**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**“ESTUDO ESTRUTURAL DE DOIS COMPLEXOS
DE COBRE CONTENDO BPE COMO LIGANTE ”**

Luiz Cláudio Rimoldi

Dissertação apresentada ao Instituto
de Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo, para a
obtenção do Título Mestre em
Química Analítica.

Orientadora: Profa. Dra. Regina Helena de Almeida Santos

**São Carlos
2007**

Ira! – Dias de Luta

Só depois de muito tempo fui entender aquele homem
Eu queria ouvir muito mas ele me disse pouco
Quando se sabe ouvir não precisam muitas palavras
Muito tempo eu levei pra entender que nada sei
Que nada sei.

Só depois de muito tempo comecei a entender
Como será meu futuro, como será o seu?
Se meu filho nem nasceu, eu ainda sou o filho
Se hoje eu canto essa canção, o que cantarei depois
Cantar depois... o quê?!!

Se sou eu ainda jovem passando por cima de tudo
Se hoje canto essa canção o que cantarei depois
Só depois de muito tempo comecei a refletir
Nos meus dias de paz
Nos meus dias de luta

Se sou eu ainda jovem passando por cima de tudo
Se hoje canto essa canção, o que cantarei depois
Se sou eu ainda jovem passando por cima de tudo
Se hoje canto essa canção, o que cantarei depois

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Regina Helena de Almeida Santos, pela orientação exemplar, incentivo, compreensão e principalmente pela amizade.

Ao Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro do Instituto de Química da Unesp de Araraquara por ter disponibilizado os compostos sintetizados, além da amizade, confiança e atenção.

Ao grupo de Cristalografia da Universidade Federal de Alagoas, pela coleta de dados no Kappa CCD.

À minha esposa e companheira Ana Paula, por todo amor, paciência e companhia em mais este momento difícil.

Aos meus pais Mário e Eleni, além de meu querido irmão Maurício, por todas as condições afetivas proporcionadas.

À minha sogra Mara, e a todos da casa: Tiozinho, vó Dulce, Sandra e Gina. Sem o apoio financeiro e emocional de vocês com certeza nós não teríamos conseguido. Às cachorras das casas: Mel e Tutu. Obrigado pelo carinho e latidos.

Aos companheiros de trabalho do Instituto de Química da Unesp de Araraquara: Alexandre de Oliveira Legendre e João Régis Alves Correa, pela colaboração e fornecimento das amostras.

Aos colegas, professores e demais funcionários do grupo de Cristalografia, em especial à Janaina, por toda a ajuda.

Aos meus melhores amigos e irmãos: Carol, Ivan e Milena (Sheilong), por todas as horas de truco e Búfalo Bill, além de inúmeras risadas e momentos inesquecíveis.

Aos meus amigos e irmãos espirituais que trabalham na lei de Deus, por toda a calma e paciência nas horas difíceis.

À Deus, a quem devo tudo e a minha vida.

Para Lara,
felicidade de minha vida.

SUMÁRIO

	ÍNDICE DE FIGURAS	i
	ÍNDICE DE TABELAS	iii
	RESUMO	iv
	ABSTRACT	v
I	INTRODUÇÃO	1
I.1	O Ligante oxalato	1
I.2	O ligante 1,2-trans-(4-piridil)eteno (bpe)	2
I.3	Estruturas supramoleculares	3
I.4	Supramolecularidade	4
I.4.1	Polímeros Supramoleculares	6
II	Revisão teórica	9
II.1	Introdução	9
II.2	Histórico	9
II.3	Natureza e difração dos raios-X	10
II.4	Interação dos Raios-X com a Matéria	12
II.4.1	Espalhamento por um elétron	12
II.4.2	Espalhamento por um Átomo	14
II.4.3	Fator de Espalhamento Atômico (f)	15
II.4.4	Fator de Estrutura (espalhamento por um cristal)	17
II.5	A lei de Bragg	19
II.6	Esfera de Ewald	20
II.7	Os índices de Miller	22
II.8	Coleta de dados	22
II.8.1	Difratômetro Automático CAD4	23
II.9	Redução de dados	25
II.10	O Problema da Fase	26
II.11	Método de Patterson	27
II.11.1	Propriedades da Função de Patterson	28

II.11.2	As características dos picos de Patterson	34
II.11.3	Seções e linhas de Harker	35
II.12	Refinamento pela Síntese de Fourier Diferença	36
II.13	Refinamento por Mínimos Quadrados	37
II.14	Avaliação do refinamento	38
III	ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DE COMPOSTOS DE COBRE COM O LIGANTE TRANS-1,2-BIS(4-PIRIDIL)ETENO	40
III.1	Introdução	40
III.1.1	Metodologia utilizada na determinação das estruturas	41
III.2	Determinação da estrutura cristalina e molecular do composto catena-tri- μ -cloro- μ -[trans-1,2-bis(4-piridil)-eteno]cobre(I)	42
III.2.1	Coleta de dados	42
III.2.2	Resolução e refinamento da estrutura do catena-tri- μ -cloro- μ -[trans-1,2-bis(4-piridil)eteno]cobre(I)	43
III.2.3	Resultados e discussão para o catena-tri- μ -cloro- μ -[trans-1,2-bis(4-piridil)eteno]cobre(I)	43
III.3	Determinação da estrutura cristalina e molecular do μ -oxalato- μ -[trans-1,2-bis(piridil)eteno]cobre(II)	48
III.3.1	Coleta de dados	48
III.3.2	Resolução e refinamento da estrutura do μ -oxalato- μ -[trans-1,2-bis(piridil)eteno]cobre(II)	49
III.3.3	Resultados e discussão para o do μ -oxalato- μ -[trans-1,2-bis(piridil)eteno]cobre(II)	50
IV	CONCLUSÕES	55
V	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Diferentes modos de coordenação do oxalato em relação ao cobre	2
Figura 2	O ligante 1,2-bis(4-piridil)eteno (bpe)	2
Figura 3	Tipos de ligações de hidrogênio	5
Figura 4	Complexo auto-organizado de Maverick	6
Figura 5	Auto-organização de espécies triângulos moleculares em equilíbrio com quadrados moleculares.	7
Figura 6	Equilíbrio de espécies quadrados moleculares com triângulos moleculares.	8
Figura 7	Esquema de um tubo convencional de geração de raios-X	10
Figura 8	Espectro de emissão de raios-X em um alvo de molibdênio	11
Figura 9	Espalhamento da radiação por um elétron	13
Figura 10	Diferença de fase no espalhamento por diversos elétrons num átomo	15
Figura 11	Curva de fator de espalhamento atômico contra $\sin\theta/\lambda$	16
Figura 12	Curva de fator de espalhamento para íons isoeletrônicos	16
Figura 13	Diagrama de Argand	18
Figura 14	Representação gráfica da Lei de Bragg para difração dos raios-X	20
Figura 15	A esfera de Ewald	21
Figura 16	(a) Representação dos parâmetros de uma cela unitária; (b) Representações dos planos e seus correspondentes índices de Miller	22
Figura 17	Esquema do Difratorômetro Automático CAD4	23
Figura 18	Relação entre a variação de densidade e a função de	28

	Patterson	
Figura 19	(a) Espaço do cristal; (b) Espaço de Patterson	30
Figura 20	Erro em posições atômicas e respectivo efeito na Síntese de Fourier Diferença	37
Figura 21	Representação ORTEP com da unidade assimétrica com os átomos identificados e elipsóides com 50% de probabilidade	44
Figura 22	Representação do polímero para o catena-tri-μ-cloro-μ-[trans-1,2-bis(4-piridil)eteno]cobre(I)	44
Figura 23	Representação ORTEP da coordenação do átomo de cobre no catena-tri-μ-cloro-μ-[trans-1,2-bis(4-piridil)-eteno]cobre(I)	45
Figura 24	Representação (a) do padrão estrutural observado; (b) da cela unitária do composto catena-tri-μ-cloro-μ-[trans-1,2-bis(4-piridil-eteno]cobre(I)	46
Figura 25	Representação ORTEP do μ-oxalato-μ-[trans-1,2-bis(piridil)eteno]cobre(II): (a) unidade assimétrica, (b) coordenação do Cu; (c) evolução do polímero	50
Figura 26	Representação ORTEP do polímero bidimensional	51
Figura 27	Representação ORTEP do arranjo estrutural formado no composto μ-oxalato-μ-[trans-1,2-bis(piridil)eteno]-cobre(II)	52
Figura 28	Representação da cela unitária do composto μ-oxalato-μ-[trans-1,2-bis(piridil)eteno]cobre(II), elipsóides de vibração com 30% de probabilidade , excluídos os átomos de hidrogênio.	53

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Relação entre o Espaço do Cristal e o Espaço de Patterson	32
Tabela 2	Picos de Patterson para os grupos espaciais Cc e C2/c	36
Tabela 3	Principais dados cristalográficos para o catena-tri-μ-cloro-μ-[trans-1,2-bis(4-piridil)eteno]cobre(I)	42
Tabela 4	Distâncias interatômicas (Å) com os desvios padrão entre parênteses para o catena-tri-μ-cloro-μ-[trans-1,2-bis(4-piridil)eteno]cobre(I)	45
Tabela 5	Ângulos interatômicos ($^{\circ}$) e seus respectivos desvios padrão entre parênteses para o catena-tri-μ-cloro-μ-[trans-1,2-bis(4-piridil)eteno]cobre(I)	46
Tabela 6	Dados cristalográficos e condições de refinamento para o μ-oxalato-μ-[trans-1,2-bis(piridil)eteno]cobre(II)	48
Tabela 7	Distâncias interatômicas (Å) com os desvios padrão entre parênteses para o μ-oxalato-μ-[trans-1,2-bis (piridil)eteno]-cobre(II)	51
Tabela 8	Ângulos interatômicos ($^{\circ}$) e seus respectivos desvios padrão entre parênteses para o μ-oxalato-μ-[trans-1,2-bis-(piridil)eteno]cobre(II)	52
Tabela 9	Ligações de hidrogênio não convencionais	53

RESUMO

Este trabalho apresenta uma parte introdutória que descreve os conceitos básicos da determinação de estruturas cristalinas e, na parte experimental, a determinação da estrutura cristalina e molecular, por difração de raios-X, de dois compostos de coordenação contendo cobre:

catena-tri- μ -cloro- μ -[trans-1,2-bis(4-piridil)eteno]cobre(I): Sistema cristalino monoclínico; grupo espacial $P2_1/c$; $a=3,7819(1)$; $b=15,0582(9)$; $c=10,8742(6)$ Å; $\beta=96,284(4)^\circ$; $Z= 4$ moléculas por cela unitária; $V=615,55(5)$ Å³; $D_c=2,040$ Mg.m⁻³. Os índices de discordância finais são: $R_{obs}=0,0465$; $R_{all}=0,1367$ com $GOF=1,13$ para 1243 reflexões observadas ($I>2\sigma(I)$) e 83 parâmetros refinados.

μ -oxalato- μ -[trans-1,2-bis(piridil)eteno]cobre(II): Sistema cristalino triclinico; grupo espacial $P\bar{1}$; $a=8,7948(5)$; $b=9,0228(5)$; $c=5,5172(3)$ Å; $\alpha=108,860(3)$, $\beta=109,895(3)$, $\gamma=97,572(3)^\circ$; $Z= 2$ moléculas por cela unitária; $V=374,92(4)$ Å³; $D_c=1,469$ Mg.m⁻³. Os índices de discordância finais são: $R_{obs}=0,0567$, $R_{all}=0,1544$ com $GOF=1,08$ para 1694 reflexões observadas ($I>2\sigma(I)$) e 97 parâmetros refinados.

Estes complexos são produtos da reação entre oxalato de potássio e cloreto de cobre(II) dihidratado. A síntese foi feita na presença de etanol e água utilizando o trans-1,2-bis(4-piridil)eteno (bpe) como ligante. Os compostos formados são cristalinos e estáveis ao ar.

ABSTRACT

This work presents a brief description about the basic concepts of X-ray crystallography and the experimental part contains the crystal and molecular structure determination of coordination compounds with copper, by X-ray diffraction.

Catena-tri- μ -chloro- μ -[trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethene]copper(I): monoclinic system, space group $P2_1/c$; $a=3.7819(1)$; $b=15.0582(9)$; $c=10.8742(6)$ Å; $\beta=96.284(4)^\circ$; $Z=4$; $V=615.55(5)$ Å³; $D_c=2.040$ Mg.m⁻³. The final disagreement indices are: $R_{obs}=0.0465$; $R_{all}=0.1367$; $GOF=1.13$ to 1243 observed reflections ($I>2\sigma(I)$) and $NPAR=83$.

μ -oxalate- μ -[trans-1,2-bis(pyridyl)ethene]copper(II): triclinic system, space group $P\bar{1}$; $a=8.7948(5)$; $b=9.228(5)$; $c=5.5172(3)$ Å; $\alpha=108.860(3)$, $\beta=109.895(3)$, $\gamma=97.572(3)^\circ$; $Z=2$; $V=374.92(4)$ Å³; $D_c=1.469$ Mg.m⁻³. The final disagreement indices are: $R_{obs}=0.0567$; $R_{all}=0.1544$; $GOF=1.08$ to 1694 observed reflections ($I>2\sigma(I)$) and $NPAR=97$.

These complexes are products in the reaction with potassium oxalate and copper(II) chloride dihydrate. The synthesis was made in presence of ethanol and water, using the trans-1, 2-bis(4-pyridyl)ethene (bpe) as ligand. The obtained compounds they are crystalline and the stable.

I – Introdução

Atualmente, existe um grande interesse na síntese de compostos para a obtenção de novos polímeros de coordenação, não somente por causa da fascinante diversidade estrutural, como as novas topologias deste tipo de composto, mas também, por suas propriedades, que vão além de aplicações promissoras, tais como: adsorção molecular, catálise, eletromagnetismo e fotoquímica [Greve e Naether, 2002; Meyer e Nockemann, 2001].

A síntese de novos polímeros de coordenação com propriedades químicas e físicas específicas, consiste em ligar íons de metais de transição através de ligantes multidentados que tenham N e O como átomos doadores. Dessa forma, estruturas multidimensionais são obtidas, com moléculas controladas através de uma escolha cuidadosa da natureza de coordenação do metal e das características estruturais dos ligantes orgânicos.

I.1 – O Ligante oxalato

Nos últimos anos, a química dos compostos que possuem oxalato como ligante tem se tornado uma área de pesquisa de grande interesse, sobretudo em decorrência da sua notável habilidade de mediar os efeitos eletrônicos entre centros metálicos, abrindo uma nova perspectiva na fabricação de novos materiais com propriedades magnéticas [Garcia-Couceiro, et al, 2006].

Assim, diversos compostos de cobre com este ligante têm sido sintetizados nos últimos anos [Castillo et al, 2001; Kitagawa et al, 1995]. Em relação ao oxalato, este íon pode se coordenar ao cobre de oito maneiras diferentes, sobretudo no modo de coordenação tipo ponte [Youngme et al, 2003] (Figura 1).

Figura 1 – Diferentes modos de coordenação do oxalato em relação ao cobre

A topologia e a dimensionalidade das redes poliméricas baseadas no ligante oxalato em ponte dependem essencialmente da forma ou das características dos ligantes orgânicos auxiliares usados para completar a esfera de coordenação do metal [Garcia-Couceiro et al, 2006].

1.2 – O ligante 1,2-trans-(4-piridil)eteno (bpe)

Os ligantes bipyridínicos têm sido muito empregados como espaçadores na preparação de polímeros de coordenação por possuírem uma unidade rígida e serem ligantes do tipo bidentados, podendo gerar um grande número de estruturas infinitas, dentre eles podemos destacar a estrutura do ligante 1,2-trans(4-piridil)eteno (Figura 2), conhecido como bpe: [Wenger et al., 2004; Vinicescu et al., 2002].

Figura 2 - O ligante 1,2-bis(4-piridil)eteno (bpe)

Um ligante em ponte como o bpe, pode ser extensamente usado com compostos inorgânicos para construir complexos supramoleculares estáveis e com geometria bem definida, em um conjunto extremamente controlado. O bpe possui uma estrutura espacial compreendendo grande sistema conjugado de ligações π e dois átomos de nitrogênio ativos, conseqüentemente, é especialmente requisitado para ligar dois centros metálicos, proporcionando o transporte de elétrons tão bem como a transferência de elétrons intramolecular foto-induzida, ou processos de transferência de energia. Em 1966, o bpe também foi usado na determinação espectrofotométrica de ozônio na atmosfera [Hauser e Bradley, 1996].

I.3 – Estruturas supramoleculares

Estruturas supramoleculares são entidades polimoleculares que resultam da associação espontânea de um número indefinido de componentes em uma fase específica, com características macroscópicas bem definidas dependendo de sua natureza (filmes, camadas, membranas, micelas, etc).

O acoplamento de espécies moleculares pode ser planejado de infinitas maneiras, porém a mais interessante é a que ocorre de forma espontânea e que leva à auto-organização estrutural. Esse fenômeno é bastante freqüente em sistemas biológicos e químicos e tem o seu exemplo mais simples no processo de cristalização [Toma, 1991].

Um cristal é um exemplo perfeito de uma entidade supramolecular e sua formação talvez seja o maior exemplo de reconhecimento mútuo de moléculas ou íons através de uma mistura de fatores geométricos e químicos para gerar um arranjo periódico [Desijaru, 1996].

Os polímeros supramoleculares surgem da junção da química dos polímeros e da química supramolecular, e envolvem a manipulação de interações e processos de reconhecimento molecular para gerar polímeros supramoleculares por meio de uma auto-organização estrutural de seus componentes através de uma cadeia principal ou pela associação através dos grupos laterais [Lehn, 1995].

I.4 – Supramolecularidade

A química supramolecular é um campo da ciência altamente interdisciplinar envolvendo a química, física, bioquímica, processos biológicos e propriedades mecânicas dos sólidos. Os desafios apresentados pela tecnologia atual e aplicações futuras, como dispositivos em nanoescala, catálise e maquinaria molecular, impulsionam este novo campo de pesquisa baseado na auto-organização de sub-unidades.

As espécies supramoleculares são caracterizadas pelo arranjo espacial de seus componentes, sua arquitetura e pela natureza das ligações que unem estes componentes. Tais espécies possuem estruturas bem definidas, discretas, além de propriedades conformacional, termodinâmica e cinética. Vários tipos de interações podem ocorrer, tais como: coordenação de íon metálico, forças eletrostáticas, ligações de hidrogênio, interações de Van der Waals, interações doador-receptor, etc. Suas forças de ligação mudam de fraca ou moderada como nas ligações de hidrogênio, para forte ou muito forte, na coordenação de íons metálicos [Lehn, 1995].

As principais forças intermoleculares que levam à formação de estruturas supramoleculares [Beer et al, 1999] são:

- **Ligação de hidrogênio:**

Das interações não-covalentes, a ligação de hidrogênio é a mais importante e ocorre entre um grupo doador fraco (D) e átomos aceptores (A) que possuam pelo menos um par de elétrons não compartilhado. As interações por ligação de hidrogênio são predominantemente eletrostáticas, da ordem de 1 a 3 dezenas de Kcal.mol^{-1} , e suas energias de ativação são baixas [Schneider e Yatsimirsky, 2000].

A ligação do hidrogênio linear (Figura 3a) é considerada a mais forte e comum. Um átomo de hidrogênio, H, pode também interagir com os dois átomos aceptores A, e este tipo de ligação é muitas vezes chamado de bifurcado (Figura 3b). Outros tipos que aparecem com menor frequência estão mostrados nas Figuras 3c e 3d. Muitas vezes o termo "bifurcado" é utilizado para as configurações (b) e (c) combinado com o termo tri-centrado [Schneider e Yatsimirsky, 2000].

Figura 3 - Tipos de ligações de hidrogênio

- **Interação π -stacking:**

Este tipo de interação ocorre entre sistemas que possuem anéis aromáticos. Interações atrativas podem ser do tipo face-to-face ou edge-to-face. As teorias atuais sugerem que esta força atrativa é de natureza eletrostática. Alguns receptores muito elegantes foram sintetizados empregando interações π -stacking, incluindo um receptor para a benzoquinona. Em muitos compostos, estas interações atuam de forma cooperativa com as ligações de hidrogênio polarizando o ligante e alterando as suas propriedades eletrônicas [Beer et al, 1999].

- **Interações eletrostáticas:**

As interações eletrostáticas estão baseadas na força de atração de Coulomb entre cargas opostas. As interações do tipo íon-íon não são direcionais, enquanto que nas interações do tipo íon-dipolo o dipolo deve estar apropriadamente alinhado para uma maior eficiência desta interação.

- **Forças de dispersão:**

Originam-se das interações eletrostáticas entre dipolos permanentes e/ou dipolos induzidos. São as forças atrativas resultantes de uma "flutuação" rápida dos elétrons, que ocorrem entre as moléculas, quando os dipolos instantâneos nas nuvens eletrônicas em torno de cada molécula interagem favoravelmente. Estas forças, entretanto, são extremamente fracas e de natureza muito geral dificultando o planejamento de receptores que possam obter vantagens deste tipo de interação.

- **Efeitos hidrofóbicos:**

É a força específica direcionada a associações apolares em soluções aquosas; Efeitos de solvatação: dependendo das contribuições relativas das energias do solvatação, a constante formação do complexo guest-host pode variar drasticamente de solvente para solvente [Goshe et al, 2002].

I.4.1 – Polímeros Supramoleculares

Em sistemas biológicos a organização de estruturas bem definidas, tais como as duplas hélices do DNA, é freqüentemente caracterizada por ligações de hidrogênio e outras interações fracas. Baseando-se em tais sistemas iniciaram-se as investigações de sistemas supramoleculares artificiais [Lehn, 1995]. Nos anos 90, a auto-organização supramolecular de espécies contendo metais de transição mostrou um potencial notável na síntese de arquiteturas supramoleculares.

A auto-organização é definida como uma organização espontânea de moléculas em agregados estruturados, estáveis e unidos não-covalentemente, ou então como interações não covalentes de duas ou mais sub-unidades moleculares para formar um agregado, cuja nova estrutura e propriedades são determinadas pela natureza e posicionamento dos componentes (Figura 4). Deve-se salientar que as supramoléculas auto-organizadas são normalmente favorecidas termodinamicamente em sistemas oligoméricos ou poliméricos, considerando-se os efeitos entálpicos e entrópicos [Lehn 1995].

Figura 4 - Complexo auto-organizado de Maverick

Outros exemplos interessantes de polígonos auto-organizados são os triângulos moleculares. Ao reagir $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$ com vários ligantes derivados do anel piridínico, Figura 5, observou-se a formação de dois diferentes macrociclos auto-organizados: um quadrado e um triângulo molecular. Ambos apresentam uma estrutura cíclica confirmada por RMN, já que nenhum sinal mostrando a ocorrência de composto polimérico ou de grupos não coordenados foi encontrado. Além disso, os produtos estão em equilíbrio, sendo a maior concentração do quadrado molecular. Este equilíbrio pode ser explicado a partir do ponto de vista termodinâmico: os quadrados moleculares são menos tensos e mais estáveis em termos de entalpia, enquanto que os fatores entrópicos favorecem o triângulo molecular que é organizado a partir de um número menor de componentes. A presença de efeitos estereoquímicos também pode influenciar no equilíbrio, favorecendo o quadrado ou o triângulo molecular.

Figura 5 - Auto-organização de espécies triângulos moleculares em equilíbrio com quadrados moleculares

Os quadrados moleculares (Figura 6) permanecem como sendo um dos mais simples, mas não os menos interessantes membros desta diversa família de organizações moleculares. Eles são espécies macrocíclicas que possuem ângulos de 90° na estrutura auto-organizada. Portanto, quaisquer complexos com geometrias quadrado planar, bipirâmide trigonal ou octaédrica podem ser utilizados como vértices nas espécies auto-organizadas [Lehn, 1995].

Figura 6 - Equilíbrio de espécies quadrados moleculares com triângulos moleculares.

II - Revisão teórica

II.1 - Introdução

Este capítulo apresenta uma revisão teórica dos fundamentos da difração de raios-X, mencionando-se a natureza dos raios-X e as leis que descrevem as condições de difração. Também são abordados os tópicos referentes às etapas do processo de determinação de estruturas cristalinas e moleculares, enfatizando-se a função de Patterson.

II.2 – Histórico

Os raios-X foram descobertos no final do século XIX a partir de experimentos com “tubos catódicos”. Estes tubos consistiam em um tubo de vidro submetido a vácuo interno, no qual era produzida uma alta diferença de potencial entre dois eletrodos metálicos, gerando um feixe de elétrons direcionado ao cátodo. Ao atingir o cátodo, os elétrons de alta energia cinética transferiam a energia na desaceleração, promovendo a retirada de elétrons das camadas mais internas dos átomos, levando-os assim a estados excitados. Com a volta do átomo ao estado fundamental, com a ocupação dos orbitais por elétrons das camadas mais externas, é emitida uma radiação eletromagnética de alta frequência. Esta radiação, por sua natureza desconhecida no final do século XIX, recebeu o nome de radiação X ou raios-X.

Em 1895, W. Röntgen ao trabalhar com um tubo de raios catódicos, verificou que estes raios passavam por materiais opacos à luz e ativavam anteparos fluorescentes ou filmes fotográficos. Observando também que todos os materiais eram, em maior ou menor grau, transparentes a estes raios, dependendo da densidade do material. Isso levou à utilização dos raios-X, na sua principal aplicação, a radiografia, que passou a ser utilizada em hospitais, e mais tarde pelas indústrias. Por sua descoberta, Röntgen recebeu o primeiro prêmio Nobel de Física.

Em 1912, Max von Laue ao estudar a difração de raios-X por cristais, conseguiu obter o primeiro diagrama de difração utilizando cristais de sulfato de cobre e, assim, formulou a teoria de difração de raios-X para estruturas tridimensionais. Esta teoria permitiu que Laue fosse condecorado, em 1914, com o prêmio Nobel de Física.

No mesmo ano (1912) Sir William Bragg e seu filho Lawrence Bragg apresentaram um trabalho sobre a difração de raios-X, utilizando um tratamento similar ao da reflexão da luz, trabalho este que também lhes conferiu o prêmio Nobel de Física em 1915.

II.3 - Natureza e difração dos raios-X

Atualmente, sabe-se que os raios-X são uma radiação pertencente ao espectro eletromagnético, situado entre a luz violeta e a radiação gama, com comprimento de onda (λ) entre 0,1 e 100 Å.

Os raios-X usados no estudo de sólidos e na determinação de estruturas são os de comprimento de onda compreendidos entre 0,5 e 2,5 Å, intervalo que corresponde à maioria das distâncias interatômicas.

Estes raios são gerados quando elétrons acelerados por uma alta diferença de potencial colidem com um alvo metálico. A desaceleração abrupta provoca a excitação de elétrons dos átomos do alvo que ao retornarem ao estado fundamental provocam a emissão de energia em forma de calor e de radiação [Cullity, 1978]. A Figura 7 apresenta o esquema de um tubo de raios-X.

Figura 7 - Esquema de um tubo convencional de geração de raios-X
[Giacovazzo et al, 1994]

Um tubo de raios-X consiste de uma ampola na qual estão presentes dois eletrodos (um cátodo, constituído por um filamento, normalmente de Tungstênio e um ânodo, constituído por um anteparo de metal). Entre os dois eletrodos é mantida uma grande diferença de potencial (da ordem de 50KV). O filamento é aquecido por uma baixa corrente e emite elétrons. Quando os elétrons colidem com o metal são rapidamente desacelerados e os átomos do alvo emitem raios-X em todas as direções; entretanto, deixam o tubo somente através das janelas. Essas janelas devem manter o vácuo dentro do tubo e serem transparentes aos raios-X, portanto seu material é normalmente de berílio.

A radiação emitida não depende somente da voltagem, pois cada elétron é desacelerado de forma diferente, como também do material do ânodo. Para estudo de difração este ânodo é usualmente de cobre ou molibdênio, cujos comprimentos de onda são da mesma ordem de grandeza das ligações químicas, sendo assim adequadas para o estudo das estruturas cristalinas. O espectro emitido é característico do elemento ânodo e pode ser exemplificado pela Figura 8.

Figura 8 - Espectro de emissão de raios-X em um alvo de molibdênio

Quando os elétrons atingem o alvo metálico em certas energias, eles são capazes de excitar seus elétrons, ionizando-os. Logo, um outro elétron de energia mais elevada ocupa esta vacância e emite um fóton. Assim, o comportamento de um espectro de raios-X pode ser explicado através de transições eletrônicas entre os níveis atômicos, ou seja, para cada transição de energia diferente corresponde a um comprimento de onda característico emitido. Na Figura 8 os dois picos que correspondem às linhas $K\alpha$ e $K\beta$ mostram duas diferentes

transições de energia dos elétrons das camadas M e L, respectivamente, para a camada K.

Para evitar que no experimento estejam comprimentos de onda indesejáveis, utiliza-se um filtro constituído por um material no qual a aresta de absorção se encontra exatamente na frequência da raia que se quer filtrar, como as linhas $K\beta$, por exemplo.

II.4 - Interação dos Raios-X com a Matéria

II.4.1 – Espalhamento por um elétron

Os raios-X são ondas eletromagnéticas que possuem campo elétrico e campo magnético associados, oscilando de modo senoidal no tempo.

Quando feixes de raios-X interagem com a matéria ocorrem dois processos de espalhamento, o coerente (ou Thomson) e o incoerente (ou Compton). Um elétron gera radiação quando é colocado em movimento oscilatório por um outro feixe de radiação que o encontre e, assim, passa a acelerar-se e desacelerar-se constantemente, emitindo radiação, sendo por isso considerado espalhador de radiação.

Quando a radiação emitida tiver o mesmo comprimento de onda da radiação que atinge o elétron livre, o espalhamento é dito coerente. Portanto, todos os raios espalhados por um único elétron têm a mesma relação de fase do feixe incidente.

Já quando existe perda de energia durante o movimento oscilatório, o espalhamento é dito incoerente [Cullity, 1978]. O campo elétrico oscila de forma perpendicular à direção de propagação da onda dos raios-X, em termos de uma função senoidal. Um exemplo pode ser visto na Figura 9, no qual um feixe de radiação encontra um elétron em O , que a partir daí é acelerado e espalha radiação em ondas esféricas ao longo de Z .

Figura 9 – Espalhamento da radiação por um elétron [Buerger, 1959]

O elétron é acelerado com força igual à magnitude do campo elétrico incidente multiplicado pela carga, $|E_0|e$, com aceleração, a , dada por:

$$a = \frac{|E_0|e}{m} \quad (1)$$

em que m é a massa do elétron.

Com base na intensidade da radiação espalhada num ponto qualquer (P), localizado a uma distância r do elétron espalhador e posicionado num ângulo ϕ em relação à direção do vetor aceleração deste elétron, a magnitude do campo elétrico em P será dada por:

$$P = |E| = \frac{ae}{rc^2} \sin \phi \quad (2)$$

onde c é a velocidade da luz.

Substituindo a aceleração descrita em (1), tem-se:

$$|I| = \frac{|E_0|e^2}{rmc^2} \sin \phi \quad (3)$$

Assim, a intensidade (I) da radiação em P , sendo proporcional ao quadrado da magnitude do campo elétrico, é dada como:

$$I = K |E|^2 = K \left[\frac{|E_0|e^2}{rmc^2} \sin \phi \right]^2 \quad (4)$$

onde, $K=c/4\pi$, e a razão entre a intensidade incidente e a espalhada é dada por:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{|I|^2}{|I_0|^2} = \left(\frac{e^2}{rmc^2} \sin \phi \right)^2 \quad (5)$$

Pela equação 5 pode-se concluir que apesar dos raios-X serem espalhados em todas as direções, a intensidade irá depender do ângulo entre o ponto observado e a direção da aceleração do espalhador.

II.4.2 – Espalhamento por um Átomo

Quando um feixe de raios-X encontra um átomo cada elétron irá espalhar a radiação coerente de acordo com a equação 5. Por esta expressão, pode-se ver que a intensidade máxima do feixe espalhado será obtida na direção do raio incidente, não importando o sentido ($\sin \pi/2$ ou $\sin 3\pi/2$).

Entretanto, levando-se em consideração que num átomo os elétrons espalhadores de radiação estão distribuídos de maneira não uniforme, ocorrerá interferência entre as ondas espalhadas pelos diferentes elétrons deste átomo. Desta maneira, a intensidade máxima somente será obtida na mesma direção e sentido do feixe incidente [Cullity, 1978].

Sendo assim, pode-se estabelecer que as ondas espalhadas por um átomo são simplesmente a soma das ondas espalhadas pelos seus elétrons constituintes. Sabendo-se que os elétrons de um átomo estão situados em pontos diferentes no espaço, isto gera a diferença de fases entre as ondas espalhadas por diferentes elétrons. Com isso, se o espalhamento está ocorrendo na direção de $2\theta=0$ (sendo 2θ o ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado), as ondas espalhadas por todos os elétrons estarão em fase e as amplitudes de todas as ondas espalhadas podem ser somadas diretamente.

A Figura 10 apresenta as ondas espalhadas pelos pontos *A* e *B* que estão em fase na frente de onda *XX'*. As ondas que formam a frente de onda *YY'* têm uma diferença de caminho, antes e depois do espalhamento, representada por *CB-AD*, fazendo com que fiquem fora de fase com relação às da frente de onda, *XX'*. Para existir a interferência destrutiva, esta diferença de caminho deve ser igual a meio comprimento de onda da radiação (λ).

Figura 10 – Diferença de fase no espalhamento por diversos elétrons num átomo [Cullity, 1978]

É importante salientar que a Figura 10 é apenas ilustrativa, uma vez que os elétrons não devem ser representados como pontos em órbitas definidas em torno do núcleo atômico, devendo-se pensar em densidade eletrônica e o movimento dos elétrons como função de onda.

II.4.3 – Fator de Espalhamento Atômico (f)

A expressão f é definida como o fator de espalhamento atômico, ou seja, descreve a eficiência de espalhamento de um átomo. Esta expressão indica a amplitude da onda espalhada por um átomo em função de $\sin\theta/\lambda$.

A eficiência de espalhar a radiação incidente é máxima na direção e sentido do feixe incidente, porém, ela sofre redução conforme aumenta o valor de $\sin\theta/\lambda$, devido à crescente interferência entre as ondas espalhadas pelos diferentes elétrons.

Considerando-se $\sin\theta/\lambda=0$, o fator de espalhamento atinge seu valor máximo, e corresponde ao número de elétrons do átomo. Se um determinado número de elétrons estivesse concentrado num único ponto, não ocorreria interferência destrutiva e conseqüentemente não haveria variação de f com $\sin\theta/\lambda$.

Na Figura 11 é apresentada uma curva típica de f em função de $\sin\theta/\lambda$ para o átomo de carbono.

Figura 11 – Curva de fator de espalhamento atômico versus $\sin \theta / \lambda$ [Stout e Jensen, 1968].

Como o volume do átomo também é determinante para a variação de f , já que quanto maior o volume maior deverá ser a interferência das ondas, o que ocorre como consequência é a queda no valor do fator de espalhamento.

Para comprovar tal fato, a Figura 12 apresenta uma comparação entre as curvas de f , para os íons Si^{4+} e O^{2-} , ambos com dez elétrons. Entretanto, como o silício tem menor volume que o oxigênio, a variação de seu f com $\sin \theta / \lambda$ é mais suave [Stout e Jensen, 1968].

Figura 12 – Curva de fator de espalhamento para íons isoeletrônicos [Stout e Jensen, 1968]

A influência da temperatura sobre o poder de espalhamento dos átomos é um fator de importância considerável. As curvas normais do fator de espalhamento, como mostradas nas Figuras 11 e 12, são calculadas com base na distribuição dos elétrons num átomo estacionário, no entanto, na realidade os átomos estão sempre vibrando, ou seja, variando sua posição em torno de um ponto [Stout e Jensen, 1968].

Sendo assim, a magnitude da vibração atômica, é dependente da temperatura, da massa do átomo e das forças intermoleculares e que o mantêm no cristal.

Como o efeito da vibração está relacionado com o espalhamento da nuvem eletrônica, isto causa um aumento do volume médio do átomo e conseqüentemente uma redução na sua eficiência de espalhamento da radiação. Então, a variação no poder de espalhamento do átomo é dada pela expressão:

$$\exp[-B(\sin^2 \theta)/\lambda^2] \quad (6)$$

onde: $B = 8\pi^2 u^2$, e u^2 é a amplitude quadrática média da vibração.

A partir desta consideração, o fator de espalhamento atômico é definido como:

$$f = f_0 \exp\left[-B \frac{(\sin^2 \theta)}{\lambda^2}\right] \quad (7)$$

Para ser obtida uma estimativa do valor de B para a estrutura completa, são efetuadas considerações matemáticas que irão gerar um método o chamado Método Gráfico de Wilson [Stout e Jensen, 1968].

II.4.4 – Fator de Estrutura (espalhamento por um cristal)

O fator de estrutura é resultante das ondas espalhadas por átomos nos planos hkl da cela unitária. Assim, se cada onda, tem amplitude igual a f (fator de espalhamento atômico) e fase ϕ com relação à origem da cela, então, o fator de estrutura, F_{hkl} , é expresso como:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (8)$$

Como a exponencial desta equação 8 é uma grandeza complexa, para facilitar a compreensão de algumas de suas propriedades, o fator de estrutura está representado no diagrama de Argand, na Figura 13 [Ladd e Palmer, 1994].

Figura 13 – Diagrama de Argand [Ladd e Palmer, 1994]

Assim, F_{hkl} pode ser decomposto em suas componentes A e B:

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (9)$$

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (10)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (11)$$

$$|F_{hkl}| = F \exp(i\phi_{hkl}) \quad (12)$$

$$|F_{hkl}| = \sqrt{A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2} \quad (13)$$

$$|F_{hkl}| = \sqrt{\left[\sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 + \left[\sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2} \quad (14)$$

O fator de estrutura inclui a amplitude das ondas espalhadas pelos átomos da cela unitária e as fases em relação à origem da mesma. Entretanto, as posições atômicas devem ser extraídas a partir dos dados da densidade eletrônica e da resolução das fases das ondas difratadas, que não são obtidas diretamente do experimento de difração.

Então, como o experimento de difração de raios-X fornece apenas as intensidades dos feixes de raios-X que são proporcionais ao quadrado das amplitudes das ondas, não dispondo diretamente das fases:

$$I \propto |F_{hkl}|^2 \quad (15)$$

A densidade eletrônica pode ser expressa através de uma expressão matemática que descreve o fenômeno físico da difração. Isto ocorre denotando-se a densidade eletrônica como uma transformada de Fourier cujo coeficiente é o fator de estrutura.

Sabendo-se que densidade eletrônica (ρ) é o número de elétrons por unidade de volume, então o número de elétrons em qualquer elemento de volume (dv) será $\rho(xyz)dv$, que na forma exponencial torna-se $\rho(xyz)\exp 2\pi i(hx+ky+lz)dv$.

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (16)$$

ou,

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left[-2\pi i\left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c}\right)\right] \quad (17)$$

É importante salientar que no ponto xyz a densidade eletrônica é calculada pelos pontos $x_j y_j z_j$ (do fator de estrutura) que representam as posições atômicas na estrutura.

II.5 – A lei de Bragg

Em 1912, Max von Laue mostrou que o fenômeno de difração dos raios-X poderia ser descrito em termos de difração por uma grade tridimensional, evidenciando assim, a natureza ondulatória desta radiação e a característica periódica da distribuição dos átomos de uma estrutura cristalina.

No mesmo ano, W. Bragg evidenciou a semelhança entre a difração e a reflexão ordinária, deduzindo uma equação simples considerando a difração como uma reflexão por planos dentro de um cristal.

Segundo Bragg, um feixe de raios-X incidente terá uma interferência construtiva para a difração somente quando alguns ângulos, entre este feixe e os

planos do retículo cristalino, forem satisfeitos (Figura 14).

Figura 14 – Representação gráfica da Lei de Bragg para difração dos raios-X [Buerger, 1966]

Na Figura 14 cada plano da rede é considerado como um potencial refletor da radiação incidente. A diferença de percurso entre dois raios vizinhos, que diferem por $GY + YH$, depende do ângulo entre o feixe incidente e o plano.

Ocorrerá interferência construtiva quando $GY + YH$ for igual a um número inteiro de comprimento de onda (n), ou seja, for verificada a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (18)$$

onde: λ simboliza o comprimento de onda da radiação monocromática incidente; n é a ordem de difração; θ o ângulo de incidência e d_{hkl} o espaçamento entre os planos difratantes.

Nesta proposição foi considerada apenas a reflexão por um plano. Em cristais, entretanto, muitas centenas de milhares de planos compõem o cristal como um todo; e sob estas condições o máximo de difração será bem definido e idealmente ocorrerá somente para valores de θ que satisfaçam a equação 18.

II.6 – Esfera de Ewald

Segundo a lei de Bragg os planos do cristal comportam-se como se estivessem “refletindo” a radiação incidente e daí surge o termo reflexões hkl . Assim sendo, uma mesma família de planos pode originar reflexões em mais de um valor

II.7 – Os índices de Miller

Os índices de Miller têm por finalidade indexar as faces de um cristal regular e são genericamente designados por h, k, l [Ladd e Palmer, 1994].

Pode-se obtê-los sem o conhecimento prévio da cela unitária basta apenas escolher no cristal três eixos (a, b, c), cuja simetria seja compatível com a do grupo pontual do cristal. O plano, cujos índices deseja-se determinar irá cortar os eixos em pontos que distarão da origem. Os três menores números inteiros que tenham o menor múltiplo comum serão os índices de Miller para este plano.

Figura 16 – (a) Representação dos parâmetros de uma cela unitária; (b) Representações dos planos e seus correspondentes índices de Miller

Os parâmetros que definem uma cela unitária estão representados na Figura 16a. A Figura 16b mostra alguns planos e os índices de Miller a eles atribuídos.

II.8 – Coleta de dados

Para a determinação de estruturas moleculares é necessário medir as intensidades das reflexões usando amostras monocristalinas através de contagem de fótons em detectores. No Laboratório de Cristalografia do DQFM/IQSC/USP, as medidas das intensidades dos feixes difratados são coletadas no difratômetro CAD4, da Enraf Nonius [Enraf Nonius, 1990].

II.8.1 – Difratômetro Automático CAD4

Este difratômetro foi introduzido pela primeira vez, em 1969, na Reunião Internacional de Cristalografia em Stony Brook.

O CAD4 adota uma geometria (kappa) associada a um sistema de ângulos que oferece vantagens quando comparada com a geometria Euleriana, pois diminui as obstruções físicas no equipamento e aumenta o espaço para facilitar o uso de acessórios de baixa temperatura e de controle de seus efeitos durante a coleta de dados.

A geometria do difratômetro CAD4 (Figura 17) ilustra que o feixe incidente e difratado, a ser medido, encontram-se no plano denominado horizontal, mostrando também os quatro graus de liberdade do aparelho.

A cabeça goniométrica é montada na direção do eixo azimutal ϕ , que se apóia sobre o bloco kappa. Este, por sua vez, gira ao redor do eixo κ e é montado no bloco ω , que se conecta a base do difratômetro e corresponde ao terceiro movimento rotacional do cristal, efetuando o giro em torno do eixo ω . O quarto eixo rotacional, 2θ , corresponde ao movimento do detector e é paralelo ao eixo ω .

Figura 17 – Esquema do Difratômetro Automático CAD4.

O cristal é colocado no centro do difratômetro no qual situa-se um plano perpendicular ao eixo ω (o chamado plano horizontal), no qual são medidas as intensidades e as direções do feixe difratado.

A construção de um sistema de coordenadas cartesianas x, y, z possibilita a caracterização da direção do feixe de raios-X incidente como sendo a direção do eixo x e o eixo z tem a mesma direção que o eixo ω sendo y perpendicular aos dois anteriores.

O monocristal que é montado na cabeça goniométrica do difratômetro deve apresentar dimensões milimétricas (décimo de mm), para que possa ser integralmente banhado pelo feixe incidente.

A determinação de uma estrutura cristalina exige que se conheça a unidade de repetição - a cela unitária - e como seus constituintes estão arranados dentro dela, pois as propriedades observadas para a cela são válidas para todo o cristal.

A cela unitária caracteriza-se por três parâmetros lineares (a , b e c) e três parâmetros angulares (α , β e γ). Os valores numéricos desses parâmetros, relacionados à simetria de empacotamento dos átomos constituintes do cristal, geram os diferentes tipos de cela que representam os sistemas cristalinos [Ladd e Palmer, 1994].

Para obter a cela unitária de um cristal é necessário que o difratômetro registre as posições angulares de até 25 reflexões não co-planares, centradas automaticamente pela varredura de uma certa região do espaço recíproco, especificada pelo operador do equipamento e que fornecerá a matriz de orientação do cristal.

Para a indexação das reflexões encontradas e, portanto do estabelecimento dos parâmetros de cela, é formado um conjunto de vetores (V), no sistema cartesiano, contendo os vetores de espalhamento (matriz R), calculados a partir de algumas ou de todas as reflexões encontradas (até um máximo de 25) e dos vetores soma e diferença ($R_i \pm j$), de cada combinação de dois vetores de espalhamento.

Dentro do conjunto então formado são selecionados três vetores que obedecem as seguintes condições:

R_1 deve ser o menor vetor do conjunto;

R2 deve ser o menor entre os vetores restantes e, ser o mais perpendicular possível a R1;

R3 deve ser o menor entre os vetores restantes e, se possível, perpendicular ao plano formado por R1 e R2.

O conjunto desses três vetores constitui a matriz de orientação R que deverá conter os três vetores de uma cela unitária recíproca.

$$R = \begin{vmatrix} R(1,1) & R(1,2) & R(1,3) \\ R(2,1) & R(2,2) & R(2,3) \\ R(3,1) & R(3,2) & R(3,3) \end{vmatrix} \quad (21)$$

O objetivo, nesta fase inicial do trabalho, consiste na determinação da cela reduzida, isto é, aquela que tem como arestas as três menores translações não coplanares da rede, e que apresentem os ângulos interaxiais mais próximos de 90°.

Uma vez obtida a matriz R, a indexação é feita através da seguinte expressão:

$$R^{-1} \begin{vmatrix} x_j \\ y_j \\ z_j \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} h_j \\ k_j \\ l_j \end{vmatrix} \quad (22)$$

Determinada a cela unitária reduzida e, assim a seguir conhecido com segurança o sistema cristalino, programa-se a seqüência da coleta de dados de intensidade. Após as definições do intervalo angular de rotação do cristal e do ângulo de varredura são iniciadas as buscas das condições de reflexão do cristal.

II.9 - Redução de dados

As informações sobre a estrutura são obtidas através das medidas das intensidades das ondas difratadas. Estas intensidades são diretamente proporcionais às amplitudes quadráticas dos fatores de estrutura, expresso pela equação 15, que correspondem à soma das ondas espalhadas por cada átomo constituinte do cristal.

Os dados coletados, das intensidades das reflexões, devem ser ajustados e corrigidos por fatores geométricos e físicos que afetam o processo de medida para se obter os módulos dos fatores de estrutura, $|F_{hkl}|$ ou $|F_{obs}|$. São eles:

- **Polarização:** Esta correção deve ser feita, pois o feixe de raios-X incidente não é polarizado enquanto que os raios difratados o são. Utilizado o difratômetro CAD4 a radiação incidente pode ser parcialmente polarizada utilizando-se um cristal de grafite para monocromatizar o feixe incidente e o grau de polarização dependerá da qualidade deste cristal [Ladd and Palmer, 1994];
- **Lorentz:** a correção das intensidades por este fator é necessária tendo em vista que para uma dada velocidade de rotação do cristal, diferentes pontos do retículo recíproco atravessarão a esfera de Ewald em velocidades diferentes [McIntyre e Stansfield, 1988];
- **Absorção:** pois ocorre uma diminuição progressiva da sua intensidade ao atravessar o material. Para os dados coletados no difratômetro CAD4 pode-se utilizar, para a correção da absorção, o método semi-empírico PSISCAN [North et al, 1968].

Assim, os módulos dos fatores de estrutura podem ser relacionados com as intensidades pela relação:

$$|F_{hkl}| = |F_{obs}| \propto \sqrt{I} \quad \text{ou} \quad |F_{hkl}| = \sqrt{\frac{I_{obs}}{A.Lp}} \quad (23)$$

onde: L: Fator de Lorentz; p: fator de polarização; I_{obs} : intensidade medida e A: fator de absorção.

As intensidades então corrigidas, dependem agora somente dos átomos contidos no cristal.

II.10 – O Problema da Fase

A dificuldade fundamental para a determinação direta da estrutura cristalina por meio da análise da densidade eletrônica, representada pela série de

Fourier, é a ausência das componentes relativas às fases dos feixes difratados medidos experimentalmente [Cullity, 1978].

Somente as intensidades e, portanto, as amplitudes dos raios difratados podem ser medidas. Toda informação com respeito à fase é perdida. Tornando-se, então, impossível determinar a estrutura diretamente das medidas do padrão de difração registrado. A situação aqui abordada constitui o obstáculo básico para a determinação de qualquer estrutura cristalina, e é conhecida como “o problema da fase”.

Para solucionar este problema da fase, foram desenvolvidos métodos matemáticos para a determinação de fases e, conseqüentemente, para a localização dos átomos na cela unitária. Os principais métodos utilizados são os Métodos Diretos e a Função de Patterson.

Os Métodos Diretos são puramente matemáticos e permitem determinar a fases de um certo arranjo de F_{hkl} , através de informações físicas e químicas do sistema [Schenk, 1991]. Já o Método de Patterson, por ter sido utilizado na resolução das estruturas aqui apresentadas, será discutido com maior minúcia.

II.11 – Método de Patterson

O método de determinação das posições atômicas dos átomos com número de elétrons maior que 11 (chamados pesados), diretamente das amplitudes das reflexões medidas, foi desenvolvido por Patterson [Ladd e Palmer, 1994] em 1934, a partir do estudo de difração por líquidos.

Em 1934, Patterson divulgou uma nova série de Fourier que poderia ser calculada diretamente, a partir da intensidade difratada obtida nos dados experimentais. Entretanto, como a informação da fase não é requerida na função de Patterson, o resultado não pode ser interpretado como um indicador de posições atômicas, mas preferencialmente como uma coleção de vetores interatômicos com uma origem comum.

Patterson conduziu a formulação de suas séries usando a teoria de Debye sobre o espalhamento de raios-X por líquidos. A função de Patterson é de grande importância na análise de estruturas por difração de raios-X, desde que existam na estrutura átomos com um número grande de elétrons (acima de 11).

Atualmente, esse método desempenha papel fundamental na resolução de estruturas de moléculas muito grandes como as proteínas, por exemplo.

II.11.1 – Propriedades da Função de Patterson

Considerando-se a forma original da função de Patterson, antes de ser transformada na representação de Fourier, para o caso unidimensional

$$A_u = \frac{1}{a} \int_0^a \rho(x) \rho(x+u) dx \quad (24)$$

observa-se que esta expressão é simplesmente o valor médio do produto da densidade eletrônica nos dois extremos (início e fim) de um vetor de comprimento fracionário u .

Uma vez que a densidade eletrônica é periódica, com período a , isto significa que a equação (24) apresenta o valor médio, no período da cela unitária, dos produtos de locais de densidade eletrônica separados por um dado vetor u .

Um valor alto da função (24) pode ocorrer somente se, em algum lugar do período a , existirem grandes valores de densidade eletrônica separados pela distância u .

Esta relação entre a variação de densidade eletrônica e a função (24) está ilustrada na Figura 18.

Figura 18 – Relação entre a variação de densidade e a função de Patterson.

A variação da densidade eletrônica na cela de comprimento a está representada na Figura 18a. A função tem três máximos, denominados 1, 2 e 3, cada um corresponde ao centro de um átomo.

Entre os átomos, a densidade eletrônica tem valores desprezíveis. Os máximos estão separados uns dos outros por três vetores de comprimento $u_{1,2}$, $u_{2,3}$ e $u_{1,3}$, assim como pelos seus vetores reversos $u_{2,1}$, $u_{3,2}$ e $u_{3,1}$. Para cada uma destas separações, o produto da densidade eletrônica no final dos vetores é grande. Isto ocorre porque em uma região, ele engloba dois átomos.

Por consequência, a função (24) tem valores altos em seis pontos, Figura 18b, cujos valores particulares de u , apresentam picos de densidade eletrônica $u_{1,2}$, $u_{2,3}$, $u_{1,3}$, $u_{2,1}$, $u_{3,2}$ e $u_{3,1}$.

Para qualquer valor de u que não atravessa picos na Figura 18a, como o u_g , por exemplo, o produto das densidades eletrônicas nos extremos de um vetor de comprimento u_g , nunca apresenta valores muito altos. Conseqüentemente, o valor médio do produto é pequeno. Como o valor médio do produto de densidade eletrônica só apresenta altos valores quando u atravessa picos na função de densidade eletrônica, estes valores são picos na função de Patterson.

Esta relação entre os picos da função densidade eletrônica e os picos da função de Patterson podem ser estendidos para os casos bi e tridimensionais.

Na função de Patterson tridimensional, as densidades eletrônicas estão em dois pontos cujas coordenadas são xyz e $x+u, y+v, z+w$ e a interpretação vetorial destas coordenadas é a mesma que a apresentada na Figura 18a.

As coordenadas xyz são as componentes de um vetor $\vec{r}_1$ e as coordenadas $x+u, y+v$ e $z+w$ são as componentes de um vetor $\vec{r}_2$:

$$\vec{r}_2 = (x+u)\vec{a} + (y+v)\vec{b} + (z+w)\vec{c} \quad (25)$$

$$\vec{r}_1 = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (26)$$

A diferença destes dois vetores é o $\vec{q}$. Sua forma analítica é encontrada subtraindo-se (45) de (44):

$$\vec{q} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (27)$$

Este vetor determina um ponto particular no “plano de Patterson”, Figura 19b, cujas componentes são u , v e w .

Figura 19 – (a) Espaço do cristal; (b) Espaço de Patterson.

A função de Patterson em uvw , Figura 19b, é o valor médio do produto de densidade eletrônica em xyz e $x+u, y+v, z+w$, com x, y e z que podem variar de 0(zero) até a unidade, enquanto que u, v e w são mantidos constantes.

Isto é o mesmo que dizer que a função de Patterson em um ponto particular no final de um vetor $\vec{q}$ no espaço de Patterson, é o valor médio do produto das densidades eletrônicas de dois finais do mesmo vetor $\vec{q}$ no espaço cristalino. Obviamente o valor desta média é grande se o vetor tiver magnitude e direção para atravessar os centros de dois átomos no espaço cristalino, como m e n representados na Figura 19a.

Então, se houver picos na função densidade eletrônica nos dois finais de um vetor mn , haverá um conseqüente pico na função de Patterson no final de um vetor mn no “plano de Patterson”.

A função de Patterson também apresenta outro tipo de pico que ainda não foi mencionado. Quando o comprimento do vetor passa a assumir valores crescentes é porque passa por regiões que contêm um átomo.

Quando $q = 0$, o produto da densidade eletrônica no final do vetor inclui os produtos da densidade eletrônica em cada átomo por ele mesmo. Então, o produto médio da densidade eletrônica quando $u = 0, v = 0$ e $w = 0$ é muito alto e cada átomo presente no período contribui para que isto ocorra. Este “pico da origem” é uma característica de toda função de Patterson.

Foi observado no exemplo unidimensional (Figura 18) que para cada vetor interatômico, chamado $u_{1,2}$, existe um vetor interatômico reverso, onde $u_{2,1} = -u_{1,2}$. Uma vez que estes dois vetores são centrossimétricos, isto significa que a função de Patterson é necessariamente centrossimétrica. A origem desta centrossimetria pode ser vista de uma maneira interessante pela representação de Fourier da função de Patterson. O exponencial pode ser expresso na forma de seus componentes reais e imaginários de acordo com a seguinte relação:

$$e^{i\phi} = \cos\phi + i \sin\phi \quad (28)$$

Quando ocorre a substituição do exponencial pela forma 24, a representação de Fourier da equação de Patterson pode ser escrita como:

$$\mathbf{A}_{(u)} = \frac{1}{a^2} \sum_h |\mathbf{F}_h|^2 (\cos 2\pi hu + i \sin 2\pi hu) \quad (29)$$

De acordo com a lei de Friedel, F_h e F_{-h} têm magnitudes iguais, mas fases opostas. Então, $|F_h|^2$ e $|F_{-h}|^2$ têm magnitudes iguais e também fases idênticas. Então, na somatória da equação (29) ocorrem os seguintes termos para valores positivos e negativos de $\bar{h}$:

$$\begin{aligned} & |\mathbf{F}_h|^2 \cos 2\pi hu \\ & |\mathbf{F}_{\bar{h}}|^2 \cos 2\pi \bar{h} u = |\mathbf{F}_h|^2 \cos 2\pi hu \\ & |\mathbf{F}_h|^2 i \sin 2\pi hu \\ & |\mathbf{F}_{\bar{h}}|^2 i \sin 2\pi \bar{h} u = -|\mathbf{F}_h|^2 i \sin 2\pi hu \end{aligned}$$

Assim, eles cancelam-se um ao outro em pares, assumindo a seguinte forma:

$$\mathbf{A}_{(u)} = \frac{1}{a^2} \sum_h |\mathbf{F}_h|^2 \cos 2\pi hu \quad (30)$$

Esta função é centrossimétrica, pois ela apresenta resultados idênticos para valores positivos e negativos do parâmetro u . Nota-se que o caráter centrossimétrico da função de Patterson depende das magnitudes idênticas de F_h e $F_{\bar{h}}$ ou, na função de Patterson mais geral, das magnitudes idênticas de F_{hkl} e $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$.

As características mais importantes da função de Patterson podem ser descritas da seguinte maneira:

Na função densidade eletrônica, as localizações dos picos correspondem aos centros dos átomos na estrutura cristalina. Estes picos, no caso tridimensional, estarão localizados em relação a uma mesma origem na cela cristalina, através dos vetores $m, n, p, \dots$. Os átomos nos finais destes vetores podem ser designados por $m, n, p, \dots$, respectivamente.

Para cada par possível de picos na função densidade eletrônica, como $m:n$, $m:p$, $n:p$, ..., existe um pico na função de Patterson. Em outras palavras, há tantos picos na função de Patterson, quanto há pares de picos na função densidade eletrônica. Portanto, as localizações dos picos na função de Patterson estão nos finais dos vetores que radiam de uma origem comum e estes vetores estão relacionados com a diferença dos vetores $m, n, p, \dots$, na função densidade eletrônica. A relação, entre os picos de Patterson e a localização dos átomos no cristal, está descrita na Tabela 1

Tabela 1 – Relação entre o Espaço do Cristal e o Espaço de Patterson

<i>Picos – Plano Cristalino</i>			<i>Picos – Plano de Patterson</i>		
<i>Átomo</i>	<i>Vetor</i>	<i>Coordenadas do átomo</i>	<i>Picos</i>	<i>Vetor</i>	<i>Coordenadas do Pico</i>
M	$\vec{m}$	$x_1 y_1 z_1$	mn	$\overrightarrow{mn}$	$x_2 - x_1, y_1 - y_2, z_2 - z_1$
N	$\vec{n}$	$x_2 y_2 z_2$	mp	$\overrightarrow{mp}$	$x_3 - x_1, y_3 - y_1, z_3 - z_1$
P	$\vec{p}$	$x_3 y_3 z_3$	np	$\overrightarrow{np}$	$x_3 - x_2, y_3 - y_2, z_3 - z_2$

Uma vez que um vetor de magnitude zero tem uma densidade eletrônica que atravessa o centro de cada átomo, a função de Patterson contém um pico correspondente a cada átomo e a localização comum destes picos está na origem de Patterson. Isto significa que, não existe somente um pico na função de Patterson para cada par de átomos $m:n$, nos quais m e n são diferentes, mas há também picos para cada um dos pares $m:n$, $n:n$, $p:p$, nos quais os dois átomos do par são iguais.

Uma vez que a função de Patterson é centrossimétrica, todo pico para um par de átomos $m:n$ tem um pico correspondente que é centrossimetricamente localizado para o par $n:m$. Picos correspondentes para átomos que combinam entre

si, como m:m, n:n, são centrossimétricos e, portanto cada um deles é seu próprio correspondente centrossimétrico.

Como consequência dos itens anteriores, o número total de picos na função de Patterson pode ser enumerado pelo resultado de uma simples matriz quadrada. Se os vários átomos no cristal são denominados a, b, c, d,..., e suas combinações como a:a são permitidas e se toda combinação como a:b tem um correspondente b:a, então o número total de combinações permitidas pode ser enumerado como todas as combinações de a, b, c, d,..., com eles próprios:

$$\begin{array}{ccccccc}
 a:a & a:b & a:c & a:d & . & . & \\
 b:a & b:b & b:c & b:d & . & . & \\
 c:a & c:b & c:c & c:d & . & . & \\
 d:a & d:b & d:c & d:d & . & . & \\
 . & . & . & . & . & . & .
 \end{array} \tag{31}$$

Se o número total de átomos na cela cristalina é N, isto mostra que há n^2 picos na função de Patterson. As combinações na diagonal principal são do tipo a:a Isto representa N picos na origem. Há então, apenas $N^2 - N = N(N - 1)$ picos fora da origem. As combinações na matriz são simétricas em relação à diagonal principal e são do tipo a:b, b:a. Estas combinações representam os correspondentes centrossimétricos no plano de Patterson.

Infelizmente, os $N(N - 1)$ picos fora da origem na função de Patterson não são sempre resolvidos. Supondo que N átomos da cela cristalina sejam fisicamente resolvidos e que eles também possam ser resolvidos pela representação de Fourier, pelo uso dos chamados coeficientes de Fourier no plano de Patterson, estes N átomos determinam N^2 picos. Isto ainda pode ser representado pelos r coeficientes de Fourier.

Não há necessariamente uma segurança de que se os coeficientes de Fourier puderem resolver N átomos, eles também possam resolver N^2 átomos; certamente, no geral, eles não podem. Este fato é agravado se um vetor no plano cristalino de um átomo **a** até um átomo **b** for igual ou paralelo a um outro vetor de um átomo **c** a um átomo **d** pois quando estes vetores forem transferidos para a origem comum da Patterson, eles serão coincidentes. Então, os dois picos nos finais dos vetores são coincidentes e não resolvidos.

II.11.2 – As características dos picos de Patterson

A interpretação do mapa de Patterson é mais proveitosa quando efetuada em conexão com a simetria do cristal estudado.

Os picos encontrados nos mapas de Patterson, como esperado, são provenientes de átomos artificiais com distribuições eletrônicas artificiais específicas. Para cada pico geral de Patterson, existem dois átomos correspondentes na estrutura do cristal.

Considerando-se que estes átomos contenham Z_1 e Z_2 elétrons, respectivamente, e que seus poderes de espalhamento sejam f_1 e f_2 , respectivamente, o pico no mapa de Patterson correspondente a este par de átomos aparece como a representação de Fourier de um átomo artificial cuja força de espalhamento é proporcional a $f_1 f_2$, ou seja, o número total de elétrons no pico de Patterson é proporcional a $Z_1 Z_2$. Então, a área do pico de Patterson correspondente à síntese unidimensional ou ao volume do pico em uma projeção de Patterson bidimensional é proporcional a $Z_1 Z_2$. O pico de Patterson correspondente aos pares de átomos pode ser explorado quantitativamente, lembrando-se que o valor da função de Patterson é a média do produto de densidade eletrônica nos extremos do vetor $\mathbf{U}$ [Ladd e Palmer, 1994].

Em resumo tem-se que somente pares de átomos pesados (com número de elétrons grande, usualmente $Z > 11$) da estrutura têm picos de Patterson notórios. Pares de átomos com número atômico pequeno possuem picos que são geralmente encobertos e, conseqüentemente, irreconhecíveis como átomos. Se a identificação dos picos de Patterson é possível, em casos favoráveis, ficam determinadas as coordenadas dos átomos pesados.

A fase do átomo pesado geralmente domina a soma das fases entre os átomos da cela, e assim a fase calculada com a posição do átomo pesado é uma boa aproximação da fase total do fator de estrutura.

II.11.3 - Seções e linhas de Harker

Os elementos de simetria do grupo espacial cristalino levam a relações de posições entre os átomos que podem ser úteis na interpretação dos vetores de Patterson [Buerger, 1959].

Relembrando que uma a cela de Patterson possui o mesmo conteúdo da cela unitária, mas que os picos de Patterson são provenientes da distribuição da "densidade vetorial" nesta mesma cela, através da utilização dos elementos de simetria é possível encontrar a posição dos átomos, por relações de simetria [Ladd e Palmer, 1994].

Se na cela unitária existirem 2 átomos relacionados por operações de simetria com componentes translacionais, os picos no mapa de Patterson, provocados pela superposição destes, estarão em regiões especiais denominadas linhas ou seções de Harker [Stout e Jensen, 1973].

Como exemplo, pode ser citado um grupo espacial que contém um eixo de ordem 2. Supondo que este eixo de ordem 2 seja paralelo ao eixo c e que passe pela origem da cela unitária, pela operação de simetria, deve existir um átomo com coordenadas (x, y, z) e outro com coordenadas (-x, -y, z). O pico de Harker produzido pela existência deste eixo corresponderá ao vetor 2x, 2y, 0 (Seção) no mapa de Patterson

Os picos de Harker produzidos por um eixo 2 paralelo ao eixo c encontram-se no plano definido pelos vetores a e b com coordenadas (u, v, 0) no qual as coordenadas atômicas serão $x = u/2$, $y = v/2$ e a coordenada z poderá assumir qualquer valor.

Para uma reflexão com translação igual a 1/2, perpendicular ao eixo c com as posições atômicas x, y, z e $\frac{1}{2} + x$, y, $\bar{z}$ seria gerado no mapa de Patterson um

pico do tipo $-\frac{1}{2}$, 0, 2z (Linha).

Pode-se notar que a existência de translação produzida pelo plano de deslizamento translada o espaço geométrico dos picos de Harker em uma reta paralela ao vetor c e que passa pelo ponto (1/2, 0, 0).

Algumas vezes a decisão sobre o grupo espacial é feita baseada na análise das seções e linhas de Harker. Como exemplo, pode-se citar a diferenciação

dos grupos espaciais C2/c e Cc, uma vez que por meio da análise das intensidades de difração verifica-se que a cela unitária é centrada "C" assim como a presença de um plano de deslizamento "c" porém, a análise das extinções sistemáticas não fornece dados conclusivos a respeito do grupo espacial. Examinando a Tabela 2 verifica-se que a simetria corresponde a do grupo espacial C2/c, apresenta linhas e seções de Harker no mapa de Patterson, já o grupo Cc apresenta apenas as seções, podendo desta forma constatar qual grupo espacial é o correto.

Tabela 2- Picos de Patterson para os grupos espaciais Cc e C2/c

pico	Grupos Espaciais		vetor	Picos da Patterson		tipo
	Cc	C2/c		Cc	C2/c	
	Posições gerais	Posições gerais				
1	x y z	x y z	1-2	2x 2y 2z	2x 2y 2z	
2		$\bar{x} \bar{y} \bar{z}$	1-3	2x - + 2y		

ERROR: rangecheck
OFFENDING COMMAND: .buildcmap

STACK:

-dictionary-
/WinCharSetFFFF-V2TT9BF4ACCA
/CMap
-dictionary-
/WinCharSetFFFF-V2TT9BF4ACCA

III - ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DE COMPOSTOS DE COBRE COM O LIGANTE TRANS-1,2-BIS(4-PIRIDIL)-ETENO

III.1 – Introdução

Neste capítulo estão descritos os procedimentos utilizados e os resultados obtidos na determinação das estruturas cristalinas e moleculares de dois complexos de coordenação contendo o ligante trans-1,2-bis(4-piridil)eteno com o metal cobre.

Os compostos foram sintetizados no Laboratório de Química Inorgânica do Instituto de Química de Araraquara, sob a orientação do Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro.

Os dois compostos foram obtidos na mesma síntese sendo que, um dos composto cristalizou-se na cor marrom e o outro na cor azul. Os compostos foram preparados via síntese hidrotérmica utilizando uma mistura de oxalato de potássio, cloreto de cobre e bpe (trans-1,2-bis(4-piridil)eteno) na proporção de 1:1:1. A síntese foi feita na presença de etanol e água, com temperatura de aquecimento e resfriamento controladas.

A resolução da estrutura dos compostos, fornecidos já cristalizados, foi realizada para identificar as espécies presentes, uma vez que os dados espectroscópicos não forneceram indicações conclusivas.

Após a determinação da estrutura os compostos identificados mostraram que um deles possui como contra-íon o cloreto e o outro o oxalato, na esfera de coordenação. Os compostos foram então denominados:

- **μ -cloro- μ -[trans-1,2-bis(4-piridil)eteno]cobre(I)**
- **μ -oxalato- μ -[trans-1,2-bis(piridil)eteno]cobre(II)**

Os dados complementares estão nos arquivos *.CIF colocados no disquete anexo. Todas as estruturas foram resolvidas usando o sistema computacional WinGX [Farrugia, 1999].

Depois de concluídos os trabalhos de determinação da estrutura foi realizada uma busca na literatura e no banco de dados de Cambridge [Allen

et al, 1983], para a seleção de compostos semelhantes visando comparações, ocasião em que foram encontradas ambas as estruturas determinadas.

O μ -cloro- μ -[trans-1,2-bis(4-piridil)eteno]cobre(I) (poli[di- μ 3-cloro- μ 2-trans-1,2-di-4-piridiletieno-dicobre(I)]) de cor marrom teve sua estrutura determinada por Zhi-Gan Li, Jing-We Xu, Heng-Qin Jia e Ning-Ha Changchu em 2006 (Act Cryst, 2006) com as mesmas características do composto aqui apresentado.

O composto μ -oxalato- μ -[trans-1,2-bis(piridil)eteno]cobre(II) foi estudado por Urko Garcia-Couceiro, Oscar Castillo, Antonio Luque, Juan P. Garcia-Teran, Garikoitz Beobide, e Pascual Roman (Crystal Growth & Design, 2006), porém a forma cristalina é diferente da estrutura aqui relatada, e será comparada após a apresentação dos resultados.

Considerando que os cristais foram obtidos em uma única rota de síntese, a determinação das estruturas foi a única ferramenta cabível para a identificação dos compostos, pois a análise elementar e os estudos espectroscópicos foram insuficientes para a identificação, antes da estrutura ser determinada.

III.1.1 – Metodologia utilizada na determinação das estruturas

Devido ao tamanho dos cristais foi necessário que a coleta de dados fosse feita no difratômetro com detector de placa, e para isto as amostras foram enviadas para a o Grupo de Cristalografia da Universidade Federal de Alagoas, que gentilmente realizou a coleta no difratômetro automático Kappa CCD da Enraf Nonius.

Os dados reduzidos foram recebidos e trabalhados com o auxílio do sistema WinGX [Farrugia, 1999]. As estruturas foram resolvidas pela associação de métodos diretos e Patterson, através do SIR92 [Altomare et al, 1993], completadas e refinadas por mínimos quadrados (usando matriz completa) e Fourier diferença usando o sistema SHELX97 [Sheldrick, 1998].

As análises da geometria e do empacotamento cristalinas foram feitas pelo sistema PLATON [Speck, 1990], e as representações gráficas foram geradas pelo programa ORTEP for Windows [Farrugia, 1997].

III.2. – Determinação da estrutura cristalina e molecular do composto catena-tri- μ -cloro- μ -[trans-1,2-bis(4-piridil)eteno]cobre(I)

III.2.1 –Coleta de dados

Usando um monocristal de cor marrom de dimensões 0,08 x 0,10 x 0,12 mm, foram definidos os parâmetros da cela unitária e o sistema cristalino.

O cristal pertence ao sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, com $a = 3,7819(1)$; $b = 15,0582(9)$; $c = 10,8742(6)$ Å, $\beta = 96,284(4)$ (°) e $Z = 4$ unidades por cela unitária.

Foram coletadas 4639 intensidades de reflexões no modo de varredura ω - 2θ , com θ entre 3,3 e 27,5°, abrangendo $-4 \geq h \geq 4$, $-19 \geq k \leq 17$ e $-14 \geq l \leq 11$. Os principais dados cristalográficos estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Principais dados cristalográficos para o catena-tri- μ -cloro- μ -[trans-1,2-bis(4-piridil)eteno]cobre(I)

Fórmula Molecular	$C_{16}H_{10}Cl_3CuN_4$
Massa Molecular	190,11
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/c$
a (Å)	3,7819(1)
b (Å)	15,0582(9)
c (Å)	10,8742(6)
β (°)	96,284(4)
Z (cela unitária)	4
V (Å ³)	615,55(5)
D_c (Mg.m ³)	2,040
Dimensão do cristal (mm)	0,08 x 0,10 x 0,12
Cor do cristal	marrom
μ (cm ⁻¹)	3,866
λ ($K\alpha$ (Mo)(Å))	0,71073
Temperatura de coleta (K)	293
Intervalo de θ (°)	3,3; 27,5
hkl máx.:mín.	-4:4; -19:17; -14:11
Reflexões coletadas; únicas e Rint	4639; 1397; 0,044
Observadas ($I > 2\sigma(I)$); Npar	1243; 83
R; R_w ; GOF	0,0465, 0,1367, 1,13
Dens. Residual (e/Å ³) máx. e mín.	1,14; -0,75,

As intensidades dos feixes de raios-X difratados, corrigidas pelos fatores de Lorentz e polarização, foram reduzidas a módulos de fator de estrutura. Após ter sido efetuada a média das reflexões equivalentes por simetria, das 4639

reflexões coletadas restaram apenas 1397 independentes, das quais 1243 foram consideradas observadas com intensidade maior que $2\sigma(I)$.

As extinções sistemáticas indicaram o grupo espacial P21/c. Admitindo-se 4 molécula/cela unitária, a densidade calculada é igual a 2,040 Mg.m³.

III.2.2 - Resolução e refinamento da estrutura do catena-tri- μ -cloro- μ -[trans-1,2-bis(4-piridil)eteno]cobre(I)

O mapa de densidade eletrônica do programa SIR92 revelou a presença de um átomo de cobre, um de cloro, um de nitrogênio e 6 átomos de carbono. O refinamento foi efetuado pelo método de mínimos quadrados. Os parâmetros refinados foram os posicionais e de vibração térmica anisotrópica. Os átomos de hidrogênio foram posicionados e recalculados a cada estágio do refinamento, não sendo refinados, usando fator de deslocamento térmico igual a 1,3 vezes o do Ueq do átomo ao qual está ligado. O átomo de H ligado ao carbono que faz a ligação entre os anéis piridínicos foi localizado através do cálculo do mapa de Fourier diferença, pois neste caso a colocação por geometria fica dificultada (o programa tem dificuldade de entender que existe outro átomo ligado por simetria).

Os índices de discordância finais foram: $R=0,0465$ e $R_w=0,1367$ para 1397 reflexões únicas e 83 parâmetros, com $GOF=1,13$.

Neste estágio o mapa de Fourier diferença mostrou densidade eletrônica máxima e mínima de 1,15 e -0,76 e/Å³.

As Tabelas de posicionamento atômico, vibração térmica, ângulos de torção etc, estão no disco anexado, dentro do arquivo [Cu₂Cl₂(C₁₂H₁₀N₂)]_n.cif.

III.2.3 - Resultados e discussão para o catena-tri- μ -cloro- μ -[trans-1,2-bis(4-piridil)eteno]cobre(I)

A unidade assimétrica contém apenas parte da molécula, que mostrou ser um polímero infinito que evolui no cristal através da ligação do átomo de cobre ao nitrogênio do dpe e a 3 átomos de cloro, gerados por simetria.

A Figura 21 mostra uma representação ORTEP da unidade assimétrica com os átomos identificados, enquanto a Figura 22 mostra a evolução do polímero.

Figura 21 – Representação ORTEP com da unidade assimétrica com os átomos identificados e elipsóides com 50% de probabilidade

Figura 22 – Representação do polímero para o catena-tri- μ -cloro- μ -[trans-1,2-bis(4-piridil)eteno]cobre(I)

A estrutura cristalina mostrou que o átomo de cobre apresenta geometria de coordenação tetraédrica distorcida coordenado a 3 átomos de Cl e um de N, como mostrado na Figura 23.

Figura 23 - Representação ORTEP da coordenação do átomo de cobre no catena-tri-μ-cloro-μ-[trans-1,2-bis(4-piridil)eteno]cobre(I)

As Tabelas 4 e 5 mostram as distâncias e ângulos de ligação, respectivamente, para os átomos na unidade assimétrica e na evolução do polímero.

Tabela 4 - Distâncias interatômicas (Å) com os desvios padrão entre parênteses para o catena-tri-μ-cloro-μ-[trans-1,2-bis(4-piridil)-eteno]-cobre(I)

Cu	Cl	2.3232(9)	Cu	Cl ^b	2.3934(9)
Cu	Cl ^c	2.5418(9)	Cu	N	1,992(3)
N	C1	1,348(4)	N	C5	1,333(5)
C1	C2	1,376(4)	C2	C3	1,393(5)
C3	C4	1,396(4)	C4	C5	1,378(4)
C3	C6	1,470(4)	C6	C6 ^d	1,326(5)
Cu	Cu ^c	2.9636(7)	Cu	Cu ^e	2.9648(7)
^b = 1+x,y,z ; ^c = 1-x,-y,1-z ; ^d 2-x,1-y,1-z, ^e 2-x,-y,1-z					

Tabela 5 - Ângulos interatômicos ($^{\circ}$) e seus respectivos desvios padrão entre parênteses para o catena-tri- μ -cloro- μ -[trans-1,2-bis(4-piridil)eteno]-cobre(I)

Cl	Cu	Cl ^b	106,60(3)	Cl	Cu	Cl ^c	105,11(3)
Cl ^b	Cu	N	111,73(9)	Cl ^c	Cu	N	102,9(1)
Cl ^b	Cu	Cl ^c	106,24(3)	Cl	Cu	N	122,86(9)
Cu	Cl	Cu ^a	106,60(4)	Cu	Cl	Cu ^c	74,89(3)
Cu ^a	Cl	Cu ^c	73,76(3)	Cu	N	Cl	121,3(2)
Cu	N	C5	122,1(2)	N	C1	C2	123,4(3)
C1	N	C5	116,6(3)	N	C5	C4	123,8(3)
C1	C2	C3	119,9(3)	C2	C3	C6	124,4(3)
C2	C3	C4	116,6(3)	C3	C4	C5	119,7(3)
C4	C3	C6	119,0(3)				
C3	C6	C6 ^d	124,2(3)				

^a = -1+x,y,z ; ^b = 1+x,y,z ; ^c = 1-x,-y,1-z ; ^d = 2-x,1-y,1-z

Analisando a estrutura deste composto verifica-se que as distâncias entre dois centros metálicos, que estão ligados através de átomos de cloro, são diferentes, sendo duas distâncias de 2.9636(7) e 2.9648(7) Å [simetria correspondente: 1-x,-y,1-z e 2-x,-y,1-z, respectivamente] e uma distância mais longa de 3.7819(8) Å [1+x,y,z] que corresponde à translação do comprimento do eixo **a**.

A distância entre dois átomos de cobre coordenados pelo ligante bpe entre o ligante é de 13.375(1) Å.

A cadeia polimérica bidimensional se estende formando um estrutura tipo cadeira, “staircase” (Figura 24a). O empacotamento desta estrutura ocorre ao longo do eixo **a** da cela unitária como mostra a Figura 24b.

Figura 24 – Representação (a) do padrão estrutural observado; (b) da cela unitária do composto catena-tri- μ -cloro- μ -[trans-1,2-bis(4-piridil-eteno)]cobre(I)

A análise da estrutura supramolecular mostra que há interações intermoleculares entre as cadeias de anéis adjacentes, ou seja, há ligações de hidrogênio e interações do tipo $\pi\cdots\pi$ stacking.

A interação $\pi\cdots\pi$ entre os anéis piridínicos é forte, com valor igual a 3,7819(8) Å, ou seja a translação no eixo **a**.

A ligação $\text{CH}\cdots\text{Cl}$ ocorre entre Cl e H6 com valor de 2,88 Å e ângulo igual a 161,5 °. Para a estrutura determinada por Li e colaboradores os valores são de 2,95 Å e 157 °. Portanto, na estrutura aqui relatada a distância é menor que o valor descrito e o ângulo mais favorável.

A comparação dos dados aqui relatados com os apresentados por Li e outros [2006], mostra pequenas, mas significativas diferenças que vão desde a ligação de H até o valor da distância entre os centróides na ligação $\pi\cdots\pi$ (3,46 contra 3,7819(8) Å).

Em relação às distâncias e ângulos internos da molécula as diferenças encontram-se dentro do erro estimado (na terceira casa decimal).

III.3 – Determinação da estrutura cristalina e molecular do μ -oxalato- μ -[trans-1,2-bis(piridil)eteno]cobre(II)

Excluído: --Quebra de página--

III.3.1 – Coleta de dados

Um monocristal azul do composto com dimensões 0,08 x 0,10 x 0,10 foi usado na coleta de dados, à temperatura ambiente, verificando-se que o cristal pertence ao sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, com $a = 8,7948(5)$, $b = 9,0228(5)$, $c = 5,5172(3)$ Å, $\alpha = 108,860(3)$, $\beta = 109,895(3)$, $\gamma = 97,572(3)$ ° e $V = 374,92(4)$ Å³.

Os principais dados cristalográficos estão resumidos na Tabela 6.

Tabela 6 - Dados cristalográficos e condições de refinamento para o μ -oxalato- μ -[trans-1,2-bis(piridil)eteno]cobre(II)

Fórmula	$\text{C}_{14} \text{H}_8 \text{Cu N}_2 \text{O}_4$
Massa Molecular	331,77
Sistema Cristalino	Triclinico
Grupo Espacial	$P\bar{1}$
a (Å)	8,7948(5)
b (Å)	9,0228(5)
c (Å)	5,5172(3)

α	108,860(3)
β (°)	109,895(3)
γ	97,572(3)
V (Å ³)	374,92(4)
Z (cela unitária)	1
D _c (Mg.m ³)	1,469
μ (cm ⁻¹)	1,471
Dimensão do cristal (mm)	0.08 x 0.10 x 0.10
Cor do cristal	Azul
Temperatura de coleta (K)	293
λ (K α (Mo)(Å))	0,71073
Intervalo de θ (°)	3,0; 27,6
hkl; máx.; mín.	-9: 11; -11: 9; -7: 7
Reflexões coletadas; únicas e Rint	3941; 1709; 0.039
Observadas ($I > 2\sigma(I)$); Npar	1694; 97
R; R _w ; GOF	0,0567; 0,1544; 1,08
Dens. Residual (e/Å ³) máx.; mín.	-0,62; 2,15

Para medir as 3941 intensidades de reflexões, no experimento de difração foi utilizada a radiação K α Mo ($\lambda = 0,71073\text{\AA}$) monocromatizada por um cristal de grafite, com intervalo de θ entre 3,0 e 27,6°.

Baseando-se no limite máximo de θ , foram medidas 3941 reflexões, com índices de Miller no intervalo entre $-9 \leq h \leq 11$; $-11 \leq k \leq 9$ e $-7 \leq l \leq 7$, sendo 1709 únicas e 1694 observadas com $I \geq 2\sigma(I)$.

O cálculo da densidade admitindo $Z = 1$ formula/cela unitária, resultou no valor $D_c = 1,469 \text{ Mg.m}^{-3}$.

III.3.2 - Resolução e refinamento da estrutura do μ -oxalato- μ -[trans-1,2-bis(piridil)eteno]cobre(II)

O átomo de cobre foi localizado em posição especial sobre o centro de inversão cristalográfico. O restante da unidade assimétrica foi identificado como sendo átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio, mostrando que por simetria ocorre a formação de um polímero bidimensional, onde os átomos de Cu estão ligados a quatro átomos de oxigênio e a dois de nitrogênio.

O refinamento foi efetuado pelo método de mínimos quadrados usando matriz completa através do SHELXL97 [Sheldrick, 1997]. Os parâmetros refinados foram os posicionais e de deslocamento térmico anisotrópico para todos os átomos não hidrogênio. Os átomos de hidrogênio foram posicionados e recalculados a cada

estágio do refinamento, não sendo refinados, exceto o da ligação entre os dois anéis no 1,2-bis(piridil)eteno que foi localizado no mapa de densidade eletrônica residual. Os índices de discordância finais foram: $R=0,0567$ e $R_w=0,1544$ para 1709 reflexões únicas e 97 parâmetros, com $GOF=1,08$.

Neste estágio o mapa de Fourier diferença mostrou densidade eletrônica máxima e mínima de 2,15 e $-0,62 \text{ e/Å}^3$, respectivamente, ambas sobre o átomo de cobre.

As Tabelas de posicionamento atômico, vibração térmica, ângulos de torção, etc estão no arquivo $[\text{Cu}(\mu\text{-ox})(\mu\text{-bpe})]_n$.CIF anexado no disquete.

III.3.3 - Resultados e discussão para o do μ -oxalato- μ -[trans-1,2-bis(piridil)eteno]cobre(II)

A estrutura cristalina mostrou que o átomo de cobre apresenta geometria de coordenação octaédrica (quase perfeita) com o átomo de Cu coordenado a 4 átomos de oxigênio, provindos de dois íons oxalato e a 2 átomos de nitrogênio provindos do trans-1,2-bis(piridil)eteno.

A Figura 25a mostra a representação ORTEP da unidade assimétrica, com os elipsóides de vibração com 50% de probabilidade, enquanto as Figuras 25b e c mostram o modo de coordenação do átomo de cobre na evolução do polímero.

Figura 25 - Representação ORTEP do μ -oxalato- μ -[trans-1,2-bis(piridil)-eteno]cobre(II): (a) unidade assimétrica, (b) coordenação do Cu; (c) evolução do polímero

A Figura 26 representa a evolução do polímero em que as unidades se unem através da ligação de átomos de cobre via oxalato e, na direção perpendicular, via trans-1,2-bis(piridil)eteno.

Figura 26 - Representação ORTEP do polímero bidimensional

As Tabelas 7 e 8 contêm as distâncias interatômicas e os ângulos interatômicos, respectivamente.

Tabela 7 - Distâncias interatômicas (Å) com os desvios padrão entre parênteses para o μ -oxalato- μ -[trans-1,2-bis (piridil)eteno]cobre(II)

Cu	O2	2,034(3)	Cu	O2 ^c	2,034(3)
Cu	O1 ^a	2,240(3)	Cu	O1 ^d	2,240(3)
Cu	N1	2,017(4)	Cu	N1 ^c	2,017(4)
C6	C6 ^e	1,28(1)	C7	C7 ^d	1,568(5)
O1	C7	1,235(4)	C2	C3	1,36(1)
O2	C7	1,260(5)	C3	C4	1,40(1)
N1	C1	1,340(7)	C3	C6	1,52(1)
N1	C5	1,332(7)	C4	C5	1,39(1)
C1	C2	1,36(1)			

^a = x,y,-1+z; ^c = -x,-y,-z; ^d = -x,-y,1-z; ^e = 1-x,-1-y,-z

A diferença encontrada (0,206 Å) nos comprimentos da ligação entre o cobre e os átomos de oxigênio do oxalato (bidentado) é similar àquelas observadas em outros complexos hexa-coordenados do cobre(II) [Castillo et al, 2001].

Tabela 8 - Ângulos interatômicos (°) e seus respectivos desvios padrão entre parênteses para o μ -oxalato- μ -[trans-1,2-bis(piridil)eteno]cobre(II)

O2	Cu	N1	90,1(1)	O2	Cu	N1 ^c	89,9(1)
O2	Cu	O2 ^c	180	N1	Cu	N1 ^c	180
O1 ^a	Cu	O2	101,3(1)	O1 ^d	Cu	O2	78,7(1)
O1 ^a	Cu	O1 ^d	180				
Cu ^b	O1	C7	110,1(3)	Cu	O2	C7	116,5(2)
Cu	N1	C1	120,5(4)	Cu	N1	C5	122,0(4)
C1	C2	C3	119,0(7)	C2	C3	C4	118,4(8)
C2	C3	C6	112,8(7)	C4	C3	C6	128,8(8)
C3	C4	C5	118,9(7)	N1	C5	C4	122,1(6)
C3	C6	C6 ^e	120,2(8)	N1	C1	C2	124,1(6)
O1	C7	O2	125,3(4)	O1	C7	C7 ^d	117,9(3)
O2	C7	C7 ^d	116,9(3)	C1	N1	C5	117,6(5)

Analisando a geometria de evolução do polímero verifica-se a formação de um retângulo molecular bidimensional quase perfeito.

O ângulo entre os planos do oxalato (plano 1 da Figura 25b) em e o dos anéis piridínicos (plano 2 da Figura 25b) é de 89,9(2) °, como pode ser visto claramente na Figura 27.

Figura 27 - Representação ORTEP do arranjo estrutural formado no composto μ -oxalato- μ -[trans-1,2-bis (piridil)eteno]cobre(II)

A distância entre os dois centros metálicos coordenados pelo bpe é de 15,2805(6) Å, correspondendo à diagonal da face **C** da cela unitária; e a distância na direção do ligante oxalato é de 5,5172(3)Å, que corresponde ao parâmetro **c** da cela unitária, ambos representados na Figura 28.

A análise da estrutura supramolecular mostra que não há interações intermoleculares entre as cadeias adjacentes, interações do tipo π .. π stacking.

Porém, neste composto também ocorre a formação de ligações de H tipo C-H $\cdots$ O, mostradas na Tabela 9.

Tabela 9 - Ligações de hidrogênio não convencionais

A	H	B	dAH	dHB	dAB	ângulo	simetria
C(6)	H(6)	O(1)	1,08	2,47	3,453(9)	152	$x, -1+y, -1+z$
C(6)	H(6)	O(2)	1,08	2,58	3,512(9)	145	$x, -1+y, -1+z$

Figura 28 – Representação da cela unitária do composto μ -oxalato- μ -[trans-1,2-bis(piridil)eteno]cobre(II), elipsóides de vibração com 30% de probabilidade, excluídos os átomos de hidrogênio

Em termos de composto, esta molécula teve sua estrutura determinada e publicada recentemente [Garcia-Couceiro et al, 2006].

A análise dos parâmetros de cela e simetria mostraram diferenças relevantes.

Além dos parâmetros de cela serem diferentes, a estrutura apresentada na literatura cristaliza-se no sistema ortorrômbico, grupo espacial Immm, enquanto que o apresentado neste trabalho pertence ao sistema triclinico e seu grupo espacial é $P\bar{1}$.

A análise da matriz de transformação entre os grupos mostrou que não há possibilidade de conversão entre os grupos espaciais, nesta estrutura.

Comparando-se as distâncias e ângulos verifica-se que há diferenças apreciáveis entre eles.

A distância entre os átomos de cobre ligados pelo bpe é de 13,436(4) Å para Garcia-Couceiro e outros, enquanto que na estrutura $P\bar{1}$ é de 15,2805(6) Å.

As distâncias entre os centros metálicos ligados pelo oxalato são basicamente iguais, (5,510(2) e 5,5172(3) Å, para Garcia-Couceiro e outros e deste trabalho, respectivamente).

Em relação aos ângulos em torno do centro metálico, o composto deste trabalho apresenta uma estrutura do tipo retangular mais regular, ou seja, os ângulos O-Cu-N e estão mais próximos de 90°. No trabalho de Garcia-Couceiro e outros, os ângulos O-Cu-N são de 92,9(2) e 87,1(2)°, em contraste com 90,1(1) e 89,9(1)° apresentado neste trabalho.

Outra diferença a destacar é o fato de Garcia-Couceiro e outros [2006] terem determinado a estrutura assumindo desordem, o que impede a comparação entre as diferentes distâncias Cu^{III}O.

IV – CONCLUSÕES

A determinação das estruturas cristalinas e moleculares destes compostos contendo cobre e o ligante bpe permitiu, além de adquirir o conhecimento básico teórico sobre os conceitos fundamentais da Cristalografia, realizar o estudo da estrutura supramolecular destes compostos.

Nas últimas décadas os complexos de cobre com ligantes multidentados contendo oxigênio e nitrogênio têm despertado grande interesse, graças à sua versatilidade no modo de coordenação, tornando possível a formação de estruturas supramoleculares que podem apresentar propriedades magnéticas, além de permitir a síntese de complexos polinucleares.

Nos dois complexos apresentados neste trabalho o ligante bpe coordena-se em ponte ao átomo de cobre através do átomo de nitrogênio piridínico.

O interesse na estrutura destes compostos vem principalmente do fato de terem sido obtidos em uma única reação, enquanto que os dois similares, encontrados na literatura, foram sintetizados por rotas diferentes em condições diversas das utilizadas no Laboratório de Química Inorgânica do IQA da UNESP.

No composto catena-tri- μ -cloro- μ -[trans-1,2-bis(4-piridil)eteno]cobre(I) a cadeia polimérica se forma ao longo do eixo **a** cristalográfico, usando átomos de cloro. No composto μ -oxalato- μ -[trans-1,2-bis(piridil)eteno]cobre(II) a formação da cadeia se dá segundo o eixo **c**, através do íon oxalato bidentado.

Em ambos a ligação entre as cadeias é formada pela união dos átomos de cobre através do trans-1,2-bis(4-piridileteno).

No catena-tri- μ -cloro- μ -[trans-1,2-bis(4-piridil)eteno]cobre(I), como as camadas poliméricas são paralelas, e os centros metálicos próximos, há a maximização das interações do tipo $\pi\cdots\pi$ stacking entre os anéis das cadeias adjacentes (3.7819(5)Å).

A menor distância entre os dois centróides dos anéis piridínicos é de 5.506(4) Å para o μ -oxalato- μ -[trans-1,2-bis-(piridil)eteno]cobre(II), o que impede interações tipo $\pi\cdots\pi$. Porém, neste composto ocorre a formação de ligações fracas do tipo C-H $\cdots$ O.

No catena-tri- μ -cloro- μ -[trans-1,2-bis(4-piridil)eteno]cobre(I) os íons cloro coordenados em ponte, formam uma cadeia “tipo cadeira” ao longo do eixo **a** da cela unitária.

A comparação entre as estruturas do catena-tri- μ -cloro- μ -[trans-1,2-bis(4-piridil)eteno]cobre(I) publicada por Li e outros [2006] e a deste trabalho, mostra que as distâncias, ângulos e geometria estão dentro do erro experimental, mas que ocorrem pequenas diferenças de empacotamento, gerando diferenças nos valores de espaçamento entre os centros dos anéis piridínicos e nas ligações de hidrogênio.

Para o composto μ -oxalato- μ -[trans-1,2-bis(piridil)eteno]cobre(II) a comparação entre as estruturas deste trabalho e a publicada por García-Couceiro e outros, mostrou diferenças significativas.

Primeiramente, os compostos pertencem a sistemas cristalinos diferentes e, em consequência, a grupos espaciais (g.e.) distintos, que não estão correlacionados entre si.

Com o resultado da diferença de simetria, os valores das distâncias entre os centros metálicos coordenados pelo ligante bpe foi totalmente modificado.

Na forma cristalina do g.e. $P\bar{1}$ esta distância é de 15,2805(6) Å enquanto que no g.e. Immm é de 13,436(4)Å, distância esta que se aproxima do valor encontrado no composto cloro- μ -[trans-1,2-bis(4-piridil)eteno]cobre(I) (13.375(1) Å).

Finalmente pode-se afirmar que mais uma vez ficou demonstrado que a combinação de ligantes orgânicos, como o bpe, e íons inorgânicos são excelentes para se construir estruturas poliméricas supramoleculares bidimensionais e tridimensionais com átomos de cobre(I) e (II), cabendo agora um estudo do mecanismo de formação deste dois diferentes compostos em uma única reação.

V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Allen, F.H.; Kennard, O.; Taylor, R.; (1993) ***Acc. Chem. Res.***, **16**, 146.

Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A., (1993) ***J. Appl. Cryst.***, **26**, 343

Beer, P. D.; Gale, P. A.; Smith, D. K.; ***Supramolecular Chemistry***. New York, Oxford University Press, 1999.

Buerger, M. J.; **Vector Space: and its application in crystal-structure investigation**. New York, John Wiley & Sons, Inc. 1959.

Buerger, M. J.; **X-Ray Crystallography**, New York, John Wiley and Sons, 1966.

Castillo, O.; Luque, A.; Julve, J.; Lloret, F.; Román, P. (2001) ***Inorg. Chim. Acta***, **315**, 9.

Castillo, O.; Muga, I.; Luque, A.; Gutierrez-Zorrilla, J.M.; Sertucha, J.; Vitoria, P.; Roman, P. (1999) ***Polyhedron***, **18**, 1235.

Cullity, B.D.; **Elements of X-Ray diffraction in Detection of X-ray**. New York, Addison-Wesley, 1978.

Desiraju, G. R. (1996) ***J. Mol. Struct.***, **374**, 191.

Enraf-Nonius; **CAD4 Diffractometer Reference Manual**. Holand, 1990.

Farrugia, L.J.; (1997) ***J. Appl. Cryst.***, **30**, 565.

Farrugia, L.J.; (1999) ***J. Appl. Cryst.***, **32**, 837.

García-Couceiro, U.; Castillo, O.; Luque, A.; García-Terán, J.P.; Beobide, G.; Román, P. (2006) ***Crystal Growth & Design***, **6**, (8), 1939.

Giacovazzo C.; Monaco, H.L; Viterbo D.; Scordari, F.; Gilli, G.; Zanutti, G. & Catti, M. **Fundamentals of Crystallography**, International Union of Crystallography, New York, Oxford University Press Inc., 1994

Greve, J. and Naether, C. (2002) ***Acta Cryst.***, **E58**, m653.

Goshe, A. J., Steele, I. M. Ceccarelli, C.; Rheingold, A. Bosnich, B. (2002) ***PNAS***, **16** (8), 4823

Hammond, C. **Introduction to Crystallography**, New York, Oxford University Press, 1992.

Hauser, T.R., Bradley, D.W., (1996) ***Anal. Chem.*** **38**, (11), 1529.

Kitagawa, S.; Okubo, T.; Kawata, S.; Kondo, M.; Katada, M.; Kobayashi, H. (1995) ***Inorg. Chem.***, **34**, 4796.

Ladd, M.F.C.; Palmer, R.A. **Structure Determination by X-ray Crystallography** New York, Plenum Press, 1994.

Lehn, J.-M. **Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives**. Germany. VCH Verlagsgesellschaft, 1995.

Li, Z.-G.; Xu, J.-W.; Jia, H.-Q.; Hu, N.-H. (2006) ***Acta Cryst.***, **C62**, m205.

MacIntyre, G. J.; Stansfield, R. F. D. (1988) ***Acta Cryst.***, **A44**, 257.

Meyer, G. ; Nockemann, P. (2001) ***J. Solid State Chem.***, **162** (2) 254.

North, A. C. T.; Phillips, D. C.; Mathews, F. S. (1968) ***Acta Cryst.***, **A24**, 351.

- Schneider, H. J. and Yatsimirsky, A. K. **Principles and Methodos in Supramolecular Chemistry** England, John Wiley & Sons, LTD, 2000.
- Schenk, H.; **Direct Methods of Solving Crystal Structures**. New York, Plenum Press, 1991.
- Sheldrick, G. M., Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, 1998.
- Spek, A. L.; (1990) **Acta Cryst.**, **A46**, C34.
- Stout, G.H. & Jensen, L.H.; **X-ray Structure Determination: A Pratical Guide**. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1968.
- Toma, H. E.; (1991) **Química Nova**, **14** (3), 189.
- Visinescu, D.; Andruh, M.; Müller, AA.; Schmidtamann, M.; Journaux, Y. (2002) **Inorg. Chem. Comm.**, **5**, 42.
- Viterbo, D. **Solution and Refinement of Crystal Structures**. New York, Oxford University Press, 1992.
- Youngme, S.; Cheansirisomboon, A.; Danvirutai, C.; Chaichit, N.; Pakawatchai, C.; van Albada, G.A.; Reedijk, J. (2006) **Inorg. Chem. Comm.**, **9**, 973.
- Wenger, A.; Keefe, D.; Zhang, S.; Laidlaw, D. H.; (2004) **Transactions on Visualization and Computer Graphics**, **10** (6) 664.