UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

IGOR D'ÂNCIÃES ALMEIDA SILVA

**Estudos de ressonância paramagnética eletrônica de
complexos mononucleares e dinucleares de cobre**

São Carlos

2014

IGOR D'ÂNCIÃES ALMEIDA SILVA

Estudos de ressonância paramagnética eletrônica de
complexos mononucleares e dinucleares de cobre

*Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.*

Área de concentração: Física Aplicada

Orientador: Jose Pedro Donoso Gonzalez

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

d'Anciães Almeida Silva, Igor
Estudos de ressonância paramagnética eletrônica de
complexos mononucleares e dinucleares de cobre /
Igor d'Anciães Almeida Silva; orientador José Pedro
Donoso - versão corrigida -- São Carlos, 2014.
98 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2014.

1. Ressonância paramagnética eletrônica. 2.
Complexos mononucleares de cobre. 3. Complexos
dinucleares de cobre. I. Donoso, José Pedro, orient.
II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem ele nada disso seria possível, e a seu filho amado Jesus, pelo qual podemos ter salvação e vida eterna.

Ao meu orientador, Prof.Dr. Jose Pedro Donoso, por ter me aceitado como aluno de iniciação científica de 2009 a 2011 e continuar como meu orientador no mestrado.

Ao Prof.Dr. Otaciro R. Nascimento, pela co-orientação no estudo de sistemas dinucleares.

Aos professores Prof.Dr. Cláudio José Magon e Prof.Dr. Caio Eduardo Tambelli pelas colaborações e ensinamentos.

A minha esposa, Larissa Amurov Korsokovas, pelo amor, carinho, compreensão, paciência e apoio.

Aos meus pais, minha irmã, avós, tios, tias, primos e demais familiares pelo apoio e paciência.

Aos meus colegas de laboratório Dr. José Fernando de Lima, Dra. Ritamara Isis de Mattos e os doutorandos Tiago Bueno de Moraes (hoje na EMBRAPA) e Vinícius Santana pelas discussões, ajudas e amizade.

As secretárias do grupo de ressonância Nilzelí Aparecida Nery Mancini e Patrícia Viana Panepucci pela ajuda.

Aos técnicos do grupo de ressonância Odir Carvalho e João G. Silva pelo suporte técnico e amizade.

Aos funcionários da Pós-Graduação do IFSC Silvio César Athayde, Ricardo Vital do Prado e Patricia Giannini Ferreira pela ajuda.

Aos funcionários da biblioteca do IFSC pela ajuda e apoio.

Ao corpo docente do Departamento de Física da UFSCar, pela formação que me deram.

Aos professores do Grupo de Ressonância Magnética do IFSC pelos ensinamentos.

Aos colegas de pós-graduação Raphael Caface, Carlos Maciel Bastos, Raphaell Moreira, Vivian Cardoso, Tarcísio Rocha Figueiredo e Gustavo “Jordan” Brito de Almeida pela companhia nos estudos, pela amizade e apoio.

Aos colegas de graduação Diego Paiva Pires, Samanta Santos Avelino Silva, Antonio Barbosa de Lima Neto, Carlos Eduardo Máximo, Kleydson Stênio, Edilaine Honório, Marcelo R. Sabadini, Felipe Franco, Felipe Antunes, Diogo Garcia Lima, Henrique Brito e Marcos Duarte pela companhia nas longas horas de estudo, pela amizade, pelo apoio e pela ajuda no Latex.

Aos amigos Glauber Santiago e família, Marcos Felipe Sampaio e Marcelo Werneck pela amizade.

Aos membros da Primeira Igreja Batista de São Carlos pelas orações.

Ao CNPq pela ajuda financeira.

A todos aqueles envolvidos para que este trabalho fosse feito.

A você, que está lendo esta tese agora, por dar alguma utilidade a este trabalho.

“Somente um principiante que não sabe nada sobre ciência diria que a ciência descarta a fé. Se você realmente estudar a ciência, ela certamente o levará para mais perto de Deus.”

James Clerk Maxwell

RESUMO

SILVA, I. D. A. **Estudos de ressonância paramagnética eletrônica de complexos mononucleares e dinucleares de cobre.** 2014. 98 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Nesta dissertação, apresentamos dois estudos por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) de complexos de cobre. O primeiro estudo contempla os complexos mononucleares de cobre e seu objetivo é analisar a simetria de coordenação dos sítios paramagnéticos. Os espectros de RPE obtidos em banda X na temperatura de $50K$ para as amostras de membranas e bio-membranas dopadas com $Cu(ClO_4)_2$ indicam a presença do íon Cu^{2+} em sítios de simetria axial. Com a análise dos espectros experimentais, obtivemos os parâmetros do Hamiltoniano de spin e através do modelo empírico de Peisach-Blumberg foi possível observarmos que, para a maioria das amostras analisadas, a complexação equatorial do íon Cu^{2+} ocorre com átomos de nitrogênio e oxigênio. O segundo estudo contempla os complexos dinucleares de cobre e seu objetivo é analisar as interações dipolar e de troca. Os espectros obtidos em banda Q em temperatura ambiente ($300K$) para o complexo dinuclear $[Cu_2(sant)_4(H_2O)_2] \cdot 2.5H_2O$ em sua forma monocristalina indicaram a presença do íon Cu^{2+} em sítios de simetria axial com duas unidades dinucleares magneticamente não equivalentes por célula unitária na amostra. Com a análise da variação angular das linhas de ressonância foi possível obtermos os parâmetros do Hamiltoniano de Spin e estimarmos a constante de acoplamento de troca como sendo $J_0 \approx -324\text{ cm}^{-1}$.

Palavras-chave: *Ressonância paramagnética eletrônica. Complexos mononucleares de cobre. Complexos dinucleares de cobre.*

ABSTRACT

SILVA, I. D. A. **Electron paramagnetic resonance studies of monomeric and dimeric copper complexes**. 2014. 98 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

This dissertation presents two electron paramagnetic resonance (EPR) studies on copper complexes. The first study focused mononuclear copper complexes and its objective is to analyze the symmetry of coordination of the paramagnetic sites. The 50K X-band EPR spectra obtained for membranes and bio-membranes doped with $Cu(ClO_4)_2$ indicates the presence of the Cu^{2+} ion in axially distorted sites. Through the analysis of the experimental spectra the spin Hamiltonian parameters are obtained and using the Peisach-Blumberg empirical model it's possible to notice that the equatorial complexation of the Cu^{2+} ion occurs with both nitrogen and oxygen for most of the samples. The second study focused dinuclear copper complexes and its objective is to analyze both dipolar and exchange interactions. The room temperature Q-band EPR spectra obtained for the monocrystalline form of the dinuclear complex $[Cu_2(sant)_4 (H_2O)_2] \cdot 2.5H_2O$ indicates the presence of the Cu^{2+} ion in axially distorted sites with two non-equivalent dimeric units per unit cell of the sample. With the analysis of the angular variation of the resonant lines we are able to obtain the spin Hamiltonian parameters and estimate the exchange coupling constant $J_0 \approx -324 \text{ cm}^{-1}$.

Keywords: *Electron paramagnetic resonance. Monomeric copper complexes. Dimeric copper complexes.*

Lista de Figuras

Figura 2.1: Esquema pictórico da ordenação dos spins para uma interação ferromagnética. Fonte: Ferromagnetic ordering (21).	29
Figura 2.2: Esquema pictórico da ordenação dos spins para uma interação antiferromagnética. Fonte: Antiferromagnetic ordering (22).	29
Figura 2.3: Diagrama de níveis de energia de um sistema de spin $S = 1$ com <i>splitting</i> de campo zero. Fonte: ABOUKAIS et.al. (23)	30
Figura 3.1: Esboço de um espectrômetro de RPE. Fonte: Elaborada pelo autor.	41
Figura 3.2: Esquema da distribuição espacial das amplitudes dos campos magnético (a esquerda) e elétrico (a direita) para uma cavidade. Fonte: EATON et.al. (33).	44
Figura 3.3: Esquema da junção entre a guia de onda e a cavidade. Fonte: EATON et.al. (33).	44
Figura 3.4: Curva de absorção (a) e sua primeira derivada (b). Fonte: elaborada pelo autor.	46
Figura 3.5: Distorção de um sinal de RPE devido ao aumento da amplitude de modulação. Fonte: EATON et.al. (33).	47
Figura 3.6: Distorção de um sinal de RPE devido ao aumento do valor da constante de tempo. Fonte: EATON et.al. (33).	48
Figura 3.7: Esquema dos ângulos de Euler. Fonte: STOLL et.al. (48).	49

Figura 3.8: Esquema do arranjo experimental utilizado para as medidas em banda Q de variação angular das linhas de ressonância. O sistema de eixos (x,y,z) define o referencial do laboratório. Fonte: figura cedida pelo Prof.Dr. Cláudio J. Magon.	50
Figura 4.1: Representação pictórica das componentes do orbital d. Fonte: Orbitais d (34).	52
Figura 4.2: Representação pictórica de um sítio octaédrico. Fonte: elaborada pelo autor.	52
Figura 4.3: Representação pictórica dos sítios com estrutura alongada (a) e comprimida (b). Fonte: Jahn-Teller distortions (35).	53
Figura 4.4: Representação pictórica da quebra de degenerescência de um orbital d^9 . Fonte: elaborada pelo autor.	53
Figura 4.5: Representação pictórica dos sítios com simetrias piramidal de base quadrada (a) e trigonal bipiramidal (b). Fonte: elaborada pelo autor.	54
Figura 4.6: Representação pictórica do complexo $Cu(acac)_2$. Fonte: Cu(II)acac.png (44)	55
Figura 4.7: Exemplo de espectro isotrópico feito com o pacote Easy-spin (48) com $g = 2.1$ e $A = 100 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Fonte: elaborada pelo autor.	56
Figura 4.8: Exemplo de espectro axial com $g_{\perp} < g_{\parallel}$ feito com o pacote Easy-spin (48) com $g_{\parallel} = 2.3$, $g_{\perp} = 2.05$, $A_{\parallel} = 117 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $A_{\perp} = 1.67 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Fonte: elaborada pelo autor.	57
Figura 4.9: Exemplo de espectro axial com $g_{\perp} > g_{\parallel}$ feito com o pacote Easy-spin (48) com $g_{\parallel} = 2.09$, $g_{\perp} = 2.2$, $A_{\parallel} = 117 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $A_{\perp} = 1.67 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Fonte: elaborada pelo autor.	57
Figura 4.10: Exemplo de espectro rômboico com $g_{min} > 2.04$ feito com o pacote Easy-spin (48) com $g_{xx} = 2.1$, $g_{yy} = 2.08$, $g_{zz} = 2.2$, $A_{xx} = 3.34 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{yy} = 117 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $A_{zz} = 67 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Fonte: elaborada pelo autor.	58

Figura 4.11: Exemplo de espectro rômico com $g_{min} < 2.03$ feito com o pacote Easy-spin (48) com $g_{xx} = 2.09$, $g_{yy} = 2.01$, $g_{zz} = 2.2$, $A_{xx} = 3.34 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{yy} = 117 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $A_{zz} = 67 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Fonte: elaborada pelo autor.	58
Figura 4.12: Simulação numérica (linha pontilhada) do espectro experimental (linha contínua) para a amostra de blenda de quitosana e ágar produzida com os parâmetros exibidos na primeira linha da tabela 4.2. Fonte: elaborada pelo autor.	59
Figura 4.13: Simulação numérica (linha pontilhada) do espectro experimental (linha contínua) para a amostra de blenda de quitosana e ágar produzidas com os parâmetros exibidos na segunda linha da tabela 4.2. Fonte: elaborada pelo autor.	59
Figura 4.14: Espectros de RPE em banda X das amostras de bio-membrana de quitosana (A), eletrólito de gelatina (B), eletrólito de ágar (C), blenda de quitosana com gelatina (D) e blenda de quitosana com ágar (E). Fonte: elaborada pelo autor.	61
Figura 4.15: Simulação numérica (linha pontilhada) do espectro experimental do eletrólito de ágar (linha contínua). Fonte: elaborada pelo autor. . .	62
Figura 4.16: Simulação numérica (linha pontilhada) do espectro experimental do eletrólito de gelatina (linha contínua). Fonte: elaborada pelo autor. . .	62
Figura 4.17: Simulação numérica (linha pontilhada) do espectro experimental da bio-membrana de quitosana (linha contínua). Fonte: elaborada pelo autor.	62
Figura 4.18: Simulação numérica (linhas pontilhadas) das blendas de quitosana e ágar (A) e quitosana e gelatina (B). Fonte: elaborada pelo autor. .	63

Figura 4.19: Correlação entre os valores de $g_{\parallel}$ e $A_{\parallel}$ com a coordenação equatorial do íon Cu^{2+} para as amostras de bio-membrana de quitosana (●), eletrólito de ágar (○), eletrólito de gelatina (●), blenda de quitosana e gelatina (●), blenda de quisoana e ágar (●) e o polímero eletrolítico $PEO : Cu(ClO_4)_2$ (+). Fonte: elaborada pelo autor.	64
Figura 5.1: Curva de $[\chi(T)xT]$ vs. T para o complexo $[Cu_3(L)_2(CH_3COO)_2(OH)_2(dmf)_2]$. Fonte: GUTIÉRREZ et.al. (67)	68
Figura 5.2: Curva de $\chi(T)xT$ vs. T para o complexo $[Cu_2(CH_3COO)_2-(L)]_2 2dmf$. Fonte: GUTIÉRREZ et.al. (69)	69
Figura 5.3: Diagrama de níveis de enrgia de um sistema de spin $S = 1$ com as transições observáveis via RPE e suas respectivas linhas de ressonâncias. As linhas vermelhas foram editadas na figura para identificarem as linhas de ressonância referentes a cada transição. Fonte: ABOUKAIS et.al. (23)	70
Figura 5.4: Representação pictórica de uma unidade dinuclear da amostra estudada. As esferas verdes representam átomos de cobre, as esferas vermelhas representam átomos de oxigênio, as esferas cinzas representam átomos de carbono e as esferas pretas representam átomos de hidrogênio. Fonte: BRUNO et.al. (72)	73
Figura 5.5: Representação pictórica do plano cristalino ab . Fonte: BRUNO et.al. (72)	73
Figura 5.6: Representação pictórica do plano cristalino ac . Fonte: BRUNO et.al. (72)	73
Figura 5.7: Representação pictórica do plano cristalino bc . Fonte: BRUNO et.al. (72)	74
Figura 5.8: Espectros de RPE em temperatura ambiente para o plano xy da amostra nos ângulo 0° (A), 30° (B), 60° (C) e 90° . Fonte: elaborada pelo autor.	75

Figura 5.9: Espectros de RPE em temperatura ambiente para o plano zx da amostra nos ângulos 0° (A), 20° (B), 50° (C), 70° (D), 90° (E) e 100° (F). Fonte: elaborada pelo autor.	75
Figura 5.10: Espectros de RPE em temperatura ambiente para o plano zy da amostra nos ângulos 0° (A), 20° (B), 50° (C), 70° (D), 90° (E). Fonte: elaborada pelo autor.	76
Figura 5.11: Representação pictórica do plano cristalino ac com a distinção entre as unidades dinucleares magneticamente não equivalentes A e B. Fonte: elaborada pelo autor.	76
Figura 5.12: Espectro de RPE para o plano cristlino zx no ângulo de 20° com a distinção entre as linhas pertinentes às unidades dinuclares A e B. Fonte: elaborada pelo autor.	77
Figura 5.13: Simulação numérica (linha vermelha) do espectro experimental obtido para o plano cristalino zx no ângulo de 25° . Fonte: elaborada pelo autor.	77
Figura 5.14: Curva de campo ressonante H vs. ângulo para o plano cristalino xy. Os pontos pretos representam os valores de campo ressonante para as linhas da unidade dinuclear A enquanto os pontos vermelhos representam os valores de campo ressonante para as linhas da unidade dinuclear B. Fonte: elaborada pelo autor.	78
Figura 5.15: Curva de campo ressonante H vs. ângulo para o plano cristalino zx. Os pontos pretos representam os valores de campo ressonante para as linhas da unidade dinuclear A enquanto os pontos vermelhos representam os valores de campo ressonante para as linhas da unidade dinuclear B. Fonte: elaborada pelo autor.	78

Figura 5.16: Curva de campo ressonante H vs. ângulo para o plano cristalino zy.	
Os pontos pretos representam os valores de campo ressonante para as linhas da unidade dinuclear A enquanto os pontos vermelhos representam os valores de campo ressonante para as linhas da unidade dinuclear B. Fonte: elaborada pelo autor.	78
Figura 5.17: Simulação numérica da curva de H vs. ângulo para o plano xy.	
A linha contínua representa a simulação da curva para a unidade dinuclear A enquanto a linha pontilhada representa a simulação da curva para a unidade dinuclear B. Fonte: elaborada pelo autor. . . .	79
Figura 5.18: Simulação numérica da curva de H vs. ângulo para o plano zx.	
A linha contínua representa a simulação da curva para a unidade dinuclear A enquanto a linha pontilhada representa a simulação da curva para a unidade dinuclear B. Fonte: elaborada pelo autor. . . .	79
Figura 5.19: Simulação numérica da curva de H vs. ângulo para o plano zy.	
A linha contínua representa a simulação da curva para a unidade dinuclear A enquanto a linha pontilhada representa a simulação da curva para a unidade dinuclear B. Fonte: elaborada pelo autor. . . .	80
Figura A.1: Medidas de absorção óptica das amostras de bio-membrana de quitosana (A), eletrólito de gelatina (B), eletrólito de ágar (C), blenda de quitosana e gelatina (D) e blenda de quitosana e ágar (E). Fonte: MATTOS et.al. (5)	95

Lista de Tabelas

Tabela 4.1: Estado fundamental do íon Cu(II) de acordo com a simetria do campo cristalino.	55
Tabela 4.2: Parâmetros utilizados para a confecção das simulações nas figuras 4.12 e 4.13	59
Tabela 4.3: Valores dos parâmetros do Hamiltoniano de Spin utilizados nas simulações numéricas dos espectros das amostras analisadas. O erro dos parâmetros $g_{\parallel}$ e $g_{\perp}$ é de ± 0.001 e dos parâmetros $A_{\parallel}$ e $A_{\perp}$ é de $\pm 2G$	63
Tabela 4.4: Valores dos parâmetros α^2 , β^2 e ΔE_{xy} para as amostras analisadas. Este valores calculados tem um erro de 5% com excessão dos valores calculados de β^2 das duas blendas, cujo erro é de 10% pois o espectro de UV-Vis destas amostras são muito largos.	65
Tabela 5.1: Valores dos parametros do Hamiltoniano de Spin e dos ângulos de Euler obitdos através das simulações numéricas das curvas de H vs. ângulo para os três planos cristalinos.	80
Tabela B.1: Informações cristalográficas da amostra $[Cu_2(sant)_4 (H_2O)] - 2.5H_2O$	97

SUMÁRIO

1	Introdução	19
2	Fundamentação Teórica	23
2.1	Efeito Zeeman	23
2.2	Interação Hiperfina	25
2.3	Interação de troca	27
2.3.1	Interação de supertroca	28
2.4	Interação Dipolar	29
2.5	Hamiltoniano de spin para complexos mononucleares de cobre . . .	32
2.6	Hamiltoniano de spin para complexos dinucleares de cobre	34
3	Métodos Experimentais	39
3.1	Espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica	39
3.2	O espectrômetro de RPE	40
3.2.1	Ponte de microondas	41
3.2.2	Cavidade	42
3.2.3	Magneto	45
3.3	O sinal de RPE	45
3.3.1	Amplitude de modulação do campo magnético	47
3.3.2	Constante de tempo	48
3.4	Arranjo experimental da amostra para experimentos com cristais orientados	49
4	Complexos mononucleares de cobre	51

4.1	Fatores que influenciam no espectro de RPE	51
4.2	Tipos de espectros de RPE para o íon Cu(II)	55
4.3	Análise dos espectros de RPE	58
4.4	Aplicação	60
5	Complexos dinucleares de cobre	67
5.1	Aspectos gerais	67
5.2	Análise dos dados experimentais	71
5.3	Aplicação	72
6	Conclusões Finais	83
	REFERÊNCIAS	84
	Apêndice A Medidas de UV-Vis das amostras analisadas na Seção 4.4	95
	Apêndice B Informações cristalográficas da amostra $[Cu_2(sant)_4 (H_2O)] - 2.5H_2O$	97

Capítulo 1

Introdução

O íon Cu^{2+} , assim como os íons dos demais metais de transição da primeira linha da Tabela Periódica, tem como importante característica a habilidade de formar complexos.⁽¹⁾ Estes complexos podem ser separados em dois grandes grupos: os complexos mononucleares e polinucleares. Os complexos mononucleares são caracterizados pela ausência de interação entre os íons de cobre enquanto, nos complexos polinucleares, esta interação existe e pode ocorrer entre dois ou mais íons de cobre. Quando dois íons Cu^{2+} interagem, o complexo é denominado dinuclear, quando três íons interagem temos um complexo trinuclear e assim sucessivamente. Outra característica importante do íon Cu^{2+} é sua sensibilidade, quando inserido num complexo, às alterações no campo cristalino de seus ligantes neste complexo. Por este motivo, esse íon é uma boa opção como sonda paramagnética em experimentos de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Esta dissertação está dividida em duas partes: uma referente ao estudo de RPE em complexos mononucleares de cobre e outra referente ao estudo de RPE em complexos dinucleares de cobre. Esta divisão se justifica pois as interações dominantes nestes complexos são distintas.

Nos complexos mononucleares de cobre, os íons Cu^{2+} encontram-se isolados, isto é, sua concentração é típica de dopante (abaixo de 1 *mol%* (2)) e, assim, a distância entre os íons Cu^{2+} é grande o suficiente (normalmente maior do que 3.5 Å) para desprezarmos interações entre estes íons. Desta forma, é possível estudarmos as interações destes íons com os campos cristalinos produzidos por seus ligantes. A espectroscopia por ressonância

paramagnética eletrônica é uma técnica altamente sensível para o estudo do ambiente de coordenação de centros paramagnéticos em biomembranas, proteínas e vários sistemas de estado sólido pois nos fornece informações locais detalhadas sobre o centro paramagnético.(3) Isto se dá pois os espectros de RPE do íon Cu^{2+} são fortemente influenciados pelo estado fundamental do íon e pela simetria do campo cristalino no qual o íon se encontra. Com estas duas variáveis, podemos obter vários tipos de espectros de RPE para esse íon: isotrópico, axial (normal e invertido) e os espectros rômnicos. Dentre estes, os espectros axiais normais são os mais comuns de se observar e são bem descritos por um Hamiltoniano de spin que contemple apenas as interações Zeeman e hiperfina. Os parâmetros deste Hamiltoniano de spin são obtidos através de simulações numéricas. Os estudos de RPE apresentados na seção 4.4 ilustram quanta informação podemos retirar de um espectro de RPE de onda contínua em banda X. Isto nos permite observar o quão apropriada é esta técnica para investigarmos a coordenação do íon paramagnético Cu^{2+} e quão sensível ela é em respeito a variações na simetria do sítio estudado. Dentre esses estudos, o estudo acerca da biomembrana de quitosana já encontra-se publicado (4) enquanto que o estudo de RPE das outras amostras já foi submetido para publicação.(5)

Nos complexos dinucleares de cobre, a distância entre os íons Cu^{2+} (entre 2 Å e 3 Å (6)) é tal que estes íons interagem entre si. Estas interações são do tipo dipolar e de troca (*exchange*). A magnitude e a anisotropia da interação dipolar nos fornecem informações estruturais. A interação de troca é transmitida através das pontes moleculares que ligam os íons Cu^{2+} no complexo e o valor de sua constante de acoplamento J_0 nos permite caracterizar as ligações, que são úteis no estudo de ligações fracas de importância biológica.(7) A espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica em bandas X e Q é amplamente utilizada para este tipo de estudo pois nos fornece informações acerca da estrutura eletrônica do íon Cu^{2+} e dos caminhos químicos que conectam estes íons num complexo dinuclear.(7) Além disso, como a interação entre os íons Cu^{2+} é fraca, as técnicas de RPE são mais adequadas do que outras técnicas, como medidas de susceptibilidade magnética, uma vez que estas necessitam de modelos apropriados para estimar a magnitude da interação de troca.(8) Os espectros de RPE de complexos dinucleares são

descritos adequadamente por um Hamiltoniano de spin de um sistema de spin $S = 1$ com *zero-field splitting*. O estudo apresentado na seção 5.3 contempla as medidas de RPE em banda Q de variação angular das linhas de ressonância com a amostra na forma monocristalina. A análise das medidas de variação angular das linhas de ressonância nos fornecem os parâmetros do Hamiltoniano de spin previamente citado.

Esta dissertação está estruturada da seguinte forma: no capítulo 2, apresentamos os fundamentos teóricos relativos à espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica; no capítulo 3, apresentamos os métodos experimentais utilizados nos estudos presentes na dissertação; no capítulo 4, apresentamos os estudos de RPE em complexos de cobre mononucleares; no capítulo 5, apresentamos os estudos de RPE em complexos dinucleares de cobre; no capítulo 6, apresentamos uma conclusão a respeito destes estudos.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

Neste capítulo, discorreremos sobre a teoria de RPE, dando enfoque as interações que podem estar presentes numa amostra paramagnética. Estas interações são representadas por Hamiltonianos de Spin e levam em conta apenas transições do estado fundamental do íon paramagnético. Após isso, discutiremos brevemente sobre o Hamiltoniano de Spin para complexos de cobre mononucleares e dinucleares.

2.1 Efeito Zeeman

O Efeito Zeeman, descoberto pelo físico alemão Pieter Zeeman (9), envolve a interação entre um momento magnético $\vec{\mu}$ com um campo magnético $\vec{B}_0$ e descrita pelo seguinte Hamiltoniano: (3, 10, 11)

$$\mathcal{H}_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (2.1)$$

Como o momento magnético de um íon paramagnético é devido a um spin desemparelhado, temos que: (3, 10, 11)

$$\vec{\mu} = -\mu_B \vec{S} \cdot \mathbf{g} \quad (2.2)$$

sendo μ_B o magneton de Bohr ($\beta = eh/4\pi mc$), $\vec{S}$ é um vetor de spin e $\mathbf{g}$ é o fator-g.

O fator-g consiste num tensor simétrico¹ de ordem 2 dado, de forma geral, por: (3,10,11)

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{xy} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{xz} & g_{yz} & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Contudo, sempre é possível encontrarmos um sistema de coordenadas chamado *eigen-frame* onde o tensor é diagonal. Assim, neste sistema de coordenadas, temos: (3,10,11)

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

sendo g_{xx} , g_{yy} e g_{zz} os chamados valores principais do tensor-g.

Mais a frente, esmiuçaremos mais características deste tensor e a ligação destas características com a simetria do campo cristalino ao qual o íon paramagnético está sujeito.

Substituindo (2.2) em (2.1) obtemos que o Hamiltoniano da interação Zeeman pode ser escrito como: (3,10,11)

$$\mathcal{H}_z = \mu_B \vec{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{B}_0 \quad (2.5)$$

Como exemplo, podemos imaginar a interação entre um elétron livre e um campo magnético estático $\vec{B}_0 = B_0 \vec{k}$. Assim, podemos reescrever a Equação 2.5 como: (3,10,11)

$$\mathcal{H}_z = g_e \mu_B B_0 \vec{S}_z \quad (2.6)$$

Como os estados possíveis para este elétron são $|\pm 1/2\rangle$, as energias deste sistema simples de dois níveis são: (3,10,11)

$$E_+ = \frac{1}{2} g_e \mu_B B_0 \quad \text{e} \quad E_- = -\frac{1}{2} g_e \mu_B B_0 \quad (2.7)$$

¹Um tensor de ordem 2 K é dito simétrico se $K_{ij} = K_{ji}$.

Neste exemplo, a diferença de energia entre os dois níveis é $\Delta E = g_e \mu_B B_0$. Assim, para induzirmos transições entre estes dois níveis, é necessário uma radiação cuja frequência ν satisfaça a seguinte relação: (3, 10, 11)

$$h\nu = \Delta E = g_e \mu_B B_0 \quad (2.8)$$

A Equação 2.8 é conhecida como condição de ressonância. Para campos magnéticos produzidos por eletroímãs típicos de laboratórios de pesquisa, a frequência de ressonância ν que satisfaz a relação 2.8 para um elétron livre ($g_e = 2.0023$) encontra-se na faixa de microondas do espectro eletromagnético. Os espectrômetros comerciais operam com uma frequência fixa e o campo magnético pode variar linearmente.

A interação Zeeman nos dá o comportamento de um spin eletrônico na presença de um campo magnético externo. A função desta interação é quebrar a degenerescência dos estados de spin, tornando possível transições entre eles.

2.2 Interação Hiperfina

Assim como os elétrons, os núcleos que possuem número de prótons ou nêutrons ímpar também possuem momento magnético. Este momento magnético nuclear é dado em termos do spin nuclear I por: (12)

$$\vec{\mu}_n = \gamma \hbar I \quad (2.9)$$

sendo γ o fator giromagnético.

O fator giromagnético é uma característica de cada núcleo. Para o núcleo do hidrogênio 1H , $\gamma(^1H) = 2.675 \text{ G}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Pela equação 2.9, fica claro que núcleos com spin nuclear nulo não possuem momento magnético e núcleos cujo spin nuclear é não nulo possuem momento magnético não nulo.

Como exemplo de núcleos com spin nuclear não nulo temos: ^{63}Cu e ^{65}Cu ($I = 3/2$), ^{55}Mn ($I = 5/2$), ^{51}V ($I = 7/2$) e ^{53}Cr ($I = 3/2$).

A interação hiperfina é uma interação magnética tipo dipolo-dipolo entre o spin eletrônico do íon paramagnético e o spin nuclear $I \neq 0$ deste íon. O Hamiltoniano de spin que descreve a interação hiperfina é dado por: (3, 10, 11)

$$\mathcal{H}_{hip} = \vec{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{I} \quad (2.10)$$

sendo $\mathbf{A}$ o tensor de acoplamento hiperfino.

Este tensor, assim como o fator-g, é um tensor simétrico de ordem 2 que, de forma geral, pode ser escrito como: (3, 10, 11)

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{xy} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{xz} & A_{yz} & A_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Este tensor também possui um *eigenframe* no qual ele é diagonal, com valores principais dados por A_{xx} , A_{yy} e A_{zz} .

Mais adiante discutiremos mais características deste tensor, interligando-as à simetria do campo cristalino ao qual o íon paramagnético está sujeito.

O efeito da interação hiperfina num espectro de ressonância paramagnética eletrônica é o desdobramento de uma linha em $2I + 1$ linhas, chamadas linhas hiperfinas. Por exemplo, o íon Cu^{2+} tem spin nuclear $I = 3/2$ para ambos os isótopos, a saber: ^{63}Cu e ^{65}Cu . Assim, no espectro deste íon, são esperadas 4 linhas hiperfinas para cada linha de ressonância. No caso dos íons Mn^{2+} e Mn^{4+} , como o núcleo ^{55}Mn possui spin nuclear $I = 5/2$, são esperadas 6 linhas hiperfinas no espectro destes íons.

2.3 Interação de troca

A interação de troca refere-se ao acoplamento de dois, ou mais, spins. Esta interação descreve a impossibilidade de conhecermos em que estado um determinado elétron se encontra num sistema de partículas idênticas. Como exemplo, se considerarmos um átomo de hélio (configuração eletrônica $1s^2$), e marcarmos um elétron deste sistema por 1 e o outro por 2, o acoplamento de troca é daod por:(13)

$$J = \left\langle \psi_a(1)\psi_b(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \psi_a(2)\psi_b(1) \right\rangle$$

sendo ψ_a e ψ_b funções de onda ortogonais.

Em ressonância paramagnética eletrônica, este acoplamento pode ser encontrado em diversas situações. Contudo, como se trata de uma interação do tipo coulombiana, quanto maior a distância entre os spins interagentes, menor será seu efeito. Como exemplo, tomemos o íon Fe^{3+} ($S = 5/2$). Se o íon em questão possuir uma concentração típica de impureza (entre 0.001 e 0.01 molar(14)), a distância entre os íons Fe^{3+} é grande (da ordem de $4.5 \text{ \AA}$ (3)) de modo que a interação de troca pode ser desprezada. Contudo, se o íon possuir uma concentração típica de dopante (entre 0.01 e 0.1 molar), a distância entre esses íons é reduzida (da ordem de $3 \text{ \AA}$) e a interação de troca torna-se apreciável.(14)

Outro exemplo são os complexos dinucleares do íon Cu^{2+} . Nestes complexos, a distância entre os íons pertencentes a mesma unidade dinuclear tem valores entre $2.5 \text{ \AA}$ e $3 \text{ \AA}$.(6)

O Hamiltoniano de Spin que descreve a interação de troca isotrópica (também chamada de interação de troca do tipo Heisenberg) é dado por:(15)

$$\mathcal{H}_{ex} = -J_0 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (2.12)$$

sendo $J_0 = 2J$.

São possíveis mais dois tipos de interação de troca: a anisotrópica e a assimétrica. A

interação de troca anisotrópica (também chamada de interação de troca pseudodipolar) se origina de um efeito conjunto entre a interação de troca isotrópica e o acoplamento spin-órbita enquanto que a interação de troca assimétrica depende, essencialmente, de efeitos da interação spin-órbita e é relevante especialmente em acoplamentos ferromagnéticos fracos.(15,16)

Um dos efeitos da interação de troca num espectro de RPE é um alargamento das linhas de ressonância. Contudo, esta interação é responsável por diversos outros efeitos num espectro de RPE.

2.3.1 Interação de supertroca

No caso dos complexos dinucleares do íon Cu^{2+} , a interação de troca é transmitida pelas pontes moleculares que ligam um íon de cobre ao outro numa mesma unidade dinuclear e é chamada de interação de supertroca.(17,18) Esta transmissão pode ser realizada de acordo com as seguintes situações: quando ocorre uma grande superposição dos orbitais envolvidos; quando ocorre uma superposição pequena ou nula; quando há superposição entre o orbital do íon metálico e um orbital não ocupado de seu ligante. Na primeira situação, a interação é classificada como antiferromagnética enquanto que nas duas outras situações a interação é classificada como ferromagnética.(19,20) A interação ferromagnética ocorre quando, conforme se diminui a temperatura e sob o efeito de um campo magnético externo, a magnetização do sistema aumenta. Em contrapartida, a interação antiferromagnética ocorre quando, sob as mesmas condições anteriores, a magnetização do sistema diminui. As figuras 2.1 e 2.2 exibem um esquema pictórico da orientação da ordenação dos spins para uma interação ferromagnética e antiferromagnética.

Figura 2.1 – Esquema pictórico da ordenação dos spins para uma interação ferromagnética. Fonte: Ferromagnetic ordering (21).

Figura 2.2 – Esquema pictórico da ordenação dos spins para uma interação antiferromagnética. Fonte: Antiferromagnetic ordering (22).

Para complexos dinucleares de cobre, os valores típicos da constante J_0 estão, em módulo, entre 100 cm^{-1} e 300 cm^{-1} . É interessante observar que, para complexos em que a ponte molecular é do tipo $N - C - N$, os valores de J_0 são menores em comparação com os valores de J_0 para complexos em que a ponte molecular é do tipo $O - C - O$.(6)

2.4 Interação Dipolar

A interação dipolar refere-se ao acoplamento entre dois momentos magnéticos pontuais $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ dado pelo seguinte Hamiltoniano:(16)

$$\mathcal{H} = \frac{1}{r^3} \left[\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right] \quad (2.13)$$

sendo $\vec{r}$ o vetor que une os dois momentos magnéticos considerados.

No caso dos complexos dinucleares de cobre, a interação dipolar ocorre entre os momentos magnéticos dos íons Cu^{2+} pertencentes a mesma unidade dinuclear. Quando tratamos este problema como um sistema de spin $S = 1$, conforme faremos mais a frente, esta interação, juntamente com a interação de troca anisotrópica, dá origem a um *splitting* de campo zero (*zero-field splitting*). Assim, considerando o tripleto $|1, 1\rangle$, $|1, 0\rangle$ e $|1, -1\rangle$ (figura 2.3), o *splitting* de campo zero quebra a degenerescência entre o estado $|1, 0\rangle$ e o duplete $|1, \pm 1\rangle$ e promove uma pequena mistura nestes estados. Assim, quando aplicamos um campo magnético neste sistema, as transições possíveis são: $|1, -1\rangle \rightarrow |1, 0\rangle$, $|1, 0\rangle \rightarrow |1, 1\rangle$ (permitidas) e $|1, -1\rangle \rightarrow |1, 1\rangle$ (proibida). (11)

Figura 2.3 – Diagrama de níveis de energia de um sistema de spin $S = 1$ com *splitting* de campo zero. Fonte: ABOUKAIS et.al. (23)

Neste caso, o Hamiltoniano de spin que descreve a interação dipolar entre os íons Cu^{2+} pertencentes a mesma unidade dinuclear pode ser escrito como: (3, 17)

$$\mathcal{H}_{dip} = \vec{S}_1 \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S}_2 \quad (2.14)$$

sendo $\mathbf{D}$ o tensor de acoplamento dipolar e $\vec{S}_1$ e $\vec{S}_2$ os operadores de spin dos dois íons de cobre envolvidos.

O tensor de acoplamento dipolar, assim como os tensores $\mathbf{g}$ e $\mathbf{A}$, é um tensor simétrico de segunda ordem dado, de forma geral, por: (3, 10, 11)

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{xy} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{xz} & D_{yz} & D_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

Assim como os demais tensores citados até aqui, o tensor de acoplamento dipolar possui um *eigenframe* no qual ele é diagonal e seus valores principais são dados por:(3,10,11)

$$D_{xx} = -\frac{1}{3}D + E \quad (2.16)$$

$$D_{yy} = -\frac{1}{3}D - E \quad (2.17)$$

$$D_{zz} = \frac{2}{3}D \quad (2.18)$$

$$(2.19)$$

sendo D e E chamados de parâmetros de *splitting* de campo zero.

Assim, podemos reescrever o Hamiltoniano de spin dado na equação 2.14 como:(24)

$$\mathcal{H}_{dip} = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + E (S_x^2 + S_y^2) \quad (2.20)$$

Para complexos dinucleares de cobre com simetria axial, temos que $E = 0$ ou $E \ll 1$.(6)

Em complexos dinucleares de cobre com *splitting* de campo zero, não é possível separarmos diretamente da análise dos espectros de RPE as contribuições devidas à interação dipolar e a interação de troca anisotrópica.(15,25) Contudo, podemos escrever a seguinte equação para o parâmetro de *splitting* de campo zero D:(23)

$$D = D_{dip} + D_{ex} \quad (2.21)$$

sendo D_{dip} a contribuição relativa a interação dipolar e D_{ex} a contribuição relativa a interação de troca anisotrópica.

O termo relativo a interação dipolar, D_{dip} , pode ser calculado pela seguinte equação:(17,39)

$$D_{dip} = -\frac{\mu_B}{r^3} \left[2g_{zz}^2 + \left(\frac{g_{xx}^2 + g_{yy}^2}{2} \right) \right] \quad (2.22)$$

sendo r a distância entre os dois íon C^{2+} pertencentes a mesma unidade dinuclear e μ_B o magneton de Bohr.

O termo relativo a interação de troca anisotrópica, D_{ex} , é dado pela seguinte equação:(17, 27, 39)

$$D_{ex} = -\frac{1}{32} \left(J(g_{zz} - g_e)^2 - 2J(g_{yy} - g_e)^2 - 2J(g_{xx} - g_e)^2 \right) \quad (2.23)$$

sendo J a separação em enrgia entre os estados tripleto e singleto (ver figura 2.3) e $g_e = 2.0023$ é o valor do valor do fato-g para o elétron livre.

2.5 Hamiltoniano de spin para complexos mononucleares de cobre

O Hamiltoniano de Spin que descreve o espectro de RPE para uma amostra contendo unidades mononucleares de cobre é dado, de forma geral, por:(3, 10, 11)

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{B}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{S} \quad (2.24)$$

sendo o primeiro termo relativo à interação Zeeman e o segundo à interação hiperfina, uma vez que ambos os isótopos do átomo de cobre possuem $I = 3/2$.

Contudo, para que o Hamiltoniano de Spin dado na Equação 2.24 forneça uma boa descrição do espectro de RPE de um complexo mononuclear de cobre, é necessário que ele possua a mesma simetria que o campo cristalino ao qual o íon Cu^{2+} está sujeito numa amostra. Para campos cristalinos de alta simetria, como as simetrias octaédrica e tetragonal, os valores principais dos tensores $\mathbf{g}$ e $\mathbf{A}$ são iguais, ou seja, $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz} = g$

e $A_{xx} = A_{yy} = A_{zz} = A$. Desta forma, podemos reescrever o Hamiltoniano de Spin dado na Equação 2.24 como:(3, 10, 11)

$$\mathcal{H} = \mu_B g \vec{B}_0 \cdot \vec{S} + A \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (2.25)$$

Supondo que $\vec{B}_0 = B_0 \hat{z}$ e que os tensores $\mathbf{g}$ e $\mathbf{A}$ possuem os mesmos eixos principais, podemos reescrever a Equação 2.25 como:(3, 10, 11)

$$\mathcal{H} = \mu_B g B_0 S_z + A \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (2.26)$$

O Hamiltoniano de Spin dado em 2.26 é um bom Hamiltoniano de Spin para a descrição do espectro de complexos de cobre de alta simetria. Contudo, como veremos no Capítulo 4, este tipo de simetria ocorre apenas em algumas condições específicas (como numa amostra líquida, por exemplo). A simetria mais comum para o íon Cu^{2+} em amostras no estado sólido é a simetria axial (simetria octaédrica com distorção tetragonal). Dado que esta simetria é menor do que a octaédrica, ocorrem efeitos de anisotropia nos valores principais dos tensores $\mathbf{g}$ e $\mathbf{A}$. Esta anisotropia, gerada pela distorção tetragonal, é tal que, para o tensor $\mathbf{g}$, temos:(3, 10, 11)

$$g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp} \quad \text{e} \quad g_{zz} = g_{\parallel} \quad (2.27)$$

Da mesma forma, os valores principais do tensor $\mathbf{A}$ se modificam para:(3, 10, 11)

$$A_{xx} = A_{yy} = A_{\perp} \quad \text{e} \quad A_{zz} = A_{\parallel} \quad (2.28)$$

Deste modo, substituindo as relações dadas em 2.27 e 2.28 na Equação 2.24, obtemos:(3, 10, 11)

$$\mathcal{H} = \mu_B g_{\parallel} B_{0,z} S_z + \beta g_{\perp} (B_{0,x} S_x + B_{0,y} S_y) + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y) \quad (2.29)$$

sendo $\vec{B}_0 = B_{0,x} \hat{x} + B_{0,y} \hat{y} + B_{0,z} \hat{z}$.

O Hamiltoniano de Spin dado em 2.29 é o Hamiltoniano de Spin utilizado usualmente

para a descrição de espectros de complexos mononucleares de cobre. (3,10,11) Contudo, é possível encontrarmos complexos monoméricos de cobre em simetrias ainda mais baixas. Nestes casos, é necessário utilizarmos os três valores principais dos tensores $\mathbf{g}$ e $\mathbf{A}$.

2.6 Hamiltoniano de spin para complexos dinucleares de cobre

De modo geral, o Hamiltoniano de spin que descreve o espectro de RPE de uma amostra contendo unidades dinucleares de cobre é dado por:(3,17)

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{S}_1 \cdot \mathbf{g}_1 \cdot \vec{B}_0 + \mu_B \vec{S}_2 \cdot \mathbf{g}_2 \cdot \vec{B}_0 + \vec{I}_1 \cdot \mathbf{A}_1 \cdot \vec{S}_1 + \vec{I}_2 \cdot \mathbf{A}_2 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_1 \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S}_2 - J_0 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \mathcal{H}_1 \quad (2.30)$$

sendo os dois primeiros termos referentes ao acoplamento Zeeman para os spins $S_1 = S_2 = 1/2$, os dois termos seguintes são referentes ao acoplamento hiperfino entre os spins S_1 e S_2 com os spins nucleares I_1 e I_2 , respectivamente, o quinto termo é referente ao acoplamento dipolar entre os spins S_1 e S_2 , o sexto termo é referente ao acoplamento de *exchange* e $\mathcal{H}_1$ é o Hamiltoniano de spin referente às interações entre íons Cu^{2+} pertencentes a unidades dinucleares diferentes.

Como este Hamiltoniano de spin possui muitos parâmetros para uma simulação numérica, é mais conveniente trabalharmos com um sistema de spin $S = 1$. Para isso, são necessárias algumas manipulações algébricas no Hamiltoniano de spin dado pela Equação 2.30, que separaremos em termos, para trabalharmos melhor. Assim, podemos reescrever a Equação 2.30 como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{hyp} + \mathcal{H}_{dip} + \mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_1 \quad (2.31)$$

sendo

$$\mathcal{H}_z = \mu_B \sum_{i=1}^2 \vec{S}_i \cdot \mathbf{g}_i \cdot \vec{B}_0$$

$$\mathcal{H}_{hyp} = \sum_{i=1}^2 \vec{I}_i \cdot \mathbf{A}_i \cdot \vec{S}_i$$

$$\mathcal{H}_{dip} = \vec{S}_1 \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S}_2$$

$$\mathcal{H}_{ex} = -J_0 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

Para a realização das manipulações algébricas necessárias, definimos $\vec{S}$ e $\vec{s}$ como:(17, 28)

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \quad \text{e} \quad \vec{s} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2 \quad (2.32)$$

Retomando o termo referente à interação Zeeman, temos:

$$\mathcal{H}_z = \mu_B \vec{S}_1 \cdot \mathbf{g}_1 \cdot \vec{B}_0 + \mu_B \vec{S}_2 \cdot \mathbf{g}_2 \cdot \vec{B}_0 \quad (2.33)$$

Substituindo as definições de $\vec{S}$ e $\vec{s}$ dadas em 2.32 em 2.33, obtemos:

$$\mathcal{H}_z = \mu_B \vec{B}_0 \cdot \left(\frac{\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2}{2} \right) \cdot \vec{S} + \mu_B \vec{B}_0 \cdot \left(\frac{\mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2}{2} \right) \cdot \vec{s} \quad (2.34)$$

Definindo $\mathbf{g}$ e $\mathbf{G}$ como:

$$\mathbf{g} = \frac{\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2}{2} \quad \text{e} \quad \mathbf{G} = \frac{\mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2}{2}$$

podemos reescrever a Equação 2.34 como:

$$\mathcal{H}_z = \mu_B \vec{B}_0 \cdot (\mathbf{g} \cdot \vec{S} + \mathbf{G} \cdot \vec{s}) \quad (2.35)$$

Contudo, num complexo dinuclear de cobre com simetria de inversão, é esperado que

g_1 e g_2 não sejam muito distintos. Assim, o termo $\mu_B \vec{B}_0 \cdot \mathbf{G} \cdot \vec{s}$ é muito pequeno e acaba modulando a largura de linha dos espectros.(29) Assim, podemos desprezar este termo na Equação 2.35 e ficamos com:

$$\mathcal{H}_z = \mu_B \vec{B}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{S} \quad (2.36)$$

Retomando o termo referente ao acoplamento hiperfino, temos:

$$\mathcal{H}_{hyp} = \vec{I}_1 \cdot \mathbf{A}_1 \cdot \vec{S}_1 + \vec{I}_2 \cdot \mathbf{A}_2 \cdot \vec{S}_2 \quad (2.37)$$

Sejam $\vec{I}$ e $\vec{i}$ dados por:

$$\vec{I} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2 \quad \text{e} \quad \vec{i} = \vec{I}_1 - \vec{I}_2 \quad (2.38)$$

Substituindo as relações dadas em 2.32 e 2.38 na Equação 2.37 temos:

$$\mathcal{H}_{hyp} = \frac{1}{4} [\vec{S} \cdot (\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2) \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot (\mathbf{A}_1 - \mathbf{A}_2) \cdot \vec{i} + \vec{s} \cdot (\mathbf{A}_1 - \mathbf{A}_2) \cdot \vec{I} + \vec{s} \cdot (\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2) \cdot \vec{i}] \quad (2.39)$$

Caso a amostra analisada pertença a um grupo de simetria que possui centros de inversão, podemos escrever $\mathbf{A}_1 = \mathbf{A}_2 = \mathbf{A}$. Neste caso, podemos reescrever a equação 2.39 como:

$$\mathcal{H}_{hyp} = \vec{S} \cdot \mathcal{A} \cdot \vec{I} + \vec{s} \cdot \mathcal{A} \cdot \vec{i} \quad (2.40)$$

sendo $\mathcal{A} = \mathbf{A}/2$. Este resultado indica uma forma prática para diferenciarmos os complexos mononucleares dos dinucleares apenas observando o espectro da amostra.

Recuperando o termo referente à interação dipolar, temos:

$$\mathcal{H}_{dip} = \vec{S}_1 \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S}_2 \quad (2.41)$$

Como $[\vec{S}_1, \vec{S}_2] = 0$ e $\mathbf{D}$ é um tensor simétrico, podemos reescrever a Equação 2.41 como:

$$\mathcal{H}_{dip} = \frac{1}{2} (\vec{S}_1 \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_2 \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S}_1) \quad (2.42)$$

Com as definições de $\vec{S}_1$ e $\vec{S}_2$ dadas em 2.32, podemos reescrever a Equação 2.42 como:

$$\mathcal{H}_{dip} = \frac{1}{4} (\vec{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S} - \vec{s} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{s}) \quad (2.43)$$

Definindo $\mathcal{D} = \mathbf{D}/4$, podemos reescrever a Equação 2.43 como:

$$\mathcal{H}_{dip} = \vec{S} \cdot \mathcal{D} \cdot \vec{S} - \vec{s} \cdot \mathcal{D} \cdot \vec{s} \quad (2.44)$$

Retomando o termo relativo a interação de troca, temos:

$$\mathcal{H}_{ex} = J_0 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (2.45)$$

Pelas definições de $\vec{S}_1$ e $\vec{S}_2$ dadas em 2.32, temos que:

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{4} (S^2 - \vec{S} \cdot \vec{s} + \vec{s} \cdot \vec{S} - s^2) \quad (2.46)$$

Como $[\vec{S}_1, \vec{S}_2] = 0$ segue, pelas definições em 2.32, que $[\vec{S}, \vec{s}] = 0$. Assim, podemos reescrever a Equação 2.46 como:

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{4} (S^2 - s^2) \quad (2.47)$$

Substituindo $\vec{s} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2$ na Equação 2.47, temos que:

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2} (S^2 - S_1^2 - S_2^2) \quad (2.48)$$

Substituindo a Equação 2.48 na Equação 2.45, obtemos:

$$\mathcal{H}_{ex} = -\frac{J_0}{2} (S^2 - S_1^2 - S_2^2) \quad (2.49)$$

Finalmente, reunindo os resultados obtidos, podemos reescrever o Hamiltoniano de spin dado em ?? como:

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{B}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \mathcal{A} \cdot \vec{S} + \vec{i} \cdot \mathcal{A} \cdot \vec{s} + \vec{S} \cdot \mathcal{D} \cdot \vec{S} - \vec{s} \cdot \mathcal{D} \cdot \vec{s} - \frac{J_0}{2}(S^2 - S_1^2 - S_2^2) \quad (2.50)$$

Este Hamiltoniano de spin descreve o espectro de uma amostra contendo unidades dinucleares de cobre como um sistema de spin $S = 1$ que possui centros de inversão. Contudo, como os termos $\vec{i} \cdot \mathcal{A} \cdot \vec{s}$ e $\vec{s} \cdot \mathcal{D} \cdot \vec{s}$ possuem apenas elementos de matriz relativos a transições entre os estados $S = 1$ e $S = 0$ e o espectro de RPE de um complexo dinuclear de cobre resulta, normalmente, de transições no estado $S = 1$, podemos negligenciar estes termos na Equação 2.50. Assim:

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{B}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \mathcal{A} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \mathcal{D} \cdot \vec{S} - \frac{J_0}{2}(S^2 - S_1^2 - S_2^2) + H_1 \quad (2.51)$$

Usualmente, também desprezamos o termo H_1 no Hamiltoniano acima, uma vez que tratamos o problema considerando unidades dinucleares isoladas. Assim, o Hamiltoniano de Spin utilizado para simular numericamente o espectro de RPE de um dímero de cobre é:

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{B}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \mathcal{A} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \mathcal{D} \cdot \vec{S} - \frac{J_0}{2}(S^2 - S_1^2 - S_2^2) \quad (2.52)$$

Dado que $S_1 = S_2 = 1/2$ e $S = 1$ ou $S = 0$, temos que o último termo do Hamiltoniano 2.52 é apenas uma constante que reescala a energia do sistema. Assim, podemos reescrever este Hamiltoniano como:

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{B}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \mathcal{A} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \mathcal{D} \cdot \vec{S} \quad (2.53)$$

sendo que $\mathbf{g} = (\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2)/2$, $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$, $\vec{I} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2$, $\mathcal{A} = \mathbf{A}/2$ e $\mathcal{D} = \mathbf{D}/4$.

O Hamiltoniano de Spin dado em 2.53 decreve de maneira adequada o espectro de RPE de um complexo dinuclear de cobre.

Capítulo 3

Métodos Experimentais

Neste capítulo, trataremos a respeito da metodologia experimental utilizada para os estudos de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), dissertando a respeito do equipamento utilizado para a aquisição dos dados experimentais e do arranjo experimental necessário para a realização de experimentos com amostras em forma cristalina.

3.1 Espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica

Espectroscopia, de maneira geral, é o estudo da radiação eletromagnética emitida ou absorvida por um corpo, sendo empregada em diversas áreas da ciência. No caso da astronomia, por exemplo, o estudo da radiação emitida por uma estrela nos dá informações acerca da constituição química desta estrela. No caso da física da matéria condensada, o estudo da radiação absorvida por um corpo nos dá informações acerca dos átomos que constituem este corpo, simetrias de campos cristalinos de determinadas espécies que o constituem, etc.

A espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica foi descoberta pelo físico soviético E. Zavoisky em 1944 (30) quando este realizou experimentos com cloreto de

cromo anidro e sulfatos de manganês e cobre. Em seus experimentos, Zavoisky observou máximos de absorção de radiação como função do campo magnético externo quando este encontrava-se perpendicular à radiação. Além disso, Zavoisky observou que este máximo se deslocava para campos magnéticos mais intensos quando a frequência da radiação era aumentada (ele utilizou frequências de $30MHz$, $150MHz$ e $3GHz$). Contudo, a razão entre o valor da frequência utilizada e o campo magnético correspondente ao máximo parecia ser constante e da ordem de $2.8MHz/Oe^1$, o que corresponde à frequência de Larmor no campo magnético externo utilizado. Estes resultados sugeriam que a absorção observada era originada por transições de dipolos magnéticos entre os estados quânticos dos spins.(31)

A espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) nos permite estudar a radiação absorvida por uma ou mais espécies paramagnéticas numa amostra na presença de um campo magnético externo homogêneo. Para fins didáticos, tomemos um sistema de apenas dois níveis de energia (α e β , $E_\alpha < E_\beta$) numa dada temperatura T no equilíbrio de Boltzman. Neste sistema, o fenômeno de ressonância ocorre da seguinte maneira: a radiação incidente na amostra favorece a transição $\alpha \rightarrow \beta$, dada a diferença de população entre os dois níveis no equilíbrio de Boltzman e a regra de ouro de Fermi, enquanto que a relaxação spin-rede favorece a transição $\beta \rightarrow \alpha$ mantendo o sistema no equilíbrio de Boltzman.

3.2 O espectrômetro de RPE

Para fins didáticos, podemos dividir um espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica comercial em três partes: ponte de microondas, cavidade e magneto, de acordo com a figura 3.1.

Nas subseções que seguem, analisaremos cada uma das três partes citadas anterior-

¹Oersted (Oe) é uma unidade de medida para campos magnéticos no sistema CGS. $1Oe \approx 80A/m$.(32)

Figura 3.1 – Esboço de um espectrômetro de RPE. Fonte: Elaborada pelo autor.

mente.

3.2.1 Ponte de microondas

A ponte de microondas comporta os componentes necessários para a produção de radiação eletromagnética na faixa de microondas, para o transporte desta radiação até a cavidade e para a detecção do sinal de absorção. A frequência da radiação produzida pode ser modificada de acordo com a banda na qual se deseja trabalhar. As bandas mais comuns são a banda-X, cuja frequência é de, aproximadamente, 9.5 GHz e a banda-Q, cuja frequência é de, aproximadamente, 35 GHz ².

Após ser produzida pela fonte de microondas, a radiação passa por um atenuador, que nos permite controlar a potência da radiação que atingirá a amostra na cavidade. Após, a radiação passa por um circulador. Este componente garante que toda a radiação produzida atinja somente a cavidade e que toda a radiação refletida pela cavidade atinja apenas o diodo de detecção. Contudo, uma porção da radiação produzida pela fonte é

²Existem outras bandas de operação além das bandas X e Q, como as bandas K (23 GHz), L ($1 - 2\text{ GHz}$), S ($2 - 4\text{ GHz}$) e W (95 GHz).

direcionada para o diodo de detecção através do braço de referência, que é formado por dois componentes: um atenuador, que controla a potência da radiação oriunda da fonte, e um *phase shifter*. A radiação direcionada pelo braço de referência para o diodo de detecção também o polariza, assegurando que este opere em sua região linear. O diodo de detecção também retifica o sinal, transformando-o em um sinal elétrico DC. Este sinal, em espectrômetros que utilizam modulação de campo magnético, passa por um amplificador *lock-in*, que filtra o sinal proveniente do detector mantendo apenas os sinais com mesma frequência (100 MHz) e fase do sinal vindo do braço de referência e suprimindo os demais.

3.2.2 Cavidade

A cavidade, ou cavidade ressonante, é, de forma rudimentar, uma caixa metálica onde inserimos a amostra a ser analisada. Suas principais características são: gerar um campo magnético alternado de frequência 100 MHz através de bobinas internas; ser sintonizável numa frequência específica; permitir que a amostra modifique sua impedância. A caracterização da cavidade é realizada através de seu fator de qualidade Q, definido como:(10)

$$Q_0 = \frac{2\pi\nu_0 x E_{ma}}{P_d} \quad (3.1)$$

sendo E_{ma} a energia média armazenada na cavidade, P_d a potência dissipada pela cavidade e ν_0 é a frequência de ressonância da cavidade.

A energia armazenada na cavidade pode ser expressa como:(10)

$$E_{ma} = \frac{1}{8\pi} \int_{cavidade} B_0^2 dV_c$$

sendo que a integração é feita sobre todo o volume da cavidade V_c . Assim, podemos reescrever a Equação 3.1 como:

$$Q_0 = \frac{\nu_0}{4P_d} \int_{cavidade} B_0^2 dV_c \quad (3.2)$$

Quando o campo magnético é ajustado na condição de ressonância, a amostra absorverá uma quantidade de radiação cuja potência, P_m , é dada por:(10)

$$P_m = \pi\nu_0\chi'' \int_{amostra} B_0^2 dV_a \quad (3.3)$$

sendo χ'' a componente complexa da susceptibilidade e a integração é tomada sobre todo o volume da amostra.

Quando isso ocorre, o fator de qualidade Q_0 da amostra é reduzido para:

$$\begin{aligned} Q &= Q_0 - \Delta Q \\ Q &= Q_0 \left(1 - \frac{\Delta Q}{Q_0}\right) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Em termo das potências de microondas, podemos reescrever a Equação 3.4 como:

$$Q = Q_0 \left(1 - \frac{P_m}{P_d + P_m}\right) \quad (3.5)$$

Dado que $P_m + P_d \approx P_d$, podemos reescrever a Equação 3.5 como:

$$Q = Q_0 \left(1 - \frac{P_m}{P_d}\right) \quad (3.6)$$

Substituindo as Equações 3.2 e 3.3 em 3.6, obtemos:

$$Q = (1 - 4\pi\chi''\eta)Q_0 \quad (3.7)$$

sendo η o fator de preenchimento da cavidade dado por:

$$\eta = \frac{\int_{amostra} B_0^2 dV_a}{\int_{cavidade} B_0^2 dV_c}$$

Se a distribuição de campo magnético na cavidade for homogênea, η é simplesmente

a razão entre o volume da amostra e o volume da cavidade.

A radiação eletromagnética que entra na cavidade gera um padrão de ondas estacionárias em seu interior, que é constituído de máximos e mínimos de intensidade dos campos elétrico e magnético que formam a radiação de microondas. Deste modo, uma boa cavidade provê um bom posicionamento da amostra numa região onde o campo magnético é máximo e o campo elétrico é mínimo. A figura 3.2 exibe um esquema da distribuição espacial das amplitudes dos campos elétrico e magnético no interior de uma cavidade.

Figura 3.2 – Esquema da distribuição espacial das amplitudes dos campos magnético (a esquerda) e elétrico (a direita) para uma cavidade. Fonte: EATON et.al. (33).

Para acoplarmos a cavidade com a ponte de microondas via uma guia de onda, precisamos de um componente chamado íris, que nada mais é do que um orifício pelo qual a radiação vinda da ponte de microondas entra na cavidade, e de seu parafuso. A figura 3.3 exibe um esquema desta junção.

Figura 3.3 – Esquema da junção entre a guia de onda e a cavidade. Fonte: EATON et.al. (33).

A função do parafuso da íris é casar a impedância da cavidade com a impedância da guia de onda. Quando isto ocorre, toda a radiação proveniente da fonte de microondas

entra na cavidade sem que haja reflexão. e a cavidade é dita criticamente acoplada. Após a amostra absorver parte da radiação, o fator de qualidade Q sofre um decréscimo, conforme já foi discutido, e a impedância da cavidade também é alterada. Deste modo, a cavidade não se é mais encontrada na condição de criticamente acoplada e há reflexão da radiação incidente, que é o sinal detectado.

3.2.3 Magneto

Normalmente, um experimento de RPE é realizado mantendo-se constante a frequência da radiação de microondas e variando-se o campo magnético. Portanto, faz-se necessário que o magneto possua um sistema que permita ao usuário controlar a intensidade do campo magnético. Este sistema é composto por duas partes: uma parte digital, que regula os valores de intensidade do campo magnético e o tempo de varredura, e uma parte analógica, que regula os valores de corrente para alcançar os valores de intensidade de campo magnético requeridos. A regulação do campo magnético ocorre via uma sonda Hall e é feita comparando-se a voltagem na sonda Hall com a voltagem de referência para cada passo da varredura de campo magnético. Quando há uma diferença entre estas duas voltagens, uma voltagem de correção é enviada para a fonte de alimentação do magneto para que essa diferença possa ser corrigida. Quando isto ocorre, o campo magnético é dito estável.

3.3 O sinal de RPE

O sinal de RPE nada mais é do que o resultado da radiação absorvida pela amostra após sua excitação. Devido a modulação do campo magnético e a amplificação *lock-*

in, o sinal observado no espectrômetro é a primeira derivada da curva de absorção da amostra (conforme exibe a figura 3.4. Como a detecção ocorre por uma técnica chamada detecção sensível a fase (*phase sensitive detection*, em inglês), que codifica o sinal de RPE para torná-lo distiguível do sinal proveniente de ruídos ou possíveis interferências (este processo é realizado em uma unidade do espectrômetro chamada *signal channel*, existem dois parâmetros que necessitam de atenção quando se deseja obter um bom espectro de RPE: a amplitude de modulação do campo magnético e a constante de tempo. Outros fatores a serem observados para a obtenção de um bom sinal de RPE são: o ganho do receptor e a potência de microondas. A escolha de um valor inapropriado para a potência de microondas que excitará a amostra pode gerar um sinal demasiadamente saturado. No caso do ganho do receptor, deve-se ajustar seu valor de modo que a intensidade do sinal observado não ultrapasse a escala permitida pelo sistema de detecção.

Figura 3.4 – Curva de absorção (a) e sua primeira derivada (b). Fonte: elaborada pelo autor.

A seguir, descreveremos de forma detalhada como a modulação de amplitude e a constante de tempo podem alterar um espectro de RPE.

3.3.1 Amplitude de modulação do campo magnético

Para baixas amplitudes de modulação, a amplitude do sinal é proporcional à amplitude de modulação. Contudo, se a amplitude de modulação for aumentada em demasia (por exemplo, se for escolhido um valor da ordem da largura de linha do sinal), o sinal detectado começa a sofrer distorções que, de acordo com o objetivo do experimento, podem ser indesejáveis. A figura 3.5 exibe um exemplo de como um sinal de RPE pode ser distorcido devido a uma escolha inapropriada de amplitude de modulação.

Figura 3.5 – Distorção de um sinal de RPE devido ao aumento da amplitude de modulação. Fonte: EATON et.al. (33).

Conforme exibe a figura 3.5, é possível que, para uma escolha inapropriada do valor da amplitude de modulação, ocorra uma perda de resolução quando o espectro é composto por mais de uma linha de ressonância. Uma escolha padrão para o valor da amplitude de modulação, que normalmente gera um bom sinal de RPE, é 10% do valor da distância, em Gauss, entre o máximo e o mínimo da linha de ressonância mais estreita do espectro observado. Contudo, se esta escolha gerar uma relação sinal-ruído inapropriada, pode-se utilizar, para a amplitude de modulação, o valor de um terço da largura de linha do sinal observado. Neste caso, ocorrerá uma pequena distorção no sinal observado.

3.3.2 Constante de tempo

A constante de tempo controla a relação sinal-ruído do espectro diminuindo ou aumentando o tempo de resposta do circuito de detecção. Conforme aumentamos a constante de tempo, o tempo de resposta do circuito de detecção é aumentado, bem como o nível de ruído presente no espectro. Se a escolha do valor da constante de tempo for muito maior do que o tempo de passagem sobre a linha, o sinal observado pode apresentar distorções ou ser perdido. A figura 3.6 exibe um exemplo de como o sinal pode ser distorcido ou perdido conforme se varia o valor da constante de tempo.

Figura 3.6 – Distorção de um sinal de RPE devido ao aumento do valor da constante de tempo. Fonte: EATON et.al. (33).

Conforme se observa na figura 3.6, além de se gerar distorções no sinal, conforme se aumenta o valor da constante de tempo também ocorre uma variação no valor aparente do campo ressonante de um sinal. É possível que seja necessário uma constante de tempo muito grande para divisarmos um sinal fraco do ruído. Neste caso, é necessário aumentarmos o tempo de passagem pela linha para que não ocorram distorções ou perda de sinal. Uma escolha segura é a utilização de um tempo de varredura dez vezes maior que a constante de tempo.

3.4 Arranjo experimental da amostra para experimentos com cristais orientados

Nesta seção, demonstraremos como foi feito o arranjo experimental para as medidas de variação das linhas de ressonância em banda Q.

Para experimentos com cristais orientados, como o que será relatado no capítulo 5, é necessário um arranjo experimental mais cuidadoso, uma vez que o experimento será realizado nos três planos cristalinos. Para isso, acomodamos o cristal a ser analisado numa base de *KCl* utilizando graxa de silicone (comumente chamada de graxa de vácuo). Após, escolhemos uma trinca de eixos ortogonais (x, y, z) ³, no referencial do laboratório, para orientar o cristal. Contudo, a trinca (x, y, z) escolhida, em geral, não coincide com os eixos moleculares. Desta forma, é necessário definirmos os três ângulos de Euler responsáveis pela mudança de referencial desejada. A figura 3.7 exibe um esquema dos ângulos de Euler onde a trinca (x, y, z) representa o sistema de referência do laboratório e a trinca (X, Y, Z) representa o sistema de referência no qual os tensores $\mathbf{g}$, $\mathbf{A}$ e $\mathbf{D}$ são diagonais.

Figura 3.7 – Esquema dos ângulos de Euler. Fonte: STOLL et.al. (48).

Escolhendo um dos três planos (xy , zx ou zy), o experimento foi realizado variando-se o ângulo entre o campo magnético externo e os eixos que definem o plano escolhido.

³A escolha destes eixos ortogonais é feita de maneira aleatória.

Terminado o experimento em um dos planos, a amostra foi retirada da cavidade e a base de KCl , bem como o cristal a ser analisado, foram rotacionados para que este fosse encontrado em outro dos planos referentes aos eixos (x, y, z) . Este procedimento foi seguindo até que o experimento fosse realizado nos três planos possíveis. A figura 3.8 exibe um esquema desta montagem do cristal para os planos xy , yz e zx bem como o eixos ortogonais escolhidos e a direção de aplicação do campo magnético para ângulos nulos.

Figura 3.8 – Esquema do arranjo experimental utilizado para as medidas em banda Q de variação angular das linhas de ressonância. O sistema de eixos (x,y,z) define o referencial do laboratório. Fonte: figura cedida pelo Prof.Dr. Cláudio J. Magon.

Capítulo 4

Complexos mononucleares de cobre

Neste capítulo, apresentaremos os fatores que influenciam no espectro de RPE de banda X ($\approx 9.5 \text{ GHz}$) de complexos mononucleares do íon Cu^{2+} (estrutura eletrônica $3d^9$), isto é, complexos onde a interação entre os íons Cu^{2+} presentes na amostra não existe. Também apresentamos os tipos de espectros possíveis para o íon Cu^{2+} neste caso e, então, discutiremos um estudo de RPE realizado em nosso laboratório como exemplo.

4.1 Fatores que influenciam no espectro de RPE

Os dois fatores que influenciam o espectro de RPE de um complexo mononuclear de cobre são: o estado fundamental do íon Cu^{2+} e a simetria do campo cristalino produzido pelos ligantes numa amostra.

Como encontramos o elétron desemparelhado do íon Cu^{2+} no orbital d, o estado fundamental desse íon deve ser uma das cinco componentes deste orbital, a saber: $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} . A Figura 4.1 exibe uma representação pictórica destas componentes.

Se o íon em questão estiver isolado, todas as componentes do orbital d encontram-se degeneradas. Contudo, uma vez que o íon Cu^{2+} encontra-se numa amostra, ele estará sujeito à um campo cristalino produzido por seus ligantes. O campo cristalino mais

Figura 4.1 – Representação pictórica das componentes do orbital d. Fonte: Orbitais d (34).

simples de imaginarmos é um campo cristalino de simetria octaédrica, conforme exibido na figura 4.2, cujo grupo de simetria é O_h . Neste grupo de simetria, a degenerescência do orbital d é quebrada em dois estados possíveis: o estado t_g , dado pelas componentes d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , e o estado e_g , dado pelas componentes $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} .

Figura 4.2 – Representação pictórica de um sítio octaédrico. Fonte: elaborada pelo autor.

Contudo, esta simetria simples ocorre apenas em algumas situações pois, de acordo com o Teorema de Jahn-Teller (36)¹, deve ocorrer alguma distorção, estática ou dinâmica, nesta simetria octaédrica para evitarmos um estado fundamental degenerado (lembrando que, no grupo O_h , os estados t_g e e_g são degenerados). Como exemplo de distorções estáticas, podemos citar os complexos de estrutura alongada figura 4.3 a) e as estruturas

¹Para uma enunciação precisa do Teorema de Jahn-Teller, sugiro ao leitor que consulte algum livro sobre Teoria de Grupos. Como sugestão, deixo as referências (37) e (38).

comprimidas (figura 4.3 b). Ambas as estruturas são formadas por uma distorção tetragonal num sítio octaédrico que produz uma elongação ou uma compressão no eixo z. Como exemplo de distorções dinâmicas, podemos citar as rotações e pseudo-rotações.

Figura 4.3 – Representação pictórica dos sítios com estrutura alongada (a) e comprimida (b). Fonte: Jahn-Teller distortions (35).

No caso dos complexos de estrutura alongada, chamados de complexos de simetria axial, o estado fundamental do íon Cu^{2+} é a componente $d_{x^2-y^2}$ enquanto que nos complexos de estrutura comprimida, o estado fundamental é a componente d_{z^2} . A Figura 4.4 exibe uma representação da quebra de degenerescência do orbital d^9 num campo cristalino de simetria octaédrica e axial.

Figura 4.4 – Representação pictórica da quebra de degenerescência de um orbital d^9 . Fonte: elaborada pelo autor.

É possível provar que os complexos com distorção tetragonal alongada são menor energia do que os complexos com distorção tetragonal comprimida.(39)

Outro fator que também deve ser analisado, é a polarizabilidade dos ligantes. De acordo com o Princípio da Eletroneutralidade de Pauling (40), a diferença de cargas entre

dois átomos adjacentes não pode ser mais do que um elétron. Por esta razão, quando o íon Cu^{2+} se liga com íons negativos muito polarizáveis, a complexação ocorre com apenas quatro ligantes evitando que, através das ligações covalentes, sejam transferidos muitos elétrons para o íon metálico. Como exemplo, temos o complexo $(CuCl_4)^{2-}$.

Podem ocorrer, também, complexos do íon Cu^{2+} com cinco ligantes. Estes complexos possuem campos cristalinos com simetrias pouco convencionais, onde a presença do quinto ligante introduz assimetrias na distribuição eletrônica do estado fundamental. Neste caso, temos duas possibilidades de simetrias para o campo cristalino: trigonal de base quadrada (figura 4.5 a) e trigonal bipiramidal (figura 4.5 b). Dentre estas duas possibilidades, a simetria piramidal de base quadrada é mais recorrente do que a trigonal bipiramidal, que requer fatores estruturais particulares para acontecer.(41) Como exemplo de complexos com simetria trigonal bipiramidal, podemos citar o complexo $Cu(NH_3)_2Ag(SCN)_3$ (41) e o complexo $Cr(NH_3)_6CuCl_5$.(42) Já para a simetria piramidal de base quadrada, podemos citar o complexo $[Cu(NH_3)_4 \cdot H_2O]SO_4$.(43)

Figura 4.5 – Representação pictórica dos sítios com simetrias piramidal de base quadrada (a) e trigonal bipiramidal (b).
Fonte: elaborada pelo autor.

A tabela 4.1, encontrada na referência (41), exhibe os estados fundamentais possíveis para o íon Cu^{2+} de acordo com a simetria do campo cristalino de seus ligantes.

Tabela 4.1 – Estado fundamental do íon Cu(II) de acordo com a simetria do campo cristalino.

Estado Fundamental	Simetria do Campo Cristalino
$d_{x^2-y^2}$	Axial (octaédrica com distorção tetragonal, estrutura alongada) Octaédrica com distorção rômica (estrutura alongada) Quadrado-planar Piramidal de base quadrada
d_{z^2}	Octaédrica com distorção tetragonal (estrutura comprimida) Octaédrica com distorção rômica (estrutura comprimida) Linear Trigonal Bipiramidal Octaédrica com distorção cis
d_{xy}	Tetragonal comprimida Quadrado-planar do tipo $Cu(acac)_2$ (figura 4.6)

Fonte: HATHAWAY et.al. (41).

Figura 4.6 – Representação pictórica do complexo $Cu(acac)_2$. Fonte: Cu(II)acac.png (44)

4.2 Tipos de espectros de RPE para o íon Cu(II)

Os espectros de RPE do íon Cu^{2+} são descritos de maneira adequada pelo seguinte Hamiltoniano de Spin:

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{B}_0 + \vec{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{I} \quad (4.1)$$

Para fins didáticos, e supondo que os tensores $\mathbf{g}$ e $\mathbf{A}$ possuem os mesmos eixos principais, podemos classificar os espectros de RPE do íon Cu^{2+} em três classes: espectros

isotrópicos, espectros axiais e espectros rômnicos.

A primeira classe a ser analisada é a dos espectros isotrópicos (figura 4.7), que se caracterizam pelas relações $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ e $A_{xx} = A_{yy} = A_{zz}$. O Hamiltoniano de Spin que descreve de maneira adequada estes espectros é dado na equação 2.26. Aqui, temos três possibilidades de simetrias que geram este tipo de espectro. A primeira é a presença do íon num sítio de simetria octaédrica regular onde ocorra uma distorção dinâmica ou uma pseudo-rotação, de acordo com o Teorema de Jahn-Teller, como no complexo $K_2PbCu(NO_2)_6$.(45) Outra possibilidade é termos um complexo do tipo $Cu(L)_x$ com simetria mais baixa que sofre rotação livre, como ocorre nos complexos de cobre com hexaamina (46), pentaamina (47) e em amostras líquidas.

Figura 4.7 – Exemplo de espectro isotrópico feito com o pacote Easy-spin (48) com $g = 2.1$ e $A = 100 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Fonte: elaborada pelo autor.

A segunda classe que analisaremos é a dos espectros axiais, que se caracterizam pelas relações $g_{xx} = g_{yy} = g_{\parallel}$, $g_{zz} = g_{\perp}$, $A_{xx} = A_{yy} = A_{\parallel}$ e $A_{zz} = A_{\perp}$. O Hamiltoniano de spin que descreve de maneira adequada estes espectros é dado pela equação 2.29. Aqui, podemos ter dois tipos de espectros que se diferenciam pela comparação entre os valores de $g_{\parallel}$ e $g_{\perp}$. A relação $g_{\parallel} > g_{\perp}$ (figura 4.8) indica a presença do íon $Cu(II)$ em sítios de simetrias axial, quadrado-planar ou piramidal de base quadrada. Exemplos: $Cu(NH_3)_4(SCN)_2$ (49) (simetria axial), $Na_4Cu(NH_3)_4-Cu(S_2O_3)_2 \cdot H_2O$ (50) (simetria quadrado-planar), $Cu(1,3-pn)_2SO_4H_2O$ (41) (simetria piramidal de base quadrada). Neste caso, o espectro é dito normal.(51)

Em contrapartida, a relação $g_{\perp} > g_{\parallel}$ (figura 4.9) indica a presença do íon Cu^{2+} em sítios com simetrias octaédrica com distorção tetragonal comprimida ou trigonal bipirami-

dal. Como exemplo, podemos citar os complexos Ba_2CuF_6 (52) e $Cu(NH_3)_2Ag(SCN)_3$.(50) Neste caso, o espectro é dito invertido.(51)

Figura 4.8 – Exemplo de espectro axial com $g_{\perp} < g_{\parallel}$ feito com o pacote Easy-spin (48) com $g_{\parallel} = 2.3$, $g_{\perp} = 2.05$, $A_{\parallel} = 117 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $A_{\perp} = 1.67 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 4.9 – Exemplo de espectro axial com $g_{\perp} > g_{\parallel}$ feito com o pacote Easy-spin (48) com $g_{\parallel} = 2.09$, $g_{\perp} = 2.2$, $A_{\parallel} = 117 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $A_{\perp} = 1.67 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Fonte: elaborada pelo autor.

A última classe a ser analisada é formada pelos espectros rômnicos, que se caracterizam pelas relações $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ e $A_{xx} \neq A_{yy} \neq A_{zz}$. Neste caso, assim como no anterior, temos duas possibilidades diferenciadas pelo valor da menor componente de g , denotada por g_{min} . Primeiramente, temos o caso $g_{min} > 2.04$ (figura 4.10). A ocorrência desta relação indica que o íon de $Cu(II)$ encontra-se em sítios de simetria octaédrica com distorção rômbrica alongada, como no complexo $Ba_2Cu(HCO_2)_6 \cdot 4H_2O$ (53); simetria quadrado-planar com distorção rômbrica, como no complexo $Cu(3 - Meacac)_2$ (54) ou simetria piramidal de base quadrada distorcida, como no complexo $[Cu(1,3 - pn_2 \cdot H_2O)]SO_4$.(50)

A outra relação possível para espectros rômnicos é $g_{min} < 2.03$ (figura 4.11). A ocorrência desta relação indica a presença do íon $Cu(II)$ em sítios com simetria rôm-

Figura 4.10 – Exemplo de espectro rômbico com $g_{min} > 2.04$ feito com o pacote Easy-spin (48) com $g_{xx} = 2.1$, $g_{yy} = 2.08$, $g_{zz} = 2.2$, $A_{xx} = 3.34 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{yy} = 117 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $A_{zz} = 67 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Fonte: elaborada pelo autor.

bica comprimida com todos os eixos alinhados paralelamente, como no complexo $(NH_4)_2 Cu(NH_3)_2 (CrO_4)_2$ (55), ou com os eixos levemente desalinhados, como no complexo $Cu(\text{metoxiacetato})_2 2H_2O$. (56)

Figura 4.11 – Exemplo de espectro rômbico com $g_{min} < 2.03$ feito com o pacote Easy-spin (48) com $g_{xx} = 2.09$, $g_{yy} = 2.01$, $g_{zz} = 2.2$, $A_{xx} = 3.34 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{yy} = 117 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $A_{zz} = 67 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Fonte: elaborada pelo autor.

4.3 Análise dos espectros de RPE

A análise dos espectros para a obtenção dos parâmetros do Hamiltoniano de Spin é realizada por simulações numéricas. Dentre as muitas possibilidades de programas e pacotes existentes para este serviço, o pacote Easy-Spin (48) destaca-se por ser gratuito e necessitar apenas de uma versão compatível do software Matlab. Este pacote é encon-

trado para *download* no site *easyspin.org* e é atualizado periodicamente. As simulações numéricas apresentam certo grau de facilidade, uma vez que o *fitting* é muito sensível aos parâmetros. Como exemplo, tomemos a simulação feita para a amostra de blenda de quitosana com ágar². As figuras 4.12 e 4.13 exibem duas simulações numéricas (linhas pontilhadas) para o espectro de RPE da amostra tomada como exemplo. Os parâmetros utilizados para cada uma das simulações estão contidos na tabela 4.2.

Figura 4.12 – Simulação numérica (linha pontilhada) do espectro experimental (linha contínua) para a amostra de blenda de quitosana e ágar produzida com os parâmetros exibidos na primeira linha da tabela 4.2. Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 4.13 – Simulação numérica (linha pontilhada) do espectro experimental (linha contínua) para a amostra de blenda de quitosana e ágar produzidas com os parâmetros exibidos na segunda linha da tabela 4.2. Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 4.2 – Parâmetros utilizados para a confecção das simulações nas figuras 4.12 e 4.13

	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\parallel}$ ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)
Simulação 1	2.054	2.265	195
Simulação 2	2.034	2.267	197

²Esta análise será melhor apresentada na próxima seção, entrando aqui apenas como um exemplo.

Fonte: elaborada pelo autor.

Como se observa pela tabela 4.2 e pelas figuras 4.12 e 4.13, apesar dos parâmetros utilizados nas duas simulações numéricas serem bem próximos (a diferença entre os valores de $g_{\perp}$ é de 0.02, a diferença entre os valores de $g_{\parallel}$ é de 0.002 e a diferença entre os valores de $A_{\parallel}$ é de 2 cm^{-1}) existe uma grande diferença na qualidade das simulações geradas por cada linha da Tabela 4.2. A simulação exibida na figura 4.12 é considerada uma boa simulação pois descreve melhor as linhas de ressonância do que a simulação exibida na figura 4.13, que é considerada uma simulação ruim.

Contudo, podem ocorrer correlações entre os parâmetros, dificultando a simulação pois mais de um conjunto de parâmetros podem gerar o mesmo *fitting*.

4.4 Aplicação

Para exemplificarmos a aplicação dos conhecimentos desenvolvidos neste capítulo, utilizaremos um estudo de RPE realizado em nosso laboratório em colaboração com a Dra. Ritamara I. Mattos (Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - USP), a Dra. Ellen Raphael (Universidade Federal de São João del Rei - MG) e a Profa.Dra. Agnieszka Pawlicka (Instituto de Química de São Carlos - IQSC) no qual foi analisada a simetria do sítio do íon Cu^{2+} em membranas e bio-membranas dopadas com perclorato de cobre (0.001 Mol/L) através da técnica de RPE de onda contínua em banda X ($\approx 9.5\text{ GHz}$). Esta técnica é amplamente utilizada para este tipo de estudo pois é bastante sensível a alterações na simetria do sítio paramagnético e também porque nos fornece informações locais acerca da coordenação do íon paramagnético Cu^{2+} .(3). Estes materiais estão sendo amplamente estudados nos últimos anos em virtude do amplo esforço para o desenvolvimento de polímeros naturais.(57) As blendas a base de polissacarídeos, como quitosana e ágar, e gelatina constituem materiais de baixo custo de produção, biodegradáveis e biocompatíveis com propriedades apropriadas para o desenvolvimento de materiais

biomédicos.(58)

Os espectros de RPE das amostras analisadas encontram-se na figura 4.14. Todos estes espectros apresentam o íon Cu^{2+} em sítios de simetria axial com as quatro linhas hiperfinas bem resolvidas.

Figura 4.14 – Espectros de RPE em banda X das amostras de bio-membrana de quitosana (A), eletrólito de gelatina (B), eletrólito de ágar (C), blenda de quitosana com gelatina (D) e blenda de quitosana com ágar (E). Fonte: elaborada pelo autor.

Estes espectros foram analisados numericamente com o pacote Easy-spin (48) utilizando o seguinte Hamiltoniano de Spin:

$$H = \beta g_{\parallel} B_{0,z} S_z + \beta g_{\perp} (B_{0,x} S_x + B_{0,y} S_y) + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y) \quad (4.2)$$

As simulações dos espectros experimentais encontram-se nas figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18 enquanto que os parâmetros do Hamiltoniano de spin utilizados para estas simulações encontram-se na Tabela 4.3.

Conforme se observa na Tabela 4.3, a maioria das amostras apresentam dois sítios paramagnéticos diferentes. As exceções são as amostras de bio-membrana de quitosana e da blenda de quitosana e ágar, que apresentam apenas um sítio. Ainda, é possível divisarmos que a relação $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$, $g_e = 2.0023$, é válida para todas as amostras. Deste modo, podemos afirmar que o estado fundamental do íon Cu^{2+} é o orbital $d_{x^2-y^2}$.(3)

Figura 4.15 – Simulação numérica (linha pontilhada) do espectro experimental do eletrólito de ágar (linha contínua).
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 4.16 – Simulação numérica (linha pontilhada) do espectro experimental do eletrólito de gelatina (linha contínua).
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 4.17 – Simulação numérica (linha pontilhada) do espectro experimental da bio-membrana de quitosana (linha contínua). Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 4.18 – Simulação numérica (linhas pontilhadas) das blendas de quitosana e ágar (A) e quitosana e gelatina (B).
Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 4.3 – Valores dos parâmetros do Hamiltoniano de Spin utilizados nas simulações numéricas dos espectros das amostras analisadas. O erro dos parâmetros $g_{\parallel}$ e $g_{\perp}$ é de ± 0.001 e dos parâmetros $A_{\parallel}$ e $A_{\perp}$ é de $\pm 2G$.

Amostra		%	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$
Bio-membrana de quitosana			2.261	2.056	170	20
Eletrólito de gelatina	sítio 1	39	2.299	2.056	191	3
	sítio 2	61	2.268	2.069	207	3
Eletrólito de Ágar	sítio 1	62	2.367	2.068	137	8
	sítio 2	38	2.378	2.065	103	28
Blenda de quitosana e gelatina	sítio 1	60	2.263	2.060	173	7
	sítio 2	40	2.235	2.065	183	7
Blenda de quitosana e ágar			2.265	2.054	173	16

Fonte: elaborada pelo autor.

Os valores dos parâmetros do Hamiltoniano de Spin obtidos para a amostra de quitosana são coerentes com os valores encontrados na literatura.(59–61)

Em posse destes dados, podemos obter informações acerca dos ligantes no plano equatorial do sítio paramagnético utilizando o modelo empírico de Peisach-Blumberg.(62) Este modelo empírico estabelece uma correlação entre os parâmetros $g_{\parallel}$ e $A_{\parallel}$, que são sensíveis a variações de simetria e ligações, com os possíveis ligantes do íon paramagnético no plano equatorial. Este modelo é usado com bastante frequência em complexos de cobre com proteínas e zeólitas. A figura 4.19 exibe o gráfico de $g_{\parallel}$ x $A_{\parallel}$ para as amostras analisadas. As linhas representam, com alguma superposição, os valores dos parâmetros envolvidos no modelo para o íon Cu^{2+} quando ligado a quatro átomos de oxigênio (4O), dois átomos de oxigênio e dois átomos de nitrogênio (2N2O) e quatro átomos de nitrogênio (4N).

Conforme se observa na Figura 4.19, os valores de $g_{\parallel}$ e $A_{\parallel}$ das amostras analisadas localizam-se, em sua maioria, na região correspondente a ligação do íon paramagnético

Figura 4.19 – Correlação entre os valores de $g_{||}$ e $A_{||}$ com a coordenação equatorial do íon Cu^{2+} para as amostras de biomembrana de quitosana (●), eletrólito de ágar (○), eletrólito de gelatina (●), blenda de quitosana e gelatina (●), blenda de quitoana e ágar (●) e o polímero eletrolítico $\text{PEO} : \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (+). Fonte: elaborada pelo autor.

com átomos de nitrogênio e oxigênio (região 2N2O). A exceção é o eletrólito de ágar, cujas componentes $g_{||}$ e $A_{||}$ indicam a ligação do íon paramagnético apenas com átomos de oxigênio (região 4O). O polímero $\text{PEO} : \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ é utilizado como referência para este modelo pois as ligações equatoriais do íon $\text{Cu}(\text{II})$ só ocorrem com átomos de oxigênio.(63) Vale notar que, para as duas blendas analisadas, os valores de $g_{||}$ e $A_{||}$ de ambas são consistentes com a coordenação do íon paramagnético com átomos de nitrogênio e oxigênio ressaltando a fundamental importância da quitosana para a complexação do íon Cu^{2+} nas blendas.

Com relação à natureza das ligações, é possível calcularmos, com os resultados de RPE e com os espectros de absorção óptica (UV-Vis) das amostras analisadas (localizados no Apêndice A e obtidos pela Dra. Ritamara I. Mattos), os parâmetros de ligação (*bonding parameters*) α^2 e β^2 . O parâmetro α^2 pode ser obtido através dos parâmetros do Hamiltoniano de Spin por uma expressão simples dada por:(64,65)

$$\alpha^2 = \frac{A_{||}}{P} + (g_{||} - 2) + \frac{3}{7}(g_{\perp} - 2) + 0.04 \quad (4.3)$$

sendo $P = 0.036 \text{ cm}^{-1}$ a constante de acoplamento hiperfino dipolar para o íon Cu^{2+} livre.

Este parâmetro descreve a natureza das ligações σ entre os orbitais 3d do íon Cu^{2+} e os orbitais de seus ligantes, quantificando a deslocalização da densidade eletrônica nos

átomos ligantes. Os valores do parâmetro α^2 variam entre 0.5 e 1, onde $\alpha^2 = 0.5$ indica uma ligação completamente covalente e $\alpha^2 = 1$ indica uma ligação completamente iônica. Aqui, devemos fazer uma ressalva: pela teoria dos orbitais moleculares não é possível afirmarmos com certeza a natureza das ligações uma vez que há uma superposição não desprezível entre o orbital d do íon Cu^{2+} e os orbitais p de seus ligantes.

O parâmetro β^2 é dado por:(66)

$$g_{\parallel} = g_e \left[1 - \frac{4\lambda\alpha^2\beta^2}{\Delta E_{xy}} \right] \quad (4.4)$$

sendo ΔE_{xy} a energia da transição $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$ (pico dos espectros de UV-Vis na região 750-840 nm) e $\lambda = -828cm^{-1}$ é a constante de acoplamento spin-órbita para o íon Cu^{2+} .

Este parâmetro descreve a natureza das ligações π e, em comparação com o parâmetro α^2 , é mais sensível as variações de covalência das ligações sendo, assim, um indicador mais apropriado para a natureza das ligações. (64,65) Assim como o parâmetro α^2 , os valores de β^2 encontram-se entre 0.5 e 1, onde $\beta^2 = 0.5$ indica uma ligação completamente covalente enquanto $\beta^2 = 1$ indica uma ligação completamente iônica.

Tabela 4.4 – Valores dos parâmetros α^2 , β^2 e ΔE_{xy} para as amostras analisadas. Este valores calculados tem um erro de 5% com excessão dos valores calculados de β^2 das duas blendas, cujo erro é de 10% pois o espectro de UV-Vis destas amostras são muito largos.

Amostra		α^2	β^2	$\Delta E_{xy}(10^4cm^{-1})$
Bio-membrana de quitosana		0.79	0.63	1.28
Eletrólito de gelatina	sítio 1	0.89	0.67	1.33
	sítio 2	0.91	0.58	
Eletrólito de gelatina	sítio 1	0.89	0.67	1.33
	sítio 2	0.91	0.58	
Eletrólito de Ágar	sítio 1	0.82	0.79	1.20
	sítio 2	0.73	0.93	
Blenda de quitosana e gelatina	sítio 1	0.81	0.65	1.33
	sítio 2	0.80	0.58	
Blenda de quitosana e ágar		0.81	0.64	1.31

Fonte: elaborada pelo autor.

Os valores dos parâmetros α^2 e β^2 foram calculados com o uso das equações (4.3) e (4.4) e com os valores dos parâmetros do Hamiltoniano de Spin exibidos na tabela 4.3. Os

valores encontrados estão expostos na tabela 4.4, assim como os valores de ΔE_{xy} usados para os cálculos.

Na tabela 4.4, vemos que o valor obtido de α^2 para a amostra de eletrólito de gelatina, 0.9, é maior do que o valor obtido para as demais amostras, que ficam em torno de 0.8, e que o valor obtido de β^2 para os dois sítios da amostra de eletrólito de ágar, 0.8 e 0.9, é maior do que o valor encontrado para as demais amostras, que fica entre 0.6 e 0.7. Deste modo, podemos concluir que as ligações do tipo σ são mais iônicas na amostra de eletrólito de gelatina enquanto que as ligações do tipo π são mais iônicas na amostra de eletrólito de ágar. Os valores obtidos para os parâmetros α^2 e β^2 são consistentes com os valores encontrados na literatura e com os valores calculados a partir de dados encontrados na literatura.(60,61)

Em resumo, os valores dos parâmetros do Hamiltoniano de Spin obtidos para as amostras estudadas, exibidos na tabela 4.3, indicam a presença do íon Cu^{2+} em sítios de simetria octaédrica com distorção tetragonal alongada (4.3a). Com estes resultados e as medidas de absorbância das amostras (Apêndice A), foi possível calcular os parâmetros de covalência α^2 e β^2 para as amostras estudadas. Os resultados desses cálculos estão na tabela 4.4. Os valores encontrados para os parâmetros α^2 e β^2 revelam que, para todas as amostras estudadas, as ligações do tipo σ são mais iônicas na amostra de eletrólito de gelatina enquanto que as ligações do tipo π são mais iônicas na amostra de eletrólito de ágar.

Capítulo 5

Complexos dinucleares de cobre

Neste capítulo, trataremos dos complexos de cobre chamados dinucleares. Neste complexos, ao contrário dos complexos analisados no Capítulo 4, existe interação entre os íons Cu^{2+} . Primeiramente, discutiremos alguns aspectos gerais acerca das características destes complexos. Após, discutiremos como se analisa os dados experimentais de RPE de forma geral. Por fim, apresentaremos um estudo de RPE realizado em nosso laboratório como exemplo.

5.1 Aspectos gerais

Os complexos dinucleares de cobre são caracterizados pela existência de interações entre dois íons Cu^{2+} , que, normalmente, são do tipo dipolar e de troca (*exchange*). De maneira geral, estas interações podem ocorrer tanto no âmbito interdinuclear (entre íons pertencentes a unidades dinucleares diferentes) e intradinuclear (entre íons pertencentes a mesma unidade dimérica). Normalmente, os complexos dinucleares de cobre são caracterizados por uma fraca interação de troca (17), uma vez que esta interação é transmitida por pontes moleculares.

Como sabemos, o íon Cu^{2+} possui spin $S = 1/2$. Deste modo, em complexos dinucle-

ares, teremos interações entre dois spins S_1 e S_2 . Os estados resultantes destas interações são um tripleto ($S = 1$) e um singlete ($S = 0$). Os complexos dinucleares podem ser divididos em duas classificações : os complexos ferromagnéticos e os complexos antiferromagnéticos.

Figura 5.1 – Curva de $[\chi(T)T]$ vs. T para o complexo $[Cu_3(L)_2(CH_3COO)_2(OH)_2(dmf)_2]$. Fonte: GUTIÉRREZ et.al. (67)

Os complexos ferromagnéticos têm, como característica principal, o estado $S = 1$ como estado fundamental. Deste modo, é esperado que estes complexos produzam um sinal de RPE intenso em regimes de baixas temperaturas, quando o estado $S = 1$ é mais populado que o estado $S = 0$. Num regime de altas temperaturas (por exemplo, em temperatura ambiente), o estado mais populado é o estado $S = 0$ e é esperado um sinal de RPE pouco intenso, devido a alguma pequena população que pode ter permanecido no estado $S = 1$. Se todos os spins ocupam o estado $S = 0$ não haverá sinal de RPE nesta temperatura. A figura 5.1, encontrada na referência (67), exemplifica este comportamento através da curva da susceptibilidade magnética $[\chi(T)T]$ vs. T , dada pela equação 5.1 (27,68), para o complexo $[Cu_3(L)_2(CH_3COO)_2(OH)_2(dmf)_2]$. Para analisarmos a curva $[\chi(T)T]$ vs. T com a equação 5.1, é necessário utilizarmos $J_0 > 0$.

$$\chi(T)T = \frac{2N_a g^2 \mu_B^2}{k_B} \left[\frac{1 - \rho}{3 + \exp(-J_0/k_B T)} + \frac{\rho}{4} \right] \quad (5.1)$$

sendo N_a o número de Avogrado, k_B a constante de Boltzman, μ_B é o magneton de Bohr e ρ representa a razão de impurezas mononucleares que podem estar presentes numa

amostra.

Já os complexos antiferromagnéticos possuem, como principal característica, o estado $S = 0$ como estado fundamental. Neste caso, esperamos que a intensidade do sinal de RPE seja grande num regime de altas temperaturas uma vez que, neste regime, o estado $S = 1$ é o estado mais populado. Em contrapartida, esperamos um sinal de RPE pouco intenso num regime de baixas temperaturas dado que, neste regime, o estado mais populado é o estado fundamental $S = 0$. Caso toda a população esteja no estado $S = 0$ não haverá sinal de RPE. A figura 5.2, encontrada na referência (69), exemplifica este comportamento por intermédio da curva $\chi(T)T$ vs. T , dada pela equação 5.1, para o complexo $[Cu_2(CH_3COO)_2 - (L)]_2dmf$. Aqui, para analisarmos a curva $\chi(T)T$ vs. T através da equação 5.1 de maneira adequada, é necessário que $J_0 < 0$.

Figura 5.2 – Curva de $\chi(T)T$ vs. T para o complexo $[Cu_2(CH_3COO)_2 - (L)]_2dmf$. Fonte: GUTIÉRREZ et.al. (69)

Os estudos de complexos dinucleares de cobre podem ser realizados com amostras pulverizadas e/ou cristais orientados. Para ambos os casos, o espectro típico apresenta três linhas de ressonância referentes a: duas transições permitidas ($\Delta M = \pm 1$) entre os estados $|1, 0 \rangle \rightarrow |1, 1 \rangle$ e $|1, 0 \rangle \rightarrow |1, -1 \rangle$; uma transição proibida ($\Delta M = \pm 2$) entre os estados $|1, -1 \rangle \rightarrow |1, 1 \rangle$ (conforme discutido na seção 2.3). A figura 5.3, retirada da referência (23), exibe um diagrama de níveis de energia com as transições possíveis para um complexo dinuclear de cobre e suas respectivas linhas de ressonância.

Contudo, podem ocorrer unidades dinucleares magneticamente não equivalentes em uma amostra. Nestes casos, o espectro de RPE apresentará três linhas para cada unidade

Figura 5.3 – Diagrama de níveis de energia de um sistema de spin $S = 1$ com as transições observáveis via RPE e suas respectivas linhas de ressonâncias. As linhas vermelhas foram editadas na figura para identificarem as linhas de ressonância referentes a cada transição. Fonte: ABOUKAIS et.al. (23)

dinuclear magneticamente não equivalente. Por exemplo, no complexo $[Cu_2(flu)_4(dm f_2)]$ (70) ocorrem duas unidades dinucleares magneticamente não equivalentes, gerando um espectro com seis linhas de ressonância.

Os espectros de RPE para complexos dinucleares de cobre, tanto para amostras pulverizadas quanto para amostras em cristais, são descrito de maneira adequada pelo Hamiltoniano de spin dado na equação 2.53, a saber:

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{B}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \mathcal{A} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \mathcal{D} \cdot \vec{S} \quad (5.2)$$

sendo $\mathbf{g} = (\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2)/2$, $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$, $\vec{I} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2$, $\mathcal{A} = \mathbf{A}/2$ e $\mathcal{D} = \mathbf{D}/4$.

É válido lembrar que este Hamiltoniano de spin é válido para amostras cujo grupo de simetria contenha centros de inversão e que, para casos em que ocorrem unidades dinucleares magneticamente não equivalentes, é necessário um Hamiltoniano de Spin para cada unidade dinuclear.

Para as amostras em cristais orientados, o campo ressonante relativo às transições já citadas anteriormente varia angularmente. Isto se dá pois, de acordo com a teoria eletro-

magnética (aproximação de dipolo puntual), a interação dipolar varia com o polinômio de Legendre $P_2(\theta) = 3(\cos^2\theta - 1)$. Esta variação angular pode ser reduzida de acordo com a simetria do plano cristalino a ser analisado. Planos cristalinos com alta simetria não produzem esta variação angular.

É interessante notar que, ao contrário dos complexos mononucleares de cobre, onde as linhas hiperfinas eram quatro (vide capítulo anterior), no caso de complexos dinucleares de cobre, como $\vec{I} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2$, o spin nuclear total é $I = 3$. Assim, são esperadas $2I + 1 = 7$ linhas hiperfinas num espectro de RPE.

5.2 Análise dos dados experimentais

Na seção 3.4, mostramos como foram obtidos os dados experimentais para as medidas de variação angular. Nesta seção, mostraremos, de maneira geral, como estes dados são analisados. Para estas análises, foi usado o pacote Easy-Spin (48) para o Matlab.

Primeiramente, simulamos os espectros obtidos em banda Q para a variação angular das linhas de ressonância para os três planos cristalinos utilizando a função *voigtian* do Easy-Spin. Esta simulação utiliza derivadas de gaussianas e lorentzianas para obtermos, de maneira precisa, o valor do campo ressonante para cada linha. Em geral, o passo de variação angular é de 5° , gerando um total de quarenta e um espectros por plano cristalino. Contudo, para planos cristalinos onde a variação angular não é apreciável, podemos alterar o passo para 10° . Para estes planos, são obtidos vinte e um espectros. Nesta análise, a variação dos parâmetros (amplitude, valor do campo ressonante e larguras de linha) é realizada pelo computador. Deste modo, precisamos fornecer boas condições iniciais para que a simulação possa convergir. Caso os parâmetros iniciais não sejam adequados, a convergência da simulação pode demorar ou não ser possível. Este cuidado é mais necessário na primeira simulação a ser realizada. Por exemplo, se iniciamos as simulações de um conjunto de espectros de um plano cristalino no ângulo 0° , precisamos

ter cuidado com as condições iniciais. Contudo, ao iniciarmos a simulação do espectro no ângulo 5° , podemos utilizar, como boas condições iniciais, os parâmetros da simulação do espectro em 0° .

Os resultados destas simulações são exibidos num gráfico de campo ressonante H vs. ângulo (θ ou ϕ). Este gráfico exhibe o comportamento de cada uma das linhas de ressonância como função do ângulo. Este gráfico é analisado com a função *resfields* do Easy-Spin. Esta função isola o campo ressonante no Hamiltoniano de spin 5.1 em função de seus parâmetros, que são ajustados até que se obtenha uma curva que reproduza bem os dados experimentais. Para esta simulação, é necessário incluirmos os ângulos de Euler (conforme descrito na seção 3.4). Com isso, são obtidos os parâmetros do Hamiltoniano de spin 5.1.

5.3 Aplicação

Nesta seção, apresentaremos um estudo realizado na amostra $C_{60}H_{81}Cu_2O_{20.5}$ ($[Cu_2(sant)_4(H_2O)_2] - 2.5H_2O$) na forma monocristalina. Este complexo foi preparado pela Dra. Susana Etcheverry, da Universidade Nacional de La Plata, e possui potencial aplicação medicinal como agente anticancer e no combate a doenças ósseas.(71) A descrição da síntese da amostra encontra-se na referência (71).

A amostra monocristalina, cujas informações cristalográficas encontram-se no apêndice B, apresenta rede tetragonal ($a = b = 14.489\text{\AA}$, $c = 64.07\text{\AA}$) com grupo de simetria $P4_32_12$.(71) A figura 5.4, obtida pelo software Mercury (72), exhibe a representação de uma unidade dinuclear presente na amostra. Da figura, observamos que a ponte molecular que liga um íon Cu^{2+} ao outro íon Cu^{2+} numa mesma unidade dinuclear é do tipo $-O-C-O-$.

Figura 5.4 – Representação pictórica de uma unidade dinuclear da amostra estudada. As esferas verdes representam átomos de cobre, as esferas vermelhas representam átomos de oxigênio, as esferas cinzas representam átomos de carbono e as esferas pretas representam átomos de hidrogênio. Fonte: BRUNO et.al. (72)

Figura 5.5 – Representação pictórica do plano cristalino **ab**. Fonte: BRUNO et.al. (72)

As figuras 5.5, 5.6 e 5.7, também obtidas com o software Mercury, exibem representações pictóricas dos planos cristalinos **ab**, **ac** e **bc** respectivamente. Para fins de visualização, as figuras exibem apenas os átomos de cobre e os átomos que constituem as pontes moleculares. Nota-se, pelas figuras 5.6 e 5.7, que os planos cristalinos **ac** e **bc** são semelhantes e, pela figura 5.5, que o plano cristalino **ab** possui alta simetria.

Figura 5.6 – Representação pictórica do plano cristalino **ac**. Fonte: BRUNO et.al. (72)

Figura 5.7 – Representação pictórica do plano cristalino **bc**. Fonte: BRUNO et.al. (72)

As medidas de RPE em banda Q ($\approx 35 \text{ GHz}$) foram realizadas conforme descrito na seção 3.4 e os espectros obtidos estão expostos nas figuras 5.8, 5.9 e 5.10. Através das figuras 5.9 e 5.10, podemos constatar a presença de quatro linhas de ressonância na região de alto campo magnético do espectro (entre 6.000 G e 14.500 G), que estão superpostas duas a duas para os ângulos 0° e $\pm 90^\circ$. Isto indica a presença de duas unidades dinucleares magneticamente não equivalentes por célula unitária na amostra (70) e estas linhas são referentes às transições permitidas ($\Delta M = \pm 1$) para as duas unidades dinucleares. Ainda nestas figuras, é possível observamos uma linha na região de baixo campo magnético (entre 4.500 G e 6.000 G) correspondente a superposição das duas linhas de ressonância relativas às transições proibidas de cada uma das unidades dinucleares não equivalentes. Esta linha é visível para a maioria dos ângulos, exceto para 0° e $\pm 90^\circ$. No caso da figura 5.8, as quatro linhas referentes às transições permitidas ($\Delta M = \pm 1$) encontram-se superpostas duas a duas em toda a variação angular realizada no experimento e não foi possível observar, para este plano, as linhas referentes às transições proibidas. Outro fato importante de se observar nestas figuras é que não houve resolução das linhas hiperfinas.

Figura 5.8 – Espectros de RPE em temperatura ambiente para o plano xy da amostra nos ângulo 0° (A), 30° (B), 60° (C) e 90°. Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 5.9 – Espectros de RPE em temperatura ambiente para o plano zx da amostra nos ângulos 0° (A), 20° (B), 50° (C), 70° (D), 90° (E) e 100° (F). Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 5.10 – Espectros de RPE em temperatura ambiente para o plano zy da amostra nos ângulos 0° (A), 20° (B), 50° (C), 70° (D), 90° (E). Fonte: elaborada pelo autor.

A figura 5.11 retoma a representação pictórica do plano cristalino ac, discriminando as unidades dinucleares magneticamente não equivalentes A e B. Para esta discriminação, foram utilizados os elementos de simetria do grupo $P4_32_12$, disponíveis na referência.(73)

Figura 5.11 – Representação pictórica do plano cristalino ac com a distinção entre as unidades dinucleares magneticamente não equivalentes A e B. Fonte: elaborada pelo autor.

A figura 5.12 exibe o espectro obtido para o plano zx no ângulo de 20° com a discriminação das linhas pertencentes as unidades dinucleares A e B.

Todos os espectros foram analisados, conforme já mencionado na seção anterior deste capítulo, com a função *voigtian* do Easy-Spin para a obtenção dos valores dos campos ressonantes de cada linha. A figura 5.13 exibe a simulação numérica para o plano cristalino zx no ângulo de 25°.

Figura 5.12 – Espectro de RPE para o plano cristallino zx no ângulo de 20° com a distinção entre as linhas pertinentes às unidades dinucleares A e B. Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 5.13 – Simulação numérica (linha vermelha) do espectro experimental obtido para o plano cristallino zx no ângulo de 25°. Fonte: elaborada pelo autor.

As curvas de campo ressonante H vs. ângulo obtidas através das análises dos espectros experimentais encontram-se nas figuras 5.14, 5.15 e 5.16.

Para a análise das curvas de campo ressonante H vs. ângulo, necessitamos modificar o Hamiltoniano de Spin dado em 5.1 para que este contemple as duas unidades dinucleares magneticamente não equivalentes. Ainda, temos que descartar o termo relativo à interação hiperfina, uma vez que não foi possível observar seu efeito no espectro. Assim, o Hamiltoniano de Spin utilizado é:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=A}^B \mu_B \vec{B}_0 \cdot \mathbf{g}_i \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \mathcal{D}_i \cdot \vec{S} \quad (5.3)$$

Figura 5.14 – Curva de campo ressonante H vs. ângulo para o plano cristalino xy . Os pontos pretos representam os valores de campo ressonante para as linhas da unidade dinuclear A enquanto os pontos vermelhos representam os valores de campo ressonante para as linhas da unidade dinuclear B. Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 5.15 – Curva de campo ressonante H vs. ângulo para o plano cristalino zx . Os pontos pretos representam os valores de campo ressonante para as linhas da unidade dinuclear A enquanto os pontos vermelhos representam os valores de campo ressonante para as linhas da unidade dinuclear B. Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 5.16 – Curva de campo ressonante H vs. ângulo para o plano cristalino zy . Os pontos pretos representam os valores de campo ressonante para as linhas da unidade dinuclear A enquanto os pontos vermelhos representam os valores de campo ressonante para as linhas da unidade dinuclear B. Fonte: elaborada pelo autor.

sendo que $S_A = S_B = S = 1$ ou 0 .

Figura 5.17 – Simulação numérica da curva de H vs. ângulo para o plano xy . A linha contínua representa a simulação da curva para a unidade dinuclear A enquanto a linha pontilhada representa a simulação da curva para a unidade dinuclear B. Fonte: elaborada pelo autor.

Assim, utilizando o Hamiltoniano de Spin dado em 5.3 e três ângulos de Euler α , β e γ , foi possível analisarmos numericamente as curvas de H vs. ângulo para os três planos cristalinos de acordo com o que foi discutido na seção anterior. A análise destas curvas estão representadas pelas linhas contínua e pontilhada nas figuras 5.17, 5.18 e 5.19. Os parâmetros do Hamiltoniano de Spin, assim como os valores dos três ângulos de Euler, encontram-se na tabela 5.1.

Figura 5.18 – Simulação numérica da curva de H vs. ângulo para o plano zx . A linha contínua representa a simulação da curva para a unidade dinuclear A enquanto a linha pontilhada representa a simulação da curva para a unidade dinuclear B. Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 5.19 – Simulação numérica da curva de H vs. ângulo para o plano zy . A linha contínua representa a simulação da curva para a unidade dinuclear A enquanto a linha pontilhada representa a simulação da curva para a unidade dinuclear B. Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 5.1 – Valores dos parâmetros do Hamiltoniano de Spin e dos ângulos de Euler obtidos através das simulações numéricas das curvas de H vs. ângulo para os três planos cristalinos.

	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	$D(cm^{-1})$	$E(cm^{-1})$	α	β	γ
Dimeric Unit 1	2.072	2.072	2.365	0.3769	0	0°	7°	45°
Dimeric Unit 2	2.072	2.072	2.365	0.3769	0	0°	9°	-35°

Fonte: elaborada pelo autor.

Com os valores exibidos na tabela 5.1, é possível calcularmos $D_{dip} = -0.189 \text{ cm}^{-1}$, de acordo com a equação 2.22. Utilizando as equações 2.21, 2.22 e 2.23, é possível estimarmos $D_{ex} = 0.566 \text{ cm}^{-1}$ e a constante de acoplamento de troca $J_0 \approx -324 \text{ cm}^{-1}$. Os valores apresentados na Tabela 5.1 e o valor estimado para a constante J_0 são consistentes com os valores encontrados na literatura para complexos dinucleares do íon Cu^{2+} cuja ponte molecular é do tipo $O - C - O$.(70,74–76)

Os complexos dinucleares de cobre são caracterizados pela existência de interações entre os íons Cu^{2+} , que podem ser tanto dipolar quanto de troca (*exchange*) e podem ser classificados em dois grandes grupos: complexos ferromagnéticos e complexos anti-ferromagnéticos. A diferença entre estes complexos é o estado fundamental do sistema de spin $S = 1$. Quando temos o tripleto $S = 1$ como estado fundamental, o complexo é dito ferromagnético enquanto que, quando o singlete $S = 0$ é o estado fundamental, dizemos que o complexo é antiferromagnético. Com respeito ao complexo dinuclear $C_{60}H_{81}Cu_2O_{20.5}$ ($[Cu_2(sant)_4 (H_2O)_2] - 2.5H_2O$), foram realizados experimentos de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) em banda Q ($\approx 35 \text{ GHz}$) com a amostra na

forma monocristalina. Nesta forma, a amostra apresenta rede tetragonal com grupo de simetria $P4_32_12$ e a ponte molecular que liga dois íons Cu^{2+} de uma mesma unidade dinuclear é do tipo $-O - C - O-$. Com a amostra orientada numa base de KCl , foram realizadas medidas de variação angular das linhas de ressonância para os três planos cristalinos. Dos espectros obtidos, figuras 5.8, 5.9 e 5.10, foi possível constatar que o plano cristalino **xy** possui alta simetria e que existem duas unidades dinucleares magneticamente não equivalentes por célula unitária na amostra. Com o uso dos elementos do grupo de simetria $P4_32_12$, foi possível discriminarmos estas unidades dinucleares, denotadas por A e B na figura 5.11. Os espectros obtidos foram simulados numericamente com o uso do pacote Easy-Spin (48) para a obtenção do valor dos campos ressonantes de cada uma das linhas. O resultado destas simulações encontram-se nos gráficos de H vs. ângulo para os três planos cristalinos exibido nas figuras 5.14, 5.15 e 5.16. Estes gráficos também foram simulados numericamente com o pacote Easy-Spin para a obtenção dos parâmetros do Hamiltoniano de Spin dado em 5.3. As simulações destes gráficos encontram-se nas figuras 5.17, 5.18 e 5.19. Os valores dos parâmetros utilizados na simulação assim como os ângulos de Euler responsáveis pela transição entre os referenciais do laboratório e molecular encontram-se na tabela 5.1. Utilizando os valores destes parâmetros, foi possível estimarmos $J_0 \approx -324 \text{ cm}^{-1}$. Desta forma, podemos classificar o acoplamento da amostra como antiferrimagnético.

Capítulo 6

Conclusões Finais

As técnicas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) são adequadas para os estudos de complexos do íon Cu^{2+} pois nos dão informações locais sobre este íon numa amostra.

No caso dos complexos mononucleares, a técnica de RPE de onda contínua em banda X ($\approx 9.5 \text{ GHz}$) é utilizada para estudos da coordenação dos sítios paramagnéticos em diversos materiais. Os espectros de RPE obtidos para as amostras de biomenbrana de quitosana, eletrólitos de gelatina e de ágar, blenda de quitosana e gelatina e blenda de quitosana e ágar indicam a presença do íon Cu^{2+} em sítios de simetria axial (sítios octaédricos com distorção tetragonal). A análise dos espectros experimentais obtidas com o uso do pacote Easy-Spin (48) para o Matlab indicam a presença, na maioria das amostras, de dois sítios levemente distintos para o íon Cu^{2+} . As exceções são as amostras de eletrólito de ágar, que apresentou três sítios distintos, e a blenda de quitosana e ágar, que apresentou apenas um sítio. Utilizando os valores dos parâmetros do Hamiltoniano de Spin dado pela equação 4.2 e exibidos na tabela 4.3 foi possível a obtenção, através do modelo empírico de Peisach e Blumberg (62), de informações quantitativas acerca dos ligantes equatoriais do íon Cu^{2+} nas amostras analisadas. Este modelo, que utiliza uma correlação entre os parâmetros $g_{\parallel}$ e $A_{\parallel}$ para a identificação dos ligantes equatoriais do íon Cu^{2+} , indicou que, na maioria das amostras, a coordenação equatorial apresenta átomos de Nitrogênio e Oxigênio. A exceção foi a amostra de eletrólito de ágar, que apresentou coordenação equatorial para o íon Cu^{2+} apenas com átomos de Oxigênio. Com os resul-

tados de RPE, juntamente com os resultados de UV-Vis obtidos pela Dra. Ritamara Isis de Mattos (exibidos no apêndice A), foi possível o cálculo dos parâmetros α^2 , que avalia a natureza das ligações σ , e β^2 , que avalia a natureza das ligações π . Os valores obtidos de α^2 e β^2 , exibidos na tabela 4.4, seguem a relação $\beta^2 < \alpha^2$, o que indica que as ligações π são mais covalentes do que as ligações σ para todas as amostras analisadas.

Para o estudo de complexos dinucleares, foi utilizada a técnica de RPE de onda contínua em banda Q ($\approx 35 \text{ GHz}$). O objetivo dos estudos de RPE nestes complexos é analisar as interações entre os íons Cu^{2+} (interação dipolar e de troca). Para o estudo apresentado no capítulo 5, a amostra $[\text{Cu}_2(\text{sant})_4 (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ em sua forma monocristalina foi orientada numa base de KCl conforme descrito na seção 3.4. Os espectros de RPE em banda Q da variação angular das linhas de ressonância indicaram a presença de duas unidades dinucleares magneticamente não equivalentes na amostra, denotadas por A e B, e que o plano cristalino xy (no referencial do laboratório) possui alta simetria. Com o uso dos elementos do grupo de simetria $P4_32_12$, foi possível divisarmos as unidades dinucleares A e B (figura 5.11). A análise dos espectros experimentais foi feita com o pacote Easy-Spin (48) para a obtenção dos valores dos campos ressonantes para cada uma das linhas dos espectros. Com esta análise, foi possível confeccionarmos a curva de campo ressonante H vs. ângulo para os três planos cristalinos (figuras 5.14, 5.15 e 5.16). Estas curvas também foram analisadas pelo Easy-Spin para a obtenção dos parâmetros do Hamiltoniano de Spin dado na equação 5.3. Os parâmetros do Hamiltoniano de Spin utilizados nesta simulação, assim como os ângulos de Euler responsáveis pela transição entre os referenciais do laboratório e molecular, estão expostos na tabela 5.1. Utilizando os valores destes parâmetros e as equações 2.21, 2.22 e 2.23, foi possível estimarmos $J_0 \approx -324 \text{ cm}^{-1}$. Assim, podemos afirmar que a amostra possui acoplamento antiferromagnético. Como perspectiva futura deste estudo, podemos realizar medidas de RPE em banda X de variação da intensidade integrada das linhas de ressonância com a temperatura para obtermos o valor da constante de acoplamento de troca e a temperatura de transição antiferromagnética.

REFERÊNCIAS

- 1 COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced inorganic chemistry**. 2nd. ed. London: Interscience, 1966.
- 2 GREENBLATT, M. Electron spin resonance of tetrahedral transition metal oxyanions (MO_4^{n-}) in solids. **Journal of Chemical Education**, v. 57, n. 8, p. 546-551, 1980.
- 3 PILBROW, J. R. **Transition ion electron paramagnetic resonance**. Oxford: Oxford University Press, 1990.
- 4 PAWLICKA, A.; MATTOS, R. I.; TAMBELLI, C. E.; SILVA, I. D. A.; MAGON, C. J.; DONOSO, J. P. Magnetic resonance study of chitosan bio-membranes with proton conductivity properties. **Journal of Membrane Science**, v. 429, p. 190-196, 2013. doi:10.1016/j.memsci.2012.11.048
- 5 MATTOS, R. I.; TAMBELLI, C. E.; RAPHAEL, E.; SILVA, I. D. A.; MAGON, C. J.; DONOSO, J. P.; PAWLICKA, A. Proton mobility and copper ions environment in the polysaccharide- and gelatin-based bio-blends. **Cellulose**, Submetido, 2013.
- 6 NAPOLITANO, L. M. B. **Estudos através da técnica de ressonância paramagnética eletrônica, em bandas X e Q, dos compostos dinucleares $Cu_2(TsTz)_4$ e $[Cu(flu)_2DMF]_2$** . 2009. 103p. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- 7 CASADO, N. M. C.; ISAACSON, R. A.; CALVO, R. EPR study of the electronic properties and weak exchange interaction in *bis(L – phenylalaninamidato)Cu(II)*. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 84, n. 3-4, p. 201-206, 2001.

- 8 CARLIN, R. L. **Magnetochemistry**. Berlin; New York: Springer-Verlag, 1986.

- 9 ZEEMAN, P. The effect of magnetisation on the nature of light emitted by a substance. **Nature**, v. 5, p. 347, 1987.

- 10 ORTON, J.W. **Electron paramagnetic resonance: an introduction to transition group ions in crystals**. New York: Gordon and Breach, 1969.

- 11 DRAGO, R.S. **Physical methods for chemists**. 2nd. ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1992.

- 12 GIL, V. M. S.; GERALDES, G. F. G. C. **Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações**. Lisboa: Fundação Caloustre Gulbenkian, 1970.

- 13 GRIFFITHS, D. J. **Introduction to quantum mechanics**, Pearson Prentice Hall: Nova Jersey, 2005.

- 14 BERGER, R.; BISSEY, J.C.; KLIAVA, J.; SOULARD, B. Superparamagnetic resonance of ferric ions in devitrified borate glasses. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 167, n. 1-2, p. 129-135, 1997.

- 15 ERDÖS, P. Theory of ion pair coupled by exchange interaction. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 27, n. 11-12, p. 1705-1720, 1966.

- 16 OWEN, J.; HARRIS, E. A. em **Electron Paramagnetic Resonance**, ed. por S. Geschwind, Plenum Press: Nova York-Londres, 1972.

- 17 BENCINI, A.; GATTESCHI, D. **Electron paramagnetic resonance of exchange coupled systems**. Berlin; New York: Springer-Verlag, 1990.

- 18 ANDERSON, P. W. Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction. **Physical Review**, v. 79, n. 2, p. 350-356, 1950.

-
- 19 GOODENOUGH, J. B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[La, M(II)] MnO_3$. **Physical Review**, v. 100, n. 2, p. 564, 1955.
- 20 KANAMORI, J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 10, n. 2-3, p. 87-98, 1959.
- 21 Wikipedia Commons. Ferromagnetic ordering. Disponível em: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ferromagneticordering.svg>. Acesso: 24 fev. 2014.
- 22 Wikipedia. Antiferromagnetic ordering. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Antiferromagneticordering.svg>. Acesso: 24 fev. 2014.
- 23 ABOUKAIS, A.; BENNANI, A.; AÏSSI, C. F.; WROBEL, G.; GUELTON, M.; VENDRINE, J. C. Highly resolved electron paramagnetic resonance spectrum of copper(II) ion pairs in CuCe oxide. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 88, p. 615-620, 1992. doi:10.1039/ft9928800615
- 24 CASTNER, T.; NEWELL, G.S.; HOLTON, H.C.; SLICHTER, C.P. Note on the paramagnetic resonance of iron in glasses. **Journal of Chemical Physics**, v. 32, n. 3, p. 668-673, 1960.
- 25 OZAWOSKI, A. The zero-field splitting parameter D in binuclear copper(II)carboxylates is negative. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 21, p. 9760-9762, 2008.
- 26 ABRAGAM, A.; BLEANEY, B. **Electron paramagnetic resonance of transition ions..** Oxford: Clarendon Press, 1970.
- 27 BLEANEY, B.; BOWERS, K.D. Anomalous paramagnetism of copper acetate. **Proceedings of the Royal Society A: mathematical, physical and engineering sciences**, v. 214, n. 1119, p. 451-465, 1952.
- 28 WEIL, J.A.; BOLTON, J.R.; WERTZ, J.E. **Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications.** New York: John Wiley & Sons, 1929.

-
- 29 CALVO, R. EPR measurements of weak exchange interactions coupling unpaired spins in model compounds. **Applied Magnetic Resonance**, v. 31, n. 1-2, p. 271-299, 2007.
- 30 ZAVOISKY, E. Paramagnetic relaxation of liquids solutions for perpendicular fields. **Journal of Physics URSS**, v. 9, p. 211, 1945.
- 31 EATON, G. R.; EATON, S. S.; SALIKHOV, K. M. **Foundations of modern EPR**. Singapura: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1998.
- 32 REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. **Fundamentos da teoria eletromagnética**. 3. ed. Rio de Janeiro: Campos, 1982.
- 33 EATON, G. R.; EATON, S. S.; BARR, D. P.; WEBER, R. T. **Quantitative EPR**. Wein: Springer-Verlag, 2010.
- 34 Universidade Federal de Minas Gerais. Orbitais d. Disponível em: <<http://zeus.qui.ufmg.br/~qgeral/?attachmentid=617>>. Acesso: 23 jan. 2014.
- 35 UC Davis CHEMWiki. Jahn-Teller distortions. Disponível em: <<http://chemwiki.ucdavis.edu/InorganicChemistry/CoordinationChemistry/CoordinationNumbers/Jahn-TellerDistortions>>. Acesso: 23 jan. 2014.
- 36 JAHN, H. A.; TELLER, E. R. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. part I - orbital degeneracy. **Proceedings of the Royal Society of London: Series A**, v.161, n. 14, p. 220-, 1937.
- 37 DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. **Group theory**: application to the physics of condensed matter. Berlim: Springer-Verlag, 2008.
- 38 FAZZIO, A.; WATARI, K. **Introdução a teoria de grupos com aplicações em moléculas e sólidos**. Santa Maria: Editora da Universidade Federal de Santa Maria, 1998.

-
- 39 ABRAGAM, A.; PRYCE, M. H. L. The theory of the nuclear hyperfine structure of paramagnetic resonance spectra in the copper tutton salts. **Proceedings of the Royal Society of London: Series A**, v.206, n. 1085, p.164-172, 1951.
- 40 PAULING, L. **The nature of the chemical bound**. 2nd. ed. New York: Oxford University Press, 1940.
- 41 HATHAWAY, B. J.; BILLING, D. E. The electronic properties and stereochemistry of mononuclear complexes of the Cu(II) ion. **Coordination Chemical Reviews**, v. 5, n. 2, p. 143-207, 1970.
- 42 RAYMOND, K. N.; MEEK, D. W.; IBERS, J. A. The structure of hexaammine chromium(III) penta-chlorocuprate(II), $[Cr(NH_3)_6][CuCl_5]$. **Inorganic Chemistry**, v. 7, n. 6, p. 1111-1117, 1968.
- 43 MAZZI, F. The crystal structure of cupric tetrammine sulfate monohydrate, $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$. **Acta Crystallographica**, v. 8, p. 137-141, 1955.
doi:10.1107/s0365110x55000571
- 44 Wikipedia Commons. Cu(II)acac.png. Disponível em:
<[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cu\(II\)acac.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cu(II)acac.png)>. Acesso: 23 jan. 2014.
- 45 ELLIOT H.; HATHAWAY, B. J., SLADE, R. C. The properties of the hexanitro complexes of divalent iron, cobalt, nickel, and copper. **Inorganic Chemistry**, v.5, n. 4, p. 669-677, 1966.
- 46 ELLIOT, H.; HATHAWAY, B. J. The hexaammine complexes of the copper(II) ion. **Inorganic Chemistry**, v. 5, n. 5, p. 885-889, 1966.
- 47 TOMLINSON, A. A. G.; HATHAWAY, B. J. The electronic properties and stereochemistry of the copper(II) ion. Part III. Some penta-ammine complexes. **Journal of the Chemical Society A: inorganic, physical, theoretical**, p. 1905-1909, 1968.
doi:10.1039/j19680001905

- 48 STOLL, S.; SCHWEIGER, A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. **Journal of Magnetic Resonance**, v.178, n. 1, p. 42-55, 2006.
- 49 TOMLINSON, A. A. G.; HATHAWAY, B. J.; BILLING, D. E.; NICHOLS, P. The electronic properties and stereochemistry of the copper(II) ion Part V: The tetra-ammine complexes. **Journal of Chemical Society A: inorganic, physical, theoretical**, p. 65-71, 1969. doi:10.1039/j19690000065
- 50 HATHAWAY, B. J.; STEPHENS, F. The electronic properties and crystal structure of $Na_4Cu(NH_3)_4[Cu(S_2O_3)_2]_2L$ ($L = H_2O$ or NH_3). **Journal of Chemical Society A: inorganic, physical, theoretical**, p. 884-888, 1970. doi:10.1039/j19700000884
- 51 GARRIBBA, E.; MICERA, G. The determination of the geometry of Cu(II) complexes. **Journal of Chemical Education**, v. 83, n. 8, p. 1229-1232, 2006.
- 52 VON SCHNEIRING, H.G. Kristallstrukturen der Bariumfluorometallate(II) Ba_2MF_6 mit $M = Zn, Cu, Ni, Co, Fe$. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 353, n. 1-2, p. 13, 1967.
- 53 RAO, R. G. V. S.; SUNDARAMMA, K.; RAO, G. S. The structure of dibarium cupric formate tetrahydrate, $CuBa_2(COOH)_6 \cdot 4H_2O$. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 110, n. 1-6, p. 231-240, 1958.
- 54 ROBERTSON, I.; TRUTER, M. R. The crystal structure of bis-(3-methylpentane-2, 4-dionato) copper (II). **Journal of Chemical Society A: inorganic, physical, theoretical**, p. 309-313, 1967. doi:10.1039/j19670000309
- 55 HAREL, M.; KNOBLER, C.; MCCULLOUGH, J. D. Crystal structure of the ammonium salt of catena-di- μ -chromatodiamminezincate(II), $(NH_4)_2[Zn(NH_3)_2(CrO_4)_2]$. **Inorganic Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 11-13, 1969.
- 56 PROUT, C.K.; ARMSTRONG R. A.; CARRUTHERS, J. R.; FORREST, J. G.; MURRAY-RUST, P.; ROSSOTTI, F. J. C. Structure and stability of carboxylate complexes. Part I. The crystal and molecular structures of copper(II) glycollate, DL-lactate, 2-hydroxy-2-methylpropionate, methoxyacetate, and phenoxyacetate. **Journal of the Chemical Society A: inorganic, physical, theoretical**, p. 2791-2813, 1968. doi:10.1039/j19680002791

-
- 57 FLORJANCZYK, Z.; DEBOWSKI, M.; CHWOJNOWSKA, E.; LOKAJ, K.; OSTROWSKA Synthetic and natural polymers in modern polymeric materials part I: polymers from renewable resources and polymer nanocomposites. **Polimery**, v. 54, n. 10, p. 691-705, 2009.
- 58 CIARDELLI, G.; CHIONO, V. Materials for peripheral nerve regeneration. **Macromolecular Bioscience**, v. 6, n. 1, p. 13-26, 2006.
- 59 ERSHOV, B. G.; SELIVERSTOV, A. F.; SUKHOV, N. L.; BYKOV, G. L. Sorption of Cu^{2+} ions in chitin and chitosan from aqueous solutions. Molecular structure of complexes formed. **Bulletin of the Russian Academy of Science: division of chemical science**, v. 41, n. 10, p. 1805-1809, 1992.
- 60 KRAMAREVA, N. V.; FINASHINA, E. D.; KUCHEROV, A. V.; KUSTOV, L. M. Copper complexes stabilized by chitosan: peculiarities of the structure, redox, and catalytic properties. **Kinetics and Catalysis**, v. 44, n. 6, p. 793-800, 2003.
- 61 JUSTI, K. C.; LARANJEIRA, M. C. M.; NEVES, A.; MANGRICH, A. S.; FÁVERE, V. T. Chitosan functionalized with 2[*bis* – (*pyridilmethyl*)*aminomethyl*]4 – *methyl*6 – *formyl* – *phenol*: equilibrium and kinetics of copper (II) absorption. **Polymer**, v. 45, n. 18, p. 6285-6290, 2004
- 62 PEISACH, J.; BLUMBERG, W. E. Structural implications derived from the analysis of electron paramagnetic resonance spectra of natural and artificial copper proteins. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 165, n. 2, p. 691-708, 1974.
- 63 DONOSO, J. P.; CAVALCANTE, M. G.; BONAGAMBA, T. J.; NASCIMENTO, O. R.; PANEPUCCI H. Magnetic resonance study of water absorption in some peo-lithium salt polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 13-14, p. 2357-2360, 1995.
- 64 KIVELSON, D.; NEIMAN, R. ESR studies on the bonding in copper complexes. **Journal of Chemical Physics**, v. 35, n. 1, p. 149-155, 1961.
- 65 BOOBALAN, S.; RAO, P. S. Structural elucidation of Cu(II) ion doped in hexa aquozinc diaquobis(malonato) zincate host by EPR spectroscopy. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 11, p. 1527-1533, 2010.

- 66 GANESSAN, R.; VISWANATHAN, B. Physicochemical and catalytic properties of copper ethylenediamine complex encapsulated in various zeolites. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 22, p. 7102-7114, 2004.
- 67 GUTIÉRREZ, L.; ALZUET, G.; REAL, J. A.; CANO, J.; BORRÁS, J.; CASTIÑERAS, A. Countercomplementary and strong ferromagnetic coupling in a linear mixed ν -acetato, ν -hydroxo trinuclear copper(II) complexes. Synthesis, structure, magnetic properties, EPR, and theoretical studies. **Inorganic Chemistry**, v. 39, n. 16, p. 3608-3614, 2000.
- 68 KAHN, O. **Molecular magnetism**. New York: VCH, 1993.
- 69 GUTIÉRREZ, L.; ALZUET, G.; BORRÁS, J.; CASTIÑERAS, A.; RODRÍGUEZ-FORTEA, A.; RUIZ, E. Copper(II) complexes with 4-Amino-N-[4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl]benzenesulfonamide. Synthesis, crystal structure, magnetic properties, EPR, and theoretical studies of a novel mixed μ -Carboxilate, NCN-bridged dinuclear copper compound. **Inorganic Chemistry**, v. 40, n. 13, p. 3089-3096, 2001.
- 70 NASCIMENTO, O. R.; NAPOLITANO, L. M. B.; TORRE, M. H.; PEÑA, O.; CALVO, R. EPR and magnetic studies of a carboxilate-bridge dinuclear Copper(II) compound: $[Cu_2(flu_4)(dmf_2)]$. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.22, n. 4, p. 669-676, 2011.
- 71 WILLIAMS, P. A. M.; ZINCZUK, J.; BARRIO, D. A.; PIRO, O. E.; NASCIMENTO, O. R.; ETCHEVERRY, S. B. Potential antitumoral properties of a new copper complex with santonic acid. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 16, n. 8, p. 4313-4322, 2008.
- 72 BRUNO, I. J.; COLE, J. C.; EDGINGTON, P. R.; KESSLER, M.; MACRAE, C. F.; MCCABE, P.; PEARSON, J.; TAYLOR, R. New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures. **Acta Crystallographica Section B: structural science**, v. B58, p. 389-397, 2002. doi:10.1107/s0108768102003324
- 73 HAHN, T. **Internationa tables for chrystallography**: space group symmetry, 2nd. ed. Dordrecht: D. Reidel, 1987, v. A.
- 74 PORTER, L. C.; DOEDENS, R. J. Preparation, structure, and magnetic properties of dimeric copper tribromoacetate adducts. Influence of the substituent R on the

magnetic behavior of the series of dimers $[Cu(O_2CR)_2L]_2$ ($R = H, CH_3, CF_3, CCl_3, CBr_3$). **Inorganic Chemistry**, v. 23, n. 8, p. 997-99, 1984.

75 FIGGIS, B. N.; MARTIN, R. L. Magnetic studies with copper (II) salts. Part I. Anomalous paramagnetism and δ -bonding in anhydrous and hydrated copper (II) acetates. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 3837-3846, 1956.
doi:10.1039/JR9560003837

76 MORELAND, J. A.; DOEDENS, R. J. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of a dimeric quinoline adduct of copper(II) trifluoroacetate. **Journal of American Chemical Society**, v. 97, n. 3, p. 508-513, 1975.

Apêndice A

Medidas de UV-Vis das amostras analisadas na Seção 4.4

A Figura A.1 mostra as medidas de absorção óptica das amostras analisadas na Seção 4.4 desta tese. Estas medidas foram feitas pela Dra. Ritamara I. Mattos.

Figura A.1 – Medidas de absorção óptica das amostras de bio-membrana de quitosana (A), eletrólito de gelatina (B), eletrólito de ágar (C), blenda de quitosana e gelatina (D) e blenda de quitosana e ágar (E). Fonte: MATTOS et.al. (5)

Apêndice B

Informações cristalográficas da amostra $[Cu_2(sant)_4 (H_2O)] - 2.5H_2O$

Na tabela B.1 abaixo, encontram-se as informações cristalográficas da amostra $[Cu_2(sant)_4 (H_2O)] - 2.5H_2O$ obtidas na referência (71).

Tabela B.1 – Informações cristalográficas da amostra $[Cu_2(sant)_4 (H_2O)] - 2.5H_2O$.

Empirical formula	$C_{60}H_{81}Cu_2O_{20.5}$
Formula weight	1261.36
Temperatur	296(2) K
Crystal system, space grupo	Tetragonal, $P4_32_12$ (#96)
Unit cell dimensions	$a = b = 14.498(3) \text{ \AA}$ $c = 64.07(1) \text{ \AA}$
Volume	$13467(4) \text{ \AA}^3$
Z, Calculated density	8, 1.244 mg/m^3
Absortion coefficient	1.344 mm^{-1}
F(000)	5336
Crystal color, shape	blue, prism
Crystal size	$0.4 \times 0.32 \times 0.28 \text{ mm}$
Diffractometer/scan	Enraf-Nonius CAD-4/ $\omega - 2\theta$
Radiation, graphite monochr.	$CuK \alpha$, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$
Scan width	$0.8 + 0.35 \tan \theta$
Standart reflection	(2,8,-2)
θ range for data collection	$2.76 - 65.13^\circ$
Index ranges	$0 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 16$ $-75 \leq l \leq 1$

(continua)

(continuação)

Reflections collected/unique	6535/3509 [$R(int) = 0.0154$]
Observed reflections [$I > 2\sigma(I)$]	4251
Completeness to $\nu = 65.13^\circ$	96.8%
Max. and min. transmission	0.726 and 0.667
Data collected	EXPRESS
Data reduction and correction	XCAD-4
Absorption correction	PLATON
Structure solution	SHELXS-97
Refinement	SHELXS-97
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Weights, w	$w = [\sigma^2(F_0^2 + (0.2P)^2)]^{-1}$ $P = [Max(F_0^2, 0) + 2F_c^2]/3$
Data/restraints/parameters	6509/0/757
Goodness-of-fit on F^2	1.933
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1558$, $wR_2 = 0.4105$
R indices (all data)	$R_1 = 0.2108$, $wR_2 = 0.4678$
Absolute structure parameters	0.29(15)
Extinction coefficient	0.0008(2)
Largest different peak and hole	1.380 and -0.966 Å ³

Fonte: WILLIAMS et.al. (71).