sistema.

O magnetómetro foi utilizado nas instalações do Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN), em Sacavém. Sobre a supervisão da Dr<sup>a</sup> Laura Pereira pude conhecer o funcionamento do aparelho e medir as propriedades magnéticas das minhas amostras.

## 4. EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

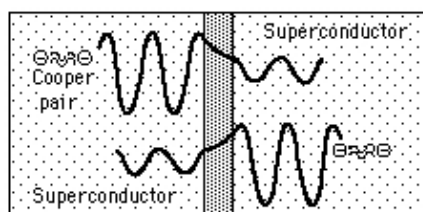
---

### 4.2.1 SQUID

O SQUID, acrónimo de *Superconducting Quantum Interference Device*, é o magnetómetro mais sensível utilizado na detecção de campos magnéticos muito pequenos. Estes aparelhos são baseados em *loops* que contêm tipicamente duas junções de Josephson. O SQUID é sensível o suficiente para detectar campos da ordem dos  $10^{-15} T$ . Outra das características do SQUID é o seu baixo nível de ruído inerente, na ordem dos  $10^{-30} JH^{-1/2}$ .

Dois supercondutores separados por uma camada fina de isolador podem experimentar "tunelamento" de pares de Cooper de electrões através da junção. Os pares de Cooper de cada lado da junção podem ser representados por uma função de onda idêntica à de uma partícula livre.

No efeito de Josephson DC, uma corrente proporcional à diferença de fase das funções de onda, pode fluir através da junção na ausência de uma diferença de potencial. No efeito AC de Josephson, verificamos que a junção irá oscilar com uma frequência característica que é proporcional à diferença de potencial entre os lados da junção. Uma vez que conseguimos medir frequências com um alto nível de precisão, um aparelho baseado nas junções de Josephson pode tornar-se uma medida *standard* para diferenças de potencial.



**Figura 4.4: Junção de Josephson** - Representação do efeito de túnel dos pares de Cooper, numa junção de Josephson - fonte: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/squid.html>

A função de onda que descreve os pares de Cooper num supercondutor é uma exponencial, como a função de onda de uma partícula livre. Assim todos os pares de Cooper num supercondutor, podem ser descritos por uma única função de onda na ausência de uma corrente, uma vez que todos os pares têm a mesma fase, designando-se de coerentes em fase.

Ora se dois supercondutores se encontram separados por uma camada fina de isolador, então o efeito de túnel entre a junção pode ocorrer para os pares de Cooper, sem que

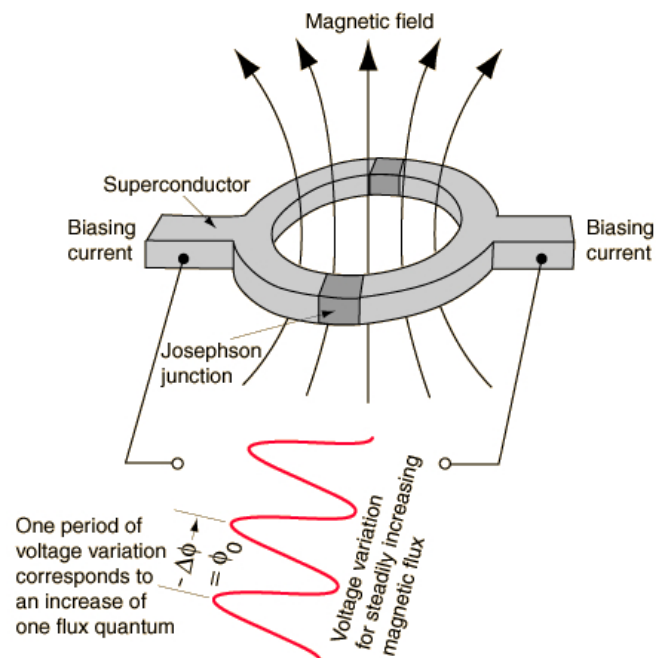
estes se desfaçam. Obedecendo ainda à condição de que as funções de onda para os pares de Cooper de cada lado da junção que a penetram por efeito de túnel, encontram-se, portanto "trancadas em fase"(Clarke). Assim e verificando ambas as condições existe uma corrente que flui na ausência de uma diferença de potencial aplicada.

A grande sensibilidade do SQUID está relacionada com as medidas das mudanças do campo magnético que, se encontra associado com um quanta de fluxo.

Uma das descobertas associadas às junções de Josephson é que o fluxo está quantizado em unidades de:

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,067833 \times 10^{-15} \text{ Wb} \quad (4.1)$$

Se uma corrente de polarização constante é mantida no SQUID, a diferença de potencial medida oscila com as alterações de fase nas duas junções, que dependem da alteração no fluxo magnético. Com efeito, a contabilização das oscilações permitir-nos-á avaliar as alterações que ocorreram no fluxo.



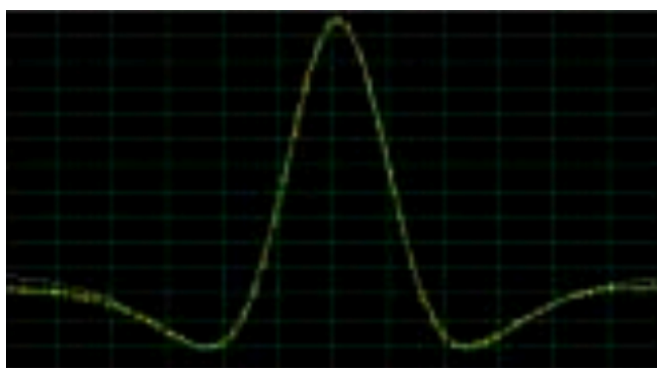
**Figura 4.5: SQUID** - Representação do funcionamento de um SQUID. Um *loop* com duas junções de Josephson - fonte:<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/squid.html>

## 4. EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

---

### 4.2.2 Modos de Operação

O SQUID S600X possui variados modos de operação possíveis. O modo de operação mais utilizado é a medição do momento magnético total que é feita movendo a amostra através das bobinas do SQUID. Este método é conhecido como: método da extracção. Uma bobina de segunda ordem do S600X é imune a alterações do campo de fundo, sendo usada na determinação do campo de fundo para cada edição experimental. Podemos ver o sinal característico do campo de fundo que é obtido pela bobina de segunda ordem (figura 4.6).



**Figura 4.6: Campo de Fundo** - Sinal característico do campo de fundo determinado pela bobina de segunda ordem - fonte:<http://www.cryogenic.co.uk/products/measurement/s600x.asp>

Para materiais que possuam histerese é importante que a amostra se mantenha num campo altamente uniforme durante a aquisição. O comprimento de uma aquisição normal é de 4 cms, onde o campo é uniforme até  $10^{-4}$ , embora as medições podem ser feitas com movimentos de 2 mm até 130 mm.

Para fazer medições contínuas num ambiente com um campo de fundo variável, é possível recorrer a outro modo de operação: o modo oscilante. Com estas condições, a amostra oscila para cima e para baixo alguns milímetros e o sinal detectado pelo SQUID aparece sobre a forma de uma onda sinusoidal, cuja amplitude é proporcional ao momento magnético da amostra.

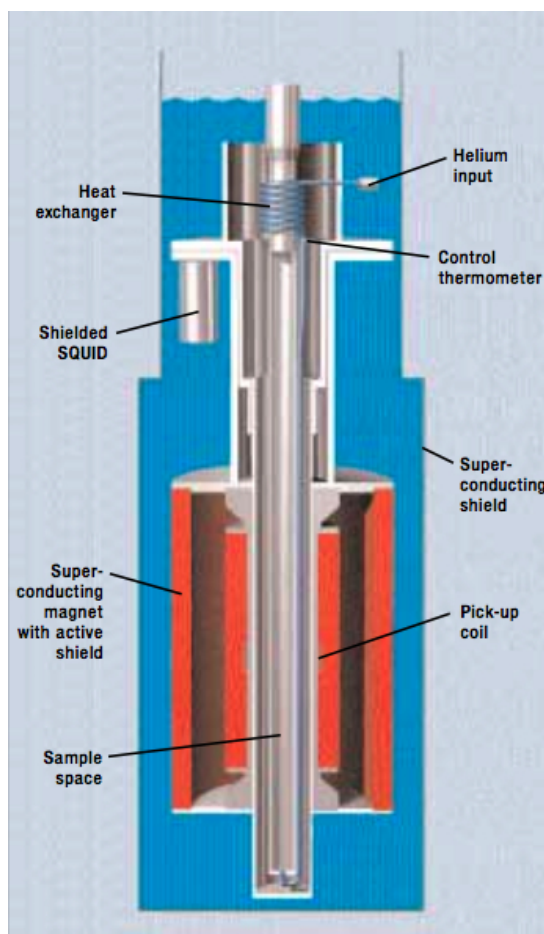
### 4.2.3 O Sistema Criogénico e Electrónico

O S600X é constituído por dois sistemas elementares: o sistema criogénico e o electrónico.

## 4.2 Magnetómetro SQUID S600X

De seguida iremos ilustrar estes dois sistemas, respectivamente.

O sistema criogénico consiste num espaço de uma amostra onde a temperatura é variável e controlável. Neste espaço estão presentes ainda o SQUID e as bobinas de detecção. No topo do espaço da amostra encontra-se o motor que é responsável pelo movimento da amostra e uma câmara transparente, para facilitar a mudança da amostra bem como para servir de passagem à cablagem de alimentação do magnetómetro.



**Figura 4.7: Esquema do S600X** - Ilustração dos componentes do sistema criogénico do SQUID S600X - fonte: <http://www.cryogenic.co.uk/products/measurement/s600x.asp>

A amostra é montada num tubo comprido com um momento magnético muito baixo, de modo a não influenciar a experiência. Este tubo passa por um selo que controla o hélio, e vai até ao espaço da amostra. A translação e a rotação vertical da amostra são realizadas por motores de passo.

#### 4. EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

---

O controlo da temperatura da amostra é resultado da passagem de um fluxo de hélio líquido, controlado. O hélio percorre a zona onde a amostra se encontra, segundo um desenho específico: o hélio líquido vem do reservatório de hélio principal no criostato, e, posteriormente, da sua expansão através de uma impedância de gás que atravessa um reservatório de calor que permite a variação contínua da temperatura do hélio entre os 1,5 K e os 320 K.

O controlo da temperatura do gás e da amostra são obtidos com recurso ainda a um avançado sistema electrónico, que mede a temperatura do fluxo de gás com uma resolução de *miliK*. Fazendo parte ainda do sistema electrónico, e encontrando-se totalmente incorporado no "bloco" do magnetómetro tem-se ainda um computador de plataforma *Intel*, as bombas e válvulas que controlam o fluxo de gás sobre a amostra.

Ao integrar todos os sistemas de controlo no mesmo bloco operacional é perfeitamente possível eliminar os *loops* de ruído, que poderiam prejudicar a *performance* do sistema.

A maior parte dos componentes electrónicos são equipamentos *standard*, que incluem:

- Controlador de Temperatura LTC10;
- Fonte de Alimentação Magnética SMS80;
- Um SQUID SCU500;

para além do manómetro de nível do hélio. As placas de controlo e a aquisição de dados é fornecido pela *National Instruments* e são compatíveis com LabVIEW.

## 5

# Processos de Síntese

## 5.1 Introdução

O objectivo deste projecto consiste na obtenção de novos materiais de baixa dimensão capazes exibir interacções magnéticas, tais como interacções ferromagnéticas, anti-ferromagnéticas, e, apresentarem propriedades como a histerese, entre outras. Compreende-se por novos materiais, a síntese de compostos organo-metálicos, isto é, que possuam um elemento orgânico e um cerne metálico, tipicamente metais de transição.

Para a obtenção dos materiais desejados, optou-se por seleccionar uma série de metais de transição que inicialmente incluíam o Ferro (*Fe*), o Cobre (*Cu*) e o Manganésio (*Mn*).

Numa fase mais avançada do projecto, foi decidido que seriam tentadas sínteses com mais metais de transição. Nessa lista foram incluídos então os seguintes metais: Crómio (*Cr*), o Cobalto (*Co*) e o Níquel (*Ni*). Quanto aos compostos orgânicos seleccionados para as sínteses, há que dar especial destaque a três: quinolina, ácido benzeno tetracarboxílico e a triazole-piridina (a escolha destes ligandos será discutida mais à frente).

Além da tentativa da síntese do composto orgânico simplesmente com o sal metálico inorgânico, foram tentadas, e com sucesso, umas variantes destas sínteses introduzindo ligandos auxiliares. O processo de introdução do ligando auxiliar compreende a aproximação dos centros metálicos. O ligando auxiliar deve ser uma molécula relativamente pequena quando comparada com o composto orgânico principal, de modo a assim aproximar os centros metálicos. Para proporcionar esta aproximação foram seleccionados

## 5. PROCESSOS DE SÍNTESE

---

ligandos (que já têm sido utilizados no grupo de investigação em outras ocasiões) tais como a tricina e alguns derivados da glicina: a própria glicina, a betaína e a sarcosina [Ramos Silva *et al.* (2001)].

Apesar da introdução destes ligandos auxiliares em muitas sínteses, existem trabalhos que demonstram que em algumas situações as distâncias entre centros metálicos podem ser bastante elevadas, da ordem dos 11 Å e mesmo assim permitir a interacção magnética [Chaudhuri *et al.* (1988)]. Assim a introdução destes ligandos auxiliares pode ser vista como uma abordagem diferente ao método de síntese e não como uma solução para o distanciamento e possível interacção magnética dos diferentes compostos.

O trabalho de síntese dos compostos estudados, teve lugar, numa fase inicial, no Departamento de Química da Universidade de Coimbra. Este foi realizado pela estudante de Mestrado, Joana Almeida e Silva, que durante um ano realizou um trabalho de pesquisa e de síntese de compostos de coordenação. A realização destas sínteses compreendeu o uso de três metais de transição: *Fe*, *Cu* e *Mn*. Já os compostos orgânicos foram variados, tendo-se apostado mais em dois, que se revelaram casos de sucesso e que já tinham sido referenciados na literatura [Ramos Silva *et al.* (2006) Kawata *et al.* (1992) Sanselme *et al.* (2004)]

Numa fase posterior do projecto, as sínteses passaram a ser feitas no Departamento de Física da Universidade de Coimbra por mim. Aos metais até então utilizados, foram adicionados mais três para aumentar a variedade de compostos sintetizados: *Co*, *Cr* e o *Ni*. O composto orgânico que mais utilizei para a tentativa de sínteses de novos materiais, foi o ácido benzenotetracarboxílico, que se forma independente ou combinado com outros ligandos auxiliares.

### 5.2 Selecção dos Reagentes Iniciais

A escolha dos reagentes é o passo primordial da investigação em curso.

Para a obtenção de materiais com possibilidades de interacções magnéticas há que ponderar sobre: os compostos orgânicos que farão a ponte entre os iões metálicos, o complexo metálico que fornecerá o metal de transição e o solvente. A base de cada opção é realizada com suporte bibliográfico. Existe um conhecimento relatado na literatura, nomeadamente em artigos da especialidade.



### 5.3 Obtenção de Monocristais e Policristais

---

Para a escolha dos compostos orgânicos pesam factores como: o número de desprotonações (ou protonação) possíveis, o tamanho da molécula, os modos possíveis de ligações conhecidas a metais, o preço, a estabilidade em função da temperatura, perigosidade, o número de casos de sucesso conhecidos, entre outros.

Quanto ao complexo metálico foram seleccionados no início do trabalho três metais de transição com melhores hipóteses de resultarem em compostos ferromagnéticos ou antiferromagnéticos: o cobre (Cu), o ferro (Fe) e o manganésio (Mn). Assim utilizaram-se cloretos, percloratos, carbonatos e ainda nitratos dos metais em causa.

O solvente escolhe-se tendo em conta os reagentes que integraram a síntese. Há que fazer um estudo prévio de quais os solventes adequados a cada reagente. Nesta escolha categorizamos os solventes como: polares e apolares, sendo que nos polares temos ainda os próticos e apróticos. Os solventes que preferenciamos são: água destilada o etanol e a acetona, devido ao seu fácil manuseamento e baixo nível de perigosidade.

### 5.3 Obtenção de Monocristais e Policristais

Cristalização é mais uma arte que uma ciência. É o processo que ao cristalógrafo requer uma elevada dose de paciência. A obtenção de policristais ou monocristais, a partir de uma solução, pode demorar dias ou meses. É sempre dependente do "humor da natureza".

Na realização da síntese há que decidir as proporções de cada reagente a incluir na mesma. Os reagentes juntam-se em solução aquosa (ou outra) e reagem quimicamente. Para favorecer a reacção e solubilidade sobe-se a temperatura da solução recorrendo a uma placa de aquecimento. Existe uma constante agitação do líquido de modo a homogeneizar o meio quanto à temperatura e à concentração de reagentes. Após a "mistura" dos reagentes há que proporcionar o ambiente correcto à cristalização da amostra.

Habitualmente recorremos a dois tipos de cristalização: a evaporação controlada e cristalização a altas temperaturas e pressões.

No primeiro tipo adoptamos dois processos. O primeiro é a evaporação à temperatura ambiente, processo tipicamente mais longo, o outro é a evaporação num banho térmico de temperatura controlada (ver figura 5.1). Neste, a evaporação tende a ser mais rápida, pois é gerado um gradiente de temperatura entre a parte inferior do copo e

## 5. PROCESSOS DE SÍNTESE

---

a parte superior do copo, gerando, assim, correntes de convecção que proporcionam uma rápida evaporação do solvente [Holden & Morrison (1982)]. Para obter altas temperaturas e pressão, coloca-se a solução resultante da síntese numa célula *Parr* enchendo o seu interior até  $3/4$  do volume disponível. A célula *Parr* depois de hermeticamente fechada, é colocada no interior de uma estufa e geralmente sujeita-se a uma temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$  durante vários dias.



**Figura 5.1:** Foto dos aquários em que se obtém um banho térmico.

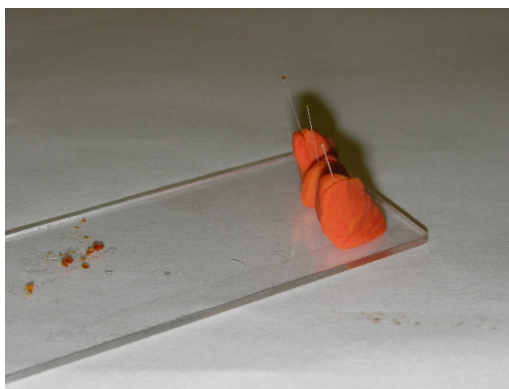
### 5.4 Selecção e Montagem dos Cristais

Este é o processo de mais longa aprendizagem, pois a técnica a ele associada é de enorme minúcia.

A determinação das estruturas dos materiais feita com recurso à difracção de monocristal, exige um espécimen de boa qualidade. A selecção deste monocristal, por entre o material sólido resultante da evaporação do solvente, é feita com recurso à microscopia óptica. Seleccionamos assim uma amostra cristalina o mais perfeita possível.

Após a selecção do monocristal há que o montar de modo a que seja possível fazer incidir Raios-X sem perturbar o padrão de difracção da amostra com agentes externos. Deste modo, precisamos de uma base maleável mas também o suficientemente rígida para não se mover na altura da recolha. O esquema ilustrado na figura 5.2 representa o suporte do monocristal.

A base feita de plasticina em que é colocada uma agulha de vidro e por fim o cristal é colado na ponta da agulha. Após este processo, a amostra está pronta a ser colocada



**Figura 5.2:** Amostra de monocristal: plasticina, agulha de vidro e cristal.

no goniómetro do difractómetro. Os tamanhos dos cristais variam muito mas sem nunca ultrapassarem as poucas décimas de milímetros na maior aresta. Podemos dizer que um cristal tipo terá cerca de  $0,20 \times 0,15 \times 0,10$  mm. A minúcia da técnica deve-se às dimensões em causa.

## 5. PROCESSOS DE SÍNTESE

---

## 6

# Compostos de Coordenação de Baixa Dimensão

## 6.1 Introdução

Os compostos de coordenação de baixa dimensão têm estado muito em voga nas últimas décadas. Este tipo de compostos têm levantado muito interesse sobretudo quando apresentam propriedades ou comportamentos magnéticos, como interações ferro e anti ferromagnéticas. Como foi referido na introdução da tese, a própria indústria tem-se debruçado atentamente sobre os compostos supra referidos.

No caso em questão, estamos a analisar compostos de coordenação com átomos metálicos: os organometálicos. O processo de desenvolvimento deste tipo de materiais, compreende desde a síntese até ao estudo das suas potenciais propriedades magnéticas. O estudo e desenvolvimento realizado neste projecto engloba todas as fases do procedimento.

Neste capítulo iremos apresentar as novas estruturas obtidas e descrever cada uma delas desde o seu processo de síntese até à medição das suas propriedades magnéticas. Encontraremos as estruturas categorizadas pelo tipo de átomo metálico que contêm.

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

#### 6.2.1 (Benzoato- $k^2O, O'$ )(quinolina-2-carboxilato- $k^2-N, O$ )(quinolina-2-ácido carboxílico- $k^2-N, O$ )cobre(II)

Alguns dos compostos que incorporam derivados de quinolina metais de transição e haletos exibem propriedades magnéticas interessantes. Estas propriedades prendem-se sobretudo com a formação de elementos de baixa dimensão. [Zurowska *et al.* (2007), Kumar & Gandotra (1980)]

#### Preparação da amostra e características da recolha das intensidades difractadas e da determinação e refinamento da estrutura

Obtiveram-se cristais misturando uma solução de aproximadamente 0.12 mmol de 2-quinolinecarboxaldehyde (97%, Sigma) com uma solução de 10ml de dimetilformamida com 0.12 mmol de  $CuCl_2$ . Após algumas semanas, monocristais de qualidade suficientemente boa para recolha foram crescendo na solução. O refinamento da estrutura mostra que os cristais incorporaram um derivado de quinolina diferente do que era esperado, o que demonstra que o material que se obteve na Sigma estava contaminado.

A experiência de difracção de Raios-X foi realizada num difractómetro automático de 4 círculos APEXII com radiação de  $MoK\alpha$  monocromada por um cristal de grafite. Recorrendo ao programa SHELXS97 [Sheldrick (1997)] foi possível determinar a estrutura em causa. Já o refinamento foi realizado recorrendo ao programa SHELXL97 [Sheldrick (1997)]. Para a análise da estrutura, tratamento e desenho das figuras foi utilizado o programa PLATON [Speck (1999)].

Todos os átomos de hidrogénio foram colocados em posições idealizadas e refinados acoplados aos átomos a que se encontram ligados. Na tabela 6.1 pode-se encontrar um resumo das características da recolha, do cristal e do posterior refinamento da amostra.

A estrutura cristalina do composto  $Cu(C_7H_5O_2)(C_{10}H_7NO_2)(C_{10}H_6NO_2)$  consiste num ião de  $Cu(II)$  cinco vezes coordenado numa dupla pirâmide trigonal distorcida (ver figura 6.1). O plano equatorial é ocupado por três átomos de oxigénio com distâncias  $Cu-O$  de 1.970 (3) e 2.0553 (16) Å. Um dos átomos de  $O$  do plano equatorial pertence ao grupo carboxilato do ião benzoato e cada uma das outras moléculas de quinolina fornece outro  $O$  ao ambiente de coordenação do  $Cu$ .

## 6.2 Compostos de coordenação com o íon Cobre (II): Monómeros

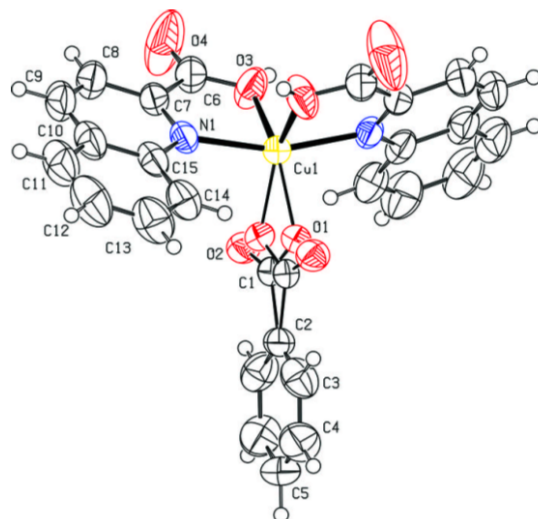
**Tabela 6.1:** Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura.

Composto	$[Cu(C_{10}H_6NO_2)(C_7H_5O_2)(C_{10}H_7NO_2)]$
Massa molecular ( $g\text{mol}^{-1}$ )	529,97
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	C2/c
Dimensões da célula unitária (Å)	
a	19,1140 (9)
b	11,4665 (5)
c	12,1885 (8)
$\alpha$	90°
$\beta$	118,7880°(10°)
$\gamma$	90°
Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )	2341,2 (2)
Z	4
Densidade (calculada, $g/cm^3$ )	1,504
$\mu(MoK\alpha)(mm^{-1})$	0,98
Difracómetro / tipo de scan	Bruker APPEX CCD
Intervalo de $\theta$ recolhido	2,2° até 28,4°
Intervalo de $h, k, l$	-24 < $h$ < 25 -15 < $k$ < 15 -16 < $l$ < 16
Número de reflexões medidas	27106
Reflexões independentes/observadas	2928/2536
Programa para a determinação da estrutura	SHELXS97
Programa para o refinamento da estrutura	SHELXL97
Nº de parâmetros refinados	178
Chi-quadrado ( $F^2$ )	1,06
Valores residuais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,037/0,104
Densidade mínima e máxima residual ( $e^{-\text{Å}^{-3}}$ )	-0,32/0,38

As posições axiais são ocupadas por átomos de  $N$  do anel da quinolina, com a distância de 2.0424 (16) Å.

## 6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE BAIXA DIMENSÃO

---



**Figura 6.1: Desenho ORTEP** - Os elipsoides foram desenhados a 50% da probabilidade electrónica.

O átomo de oxigénio do benzoato, que não se encontra coordenado com o ião metálico, está à distância de 2.678 (3) Å do átomo metálico. Este composto é semelhante com o análogo de *Mn* [Martins *et al.* (2008b)].

Os complexos estão unidos por ligações de hidrogénio entre os grupos carboxilato/carboxílico das moléculas quinaldato/quinaldico adjacentes, formando cadeias em zigzag que se desenvolvem ao longo do eixo dos *c* (ver figura 6.2). O átomo de hidrogénio que é partilhado, está desordenado, o que implica que as moléculas de quinolina estejam estatisticamente neutras/carregadas negativamente.

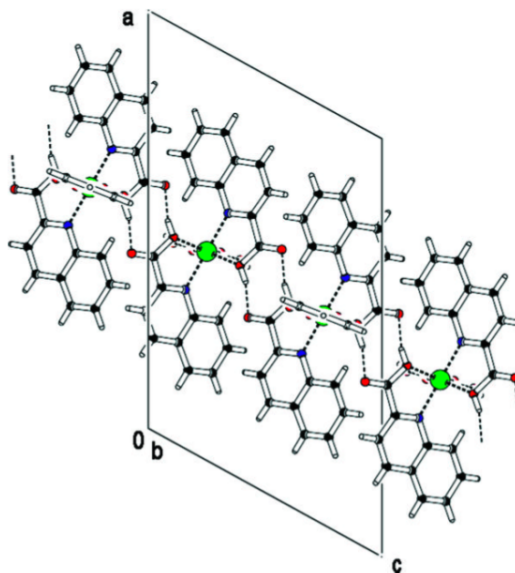
### 6.2.2 Bis[(2-quinolil)metadianol- $k^2N, O$ ]-sulfato $kO$ ) cobre(II) dihidratado

#### Preparação da amostra e características da recolha das intensidades difractadas e da determinação e refinamento da estrutura

Obtiveram-se cristais misturando uma solução de aproximadamente 0.13 mmol de 2-quinolinecarboxaldehyde (97%, Sigma) com uma solução de 2ml de dimetilformamida com 0.13 mmol de  $CuSO_4$ . Decorrido um mês monocristais de qualidade suficiente para recolha cresceram na solução.



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



**Figura 6.2: Empacotamento Cristalino** - Diagrama da estrutura cristalina e seu empacotamento na célula unitária.

A experiência de difracção de Raios-X foi realizada num difractómetro automático de 4 círculos APEXII com radiação de  $MoK\alpha$  monocromada por um cristal de grafite. Recorrendo ao programa SHELXS97 [Sheldrick (1997)] foi possível determinar a estrutura em causa. Já o refinamento foi realizado recorrendo ao programa SHELXL97 [Sheldrick (1997)]. Para a análise da estrutura, tratamento e desenho das figuras foi utilizado o programa PLATON [Speck (1999)].

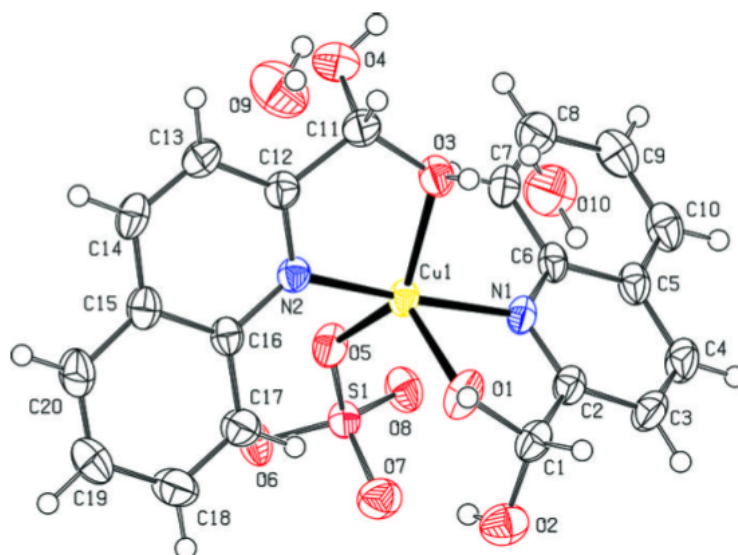
Todos os átomos de hidrogénio foram colocados em posições idealizadas e refinados acoplados aos átomos a que se encontram ligados. Na tabela 6.2 pode-se encontrar um resumo das características da recolha, do cristal e do posterior refinamento da amostra.

Neste composto vemos que o ião de  $Cu^{II}$  está rodeado por cinco átomos: três átomos de  $O$  em posições equatoriais, e dois  $N$  em posições axiais formando uma geometria de coordenação bipiramidal distorcida. No plano equatorial podemos verificar que dois  $O$ 's são cedidos por parte do grupo hidróxido das duas moléculas do derivado de quinolina que se encontra presente na amostra. O  $O$  que sobra é proveniente do ião dinegativo sulfato.

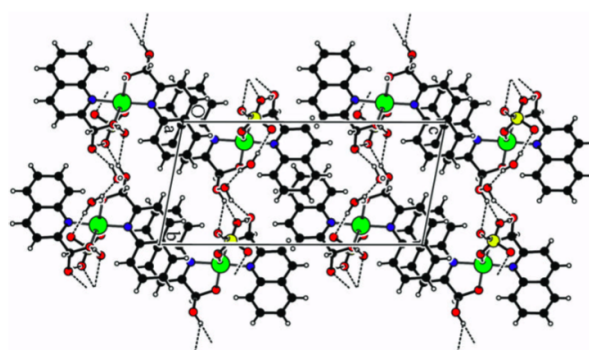
Existe uma rede criada à custa das ligações de hidrogénio que forma camadas paralelas ao plano  $ab$  (figura 6.4). Cada par de moléculas de água agrega três complexos

## 6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE BAIXA DIMENSÃO

---



**Figura 6.3: Desenho ORTEP** - Os elipsoides foram desenhados a 50% da probabilidade electrónica.



**Figura 6.4: Empacotamento Cristalino** - Diagrama da estrutura cristalina e seu empacotamento na célula unitária. As linhas tracejadas representam as ligações de hidrogénio.

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

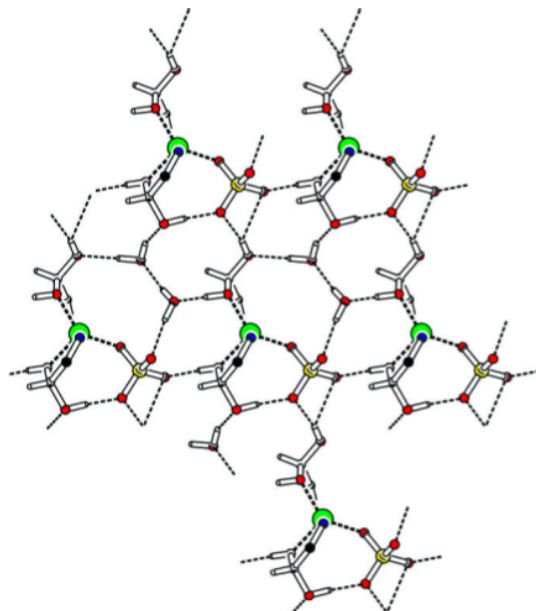
**Tabela 6.2:** Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura.

Composto	$[Cu(SO_4)(C_{10}H_9NO_2)] \cdot 2H_2O$
Massa molecular ( $gmol^{-1}$ )	546,00
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	$P\bar{1}$
Dimensões da célula unitária (Å)	
a	7,6065 (3)
b	8,8747 (4)
c	17,5035 (9)
$\alpha$	98,561° (3°)
$\beta$	94,324° (3°)
$\gamma$	111,305° (2°)
Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )	1077,76 (9)
Z	2
Densidade (calculada, $g/cm^3$ )	1,682
$\mu(MoK\alpha)(mm^{-1})$	1,17
Difracómetro / tipo de <i>scan</i>	Bruker APPEX CCD
Intervalo de $\theta$ recolhido	2,4° até 28,4°
Intervalo de $h, k, l$	-10 < $h$ < 10 -11 < $k$ < 11 -23 < $l$ < 22
Número de reflexões medidas	18073
Reflexões independentes/observadas	5289/3972
Programa para a determinação da estrutura	SHELXS97
Programa para o refinamento da estrutura	SHELXL97
Nº de parâmetros refinados	331
Chi-quadrado ( $F^2$ )	1,00
Valores residuais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,037/0,090
Densidade mínima e máxima residual ( $e^{-\text{Å}^{-3}}$ )	-0,36/0,34

metálicos.

## 6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE BAIXA DIMENSÃO

---



**Figura 6.5: Rede de Ligações de Hidrogénio** - A rede de ligações de hidrogénio ao longo do eixo dos  $c$ 's. As ligações de hidrogénio são representadas pelas linhas a tracejado.

### 6.2.3 Derivado de ácido benzenotetracarboxílico-glicina-cobre(II)

A glicina é um aminoácido com a fórmula  $NH_2CH_2COOH$  bem como o mais pequeno dos vinte que existem commumente em proteínas. Este aminoácido tem ainda a particularidade de ser o único não quiral.

Neste composto a introdução da glicina tinha como objectivo aproximar os centros metálicos existentes na estrutura. Tal não se verificou, tendo o ião metálico de  $Cu$  apenas se coordenado com duas moléculas de glicina, isolando assim a molécula principal de ácido benzenotetracarboxílico.

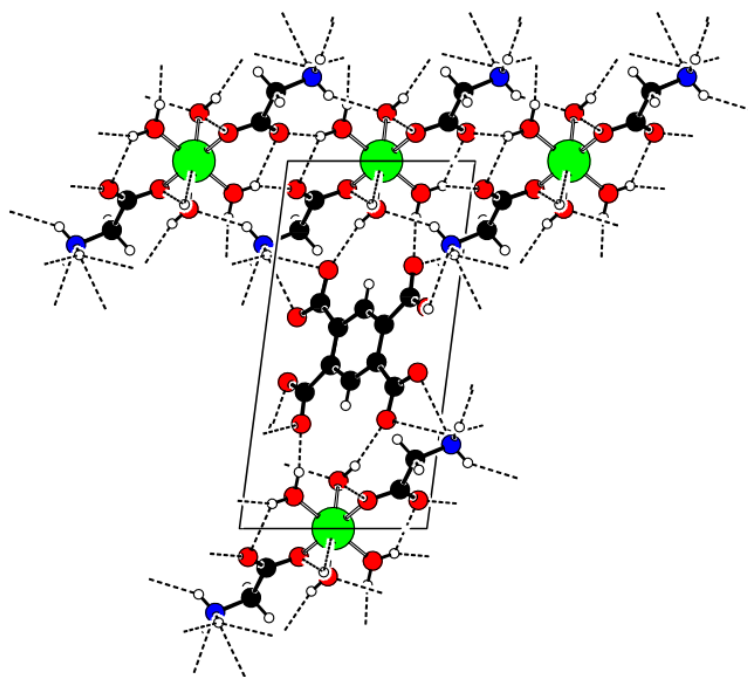
#### **Preparação da amostra e características da recolha das intensidades difractadas e da determinação e refinamento da estrutura.**

Obtiveram-se cristais adicionando em solução aquosa 1,5 mmol de ácido benzenotetracarboxílico (97 %, Sigma), 1,5 mmol de glicina com 0,5 mmol de  $CuCO_3$ , perfazendo uma proporção de 3:1 (orgânico:metal). Após evaporação em banho térmico do solvente, cristais de cor verde azulada e de boa qualidade foram crescendo, num curto



## 6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE BAIXA DIMENSÃO

---



**Figura 6.7: Empacotamento Cristalino** - Diagrama da estrutura cristalina e seu empacotamento na célula unitária.

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

**Tabela 6.3:** Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura.

Composto	$C_{28}H_{52}Cu_2N_4O_{32}$
Massa molecular ( $gmol^{-1}$ )	1083,08
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P-1
Dimensões da célula unitária (Å)	
a	5,4220 (2)
b	7,2006 (3)
c	13,3144 (6)
$\alpha$	81,886° (1°)
$\beta$	86,842° (1°)
$\gamma$	69,029° (1°)
Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )	480,52 (7)
Z	2
Densidade (calculada, $g/cm^3$ )	1,831
$\mu(MoK\alpha)(mm^{-1})$	1,229
Difractómetro / tipo de <i>scan</i>	Bruker APPEX CCD
Intervalo de $\theta$ recolhido	1,54° até 32,52°
Intervalo de $h, k, l$	-8 < $h$ < 8 -9 < $k$ < 10 -18 < $l$ < 19
Número de reflexões medidas	4203
Reflexões independentes/observadas	3110/2794
Programa para a determinação da estrutura	SHELXS97
Programa para o refinamento da estrutura	SHELXL97
Nº de parâmetros refinados	166
Chi-quadrado ( $F^2$ )	1,063
Valores residuais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0949/0,2647
Densidade mínima e máxima residual ( $e^- \text{Å}^{-3}$ )	-3,044/3,343

O ião de  $Cu$  é seis vezes coordenado. Quatro destas vezes com moléculas de água, como já foi referido, e duas vezes com um átomo de oxigénio da molécula de glicina, que se encontra assim coordenada uma vez com o ião de  $Cu$  mas numa proporção de

## 6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE BAIXA DIMENSÃO

---

2:1 (glicina:cobre).

Da figura 6.7 podemos ainda aferir que os iões metálicos se encontram nas arestas da célula unitária, enquanto que a molécula de ácido benzenotetracarboxílico encontra-se bem no centro da célula unitária. Ao invés das moléculas de glicina que se encontram parcialmente, e apenas são totalmente reproduzidas por simetria na célula.

Encontram-se ainda nesta estrutura algumas ligações de hidrogénio, que fazem a ponte entre o complexo do ácido benzenotetracarboxílico e a molécula de glicina. Esta ligação opera-se através de um dos átomos de hidrogénio do  $N_1$  até um dos oxigénios da glicina,  $O_9$ . A estrutura cristalizou num grupo espacial  $P-1$  com os centros metálicos afastados uns dos outros, a distância mínima entre os dois iões de cobre é de 5,422 Å. Apesar da distância ser relativamente grande estão documentados exemplos de interacções a distâncias de cerca de 11 Å [Chaudhuri *et al.* (1988)].

### 6.2.4 Derivado de ácido benzenotetracarboxílico-betaína-cobre(II)

Originalmente designada por betaína, a trimetilglicina foi descoberta no açúcar da beterraba no século XIX derivando daí o seu nome (*beets*: beterraba).

A molécula de betaína é um aminoácido que existe na forma zwitteriónica a pH neutro. A betaína é ainda conhecida como agente quelante de vários metais de transição e lantanídeos. De entre as suas variadas e importantes características ressalta a capacidade dos seus sais e aductos exibirem frequentemente ordenamentos ferro e antiferroelétricos a baixas temperaturas [da Silva (2002)].

### Preparação da amostra e características da recolha das intensidades difractadas e da determinação e refinamento da estrutura

Obtiveram-se cristais adicionando em solução aquosa 1,5 mmol de ácido benzenotetracarboxílico (97 %, Sigma), 1,5 mmol de betaína com 0,5 mmol de  $CuCO_3$ , perfazendo uma proporção de 3:1 (orgânico:metal). Após evaporação em banho térmico do solvente vários cristais de muito boa qualidade foram crescendo.

Nesta síntese há que realçar o facto de se ter conseguido cristalizar três estruturas diferentes, duas das quais já publicadas.

No mesmo recipiente de cristalização formaram-se cristais de cor azul claro, azul escuro e brancos. Ao azul claro corresponde uma estrutura já publicada de ácido benzenotetracarboxílico com betaína. Aos cristais brancos correspondeu a cristalização "a

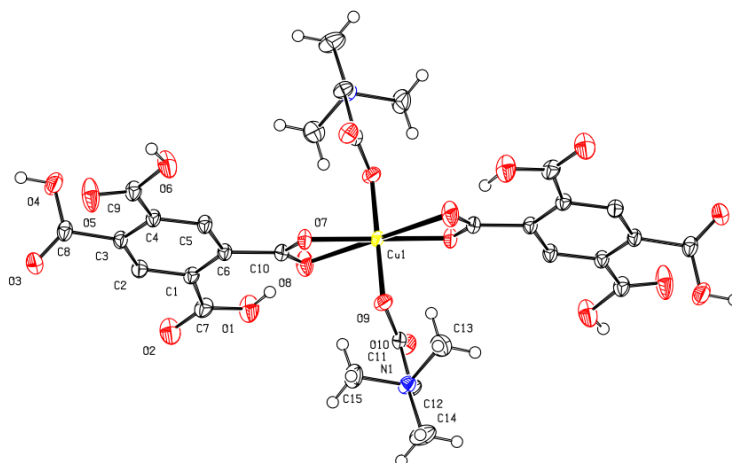


## 6.2 Compostos de coordenação com o ião Cobre (II): Monómeros

do ácido utilizado. Os azuis escuros mostraram-se mais interessantes. Estes cristais foram obtidos num curto espaço de tempo, aproximadamente uma semana. Após a separação do material seleccionou-se um monocristal para a recolha automatizada dos dados.

A experiência de difracção de raios-X foi realizada num difractómetro automático de 4 círculos APEXII com radiação de  $MoK\alpha$  monocromada por um cristal de grafite. Recorrendo ao programa SHELXS97 [Sheldrick (1997)] foi possível determinar a estrutura em causa. Já o refinamento foi realizado recorrendo ao programa SHELXL97 [Sheldrick (1997)]. Para a análise da estrutura, tratamento e desenho das figuras foi utilizado o programa PLATON [Speck (1999)].

Todos os átomos de hidrogénio foram colocados em posições idealizadas e refinados acoplados aos átomos a que se encontram ligados. Na tabela 6.4 pode-se encontrar um resumo das características da recolha, do cristal e do posterior refinamento da amostra.



**Figura 6.8: Desenho ORTEP** - Os elipsoides foram desenhados a 50% da probabilidade electrónica.

Nesta estrutura, o ião metálico de *Cu* ficou seis vezes coordenado. Verificamos uma proporção de 2:1 em orgânico:metálico, e de 1:1 orgânico:orgânico. Assim o ião *Cu* encontra-se quatro vezes coordenado com a molécula principal: o ácido benzenotetracarboxílico. Inclusive encontra-se coordenado com ambos os oxigénios de um grupo *COO* dos quatro possíveis do ácido. As outras duas coordenações são feitas também com oxigénios mas desta vez da betaina.

## 6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE BAIXA DIMENSÃO

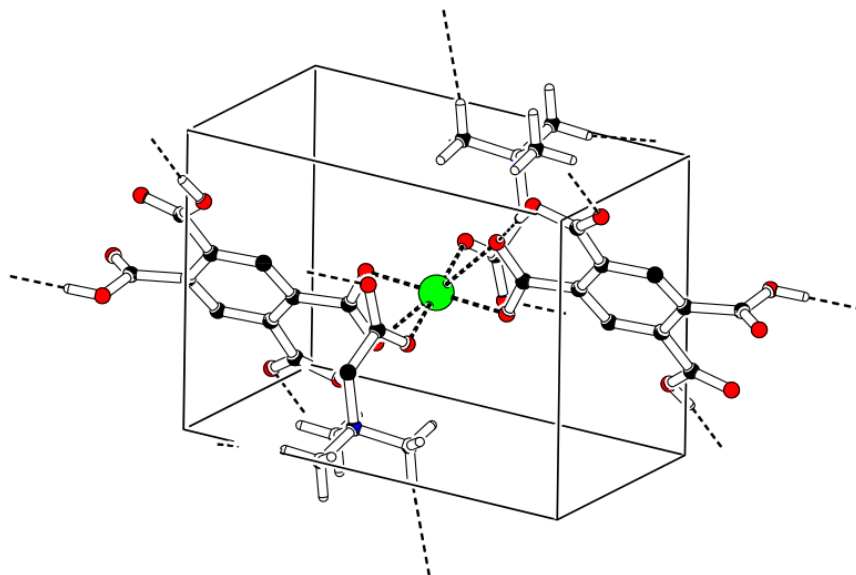
**Tabela 6.4:** Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura.

Composto	$C_{30}H_{22}CuN_2O_{20}$
Massa molecular ( $gmol^{-1}$ )	793,55
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P-1
Dimensões da célula unitária (Å)	
a	7,8395 (1)
b	9,4103 (1)
c	12,4867 (2)
$\alpha$	70,755° (1°)
$\beta$	72,654° (1°)
$\gamma$	68,422° (1°)
Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )	792,15 (2)
Z	1
Densidade (calculada, $g/cm^3$ )	1,664
$\mu(MoK\alpha)(mm^{-1})$	0,81
Difracómetro / tipo de <i>scan</i>	Bruker APPEX CCD
Intervalo de $\theta$ recolhido	2,54° até 30,52°
Intervalo de $h, k, l$	-10 < $h$ < 12 -9 < $k$ < 14 -16 < $l$ < 14
Número de reflexões medidas	5650
Reflexões independentes/observadas	4599/4236
Programa para a determinação da estrutura	SHELXS97
Programa para o refinamento da estrutura	SHELXL97
Nº de parâmetros refinados	265
Chi-quadrado ( $F^2$ )	1,04
Valores residuais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0124/0,0324
Densidade mínima e máxima residual ( $e^{-\text{Å}^{-3}}$ )	-0,454/0,433

A nova estrutura cristalizou num grupo espacial *P*-1. As moléculas de betaína mantiveram a sua forma zwitteriónica, enquanto que o ácido passou a apresentar-se uma vez desprotonado. No total a nova estrutura apresenta um balanço de carga total

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

neutro, uma vez que a carga negativa ( $2^-$ ) proveniente das duas moléculas de ácido é compensado com a carga positiva ( $2^+$ ) do ião *Cu*.



**Figura 6.9: Empacotamento Cristalino** - Diagrama da estrutura cristalina e seu empacotamento na célula unitária. Representação das ligações de hidrogénio.

Na imagem 6.9 podemos verificar que existem ligações de hidrogénio estabelecidas tridimensionalmente.

### 6.2.5 Derivado de triazole-cobre(II) hidratado

Para a síntese deste composto foi utilizado um derivado da triazole, mais precisamente o 4-amino-3,5-di-2-piridil-4*H*-1,2,4-triazole. Esta molécula orgânica revelou-se bastante produtiva uma vez que ainda não tinha sido descrita sozinha. A estrutura foi determinada pelo grupo do CEMDRX no decorrer deste projecto, estando prestes a ser publicada. Contudo já resultou da sua determinação e resolução estrutural um poster científico.

Os complexos de triazole já se tinham revelado como bons intermediários nas interações magnéticas entre iões metálicos. As triazoles e os seus derivados são dadores fortes de nitrogénios com várias possibilidades de coordenação [Faulmann *et al.* (1990)].

Assim surge com este composto uma potencial fonte de novas estruturas ainda não relatadas, que proporcionem as interações magnéticas.

## 6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE BAIXA DIMENSÃO

---

### Preparação da amostra e características da recolha das intensidades difratadas e da determinação e refinamento da estrutura

A uma solução de 1:1 de álcool e diclorometano (DCM) foram adicionados 0,5 mmol do derivado de triazole e 0,25 mmol de  $CuCl_2 \cdot xH_2O$ . Após a homogeneização da solução, procedeu-se à filtragem da solução. Passados poucos dias de evaporação do solvente à temperatura ambiente, cresceram cristais apropriados para a experiências de difracção de Raios-X.

A experiência de difracção de Raios-X foi realizada num difractómetro automático de 4 círculos APEXII com radiação de  $MoK\alpha$  monocromada por um cristal de grafite. Recorrendo ao programa SHELXS97 [Sheldrick (1997)] foi possível determinar a estrutura em causa. Já o refinamento foi realizado recorrendo ao programa SHELXL97 [Sheldrick (1997)]. Para a análise da estrutura, tratamento e desenho das figuras foi utilizado o programa PLATON [Speck (1999)].

Todos os átomos de hidrogénio foram colocados em posições idealizadas e refinados acoplados aos átomos a que se encontram ligados. Na tabela 6.5 pode-se encontrar um resumo das características da recolha, do cristal e do posterior refinamento da amostra.

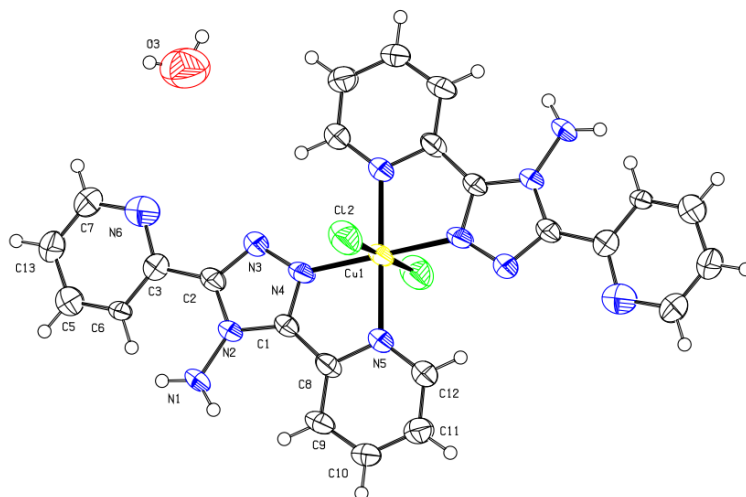
Neste monómero de  $Cu^{II}$  podemos verificar que o ião metálico se encontra seis vezes coordenado. A coordenação é feita entre as triazoles e átomos de cloro. Como seria de esperar, devido ao comportamento já demonstrado pelos derivados da triazole.

Existem entre o centro metálico da estrutura o derivado de triazole uma coordenação através dos átomos de nitrogénio, sendo que o ião metálico se encontra coordenado duas vezes com dois pares de  $N$  de duas triazoles. As restantes duas coordenações são feitas à custa dos átomos de cloro, que se encontram num plano perpendicular, ao plano definido pelas triazoles e o ião  $Cu^{II}$ .

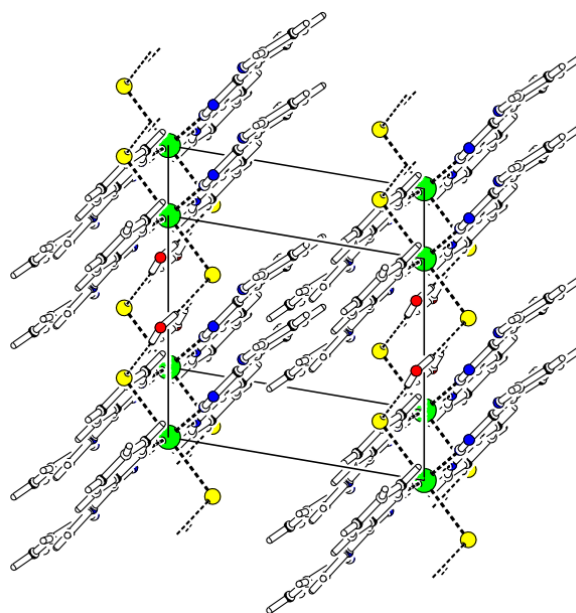
A estrutura foi designada de hidratada devido à existência de uma molécula de água. É através desta molécula de água que existem ligações de hidrogénio no composto, estas ligações verificam-se entre a molécula de água e os átomos de cloro que estão coordenados com o ião de  $Cu^{II}$  (6.11).

As distâncias entre os iões de  $Cu^{II}$  e de  $Cl$  são de 2,806 Å. Sendo que os átomos metálicos mais próximos encontram-se a 8,827 Å. A estrutura cristalizou num grupo espacial P-1, sendo que os monómeros de  $Cu$  encontram-se nos cantos definidos pela célula unitária. O resto da mesma é preenchida pela parte orgânica da síntese.

## 6.2 Compostos de coordenação com o íon Cobre (II): Monómeros



**Figura 6.10: Desenho ORTEP** - Os elipsoides foram desenhados a 50% da probabilidade electrónica.



**Figura 6.11: Empacotamento Cristalino** - Empacotamento cristalino da estrutura, bem como a representação das pontes de hidrogénio.

## 6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE BAIXA DIMENSÃO

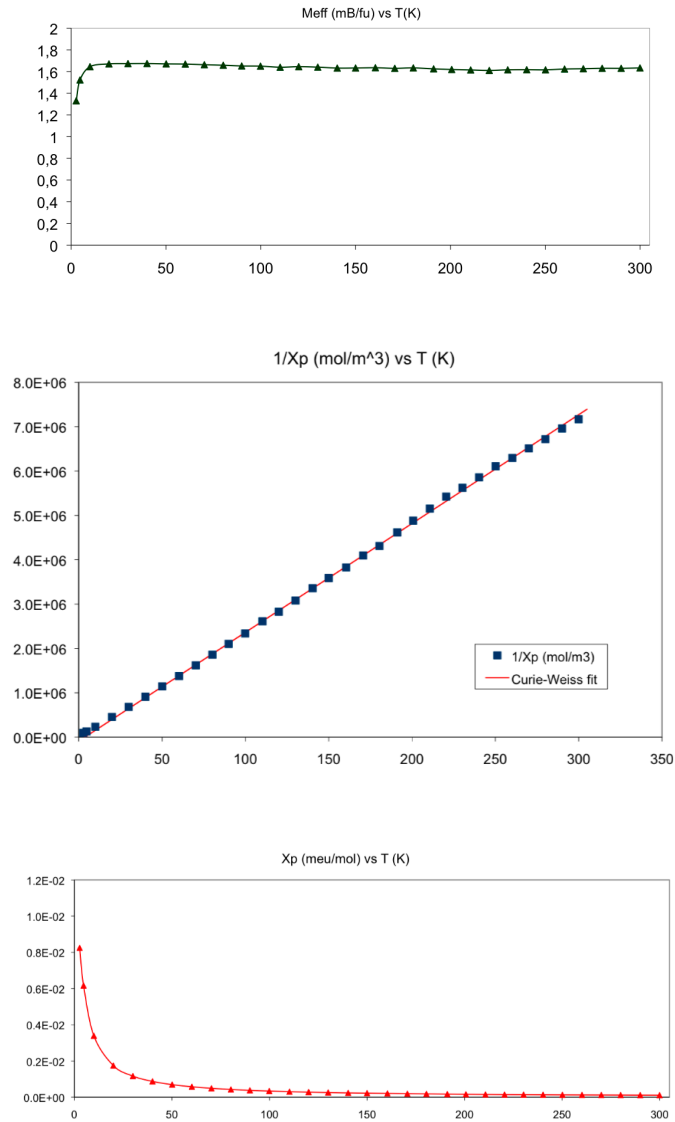
**Tabela 6.5:** Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura.

Composto	$C_{48}H_{40}Cl_4Cu_2N_{24}O_{24}$
Massa molecular ( $g\text{mol}^{-1}$ )	676,9 (3)
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P-1
Dimensões da célula unitária (Å)	
a	8,345 (2)
b	8,827 (2)
c	10,265 (2)
$\alpha$	104,248° (16°)
$\beta$	99,131° (17°)
$\gamma$	107,403° (16°)
Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )	676,9 (3)
Z	2
Densidade (calculada, $g/cm^3$ )	1,606
$\mu(MoK\alpha)(mm^{-1})$	0,927
Difracómetro / tipo de <i>scan</i>	Bruker APPEX CCD
Intervalo de $\theta$ recolhido	2,11° até 28,48°
Intervalo de $h, k, l$	-11 < $h$ < 11 -11 < $k$ < 11 -13 < $l$ < 13
Número de reflexões medidas	13308
Reflexões independentes/observadas	3299/1686
Programa para a determinação da estrutura	SHELXS97
Programa para o refinamento da estrutura	SHELXL97
Nº de parâmetros refinados	189
Chi-quadrado ( $F^2$ )	1,050
Valores residuais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0788/0.1977
Densidade mínima e máxima residual ( $e^{-\text{Å}^{-3}}$ )	-0.935/0.622

A variação da susceptibilidade magnética de uma amostra policristalina do composto triazole-cobre(II) hidratado foi medida num magnetómetro SQUID S600X, no ITN. A amostra apresentava-se homogénea a olho nú. Os resultados obtidos com a aplicação

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

de um campo externo de 5 T, são apresentados na figura 6.12.



**Figura 6.12:** Curva do momento magnético efectivo (gráfico superior), do inverso da susceptibilidade (gráfico inferior) e da susceptibilidade  $\times$  temperatura (gráfico intermédio).

No gráfico inferior pode ver-se a curva medida, característica de um comportamento paramagnético. Este tipo de comportamento é confirmado ao calcular-se o inverso da curva anterior, uma vez que se obtém a recta esperada. Podemos ainda verificar no gráfico do meio da figura 6.12 o ajuste linear feito ao inverso da susceptibilidade. Com base neste ajuste podemos apresentar os valores para a constante de Curie,

## 6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE BAIXA DIMENSÃO

---

$4,075 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Para o parâmetro de Weiss o valor obtido foi de  $3,7 \text{ K}$ , o que pode demonstrar alguma tendência para interações ferromagnéticas, embora muito fracas, uma vez que a recta não apresenta desvio significativo do esperado.

O comportamento paramagnético da amostra era esperado uma vez que as distâncias entre os centros metálicos se encontram bastante distantes entre si.

O valor obtido para o momento magnético efectivo foi de  $1,6\mu_B/fu$ . Quando comparado com o valor previsto [Blundell (2001)] que é de  $1,83\mu_B/fu$  para o  $\text{Cu}^{2+}$ , vemos que este se encontra ligeiramente abaixo. Podemos concluir o valor é concordante com o esperado sendo que o desvio significa que na amostra se encontravam presentes outras substâncias para além das que queríamos estudar, conduzindo a um erro no momento calculado.

### 6.2.6 Derivado de triazole-cobre(II)-benzoato

#### Preparação da amostra e características da recolha das intensidades difractadas e da determinação e refinamento da estrutura

Obtiveram-se cristais do composto em causa adicionando uma solução de ácido benzóico com  $\text{CuCl}$  a uma solução de etanol/diclorometano com o derivado de triazole numa proporção de 2:1 (orgânico:metal). Após alguns meses de evaporação à temperatura ambiente, cristais cresceram na solução por evaporação do solvente.

A experiência de difracção de raios-X foi realizada num difractor automático de 4 círculos APEXII com radiação de  $\text{MoK}\alpha$  monocromada por um cristal de grafite. Recorrendo ao programa SHELXS97 [Sheldrick (1997)] foi possível determinar a estrutura em causa. Já o refinamento foi realizado recorrendo ao programa SHELXL97 [Sheldrick (1997)]. Para a análise da estrutura, tratamento e desenho das figuras foi utilizado o programa PLATON [Speck (1999)].

Todos os átomos de hidrogénio foram colocados em posições idealizadas e refinados acoplados aos átomos a que se encontram ligados. Na tabela 6.6 pode-se encontrar um resumo das características da recolha, do cristal e do posterior refinamento da amostra.

A estrutura em causa cristaliza um grupo espacial P-1. Verifica-se a formação de um monómero de  $\text{Cu}$  seis vezes coordenado. Existem ainda duas moléculas de ácido benzóico que se encontram na estrutura mas não fazem parte da esfera de coordenação do metal.



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

**Tabela 6.6:** Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura.

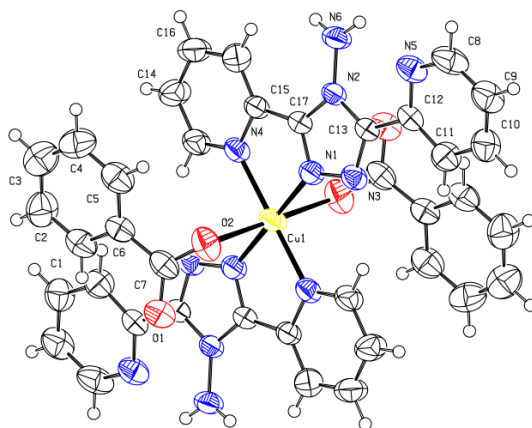
Composto	$C_{104}H_{104}Cu_2N_{24}O_{16}$
Massa molecular ( $gmol^{-1}$ )	2071,08
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P-1
Dimensões da célula unitária (Å)	
a	7,8395 (1)
b	9,4103 (1)
c	12,4867 (2)
$\alpha$	70,755° (1°)
$\beta$	72,654° (1°)
$\gamma$	68,422° (1°)
Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )	1480,90 (10)
Z	2
Densidade (calculada, $g/cm^3$ )	1,425
$\mu(MoK\alpha)(mm^{-1})$	0,425
Difractómetro / tipo de <i>scan</i>	Bruker APPEX CCD
Intervalo de $\theta$ recolhido	1,58° até 28,39°
Intervalo de $h, k, l$	-14 < $h$ < 14 -15 < $k$ < 15 -17 < $l$ < 17
Número de reflexões medidas	32159
Reflexões independentes/observadas	7346/2851
Programa para a determinação da estrutura	SHELXS97
Programa para o refinamento da estrutura	SHELXL97
Nº de parâmetros refinados	409
Chi-quadrado ( $F^2$ )	1,019
Valores residuais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0770/0,1744
Densidade mínima e máxima residual ( $e^- \text{Å}^{-3}$ )	-0,531/1,019

Como era de esperar verificamos que dois dos  $N$ 's de cada molécula de triazole se coordenam com o metal. Sendo as restantes duas coordenações realizadas à custa dos  $O$ 's fornecidos por cada uma das duas moléculas de ácido benzoico que coordenam com

## 6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE BAIXA DIMENSÃO

---

o metal.



**Figura 6.13: Desenho ORTEP** - Os elipsoides foram desenhados a 50% da probabilidade electrónica. De notar que duas moléculas de ácido benzóico foram removidas para melhor visualização da coordenação do metal.

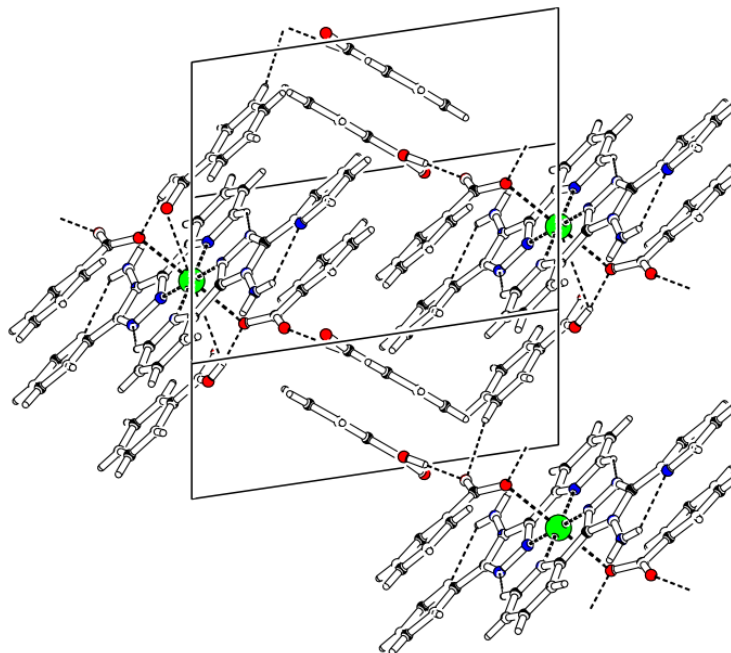
Em termos de carga podemos ver que a neutralidade é assegurada pelas duas cargas positivas do ião metálico e as duas negativas são devidas à desprotonação da molécula do ácido benzóico.

Na figura 6.14 podemos verificar a existência de algumas ligações de hidrogénio que asseguram a ligação entre a esfera de coordenação e as moléculas de ácido benzóico.

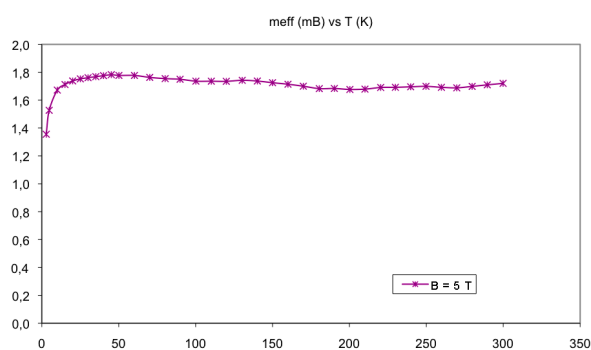
A variação da susceptibilidade magnética de uma amostra policristalina do composto triazole-cobre(II) hidratado foi medida num magnetómetro SQUID S600X, no ITN. Os resultados obtidos com a aplicação de um campo externo de 5 T, são apresentados na figura 6.15.

No gráfico inferior pode ver-se a curva medida, característica de um comportamento paramagnético. Este tipo de comportamento é confirmado ao calcular-se o inverso da curva anterior, uma vez que se obtém a recta esperada. Podemos ainda verificar no gráfico do meio da figura 6.15 o ajuste linear feito ao inverso da susceptibilidade. Com base neste ajuste podemos apresentar os valores para a constante de Curie,  $4,42 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Para o parâmetro de Weiss o valor obtido foi de  $5,4 \text{ K}$ , o que demonstra que abaixo desta temperatura se verificam interações ferromagnéticas embora que muito fracas.

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

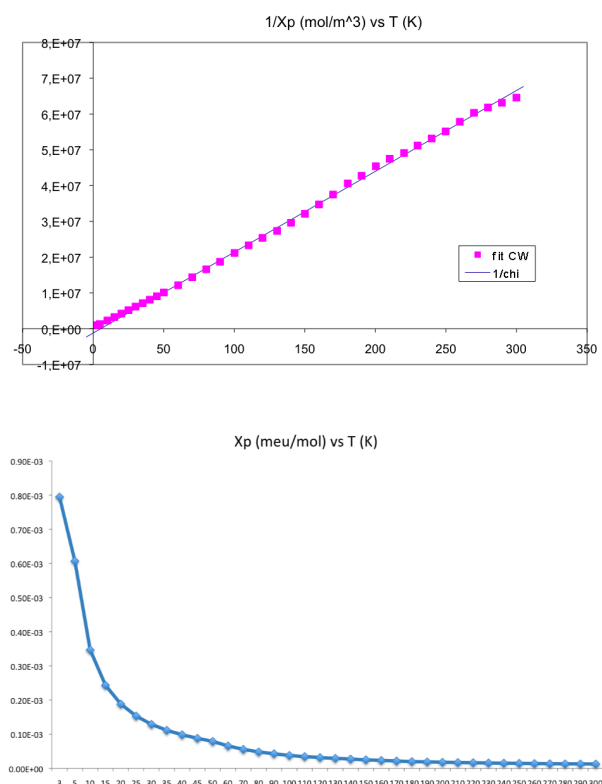


**Figura 6.14: Empacotamento Cristalino** - Empacotamento cristalino da estrutura, bem como a representação das pontes de hidrogénio.



O valor para o momento magnético efectivo do ião  $Cu^{2+}$  foi de  $1,68\mu B/fu$ , que se encontra próximo do valor esperado. Mais uma vez o desvio pode ser provocado pela existências de impurezas na amostra.

## 6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE BAIXA DIMENSÃO



**Figura 6.15:** Curva do momento magnético efectivo (gráfico superior), do inverso da susceptibilidade (gráfico inferior) e da susceptibilidade  $\times$  temperatura (gráfico intermédio).

### 6.3 Compostos de coordenação com o ião Cobre (II): Dímeros

#### 6.3.1 Derivado de ácido benzenotetracarboxílico-sarcosina-cobre(II)

A molécula de sarcosina (N-metilglicina), um dos derivados da glicina, é um aminoácido natural que se encontra nos músculos e em mais tecidos humanos. A sarcosina é um intermediário natural do metabolismo que transforma a molécula de colina (*choline*) na glicina. Facilmente dissolúvel em água, a sarcosina apresenta um sabor doce.

No caso em questão, a sarcosina foi introduzida como sendo um ligando auxiliar, de modo a permitir a aproximação dos iões Cu entre si.

#### Preparação da amostra e características da recolha das intensidades difractadas e da determinação e refinamento da estrutura

Obtiveram-se cristais adicionando em solução aquosa 1,5 mmol de ácido benzenotetracarboxílico (97 %, Sigma), 1,5 mmol de sarcosina com 0,5 mmol de  $CuCO_3$ , perfazendo uma proporção de 3:1 (orgânico:metal). Após evaporação em banho térmico do solvente cristais de cor azul e de muita qualidade, foram crescendo em aproximadamente dois dias. Selecionou-se um monocristal para a recolha automatizada dos dados.

A experiência de difracção de Raios-X foi realizada num difractómetro automático de 4 círculos APEXII com radiação de  $MoK\alpha$  monocromada por um cristal de grafite. Recorrendo ao programa SHELXS97 (Sheldrick (1997)) foi possível determinar a estrutura em causa. Já o refinamento foi realizado recorrendo ao programa SHELXL97 (Sheldrick (1997)). Para a análise da estrutura, tratamento e desenho das figuras foi utilizado o programa PLATON (Speck (1999)).

Todos os átomos de hidrogénio foram colocados em posições idealizadas e refinados acoplados aos átomos a que se encontram ligados. Na tabela 6.7 pode-se encontrar um resumo das características da recolha, do cristal e do posterior refinamento da amostra.

O dímero  $Cu-Cu$  é ligado por duas moléculas de sarcosina com moléculas de água nas posições axiais como se pode verificar na figura 6.16.

Cada átomo de  $Cu$  encontra-se cinco vezes coordenado: duas vezes com moléculas de água, outras duas com os átomos de oxigénio da molécula de sarcosina e uma vez com um dos oxigénios do ácido benzenotetracarboxílico.

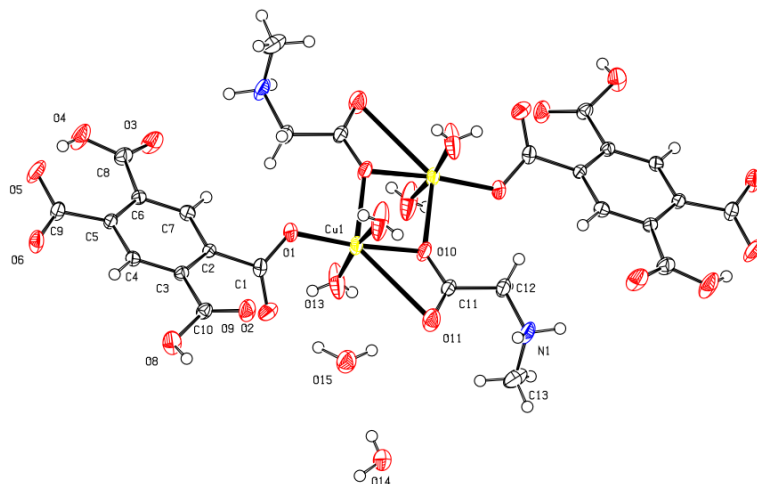
Os átomos metálicos encontram-se a uma distância de 3.279 Å, o que em teoria deveria ser suficiente para favorecer interações magnéticas. As moléculas de sarcosina presentes na amostra apresentam-se na sua forma zwitteriónica.

Quanto à molécula de ácido benzenotetracarboxílico [Takusagawa *et al.* (1971)], é visível que a mesma se encontra duas vezes desprotonada. No total vemos que a nova estrutura é neutra. As cargas negativas de cada ião cobre são compensadas por cada molécula do ácido que entra na estrutura, já que a molécula de sarcosina apresenta-se no seu total neutra.

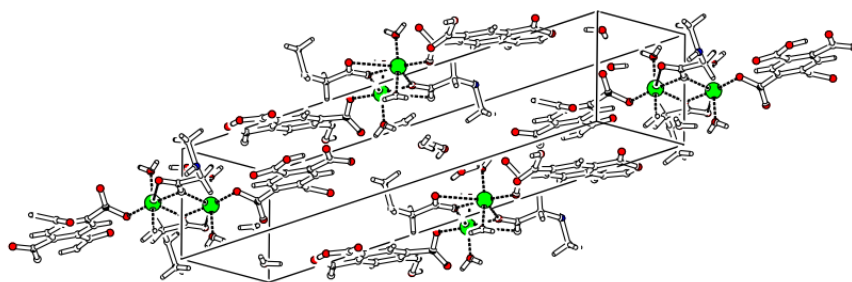
São visíveis várias ligações de hidrogénio ligando os complexos entre si. O empacotamento cristalino (figura 6.17) mostra que a célula unitária se encontra sem praticamente nenhum espaço livre. Mostra ainda que os dímeros se encontram sempre nas faces da célula unitária.

## 6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE BAIXA DIMENSÃO

---



**Figura 6.16:** Desenho ORTEP - Os elipsoides foram desenhados a 50% da probabilidade electrónica.



**Figura 6.17:** Empacotamento Cristalino - Diagrama da estrutura cristalina e seu empacotamento na célula unitária.

### 6.3 Compostos de coordenação com o ião Cobre (II): Dímeros

**Tabela 6.7:** Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura.

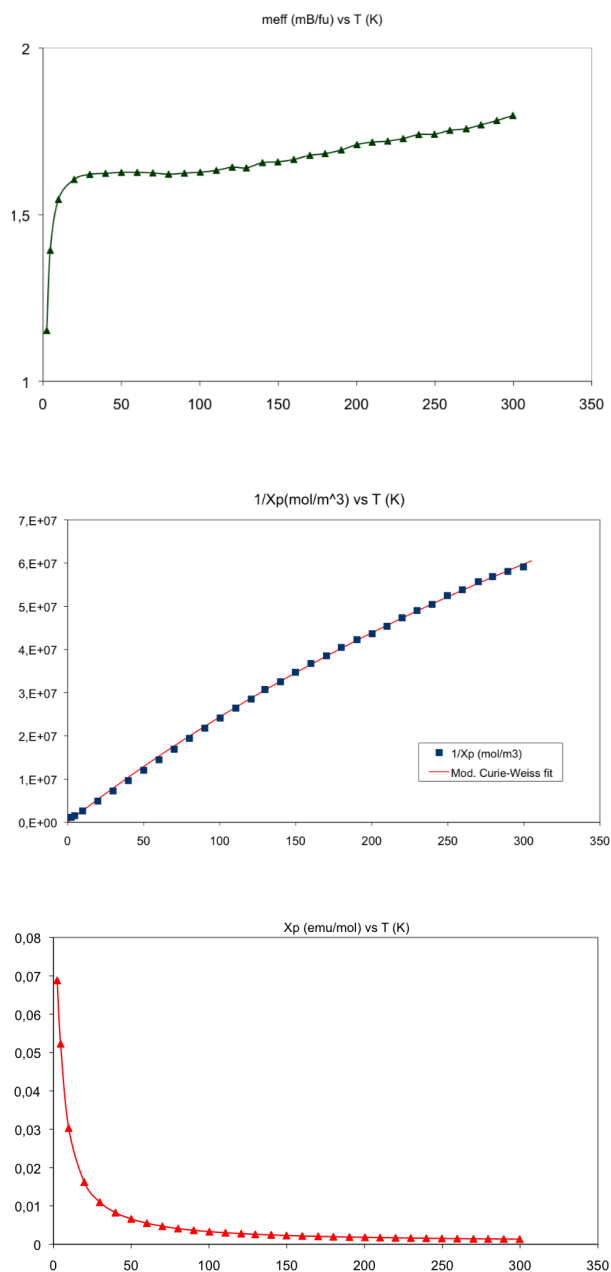
Composto	$C_{52}H_{68}Cu_4N_4O_{52}$
Massa molecular ( $g\text{mol}^{-1}$ )	1834,68
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/c$
Dimensões da célula unitária (Å)	
a	9,7628 (2)
b	27,2164 (7)
c	7,2648 (2)
$\alpha$	90°
$\beta$	110.855° (1°)
$\gamma$	90°
Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )	1803,85 (8)
Z	2
Densidade (calculada, $g/cm^3$ )	1,752
$\mu(MoK\alpha)(mm^{-1})$	1,163
Difractómetro / tipo de <i>scan</i>	Bruker APPEX CCD
Intervalo de $\theta$ recolhido	2,23° até 28,39°
Intervalo de $h, k, l$	$-12 < h < 12$ $-36 < k < 36$ $-9 < l < 9$
Número de reflexões medidas	10241
Reflexões independentes/observadas	4482/3507
Programa para a determinação da estrutura	SHELXS97
Programa para o refinamento da estrutura	SHELXL97
Nº de parâmetros refinados	307
Chi-quadrado ( $F^2$ )	0,860
Valores residuais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0386/0,1116
Densidade mínima e máxima residual ( $e^- \text{Å}^{-3}$ )	-0,412/0,447

A variação da susceptibilidade magnética de uma amostra policristalina do composto triazole-cobre(II) hidratado foi medida num magnetómetro SQUID S600X, no ITN. A amostra apresentava-se homogénea a olho nú. Os resultados obtidos com a aplicação

## 6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE BAIXA DIMENSÃO

---

de um campo externo de 1 T, são apresentados na figura 6.18.



**Figura 6.18:** Curva do momento magnético efectivo (gráfico superior), do inverso da susceptibilidade (gráfico inferior) e da susceptibilidade  $\times$  temperatura (gráfico intermédio).

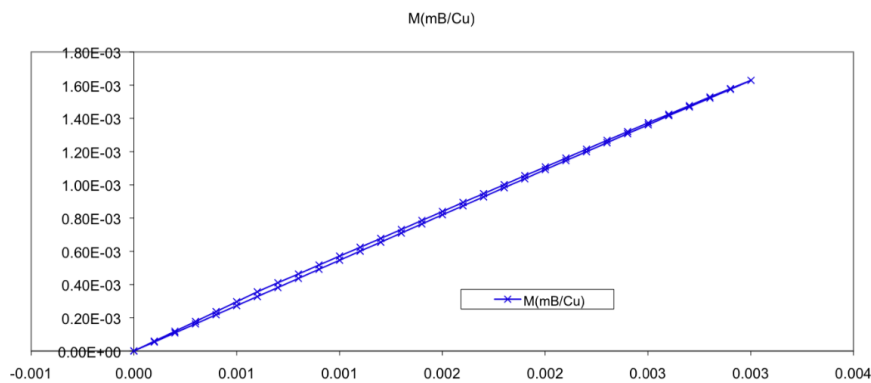
No gráfico inferior pode ver-se a curva medida, característica de um comportamento paramagnético. Este tipo de comportamento é confirmado ao calcular-se o inverso



### 6.3 Compostos de coordenação com o ião Cobre (II): Dímeros

da curva anterior, uma vez que se obtém a recta esperada. Podemos ainda verificar no gráfico do meio da figura 6.18 o ajuste linear feito ao inverso da susceptibilidade. Com base neste ajuste podemos apresentar os valores para a constante de Curie,  $3,65 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , bem como o valor para a susceptibilidade magnética da amostra  $\chi_0 = 4,57 \times 10^{-9} \text{ m}^3 / \text{mol}$ . Para o parâmetro de Weiss o valor obtido foi de  $-2,0 \times 10^{-10} \text{ K}$ , o que demonstra o carácter paramagnético da amostra, uma vez que este valor tem o significado de físico de zero (erro inerente ao aparelho).

De facto houve alguma surpresa aquando da descoberta do comportamento paramagnético nesta amostra. Esta surpresa prende-se com o facto de a estrutura dimérica não ter resultado em interacções magnéticas de interesse. As distâncias entre os complexos metálicos apresentaram relativamente baixas ( $3.279 \text{ \AA}$ ) e eram coordenados por átomos de  $O$  provenientes do ligando auxiliar.



**Figura 6.19:** Curva  $M(H)$  - A ausência de um comportamento como a histerese volta a demonstrar a falta de interacções magnéticas e transições de fase.

O momento efectivo da amostra foi de  $1,52 \mu B / fu$  o que está de acordo com o valor previsto como foi referido na secção 6.2.5.

### 6.4 Compostos de coordenação com o ião Cobre (II): Cadeia Alternada

#### 6.4.1 Derivado de triazole como um exemplo de uma cadeia alternada de Cobre(II)

Uma vez que já foi introduzido o composto utilizado, um derivado da triazole, não irei novamente reforçar a sua importância.

Relativamente à existência de uma estrutura que demonstra um ordenamento metálico ao longo de uma cadeia, abrem-se perspectivas para esperar interações magnéticas entre os iões metálicos. Uma das formas de se obterem interações magnéticas entre os centros metálicos, é precisamente o ordenamento ao longo de uma cadeia: um ordenamento uni-dimensional (1 D).

As estruturas em cadeia já se demonstraram bastante eficientes em fazer a ponte entre os iões metálicos para que possa haver interações magnéticas entre os iões metálicos [Clerac *et al.* (2002)].

#### Preparação da amostra e características da recolha das intensidades difractadas e da determinação e refinamento da estrutura

Obtiveram-se cristais do composto em causa adicionando *CUCl* hidratado a uma solução de etanol/diclorometano com o derivado de triazole ( $C_{12}H_{10}N_6$ ) numa proporção de 2:1 (orgânico:metal). Após um mês de evaporação à temperatura ambiente, cristais verde esmeralda cresceram na solução por evaporação do solvente.

A experiência de difracção de raios-X foi realizada num difractómetro automático de 4 círculos APEXII com radiação de  $MoK\alpha$  monocromada por um cristal de grafite. Recorrendo ao programa SHELXS97 [Sheldrick (1997)] foi possível determinar a estrutura em causa. Já o refinamento foi realizado recorrendo ao programa SHELXL97 [Sheldrick (1997)]. Para a análise da estrutura, tratamento e desenho das figuras foi utilizado o programa PLATON [Speck (1999)].

Todos os átomos de hidrogénio foram colocados em posições idealizadas e refinados acoplados aos átomos a que se encontram ligados. Na tabela 6.8 pode-se encontrar um resumo das características da recolha, do cristal e do posterior refinamento da amostra.

Este composto cristaliza num grupo espacial  $P2_1/c$  centro-simétrico. Três dos seus átomos de *N* coordenam-se com iões de  $Cu^{II}$ . Existem nesta estrutura, dois iões de

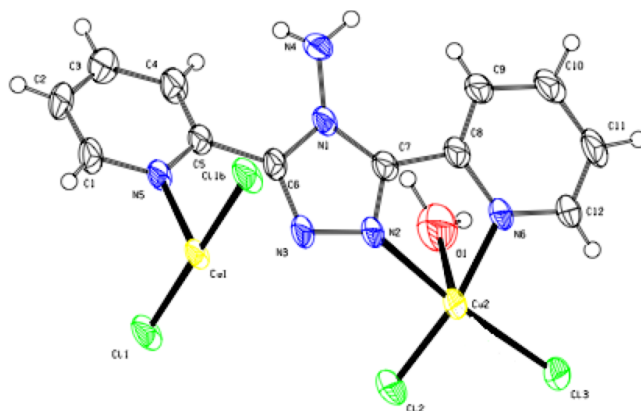
## 6.4 Compostos de coordenação com o ião Cobre (II): Cadeia Alternada

**Tabela 6.8:** Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura.

Composto	$C_{24}H_{28}Cl_6Cu_4N_{12}O_4$
Massa molecular ( $g\text{mol}^{-1}$ )	1015,44
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/c$
Dimensões da célula unitária (Å)	
a	11,1510 (3)
b	12,1732 (3)
c	12,7273 (3)
$\alpha$	90°
$\beta$	101,369° (2°)
$\gamma$	90°
Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )	1693,75 (7)
Z	2
Densidade (calculada, $g/cm^3$ )	1,991
$\mu(MoK\alpha)(mm^{-1})$	3,005
Difractómetro / tipo de <i>scan</i>	Bruker APPEX CCD
Intervalo de $\theta$ recolhido	1,86° até 37,58°
Intervalo de $h, k, l$	-14 < $h$ < 14 -16 < $k$ < 16 -20 < $l$ < 20
Número de reflexões medidas	24332
Reflexões independentes/observadas	4332/2970
Programa para a determinação da estrutura	SHELXS97
Programa para o refinamento da estrutura	SHELXL97
Nº de parâmetros refinados	231
Chi-quadrado ( $F^2$ )	1,175
Valores residuais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0386/0,1617
Densidade mínima e máxima residual ( $e^- \text{Å}^{-3}$ )	-1,646/0,939

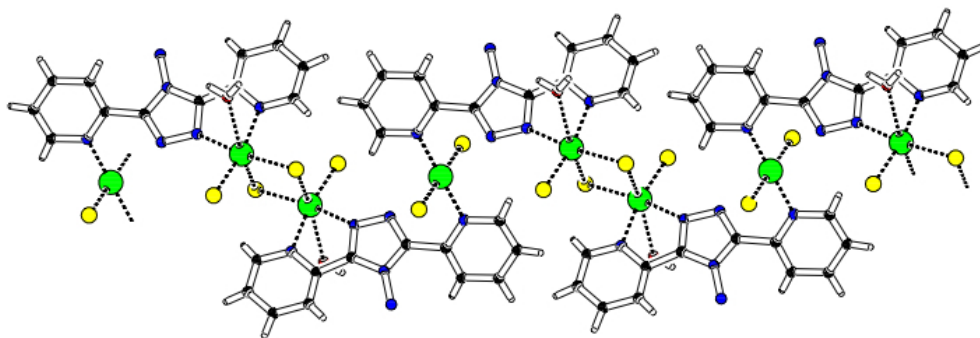
$Cu^{II}$  independentes. O  $Cu_1$  é quatro vezes coordenado, duas delas com dois  $Cl$  a uma distância de 1,984 Å. Sendo que as duas restantes coordenações são feitas com átomos de  $N$  a uma distância de 1,875 Å.

## 6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE BAIXA DIMENSÃO



**Figura 6.20: Desenho ORTEP** - Os elipsoides foram desenhados a 50% da probabilidade electrónica.

O segundo ião de  $Cu^{II}$  está coordenado seis vezes: três vezes com iões  $Cl$  a uma distância de 2,607 Å, as outras duas com átomos de  $N$  a uma distância de 1,937 Å. A última posição de coordenação é ocupada por um  $O$  proveniente de uma molécula de água.



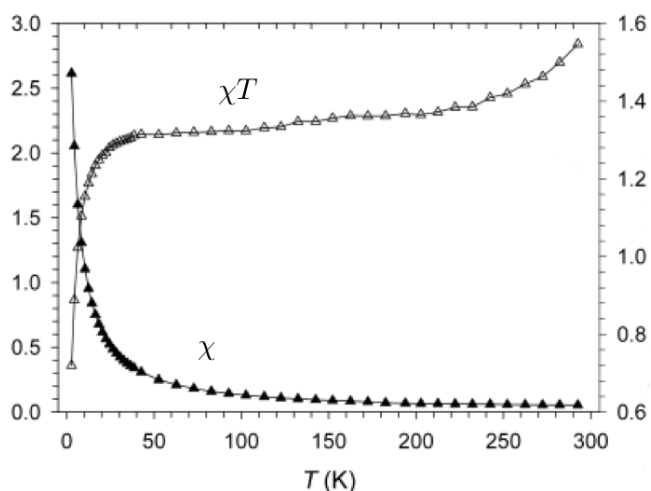
**Figura 6.21: Cadeia Alternada** - Formação de uma cadeia alternada num complexo de triazole ao longo do eixo dos  $c$ 's.

w

Este ligando de triazole associa os complexos metálicos numa cadeia alternada, entre dímeros de  $Cu$  e um monómero de  $Cu$ . A cadeia desenvolve-se ao longo do eixo dos  $c$ 's da célula unitária e é visível na figura 6.21. Nesta cadeia podemos encontrar, então, duas distâncias características entre os iões de  $Cu$ . Os iões de  $Cu$  mais próximos

## 6.4 Compostos de coordenação com o ião Cobre (II): Cadeia Alternada

encontram-se à distância de 3,250 Å. Esta distância é a distância dimérica de um dos cernes metálicos. A menor distância entre o ião metálico do dímero e do monómero é de 6,780 Å.



**Figura 6.22: Medidas Magnéticas** - Curvas da susceptibilidade e do inverso da susceptibilidade em função da temperatura.

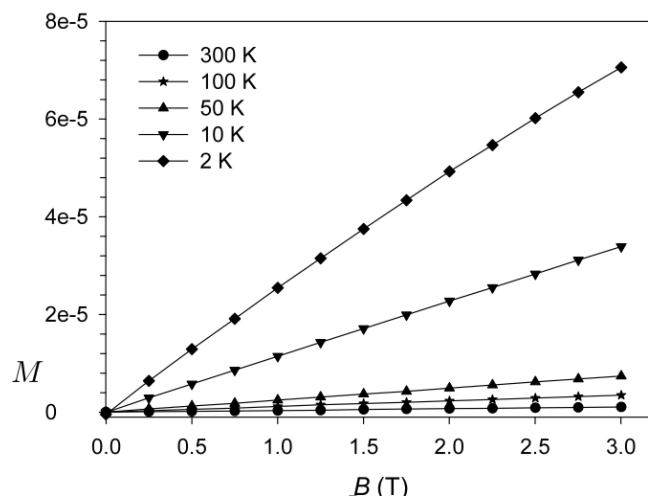
As medidas magnéticas demonstram um comportamento paramagnético das cadeias de *Cu*. O comportamento paramagnético não era esperado uma vez que existem cadeias longas de átomos metálicos, sendo estas cadeias preenchidas alternadamente por dímeros e monómeros de iões *Cu*.

A curva  $M(H)$  confirma mais uma vez a interacção paramagnética.

Aquando da realização das medições era notório que a amostra policristalina se apresentava inhomogénia a olho nu. O que confirma o que já se suspeitava acerca do rendimento da síntese. Esta síntese apresentou um baixo rendimento, uma vez que foi bastante difícil, escolher um monocristal. Assim um trabalho de futuro a ter em conta seria voltar a sintetizar esta estrutura de modo a conseguir um alto rendimento afim de eliminarmos o máximo de impurezas possíveis.

Estas impurezas presentes na amostra são apontadas como a principal causa do comportamento magnético demonstrado pela amostra. Uma vez que o que se mede não é apenas as interacções magnéticas da estrutura apresentada mas também as das impurezas.

## 6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE BAIXA DIMENSÃO



**Figura 6.23:** Curva  $M(H)$  - Magnetização em função do campo aplicado a várias temperaturas.

### 6.5 Compostos de coordenação com o íon Manganésio: Monómeros

#### 6.5.1 Derivado de ácido benzenotetracarboxílico-betáina-manganésio

##### Preparação da amostra e características da recolha das intensidades difratadas e da determinação e refinamento da estrutura

Os cristais do novo composto foram obtidos adicionando a uma solução aquosa de 1,5 mmol de ácido benzenotetracarboxílico e 1,5 mmol do ligando auxiliar betaína com uma solução aquosa de 0,5 mmol de  $MnCl_2$ . Após poucas semana no banho térmico, cresceram cristais de cor branca na solução por evaporação do solvente.

A experiência de difração de raios-X foi realizada num difractómetro automático de 4 círculos APEXII com radiação de  $MoK\alpha$  monocromada por um cristal de grafite. Recorrendo ao programa SHELXS97 [Sheldrick (1997)] foi possível determinar a estrutura em causa. Já o refinamento foi realizado recorrendo ao programa SHELXL97 (Sheldrick (1997)). Para a análise da estrutura, tratamento e desenho das figuras foi utilizado o programa PLATON (Speck (1999)).

Todos os átomos de hidrogénio foram colocados em posições idealizadas e refinados acoplados aos átomos a que se encontram ligados. Na tabela 6.24 pode-se encontrar um resumo das características da recolha, do cristal e do posterior refinamento da amostra.

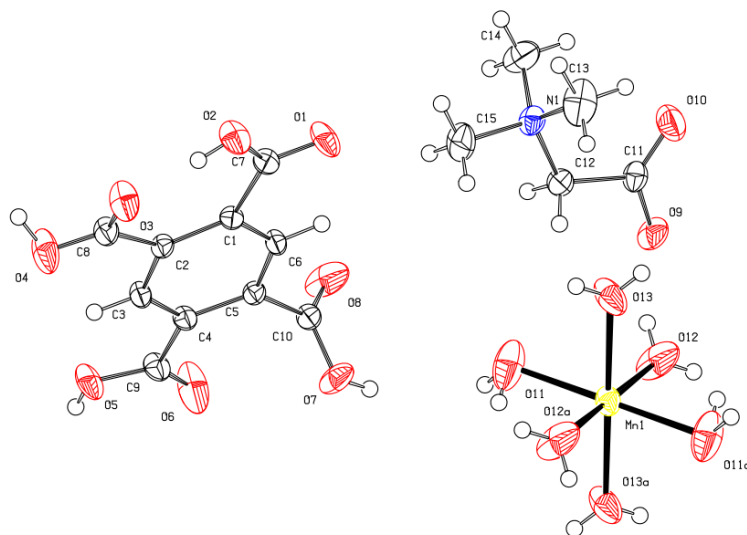
## 6.5 Compostos de coordenação com o ião Manganésio: Monómeros

**Tabela 6.9:** Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura.

Composto	$C_{30}H_{54}Mn_2N_2O_{32}$
Massa molecular ( $g\text{mol}^{-1}$ )	1063,86
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P-1
Dimensões da célula unitária (Å)	
a	7,5125 (2)
b	9,6098 (2)
c	14,2634 (3)
$\alpha$	90,317° (1°)
$\beta$	98,008° (1°)
$\gamma$	112,382° (2°)
Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )	940,94 (1)
Z	2
Densidade (calculada, $g/cm^3$ )	1,598
$\mu(MoK\alpha)(mm^{-1})$	0,453
Difractómetro / tipo de <i>scan</i>	Bruker APPEX CCD
Intervalo de $\theta$ recolhido	1,44° até 28,37°
Intervalo de $h, k, l$	-10 < $h$ < 10 -12 < $k$ < 12 -18 < $l$ < 19
Número de reflexões medidas	24332
Reflexões independentes/observadas	4638/3280
Programa para a determinação da estrutura	SHELXS97
Programa para o refinamento da estrutura	SHELXL97
Nº de parâmetros refinados	302
Chi-quadrado ( $F^2$ )	0,833
Valores residuais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0449/0,1145
Densidade mínima e máxima residual ( $e^- \text{Å}^{-3}$ )	-0,473/0,466

A estrutura em questão cristaliza num grupo espacial P-1. Uma das particularidades deste novo complexo é o facto de os três grupos principais da estrutura, não terem coordenado entre si. Apenas o ião de  $Mn^{II}$  está coordenado com moléculas de água,

## 6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE BAIXA DIMENSÃO



**Figura 6.24: Desenho ORTEP** - Os elipsoides foram desenhados a 50% da probabilidade electrónica.

mais precisamente, seis destas moléculas. O grupo ácido não apresentou desprotonação, apresentando-se com uma carga total nula, como na sua forma inicial. A betaína, também não apresentou alterações à sua forma original, mantendo assim a sua forma zwitteriónica.

A ligação entre os três grupos constituintes da estrutura é assegurada pelas ligações de hidrogénio, que se dispõem tri-dimensionalmente. A figura 6.25 representa as ligações de hidrogénio vistas ao longo do eixo *b*. Os iões metálicos dispõem-se sobre as arestas da célula unitária, e encontram-se separados por distâncias mínimas de 7,512 Å.

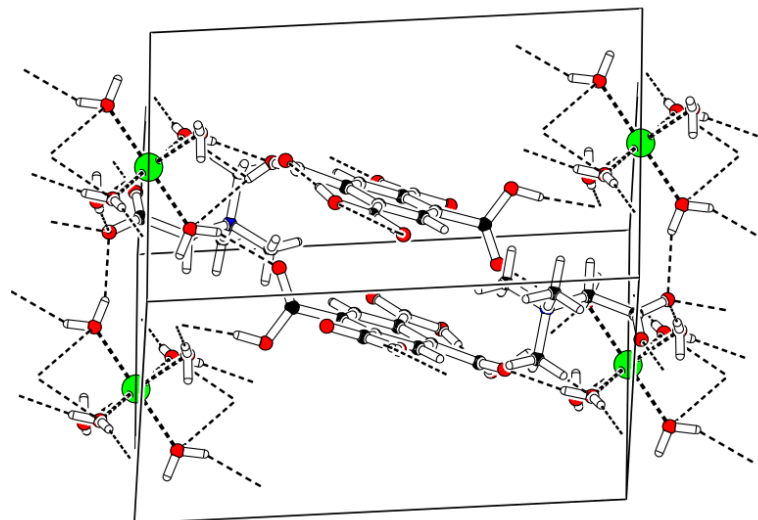
O grupo ácido constituinte da estrutura encontra-se na região central da célula unitária, com ligações de hidrogénio à betaína bem como às moléculas de água que se encontram coordenadas com o ião  $Mn^{II}$ .

### 6.5.2 (Benzoato- $k^2O, O'$ )(quinolina-2-carboxilato- $k^2-N, O$ )(quinolina-2-ácido carboxílico- $k^2-N, O$ )manganésio(II)

O composto que será descrito seguidamente é isoestrutural do composto de quinolina-cobre já apresentado em 6.2.1.

Esta estrutura já se encontra publicada nas revistas da especialidade, Martins *et al.* (2008b).





**Figura 6.25: Empacotamento Cristalino** - Empacotamento Cristalino e representação das ligações de hidrogênio.

### Preparação da amostra e características da recolha das intensidades difractadas e da determinação e refinamento da estrutura

A síntese foi realizada dissolvendo 0,13 mmol de 2-quinolinocarboxaldeído (Sigma, 97 %) em 2 ml de DMF e 0,14 mmol de ácido benzóico. A esta solução foram adicionados 0,12 mmol de  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  dissolvidos em 1 ml de  $H_2O$ . Após evaporação do solvente à temperatura ambiente nasceram cristais apropriados à realização da experiência de difracção de Raios-X. Mais uma vez voltamos a verificar que o composto de quinolina que cristalizou era diferente do que tinha sido comprado na Sigma, concluindo daí, que este se encontrava contaminado de origem.

A experiência de difracção de raios-X foi realizada num difractómetro automático de 4 círculos APEXII com radiação de  $MoK\alpha$  monocromada por um cristal de grafite. Recorrendo ao programa SHELXS97 [Sheldrick (1997)] foi possível determinar a estrutura em causa. Já o refinamento foi realizado recorrendo ao programa SHELXL97 [Sheldrick (1997)]. Para a análise da estrutura, tratamento e desenho das figuras foi utilizado o programa PLATON [Speck (1999)].

Todos os átomos de hidrogénio foram colocados em posições idealizadas e refinados acoplados aos átomos a que se encontram ligados. Na tabela 6.10 pode-se encontrar um

## 6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE BAIXA DIMENSÃO

resumo das características da recolha, do cristal e do posterior refinamento da amostra.

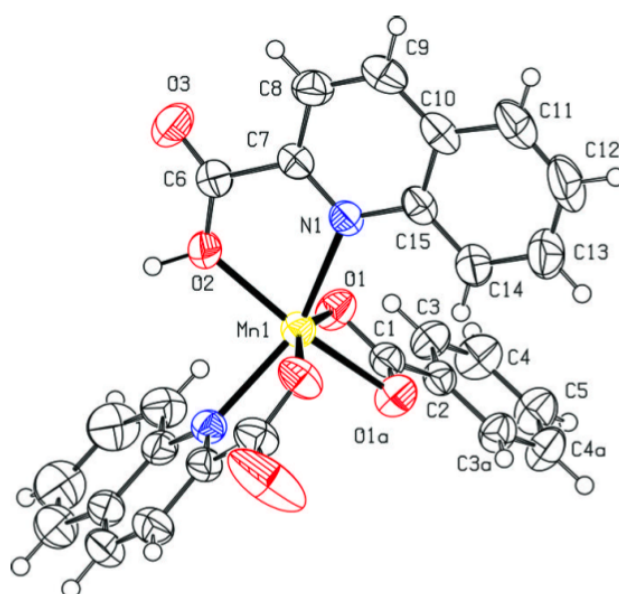
**Tabela 6.10:** Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura.

Composto	$[Mn(C_7H_5O_2)(C_{10}H_6NO_2) - (C_{10}H_7NO_2)]$
Massa molecular ( $gmol^{-1}$ )	521,37
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	C2/c
Dimensões da célula unitária (Å)	
a	19,3839 (4)
b	11,6775 (2)
c	11,6306 (2)
$\alpha$	90°
$\beta$	117,2880° (10°)
$\gamma$	90°
Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )	2339,67 (8)
Z	4
Densidade (calculada, $g/cm^3$ )	1,480
$\mu(MoK\alpha)(mm^{-1})$	0,61
Difratómetro / tipo de <i>scan</i>	Bruker APPEX CCD
Intervalo de $\theta$ recolhido	2,0° até 28,40°
Intervalo de $h, k, l$	-25 < $h$ < 25 -15 < $k$ < 15 -15 < $l$ < 15
Número de reflexões medidas	2917
Reflexões independentes/observadas	2917/2413
Programa para a determinação da estrutura	SHELXS97
Programa para o refinamento da estrutura	SHELXL97
Nº de parâmetros refinados	169
Chi-quadrado ( $F^2$ )	1,08
Valores residuais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,048/0,1490
Densidade mínima e máxima residual ( $e^{-\text{Å}^{-3}}$ )	-0,50/0,68

A estrutura cristalina do composto em causa, consiste num ião de  $Mn^{II}$  seis vezes

## 6.5 Compostos de coordenação com o ião Manganésio: Monómeros

coordenado num ambiente octaédrico distorcido. O plano basal é ocupado por quatro oxigénios com distâncias  $Mn-O$  que vão dos 2,129 Å até aos 2,286 Å. Dois dos oxigénios que se encontram no plano basal e que estão coordenados com o ião de  $Mn^{II}$  pertencem ao grupo carboxílico do ião benzoato, e coordenam-se com o metal de uma maneira bidentada, como é habitual nestas situações. Cada uma das moléculas de quinolina fornece ainda outra coordenação com um oxigénio da sua estrutura.

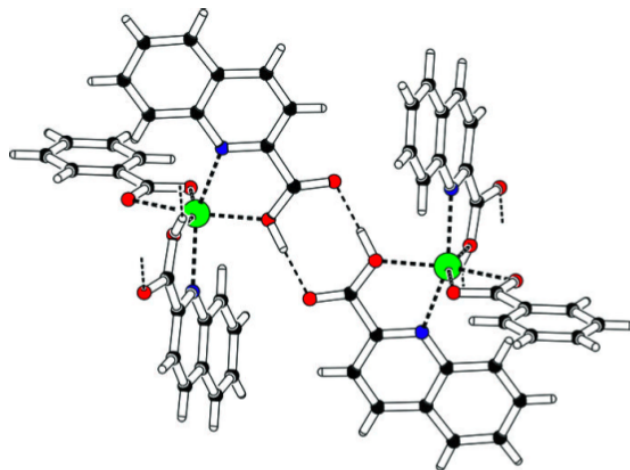


**Figura 6.26: Desenho ORTEP** - Os elipsoides foram desenhados a 50% da probabilidade electrónica.

As posições apicais são ocupadas por átomos de  $N$  da molécula de quinolina e encontram-se a uma distância de coordenação do metal de 2,286 Å.

Os complexos estão ligados entre si por ligações de hidrogénio, entre os grupos carboxílico/carboxilato das moléculas do ácido quináldico. Os átomos de hidrogénio partilhados encontram-se desordenados e as moléculas de quinolina encontram-se estatisticamente neutras/carregadas negativamente.

As ligações de hidrogénio formam uma cadeia em *zigzag* ao longo do eixo  $c$  da célula unitária.



**Figura 6.27: Empacotamento Cristalino** - Empacotamento Cristalino e representação das ligações de hidrogênio.

### 6.5.3 Derivado de triazole-nitrato-manganésio(II)

O composto que será descrito seguidamente é bastante semelhante ao descrito anteriormente no capítulo 6.2.5. As diferenças residem no facto de não existir um molécula de água mas sim duas de nitrato. sendo que a esfera de coordenação é idêntica à do composto referido em 6.2.5.

#### Preparação da amostra e características da recolha das intensidades difractadas e da determinação e refinamento da estrutura

A uma solução de 1:1 de álcool e diclorometano (DCM) foram adicionados 0,5 mmol do derivado de triazole e 0,25 mmol de  $Mn(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ . Após a homogeneização da solução, procedeu-se à filtragem da solução. Passados poucos dias de evaporação do solvente à temperatura ambiente, cresceram cristais apropriados para a experiências de difracção de Raios-X.

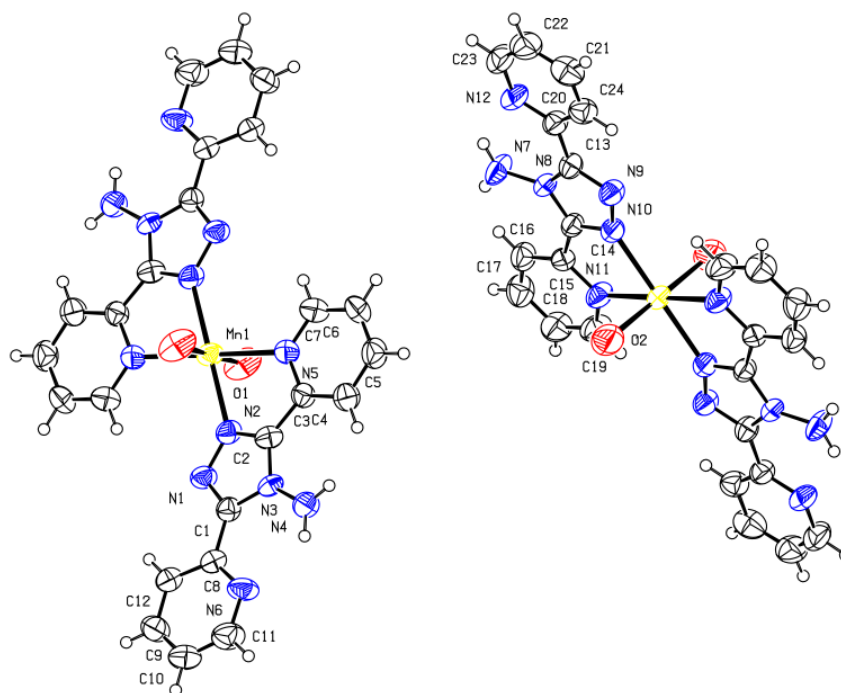
A experiência de difracção de raios-X foi realizada num difractómetro automático de 4 círculos APEXII com radiação de  $MoK\alpha$  monocromada por um cristal de grafite. Recorrendo ao programa SHELXS97 [Sheldrick (1997)] foi possível determinar a estrutura em causa. Já o refinamento foi realizado recorrendo ao programa SHELXL97 [Sheldrick (1997)]. Para a análise da estrutura, tratamento e desenho das figuras foi utilizado o programa PLATON [Speck (1999)].

## 6.5 Compostos de coordenação com o ião Manganésio: Monómeros

Todos os átomos de hidrogénio foram colocados em posições idealizadas e refinados acoplados aos átomos a que se encontram ligados. Na tabela 6.11 pode-se encontrar um resumo das características da recolha, do cristal e do posterior refinamento da amostra.

O composto em causa é um monómero de manganésio que se encontra seis vezes coordenado. Tal como as triazoles já apresentadas, também neste caso a coordenação é feita à custa de quatro átomos de *N* provenientes cada par de duas moléculas de triazole. As duas restantes coordenações são feitas com moléculas de água. Comparando com as outras estruturas semelhantes vemos que os átomos de cloro são substituídos neste caso por moléculas de água. Permitindo assim um aumento das ligações de hidrogénio.

Existem ainda fora da esfera de coordenação dois iões nitrato que se revelaram bastante difíceis de refinar. Foram removidos das imagens devido a existir uma desordem. De notar também que os átomos de hidrogénio das moléculas de água não foram localizados, daí a terem sido removidos das figuras por questões de clareza.



**Figura 6.28: Desenho ORTEP** - Os elipsoides foram desenhados a 50% da probabilidade electrónica. Iões nitrato removidos uma vez que existe uma desordem nestes. Também se removeram os hidrogénios das moléculas de água por não se ter conseguido localiza-los.

Verificamos também a existência de ligações de hidrogénio tri-dimensionais. Estas

## 6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE BAIXA DIMENSÃO

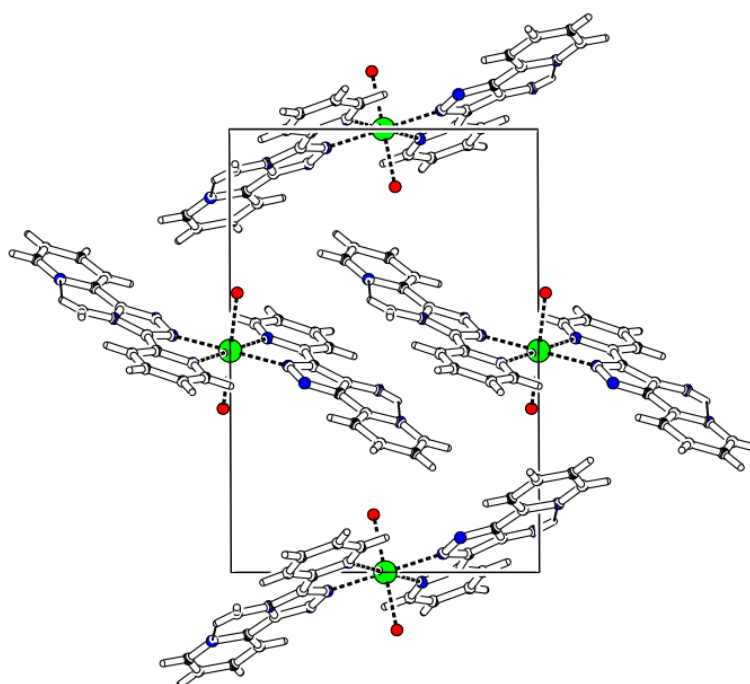
**Tabela 6.11:** Características do cristal, condições de recolha e do refinamento da estrutura.

Composto	$C_{94}H_{92}N_{50}O_{16}Mn_4$
Massa molecular ( $gmol^{-1}$ )	2396,5
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P-1
Dimensões da célula unitária (Å)	
a	8,678 (4)
b	10,8367 (2)
c	15,5514 (2)
$\alpha$	89,713° (4°)
$\beta$	84,858° (2°)
$\gamma$	84,237° (7°)
Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )	1449,2 (10)
Z	2
Densidade (calculada, $g/cm^3$ )	1,580
$\mu(MoK\alpha)(mm^{-1})$	0,531
Difractómetro / tipo de scan	Bruker APPEX CCD
Intervalo de $\theta$ recolhido	1,89° até 28,01°
Intervalo de $h, k, l$	-11 < $h$ < 11 -14 < $k$ < 14 -20 < $l$ < 20
Número de reflexões medidas	30871
Reflexões independentes/observadas	6834/2991
Programa para a determinação da estrutura	SHELXS97
Programa para o refinamento da estrutura	SHELXL97
Nº de parâmetros refinados	438
Chi-quadrado ( $F^2$ )	1,095
Valores residuais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0800/0,2034
Densidade mínima e máxima residual ( $e^{-\text{Å}^{-3}}$ )	-0,631/1,708

vão permitir a ligação das moléculas que se encontram coordenadas com o metal às moléculas de nitrato que estão fora da esfera de coordenação.

## 6.5 Compostos de coordenação com o íon Manganésio: Monómeros

---



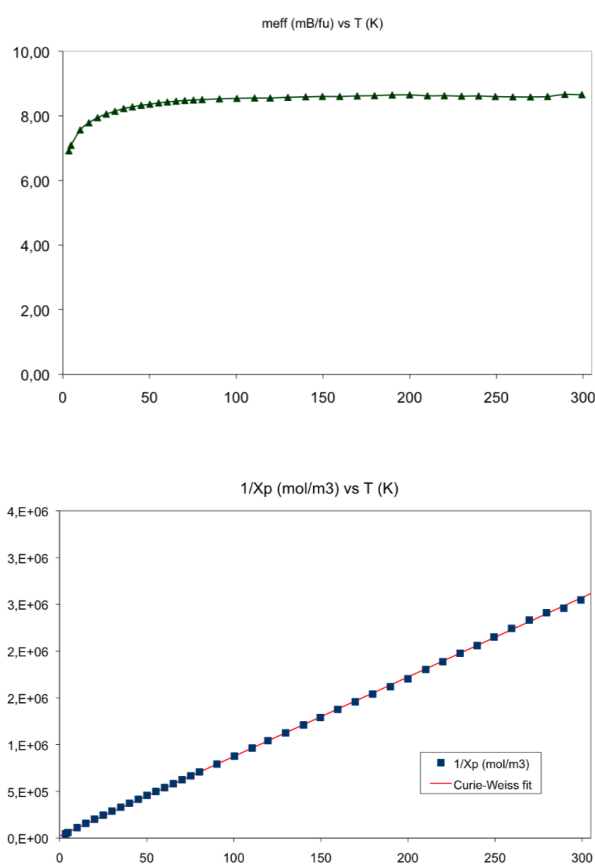
**Figura 6.29: Empacotamento Cristalino** - Íons nitrato removidos uma vez que existe uma desordem nestes. Também se removeram os hidrogênios das moléculas de água por não se ter conseguido localizá-los.

## 6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE BAIXA DIMENSÃO

---

O composto cristaliza num grupo espacial P-1. Podemos ver que os átomos metálicos se distribuem pelas arestas da célula unitária. Mais precisamente a meio de cada aresta. A zona central da célula unitária é então preenchida pela parte orgânica do composto.

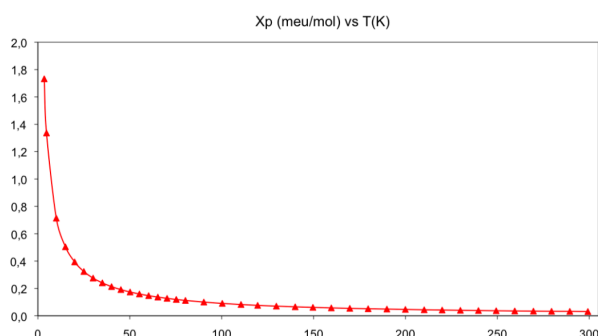
A variação da susceptibilidade magnética de uma amostra policristalina do composto triazole-nitrato-managanésio(II) foi medida num magnetómetro SQUID S600X, no ITN. A amostra apresentava-se homogénea a olho nú. Os resultados obtidos com a aplicação de um campo externo de 5 T, são apresentados na figura 6.30.



No gráfico inferior pode ver-se a curva medida, característica de um comportamento paramagnético. Este tipo de comportamento é confirmado ao calcular-se o inverso da curva anterior, uma vez que se obtém a recta esperada. Podemos ainda verificar no gráfico do meio da figura 6.30 o ajuste linear feito ao inverso da susceptibilidade. Com base neste ajuste podemos apresentar os valores para a constante de Curie,  $1,17 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ . Para o parâmetro de Weiss o valor obtido foi de  $-2,8 \text{ K}$ . O valor do parâmetro de Weiss demonstra a existência interações anti-ferromagnéticas

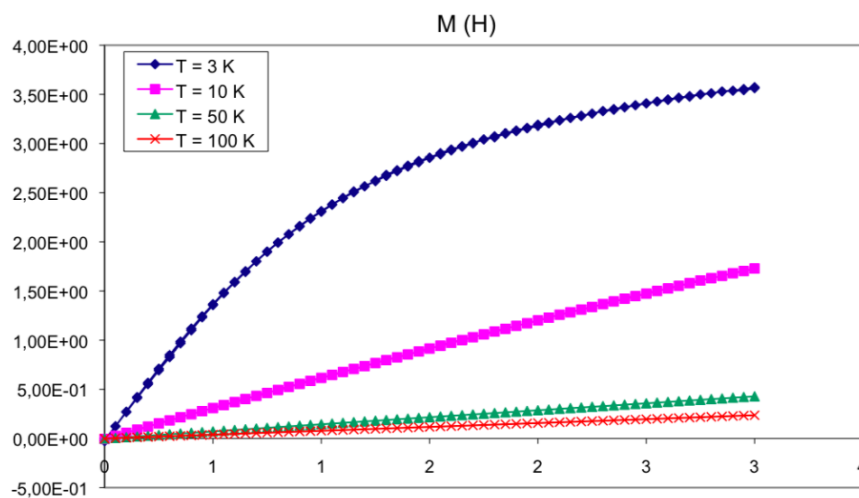


## 6.5 Compostos de coordenação com o ião Manganésio: Monómeros



**Figura 6.30:** Curva do momento magnético efectivo (gráfico superior), do inverso da susceptibilidade (gráfico inferior) e da susceptibilidade  $\times$  temperatura (gráfico intermédio).

embora que muito fracas, mas também típico do ião manganésio, uma vez que este por norma produz interacções anti-ferromagnéticas.



**Figura 6.31:** Curva M(H) - Curva da magnetização em função da temperatura feita com várias temperaturas.

A figura 6.31 demonstra outra vez o comportamento paramagnético da estrutura. Podemos verificar que a 3 K o aumento do campo aplicado faz com que a magnetização sature, isto é, a resposta deixa de ser linear e tenda a estabilizar num valor. O que se pode ver ainda é a grande diferença da resposta da magnetização aquando de uma experiência realizada a 3 K e a 10 K. Apesar da diferença de temperatura não ser muito elevada, as respostas são bastante diferentes, levando inclusive à saturação da

## 6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE BAIXA DIMENSÃO

---

magnetização a 3K, como já foi referido.

O momento efectivo foi também calculado para esta estrutura, o seu valor é de  $8,65 \mu B/fu$ . Este resultado demonstra que estamos perante uma situação de alto-spin para o ião  $Mn$ , uma vez que quando comparamos com o valor esperado,  $5,82 \mu B/fu$  Blundell (2001) vemos que fica muito acima.

O que se verifica neste caso é uma situação em que o ambiente da rede cristalográfica proporciona ao metal de transição uma configuração electrónica que lhe permita manter um estado de spin bem definido. Neste caso particular, temos um estado de spin de  $J = 5/2$  o que faz com que se diga que seja alto spin. Caso houvesse uma transição de fase poderia haver condições para uma troca rápida de spins, isto é, uma passagem abrupta de um estado de alto spin para um estado de baixo spin. Um factor também condicionante para esta conformação de spin é a temperatura.

Propõe-se assim um estudo mais detalhado do comportamento magnético desta amostra como trabalho futuro.

## 7

# Conclusão e Trabalho Futuro

Como ponto final neste trabalho gostava de salientar o número relativamente elevado de estruturas novas que apareceram ao longo do último ano. As apostas nos complexos orgânicos revelaram-se acertadas. Quer o ácido piromelítico quer a quinolina ou a triazole produziram um elevado número de resultados.

O ácido piromelítico revelou-se bastante eficaz como um quelante de metais. A sua capacidade de ser quatro vezes desprotonado faz com que o número de combinações de coordenação seja elevado [Zhang *et al.* (2003)]. Apesar de já existir um elevado número de trabalhos realizados com este ácido, o seu potencial de combinação e coordenação revelou-se enorme. Para além disso, revelou-se também ser um composto fácil de sintetizar. Reage bem com vários tipos de solventes, nomeadamente a água, acetona e o álcool. Os compostos que incluem esta molécula orgânica deram origem tipicamente a cristais de elevada qualidade, facilitando assim a escolha de um monocristal e a respectiva difracção.

Quanto à triazole, esta demonstrou talvez ser o composto com maior potencialidade de produção de complexos interessantes. Primeiro a estrutura em que cristaliza ainda não foi descrita nem publicada, o que abre inúmeras portas aos compostos que dela resultarem. Segundo, com as poucas sínteses que se realizaram apareceu um conjunto de estruturas bastante interessantes, nomeadamente uma cadeia alternada de iões  $Cu^{II}$  6.4.1. Para além da cadeia houve a formação de monómeros quer de  $Cu$  quer de  $Mn$  com estruturas em grande parte semelhantes à da cadeia anteriormente referida. Assim seria interessante tentar afinar o método de síntese e tentar reproduzir e sintetizar cadeias semelhantes há já obtida mas com diferentes metais.

## 7. CONCLUSÃO E TRABALHO FUTURO

---

A síntese da triazole, ainda apresenta alguns problemas, uma vez que nos solventes tipicamente utilizados (água, álcool e acetona) a síntese tem-se revelado muito rápida, não dando tempo para a formação de cristais suficientemente bons para a difracção. Para uma tal correcção, valeria a pena começar um estudo deste composto com solventes como o DCM e outros afins, tentando o mais possível afastar-nos dos utilizados até então. Seria ainda relevante tentar utilizar diferentes métodos do banho térmico ou a evaporação à temperatura ambiente. De modo a tentar alongar o tempo de evaporação seria razoável fazer um estudo de como se comporta os compostos derivados da triazole a evaporarem a baixa temperatura. Um estudo que ainda não foi ainda feito com a triazole foi o de tentar evaporações a altas pressões e temperaturas.

O método de altas pressões e temperaturas revelou-se bem sucedido com compostos de TPG (triphenilguanidina) que não estão incluídos nesta tese devido ao seu estudo incompleto. Este método deu origem a um derivado de TPG-*Mn* que ainda será publicado, uma vez que o seu estudo não foi terminado.

Com compostos derivados de TPG, obteve-se ainda um composto de TPG-*Cu* cujo artigo se encontra submetido mas ainda não foi aceite.

Quanto à quinolina e os seus derivados, esta revelou-se muito eficaz na formação de monómeros, o seu estudo já decorria no grupo aquando o início da minha tese. Resultando daí o pouco contacto com os processos de síntese, uma vez que as sínteses foram realizadas pela mestranda Joana Almeida e Silva.

Analisando os metais utilizados, o ião de  $Cu^{II}$  foi o mais bem sucedido, tendo originado um elevado número de estruturas novas. Os compostos "dadores" do  $Cu^{II}$  foram sobretudo cloretos, carbonatos e nitratos. O mesmo se passou com o ião de  $Mn^{II}$ , em que o número de estruturas que dele resultaram não foi tão grande, mas alguns dos seus compostos revelaram algumas propriedades interessantes. Em termos de dadores, estes são muito semelhantes aos de  $Cu$ .

Quanto ao metal  $Fe$ , este revelou-se ser bastante difícil de sintetizar pelos métodos utilizados ao longo deste projecto. Apesar de se terem conseguido algumas estruturas com este complexo metálico, estas já tinham sido descritas.

O uso do complexo metálico de  $Fe$  é de alguma importância, uma vez que compostos com este metal podem dar origem a estudos para além das medições magnéticas, mais precisamente o estudo de Mössbauer. Com base neste estudo podem ser retiradas informações magnéticas para cada átomo individualizado de  $Fe$ . Poderia ainda em caso

---

de existência de transições de fase, ser acompanhada recorrendo ao estudo de Mössbauer da estrutura. Para além de um melhor conhecimento dos domínios magnéticos nas amostras ganharíamos ainda um valor extra científico na hora de publicação dos resultados.

A introdução numa fase final de novos metais nas síntese como o *Co*, *Ni* e *Cr* revelou-se bastante prometedora, uma vez que apesar de não terem aparecido resultados inovadores, conseguiu-se sintetizar compostos que incorporassem estes metais. O que faz com que valha a pena aumentar esforços nos estudos destes metais conjugados com os compostos orgânicos para a obtenção de novos materiais com propriedades magnéticas.

## 7. CONCLUSÃO E TRABALHO FUTURO

---

# Referências

- ASHCROFT, N.W. (1976). *Solid State Physics*. Brooks Cole.
- BLUNDELL, S. (2001). *Magnetism in Condensed Matter*. II, Oxford Master Series, Great Britain. 16, 64, 90
- BLUNDELL, S.J. & PRATT, F.L. (2004). Organic and molecular magnets. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **16**, 771–828. 1
- CHAUDHURI, P., ODER, K., WIEGHARDT, K., GEHRING, S., HAASE, W., NUBER, B. & WEISS, J. (1988). Moderately strong intramolecular magnetic exchange interaction between the copper(ii) ions separated by 11.25 Å. in [12Cu2(OH)2(eta-terephthalato)](ClO4)2 (l = 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane). *Journal of the American Chemical Society*, **110**, 3657–3658. 40, 56
- CLERAC, R., MIYASAKA, H., YAMASHITA, M. & COULON, C. (2002). Evidence for single-chain magnet behavior in a MnIII–NiII chain designed with high spin magnetic units: A route to high temperature metastable magnets. *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 12837–12844. 74
- DA SILVA, M.R.M. (1997). Determinação de estruturas cristalinas.
- DA SILVA, M.R.M. (2002). *Estudos estruturais por difração de neutrões, raios-X e radiação de sincrotrão*. Ph.D. thesis, FCT-Universidade de Coimbra. 56
- DA SILVA, P.S.P. (1999). *Atropisomerismo em compostos de difenilguanidina: estudo estrutural por difração de Raios-X*. Master's thesis, Departamento de Física, FCT, Universidade de Coimbra.
- DOBRYNSKA, D., JERZYKIEWICZ, L., JEZERSKA, J. & DUCZMAL, M. (2005). Crystal structure and characterization of manganese(ii) carboxylates: 3d metal-organic frameworks. *Crystal Growth Design*, **5**, 1945–1951.
- DOMINGOS, S.R., RAMOS SILVA, M., MARTINS, N.D., MATOS BEJA, A. & PAIXÃO, J.A. (2008). Pyromellitic acid-sarcosine (1/2). *Acta Crystallographica Section E*, **64**, o826.
- FAULMANN, C., VAN KONINGSBRUGGEN, P.J., DE GRAAFF, R.A.G., HAASNOOT, J.G. & REEDIJK, J. (1990). Structure of *trans*-bis[4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole-*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>]diaquamanganese(II) dibromide. *Acta Crystallographica Section C*, **46**, 2357–2360. 59
- GATTESCHI, D. & SESSOLI, R. (2004). Molecular nanomagnets: the first 10 years. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **272-276**, 1030–1036. 1
- GIACOVAZZO, C. (2002). *Fundamentals of Crystallography*. Oxford University Press.
- HOLDEN, A. & MORRISON, P. (1982). *Crystals and Crystal Growing*. The MIT press. 42
- KAHN, O. (1993). *Molecular Magnetism*. Wiley-VCH.
- KAWATA, T., UEKUSA, H., OHBA, S., FURUKAWA, T., TOKII, T., MUTO, Y. & KATO, M. (1992). Magneto-structural correlation in dimeric copper(II) benzoates. *Acta Crystallographica Section B*, **48**, 253–261. 40
- KITTEL, C. (2004). *Introduction to Solid State Physics*. Wiley.
- KUMAR, N. & GANDOTRA, A.K. (1980). Complexes of cobalt(ii) aryl carboxylates with quinoline and isoquinoline. *Transition Metal Chemistry*, **5**, 365–367. 46
- MARTINS, N.D., RAMOS SILVA, M., SILVA, J.A., MATOS BEJA, A. & SOBRAL, A.J.F. (2008a). (Benzoato- $\kappa^2 O, O'$ )(quinoline-2-carboxylato- $\kappa^2 N, O$ )(quinoline-2-carboxylic acid- $\kappa^2 N, O$ )copper(II). *Acta Crystallographica Section E*, **64**, m829–m830.
- MARTINS, N.D., SILVA, J.A., RAMOS SILVA, M., MATOS BEJA, A. & SOBRAL, A.J.F. (2008b). (Benzoato- $\kappa^2 O, O'$ )(quinoline-2-carboxylato- $\kappa^2 N, O$ )(quinoline-2-carboxylic acid- $\kappa^2 N, O$ )manganese(II). *Acta Crystallographica Section E*, **64**, m258. 48, 80
- MARTINS, N.D., SILVA, J.A., RAMOS SILVA, M., MATOS BEJA, A. & SOBRAL, A.J.F.N. (2008c). Bis[2-quinolyl]methane-diol- $\kappa^2 N, O$ ](sulfato- $\kappa O$ )copper(II) dihydrate. *Acta Crystallographica Section E*, **64**, m394.
- MERTES, K., SUZUKI, Y., SARACHIK, M., MYASOEDOV, Y., SHTRIKMAN, H., ZELDOV, E., RUMBERGER, E., HENDRICKSON, D. & CHRISTOU, G. (2003). Mn<sub>12</sub>-acetate: a prototypical single molecule magnet. *Solid State Communications*, **127**, 131–139. 2
- MILLER, J.S. & EPSTEIN, A.J. (2000). Molecular based magnets: An overview. *Materials Research Society Bulletin*. 2
- OMAR, M.A. (1994). *Elementary Solid State Physics*. Addison Wesley.
- PALACIO, F. & MILLER, J.S. (2000). A dual-action material. *Nature*, **408**, 421–422. 3
- PEJAKOVIC, D., MANSON, J., MILLER, J. & EPSTEIN, A. (2001). Manipulating magnets with light: photoinduced magnetism of cobalt-iron prussian blue analogs. *Current Applied Physics*, **1**, 15–20. 3
- RAMOS SILVA, M., MATOS BEJA, A., PAIXÃO, J.A., ALTE DA VEIGA, L. & MARTIN-GIL, J. (2001). An oxo-centred trinuclear Fe<sup>II</sup> complex: triaquahexakis( $\mu_2$ -betaine-*O:O'*)- $\mu_3$ -oxo-triiron(III) bis(tetrachloromanganate) trichloride-hexahydrate. *Acta Crystallographica Section C*, **57**, 542–545. 40

## REFERÊNCIAS

---

- RAMOS SILVA, M., MATOS BEJA, A., ANTÓNIO PAIXÃO, J. & MARTÍN-GIL, J. (2006). Synthesis, crystal structure and magnetic properties of an alternating manganese chain. *Journal of Solid State Chemistry*, **179**, 2054–2058. 40
- SANSELME, M., GRENÈCHE, J.M., RIOU-CAVELLEC, M. & FÉREY, G. (2004). The first ferric carboxylate with a three-dimensional hybrid open-framework (mil-82): its synthesis, structure, magnetic behavior and study of its dehydration by mössbauer spectroscopy. *Solid State Sciences*, **6**, 853–858. 40
- SHELDRIK, G.M. (1997). Shelxs97 and shelx199. 46, 49, 53, 57, 60, 64, 69, 74, 78, 81, 84
- SPECK, A. (1999). *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*. Utrecht University. 46, 49, 53, 57, 60, 64, 69, 74, 78, 81, 84
- STEPHEN, C., RITTER, K. & WASHINGTON, E. (2004). Single molecule magnets evolve. *C and EN: Science and Technology*, **82**, 29–32. 1
- TAKUSAGAWA, F., HIROTSU, K. & SHIMADA, A. (1971). The crystal and molecular structure of pyromellitic acid dihydrate (benzene - 1,2,4,5-tetracarboxylic acid dihydrate). *Bulletin of the chemical society of Japan*, **44**, 1274–1278. 69
- ZHANG, L.J., XU, J.Q., SHI, Z., XU, W., TIE-GANG WANG LI-JUAN ZHANG, .Z.S.W.X., JI-QING XU & WANG, T.G. (2003). Hydrothermal synthesis and characterization of the first oxalate-bta mixed-ligand three-dimensional frameworks:  $[M2(\mu_8\text{-bta})(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)]\mu(\text{H}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2n$  ( $m = \mu\text{-coii}$ ,  $\text{feii}$ ;  $\text{bta} = \mu\text{-benzene-1,2,4,5-tetracarboxylate}$ ). *Dalton Trans*, 1148–1152. 91
- ZUROWSKA, B., MROZINSKI, J. & CIUNIK, Z. (2007). Structure and magnetic properties of a copper(ii) compound with syn-anti carboxylato- and linear cu-cl-cu chloro-bridges. *Polyhedron*, **26**, 3085–3091. 46