

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

LIA MUNHOZ BENATI NAPOLITANO

**Estudos através da Técnica de Ressonância  
Paramagnética Eletrônica, em bandas X e Q, dos  
Compostos Dinucleares  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  e  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$**

São Carlos

2009



LIA MUNHOZ BENATI NAPOLITANO

**Estudos através da Técnica de Ressonância  
Paramagnética Eletrônica, em bandas X e Q, dos  
Compostos Dinucleares  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  e  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$**

Tese 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 Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada  
Orientador: Prof. Dr. Otaciro Rangel  
Nascimento

São Carlos

2009

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 IFSC/USP

Napolitano, Lia Munhoz Benati.

Estudos através da técnica de ressonância paramagnética eletrônica, em bandas X e Q, dos compostos dinucleares  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  e  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  / Lia Munhoz Benati Napolitano; orientador Otaciro Rangel Nascimento.-- São Carlos, 2009.

103 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Área de concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). 2. Unidades dinucleares. 3. Acoplamento de “exchange”. 4. Interação dipolar. I. Título.



## FOLHA DE APROVAÇÃO

Lia Munhoz Benati Napolitano

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências. Área de Concentração: Física Aplicada.

Aprovada em: 29/05/2009

### Comissão Julgadora

Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Profa. Dra. Maria Cristina Terrielle

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Profa. Dra. Maria Teresa Moura Lamy

Instituição: IF/USP

Assinatura

Profa. Dra. Lygia Christina de Moura Walmsley

Instituição: UNESP

Assinatura

Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich

Instituição: UFPR

Assinatura

# Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, *Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento*, norte deste trabalho, pelo incontestável apoio, pelos sagazes dizeres que, certamente, foram cruciais para a realização deste projeto e pelas valiosas lições que não são encontradas nos livros...

Ao meu marido, *Reginaldo*, agradeço pela afetuosidade, pela dedicação, pelos formidáveis *diálogos filosóficos* e por me propiciar viver o amor em plenitude.

Minha gratidão aos meus pais, *Elena e Vanderlei*, pela oportunidade de estar no mundo...

Àquele cuja colaboração foi de grande valia para a efetuação deste trabalho: *Prof. Dr. Rafael Calvo*. Sinto apenas que a distância não me tenha permitido usufruir mais de seus conhecimentos e de seu convívio...

Aos membros da Secretaria de Pós-Graduação, *Sílvio e Victor*, meu reconhecimento e agradecimento pela cordialidade e presteza em solucionarem os meandros burocráticos...

Meus sinceros agradecimentos à secretária do grupo, *Ester*, e aos técnicos(as) *Andressa, Belzinha, Beto, João e José Fernando* pela amizade e por todos os auxílios prestados.

Agradeço aos meus companheiros de sala e de grupo *Alessandra, Ana, Camila, Daniel, Débora, Ernani, Júlia, Júlio, Leandro, Militar, Nathalya, Sheila e Thaty*, cujas presenças, palavras e silêncios rascunharam seus nomes em minha vida...

À *Ana Cristina*, à *Anne*, ao *Dr. Adriano*, ao *Dr. Gustavo*, ao *Marco* e à *Valéria*, responsáveis pela minha saúde física e mental, registro aqui meu afetivo muito obrigada.

Externo meus agradecimentos à **CAPES**, *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior*, pelo financiamento deste projeto de Doutorado.

# Resumo

NAPOLITANO, L. M. B. **Estudos através da técnica de ressonância paramagnética eletrônica, em bandas X e Q, dos compostos dinucleares  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  e  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ .** 2009. 103 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

Esta tese relata um estudo pormenorizado, efetuado através da técnica de *Ressonância Paramagnética Eletrônica* (RPE) em bandas X ( $\sim 9,5$  GHz) e Q ( $\sim 34,5$  GHz), de amostras nas formas cristalina e pulverizada dos compostos dinucleares  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ ,  $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_8$ , e  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ ,  $\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_6\text{O}_{10}$ . Tratamentos meticulosos dos espectros de RPE pertinentes a tais compostos propiciaram determinar tanto o *parâmetro de interação antiferromagnética*,  $J_0$ , entre pares de íons Cu(II) existentes em uma unidade dinuclear ( $\mathcal{H}_{ex} = -J_0 \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ ) como também os *valores principais* alusivos às matrizes  $\mathbf{g}$  e  $\mathcal{D}$ ; onde a primeira refere-se à *interação Zeeman* [ $\mathcal{H}_z = \mu_B \mathbf{B}_0 (\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{S}_1 + \mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{S}_2)$ ] e a última reporta as *interações spin-spin* ( $\mathcal{H}_{ani} = \mathbf{S}_1 \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{S}_2$ ) entre pares de íons Cu(II) presentes em uma unidade dinuclear. Ademais, medidas de RPE realizadas com um monocristal do composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  permitiram detectar e estimar, no contexto *interdinuclear*, o fraco acoplamento de “*exchange*”,  $|J| = (0,060 \pm 0,015) \text{ cm}^{-1}$ , existente entre unidades dinucleares vizinhas: este acoplamento existente entre *uma unidade dinuclear* e o “*meio*” *constituído pelas unidades dinucleares vizinhas* conduz à *decoerência* (*i.e.* uma transição de fase quântica que colapsa a interação dipolar quando a magnitude do *acoplamento dipolar intradinuclear* iguala-se à magnitude do *acoplamento de “exchange” isotrópico entre as unidades dinucleares vizinhas*). No âmbito concernente ao composto  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ , foi possível simular acuradamente as *sete* linhas de ressonância características do desdobramento hiperfino advindo de  $n = 2$  núcleos equivalentes de centros paramagnéticos  $\text{Cu}^{2+}$  ( $I = \frac{3}{2}$ ) e, por conseguinte, os *valores principais* pertinentes à *matriz de interação hiperfina*  $\mathcal{A}$  ( $\mathcal{H}_{hyper} = \mathbf{S}_1 \cdot \mathcal{A} \cdot \mathbf{I}_1 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathcal{A} \cdot \mathbf{I}_2$ ) puderam ser precisamente determinados.

Palavras-chave: *Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Unidades dinucleares. Acoplamento de “exchange”. Interação dipolar.*



# Abstract

NAPOLITANO, L. M. B. **Electron paramagnetic resonance studies at X and Q-bands of the dinuclear compounds  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  and  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$** . 2009. 103 p. Thesis (Doctoral) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

We report detailed *Electron Paramagnetic Resonance* (EPR) studies at X-band ( $\sim 9.5$  GHz) and Q-band ( $\sim 34.5$  GHz) of powder and single-crystal samples of the dinuclear compounds  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ ,  $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_8$ , and  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ ,  $\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_6\text{O}_{10}$ . Meticulous investigations of their EPR data allow determining the *antiferromagnetic interaction parameter*,  $J_0$ , between Cu(II) ions in the dinuclear unit ( $\mathcal{H}_{ex} = -J_0 \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ ) as well as the *principal values* of both matrices  $\mathbf{g}$  and  $\mathcal{D}$ , where the first one is related to the *Zeeman interaction* [ $\mathcal{H}_z = \mu_B \mathbf{B}_0(\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{S}_1 + \mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{S}_2)$ ] and the latter is associated with the *spin-spin interactions* ( $\mathcal{H}_{ani} = \mathbf{S}_1 \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{S}_2$ ) between Cu(II) ion pairs in a dinuclear unit. In addition, EPR measurements of single-crystal samples of the compound  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  allow detecting and estimating very weak *exchange couplings* between neighbour dinuclear units with an estimated magnitude  $|J'| = (0.060 \pm 0.015) \text{ cm}^{-1}$ : *this coupling with the environment leads to decoherence* (*i.e.* a quantum phase transition that collapses the dipolar interaction when the *isotropic exchange coupling with neighbor dinuclear units* equals the magnitude of the *intradinuclear dipolar coupling*). With reference to  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  compound, it was possible to simulate precisely the *seven-line copper hyperfine splitting* arising from  $n = 2$  nonequivalent nuclei related to paramagnetic  $\text{Cu}^{2+}$  ( $I = \frac{3}{2}$ ) centers and, as a consequence of these accurate simulations, the *principal values* of the *hyperfine interaction matrix*  $\mathcal{A}$  ( $\mathcal{H}_{hyper} = \mathbf{S}_1 \cdot \mathcal{A} \cdot \mathbf{I}_1 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathcal{A} \cdot \mathbf{I}_2$ ) could be reliably obtained.

Keywords: *Electron Paramagnetic Resonance* (EPR). *Dinuclear units*. *Exchange couplings*. *Dipolar interaction*.

# Lista de Figuras

Figura 2.1	TzTs = <i>N</i> -tiazol-2-yl-toluenosulfonamido . . . . .	21
Figura 2.2	(a) Representação ORTEP da estrutura molecular do composto $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ . (b) Unidades dinucleares ( $Z = 4$ ) contidas na célula unitária que caracteriza o composto $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ . . . . .	24
Figura 2.3	(a) Relevantes caminhos químicos que conectam as unidades dinucleares constituintes do composto $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ . (b) Descrição da multiplicidade de tais caminhos químicos . . . . .	25
Figura 3.1	flu = <i>flufenamato</i> . . . . .	26
Figura 3.2	Projeção da molécula $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ ao longo do eixo <b>b</b> . . . . .	27
Figura 3.3	Unidades dinucleares ( $Z = 2$ ) contidas na célula unitária que caracteriza o composto $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ . . . . .	28
Figura 3.4	Caminho químico que conecta as unidades dinucleares constituintes do composto $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ . . . . .	30
Figura 4.1	Fotografia ilustrativa dos monocristais de $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ e $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ aderidos a suportes de KCl . . . . .	31
Figura 4.2	Esquematização simplificada do suporte de KCl com o monocristal $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ aderido sobre . . . . .	32
Figura 4.3	Diagrama esquemático de um espectrômetro de RPE . . . . .	35
Figura 4.4	Ilustração esquemática da íris . . . . .	36
Figura 5.1	Espectros de RPE, em bandas Q e X, referentes à amostra $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ na forma pulverizada: <i>Variação Térmica</i> . . . . .	41
Figura 5.2	Transições pertinentes ao tripleto $S = 1$ quando o campo magnético encontra-se aplicado paralelamente à direção do eixo laboratorial <b>z</b> . . . . .	42
Figura 5.3	Seleção de alguns picos $\mathbf{B}_{z1}$ atinentes ao composto $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ , em banda X, registrados para diferentes temperaturas $T$ . . . . .	43

Figura 5.4	Parâmetro de interação $\text{Cu}^1 \cdots \text{Cu}^2$ <i>intradinuclear</i> , $J_0$ , alusivo ao composto $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ . . . . .	45
Figura 5.5	Diagrama de energia referente ao composto $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ . . . . .	46
Figura 5.6	Espectros experimentais e calculados, obtidos em banda Q sob temperatura de 298 K, pertinentes ao plano $ac^*$ do monocristal $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ . . . . .	49
Figura 5.7	Visão geométrica dos planos $ac^*$ , $bc^*$ e $ab$ . . . . .	50
Figura 5.8	Varição angular das posições das ressonâncias (banda Q) com o campo magnético orientado nas direções dos planos $ac^*$ , $bc^*$ e $ab$ do monocristal $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ . . . . .	51
Figura 5.9	Varição angular das posições das ressonâncias (banda X) com o campo magnético orientado nas direções dos planos $ac^*$ , $bc^*$ e $ab$ do monocristal $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ . . . . .	52
Figura 5.10	Larguras de linha observadas experimentalmente, em banda Q, referentes aos espectros que advêm das transições $M_s = \pm 1 \leftrightarrow 0$ nos planos $ac^*$ e $bc^*$ . . . . .	53
Figura 6.1	Espectros experimentais e simulados referentes à amostra $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ na forma pulverizada obtidos, à temperatura ambiente, em bandas Q e X . . . . .	57
Figura 6.2	Seleção de alguns picos $B_{z1}$ atinentes ao composto $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ , em banda X, registrados para diferentes temperaturas $T$ . . . . .	58
Figura 6.3	Parâmetro de interação $\text{Cu}^1 \cdots \text{Cu}^2$ <i>intradinuclear</i> , $J_0$ , alusivo ao composto $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ . . . . .	59
Figura 6.4	Seleção de alguns picos $B_{xy2}$ pertinentes ao composto $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ , em banda X, registrados para diferentes temperaturas $T$ . . . . .	60
Figura 6.5	Diagrama de energia referente ao composto $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ . . . . .	61
Figura 6.6	Retratação do “ <i>overlap</i> ” entre o orbital $d_{x^2-y^2}$ concernente ao íon $\text{Cu}(\text{II})$ e o orbital $2p_x$ alusivo ao átomo de oxigênio constituinte do grupo carboxilato . . . . .	63

Figura 6.7	Espectros experimentais e simulados, obtidos em banda Q sob temperatura de 298 K, pertinentes ao plano $bc^*$ do monocristal $[Cu(flu)_2DMF]_2$ . . . . .	66
Figura 6.8	Visão pormenorizada das sete linhas de ressonância características da estrutura hiperfina advinda de $n = 2$ núcleos equivalentes de íons $Cu^{2+}$ . . . . .	67
Figura 6.9	Espectros experimentais, obtidos em banda Q sob temperatura de 298 K, pertinentes aos planos $ac^*$ e $ab$ do monocristal $[Cu(flu)_2DMF]_2$	68
Figura 6.10	Variação angular das posições das ressonâncias (banda Q) com o campo magnético orientado nas direções dos planos $ac^*$ , $bc^*$ e $ab$ do monocristal $[Cu(flu)_2DMF]_2$ . . . . .	69
Figura 7.1	Colapsos dos sinais de RPE: <i>Curvas baseadas no Modelo de Anderson</i>	82
Figura 7.2	Descrição gráfica acurada do comportamento das larguras de linha observadas experimentalmente, em banda Q, referentes aos espectros que advém das transições $M_s = \pm 1 \leftrightarrow 0$ nos planos $ac^*$ e $bc^*$ do monocristal $Cu_2(TzTs)_4$ . . . . .	83
Figura 7.3	Orientação relativa entre os sistemas de coordenadas <i>crystalino</i> e <i>molecular</i> . . . . .	89

# Lista de Tabelas

Tabela 5.1	Parâmetros utilizados para simular os espectros da amostra $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ na forma pulverizada, $T = 98$ K, em bandas Q e X . . .	44
Tabela 5.2	Parâmetros utilizados para simular os espectros, obtidos em bandas Q e X sob temperatura ambiente, concernentes à amostra $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ nas formas monocristalina e pulverizada . . . . .	50
Tabela 6.1	Relação entre a distância $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ e a magnitude de $J_0$ para compostos dinucleares contendo pontes O–C–O e N–C–N . . . . .	62
Tabela 6.2	Parâmetros utilizados para simular os espectros, obtidos em bandas X e Q sob temperatura ambiente, concernentes à amostra $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ nas formas monocristalina e pulverizada . . . . .	65
Tabela 7.1	Composto $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ : <i>Freqüência de “Exchange” Interdinuclear</i> . .	81
Tabela 7.2	Composto $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ : <i>Ângulos de Euler que relacionam as coordenadas pertinentes ao sistema cristalino às coordenadas alusivas ao sistema molecular</i> . . . . .	89
Tabela A.1	$\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ : <i>Parâmetros Cristalográficos e Detalhes Estruturais</i> . .	101
Tabela B.1	$[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ : <i>Parâmetros Cristalográficos e Detalhes Estruturais</i>	103

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>Descrição Estrutural do Composto <math>\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4</math></b>	<b>21</b>
<b>3</b>	<b>Descrição Estrutural do Composto <math>[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2</math></b>	<b>26</b>
<b>4</b>	<b>Métodos e Procedimentos Experimentais</b>	<b>31</b>
4.1	O Espectrômetro de RPE . . . . .	34
<b>5</b>	<b>Resultados de RPE: <math>\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4</math></b>	<b>38</b>
5.1	Amostra $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ na forma Pulverizada . . . . .	38
5.2	Amostra $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ na forma Monocristalina . . . . .	47
<b>6</b>	<b>Resultados de RPE: <math>[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2</math></b>	<b>54</b>
6.1	Amostra $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ na forma Pulverizada . . . . .	54
6.2	Amostra $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ na forma Monocristalina . . . . .	64
<b>7</b>	<b>Hamiltoniana de Spin</b>	<b>70</b>
7.1	Composto $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ . . . . .	70
7.1.1	Interações Magnéticas e Espectros de RPE . . . . .	70
7.1.2	Espectros de RPE provenientes de Unidades Dinucleares <i>Isoladas</i> . . . . .	72
7.1.3	RCA (“ <i>Random Coupling Approach</i> ”) para Transições de Fase Quânticas . . . . .	77
7.1.4	Análise dos Colapsos das Ressonâncias . . . . .	79
7.1.5	Análise das Larguras de Linhas . . . . .	80
7.1.6	Interações de “ <i>Exchange</i> ” no âmbito <i>Interdinuclear</i> . . . . .	84
7.2	Composto $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ . . . . .	85
7.2.1	Interações Magnéticas e Espectros de RPE . . . . .	85
7.2.2	Espectros de RPE provenientes de Unidades Dinucleares <i>Isoladas</i> . . . . .	86

<b>8</b>	<b>Conclusões</b>	<b>90</b>
8.1	Composto $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ . . . . .	90
8.2	Composto $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ . . . . .	92
8.3	Comparação entre $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ e $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ . . . . .	93
	<b>Referências</b>	<b>94</b>
	<b>Apêndices</b>	<b>100</b>
<b>A</b>	<b><math>\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4</math>: Características Cristalográficas</b>	<b>100</b>
<b>B</b>	<b><math>[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2</math>: Características Cristalográficas</b>	<b>102</b>

# 1 Introdução

“Our thoughts are ours, their ends none of our own. . .”

*William Shakespeare*



Após *B. Bleaney* e *K. D. Bowers* (1), em 1952, depararam-se com as propriedades magnéticas concernentes ao *acetato de cobre–dihidratado*,  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , a ple-tora de trabalhos envolvendo o estudo de compostos magnéticos (*polinucleares* e *dinucle-ares*) têm sido continuamente reportados. (2) Os comportamentos de tais compostos têm sido pesquisados através de uma vasta gama de técnicas experimentais e os resultados oriundos de tais estudos acarretaram em uma frutífera área de pesquisa tanto no âmbito teórico como também aplicável. Particularmente, unidades dinucleares de íons metálicos têm estimulado um peculiar interesse na classe de físicos, químicos, cientistas de materi-ais e químicos bioinorgânicos; estando, os três primeiros, focados na pesquisa dos ditos *magnetos moleculares individuais* (*Single Molecule Magnets*, SMM, em inglês)\* e, os últi-mos, interessados em estudar o papel dos metais (especialmente dos *metais de transição*) tanto em *metaloenzimas*<sup>†</sup> (4,5) como também nos chamados *fármacos antiinflamatórios*

---

\*Convém clarificar que a síntese do primeiro SMM (composto constituído por moléculas que se com-portam, individualmente, como um supermagneto),  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ , foi reportada, em 1980, por *T. Lis*. (3) Imerso às potenciais aplicações das entidades SMM, pode-se destacar o armazenamento de informações nos intitulados *bits quânticos* (ou *qubits*); sendo, estes últi-mos, o cerne da computação quântica.

<sup>†</sup>Uma *metaloenzima* é uma *enzima* que requer um metal para ser ativa (definição retirada da obra **Glossário de Biotecnologia**, edição 2005). Como exemplificação de tal classe de enzimas, pode-se citar a **ceruloplasmina** (também conhecida literariamente por **ferroxidase** ou **ferro(II): oxigênio oxidorreductase**); metaloenzima esta sintetizada no *fígado* e responsável pelo transporte de 80 – 95% do *cobre plasmático*.



*não-esteroidais* (Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs, NSAIDs, em inglês)<sup>‡</sup> (6).

Foram reportados, nos últimos anos, importantes e promissores trabalhos a respeito de compostos SMM. (7)-(10) Convém clarificar que, em tais trabalhos, foram efetuadas acuradas medidas magnéticas (*ciclo de histerese, susceptibilidade e ressonância paramagnética eletrônica em regime de altas frequências*) visando, desse modo, estudar e compreender fenômenos concernentes ao *tunelamento quântico* e à *coerência dos estados de spin*. Outros relevantes trabalhos (2,11), que pormenorizaram a síntese de novos compostos SMM, focaram o estudo de unidades *di* e *polinucleares* objetivando, assim, compreender a relação existente entre *as interações (e respostas) magnéticas e a estrutura molecular* do material analisado. A resposta magnética das unidades polinucleares está vinculada ao isolamento magnético das mesmas; isolamento este que, comumente, é caracterizado pela *razão* entre os *acoplamentos magnéticos intermoleculares* (acoplamentos estes existentes entre unidades vizinhas) e os *acoplamentos magnéticos intramoleculares* (acoplamentos estes atinentes ao interior de uma determinada unidade). Tal razão, além de fornecer características pertinentes às respostas dinâmicas e estáticas, também elucida a respeito da qualidade da unidade dinuclear (ou polinuclear) para, à esta, atribuir-se a condição de ser uma entidade SMM.

Particularmente, o intento desta tese de Doutorado consiste em relatar um estudo pormenorizado, efetuado através da técnica de *Ressonância Paramagnética Eletrônica* (RPE), em bandas X ( $\sim 9,5$  GHz) e Q ( $\sim 34,5$  GHz), de amostras nas formas monocristalina e pulverizada dos compostos *dinucleares*  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  (12) e  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  (13). Os itens subseqüentes visam, momentaneamente de maneira sucinta, discorrer a respeito dos resultados obtidos para ambos os compostos metálicos:

- $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ ,  $\text{TzTs} = N\text{-tiazol-2-yl-toluenosulfonamidato}$ ,  $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_8$ : a associação entre os *dados experimentais* obtidos por via *espectroscopia de RPE* e a *Hamiltoniana de Spin*<sup>§</sup> apresentada no ferramental computacional *EasySpin* (14) (escrito para o *software MatLab*) possibilitou determinar os *valores principais* con-

<sup>‡</sup>Os *antiinflamatórios não-esteroidais* constituem um grupo variado de fármacos que têm em comum a capacidade de controlar inflamações, anestesiarem e combater a hipertermia. Dentre os diversos medicamentos conhecidos, alguns nomes sonantes incluem o **ácido acetilsalicílico** (Aspirina) e o **ibuprofeno** (Brufen®).

<sup>§</sup>Convém salientar que as *Hamiltonianas de Spin* concernentes aos compostos  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  e  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  encontram-se expostas, respectivamente, nas **Seções 7.1 e 7.2** desta presente tese.

cernentes ao *tensor giromagnético*,  $\mathbf{g}$ , advindo da *interação Zeeman* e à *matriz de acoplamento spin-spin*,  $\mathcal{D}$ , associada às *interações dipolares* que ocorrem no âmbito *intradinuclear*. Ademais, o *ajuste das medidas de RPE* conforme a *equação apresentada por Olivier Kahn* (vide Eq. 5.1) acarretou na determinação do *parâmetro de interação antiferromagnética*,  $J_0 = (-113 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$ , entre pares de íons Cu(II) existentes em uma unidade dinuclear. Certamente, o resultado mais interessante e original oriundo do composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  refere-se aos colapsos das transições *permitidas*,  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow 0$ , nos planos cristalográficos  $\mathbf{ac}^*$  e  $\mathbf{bc}^*$ . Tais colapsos, nunca antes observados, *passo a passo*, para agregados (“*clusters*”) dinucleares (ou *polinucleares*) de spins eletrônicos, advêm de *acoplamentos de “exchange”* entre *uma determinada unidade dinuclear* e o “*meio*” *constituído pelas unidades dinucleares vizinhas*. É de grande valia ressaltar que os acoplamentos de “*exchange*” aqui relatados produzem uma interação estocástica capaz de igualar-se ao acoplamento dipolar quando a interação randômica fraca é maior do que o acoplamento *intradinuclear* anisotrópico. Nesta ocasião ocorre, subitamente, uma *transição de fase* e o acoplamento com o “*meio*” conduz à *decoerência (transição de fase quântica que colapsa a interação dipolar)*. Através dos experimentos de RPE, realizados com amostra do composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  na forma monocristalina, foi possível observar apuradamente o fenômeno da decoerência previamente mencionado e, por via da utilização dos modelos de *P. W. Anderson* e *R. Kubo* (15)-(19), estimou-se o valor médio concernente ao *acoplamento de “exchange”*,  $J'$ , *entre uma unidade dinuclear e a unidade dinuclear vizinha mais próxima*.

- $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ , *tetrakis*( $\mu_2$ -*N-3-trifluorometilfenilantranilato-O,O'*)-*bis*(*dimetilformamida*)-*di-cobre(ii)*,  $\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_6\text{O}_{10}$ : também no tocante à amostra  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ , o *parâmetro de interação antiferromagnética intradinuclear*,  $J_0 = (-257 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$ , foi obtido através do ajuste das *medidas de RPE* segundo a *equação 5.1 apresentada por Olivier Kahn*. Novamente, a *junção dados experimentais obtidos por via RPE e ferramental computacional EasySpin* propiciou determinar os *valores principais* pertinentes às matrizes  $\mathbf{g}$  e  $\mathcal{D}$ ; onde, como previamente relatado, a primeira refere-se à *interação Zeeman* e a última reporta as *interações spin-spin*

*anisotrópicas* (especialmente interações do tipo *dipolo-dipolo*) entre pares de íons Cu(II) existentes em uma unidade dinuclear. Além da obtenção dos valores citados na frase precedente, o pacote *EasySpin* também possibilitou simular acuradamente as *sete* linhas de ressonância características do desdobramento hiperfino advindo de  $n = 2$  núcleos equivalentes de centros paramagnéticos  $\text{Cu}^{2+}$  ( $I = \frac{3}{2}$ ) e, por conseguinte, os *valores principais* concernentes à *matriz de interação hiperfina*  $\mathcal{A}$  puderam ser precisamente determinados. Por fim, convém salientar que, diferentemente do ocorrido no composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ , o empacotamento cristalino da amostra  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  não propicia o surgimento de um *caminho químico* que favoreça a *interação de "exchange"* entre unidades dinucleares *vizinhas*.

## 2 Descrição Estrutural do Composto

### $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$

O composto metálico  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ ,  $\text{TzTs} = N$ -tiazol-2-yl-toluenosulfonamido (vide Figura 2.1),  $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_8$ , cristaliza no sistema *monoclínico* (grupo espacial  $P2_1/c$ ) com  $Z = 4$  moléculas por célula unitária e parâmetros de rede correspondentes à  $a = 17,3888 \text{ \AA}$ ,  $b = 16,3003 \text{ \AA}$ ,  $c = 18,3679 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  e  $\beta = 114,3640^\circ$  (vide referência (20) além da Tabela A.1 presente no Apêndice A desta tese).

A estrutura molecular do composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  [vide Figura 2.2(a)], obtida por cristalografia de raio-x, con-

siste de unidades dinucleares *sem centro de simetria* (ou *centro de inversão*) contendo dois íons  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}^1$  e  $\text{Cu}^2$ , *quimicamente diferentes* ( $[x; y; z] = [0, 22269; 0, 38661; 0, 15272]$  para  $\text{Cu}^1$  e  $[0, 28696; 0, 37838; 0, 31882]$  para  $\text{Cu}^2$ ). Cada átomo de cobre encontra-se em uma coordenação piramidal de base quadrada distorcida com quatro nitrogênios, nos papéis de ligantes equatoriais, distando aproximadamente  $2 \text{ \AA}$  e um oxigênio, atuando como ligante apical, distando  $2,729 \text{ \AA}$  de  $\text{Cu}^1$  e  $2,723 \text{ \AA}$  de  $\text{Cu}^2$ . A distância  $\text{Cu}^1 \cdots \text{Cu}^2$ , cuja direção é bastante próxima ao eixo  $\mathbf{c}^* = \mathbf{a} \times \mathbf{b}$ , equivale a  $2,786 \text{ \AA}$  e os íons metálicos estão cercados por quatro pontes triatômicas *não-lineares* do tipo  $-\text{N}-\text{C}-\text{N}-$ . A Figura 2.2(b), obtida através do programa cristalográfico Mercury 1.4.2.0, sumaria eficazmente os dizeres pré-relatados a respeito das células unitárias do composto estudado, enfatizando as quatro unidades dinucleares *não-centrosimétricas* e as respectivas operações de simetria associadas a tais unidades ( $\mathbf{A} \equiv [x, y, z]$ ;  $\mathbf{B} \equiv [-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z]$ ;  $\mathbf{C} \equiv [-x, -y, -z]$  e  $\mathbf{D}$

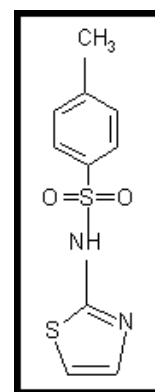
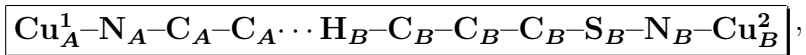


Figura 2.1.  $\text{TzTs} = N$ -tiazol-2-yl-toluenosulfonamido.

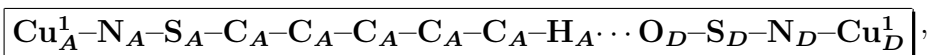
$\equiv \left[ x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z \right]$ ). Inspeccionando tal Figura, pode-se constatar que as moléculas A e B estão relacionadas por uma *rotação C2* (rotação de  $\pi$ ) ao redor do eixo **b** seguida de um *deslocamento* correspondente à  $\left[ 0 \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \right]$  enquanto que as moléculas C e D são obtidas a partir de operações de *inversão* realizadas, respectivamente, sobre as moléculas A e B. Seguidamente, a Figura 2.3(a), também obtida através do programa cristalográfico Mercury 1.4.2.0, exhibe os relevantes *caminhos químicos* que conectam as unidades dinucleares vizinhas. Tais conexões podem ser descritas como:

- Os íons  $\text{Cu}_A^1$  e  $\text{Cu}_B^2$ , distantes 11,744 Å, pertencentes às unidades dinucleares vizinhas A–B mais próximas estão conectados pelo caminho *equatorial-equatorial* rotulado por **I** [vide Figura 2.3(a)]. Tal conexão possui *nove* átomos diamagnéticos,



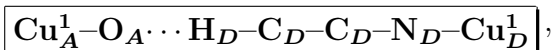
incluindo uma ligação de hidrogênio entre um carbono  $\text{C}_A$ , pertencente à molécula do tipo A, atuando como *doador* e um carbono  $\text{C}_B$  operando como *receptor*; onde as distâncias  $\text{C}_A \cdots \text{H}_B$  e  $\text{H}_B - \text{C}_B$  correspondem, respectivamente, à 2,843 Å e 0,930 Å e o ângulo  $\text{C}_A \cdots \text{H}_B - \text{C}_B$  equivale à 158,05° [para ligações  $\text{C} \cdots \text{H} - \text{C}$ , vide referências (21) e (22)]. É de grande valia clarificar que as unidades dinucleares do tipo A estão conectadas, através do caminho **I** exposto acima, à duas unidades dinucleares vizinhas do tipo B [vide Figura 2.3(b)].

- Os íons  $\text{Cu}_A^1$  e  $\text{Cu}_D^1$ , distantes 8,323 Å, pertencentes às unidades dinucleares vizinhas A–D (*relacionadas através de uma rotação C2 ao redor do eixo b seguida de uma operação de inversão e um deslocamento correspondente à  $\left[ 0 \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \right]$* ) mais próximas, estão conectados através de dois pares de caminhos químicos indicados na Figura 2.3(a) por **II** e **III**. O caminho *equatorial-equatorial* **II** contém *onze* átomos diamagnéticos,



incluindo uma ligação de hidrogênio que conecta um carbono  $\text{C}_A$  a um oxigênio  $\text{O}_D$ ; sendo as distâncias  $\text{C}_A - \text{H}_A$  e  $\text{H}_A \cdots \text{O}_D$  correspondentes, respectivamente, à 0,959 Å e 2,683 Å e o ângulo  $\text{C}_A - \text{H}_A \cdots \text{O}_D$  equivalente à 144,3° [para pontes  $\text{C} - \text{H} \cdots \text{O}$ , vide referência (23)]. Os átomos  $\text{N}_A$  e  $\text{N}_D$  estão, respectivamente, vinculados

equatorialmente aos átomos  $\text{Cu}_A^1$  ( $\text{Cu}_A^1\text{-N}_A = 2,003 \text{ \AA}$ ) e  $\text{Cu}_D^1$  ( $\text{Cu}_D^1\text{-N}_D = 1,998 \text{ \AA}$ ). O caminho *equatorial-apical* **III** conecta os mesmos íons  $\text{Cu}_A^1$  e  $\text{Cu}_D^1$  pertencentes aos sítios A e D, respectivamente, e possui *cinco* átomos diamagnéticos,



incluindo uma ligação de hidrogênio entre um oxigênio apical  $\text{O}_A$  e um carbono  $\text{C}_D$ ; sendo as distâncias  $\text{O}_A\cdots\text{H}_D$  e  $\text{H}_D\text{-C}_D$  correspondentes, respectivamente, à  $2,436 \text{ \AA}$  e  $0,929 \text{ \AA}$  e o ângulo  $\text{O}_A\cdots\text{H}_D\text{-C}_D$  equivalente à  $170,03^\circ$ . O *número de átomos* existentes neste caminho químico bem como as *distâncias* alusivas à ligação de hidrogênio dita na frase antecedente sugerem que as maiores contribuições para a interação de “*exchange*” entre  $\text{Cu}_A^1$  e  $\text{Cu}_D^1$  advém do caminho químico **III**.

- As conexões químicas entre os átomos de Cu do tipo A e os átomos de Cu do tipo C são muito fracas comparadas às conexões descritas acima e, em virtude de tal fato, não as consideramos.

É apropriado ressaltar que um composto, cuja fórmula química é *idêntica* à do complexo  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  estudado neste trabalho, foi reportado no artigo escrito por *Cejudo-Marín et al.* (25) Entretanto, convém salientar que, em virtude dos métodos de síntese e cristalização utilizados, os dois compostos em questão possuem *grupo espacial* e *parâmetros de rede* distintos. O composto reportado em (25) cristaliza no sistema *monoclínico* (grupo espacial  $C2/c$ ) com parâmetros de rede correspondentes à  $a = 27,174(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,1931(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 20,025(2) \text{ \AA}$  e  $\beta = 122,025(2)^\circ$ ; além do fato de ser *centro-simétrico* e os átomos de cobre serem *quimicamente idênticos*.

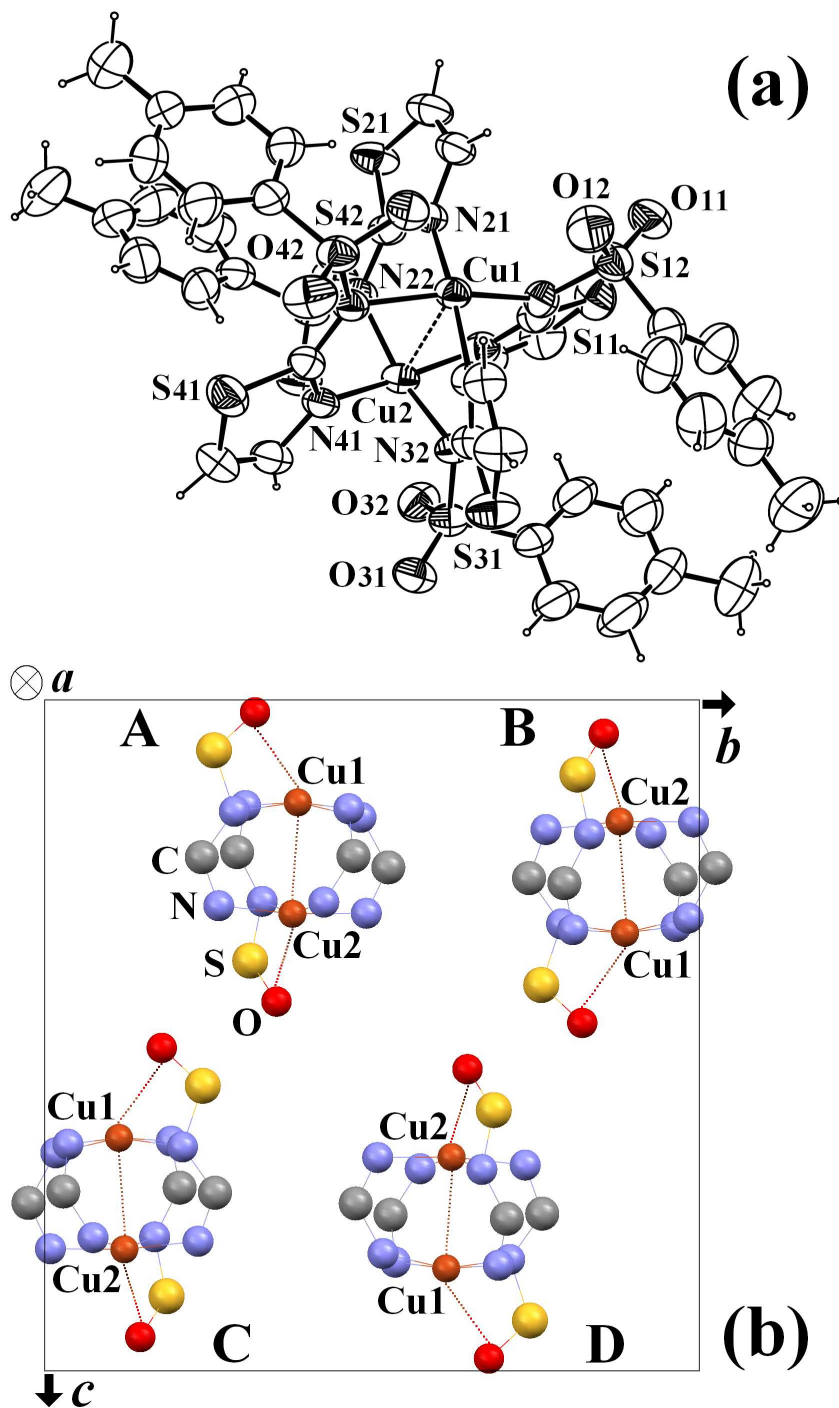


Figura 2.2. (a) Representação ORTEP (24) da estrutura molecular do composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  exibindo a rotulação de alguns átomos que constituem a molécula em questão. (b) Projeção, ao longo do eixo  $\mathbf{a}$ , enfatizando as quatro unidades dinucleares *não-centrosimétricas* e as respectivas operações de simetria associadas ao grupo espacial  $P2_1/c$  ( $A \equiv [x, y, z]$ ;  $B \equiv [-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z]$ ;  $C \equiv [-x, -y, -z]$  e  $D \equiv [x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z]$ ). As moléculas A e B estão relacionadas por uma *rotação  $C_2$*  (rotação de  $\pi$ ) ao redor do eixo  $\mathbf{b}$  seguida de um *deslocamento* correspondente à  $[0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}]$  enquanto que as moléculas C e D são obtidas a partir de operações de *inversão* realizadas, respectivamente, sobre as moléculas A e B. É notável que a direção  $\text{Cu}^1 \cdots \text{Cu}^2$  encontra-se bastante próxima ao eixo  $\mathbf{c}^* = \mathbf{a} \times \mathbf{b}$ .

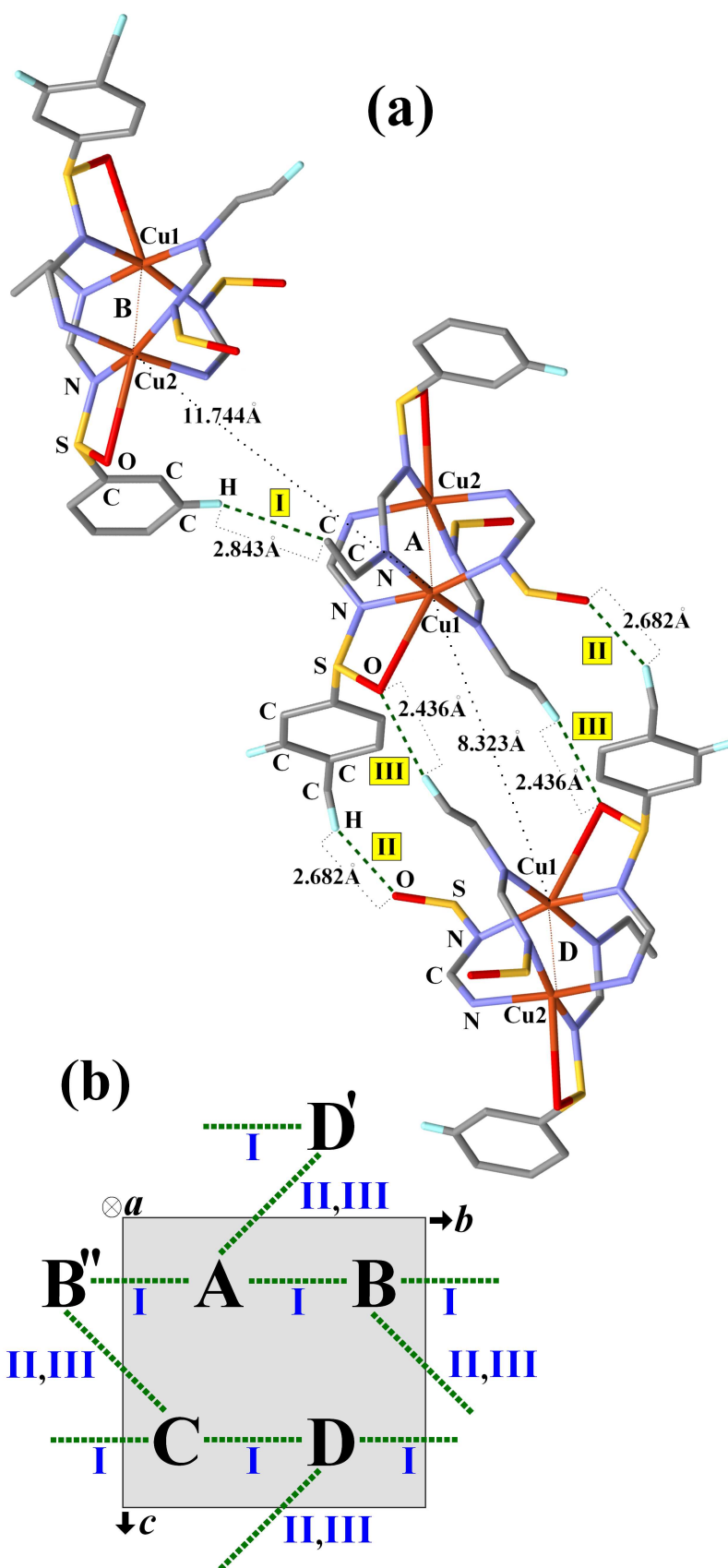


Figura 2.3. (a) Relevantes *caminhos químicos* que conectam as unidades dinucleares do tipo A às unidades dinucleares vizinhas dos tipos B e D. (20) Tais caminhos são rotulados pelas simbologias **I**, **II** e **III** e todos contêm ligações de hidrogênio (vide informações detalhadas no texto). (b) Descrição da multiplicidade dos caminhos químicos **I**, **II** e **III**.



### 3 Descrição Estrutural do Composto

## [Cu(flufu)<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub>

O composto dinuclear [Cu(flufu)<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub> (C<sub>62</sub>H<sub>50</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>10</sub>), *tetrakis*(μ<sub>2</sub>-*N*-3-*trifluorometilfenilantranilato-O, O'*)-*bis*(*di-metilformamida*)-*di-cobre(ii)*, cristaliza no sistema *monoclínico* (grupo espacial *P2<sub>1</sub>/c*) com *Z* = 2

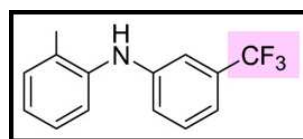


Figura 3.1.  $\underline{\text{flu}}$  = *flufenamato*.

moléculas por célula unitária e parâmetros de rede equivalentes à  $a = 12,727 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,263 \text{ \AA}$ ,  $c = 26,940 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  e  $\beta = 102,830^\circ$  (vide referência (26) como também Tabela B.1 exposta no Apêndice B desta presente tese). Cada átomo de cobre, situado em um ambiente piramidal de base quadrada distorcida, encontra-se ligado, no plano equatorial, a quatro átomos de oxigênio constituintes do grupo carboxilato (a distância Cu...O está compreendida entre 1,961 e 1,968 Å) e, axialmente, a um oxigênio DMF distante 2,129 Å de ambos cobres, Cu<sup>1</sup> e Cu<sup>2</sup>. Ademais, é válido reportar que cada par de íons Cu(II), cuja distância corresponde a 2,619 Å, encontra-se rodeado por quatro pontes triatômicas *não*-lineares do tipo -O-C-O-; estando os grupos *carboxilatos* (-COO<sup>-</sup>) na presença de ligantes *flufenamato* [para maiores elucidações a respeito da estrutura da molécula [Cu(flufu)<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub>, vide Figuras 3.1, 3.2 e 3.3(a,b)].

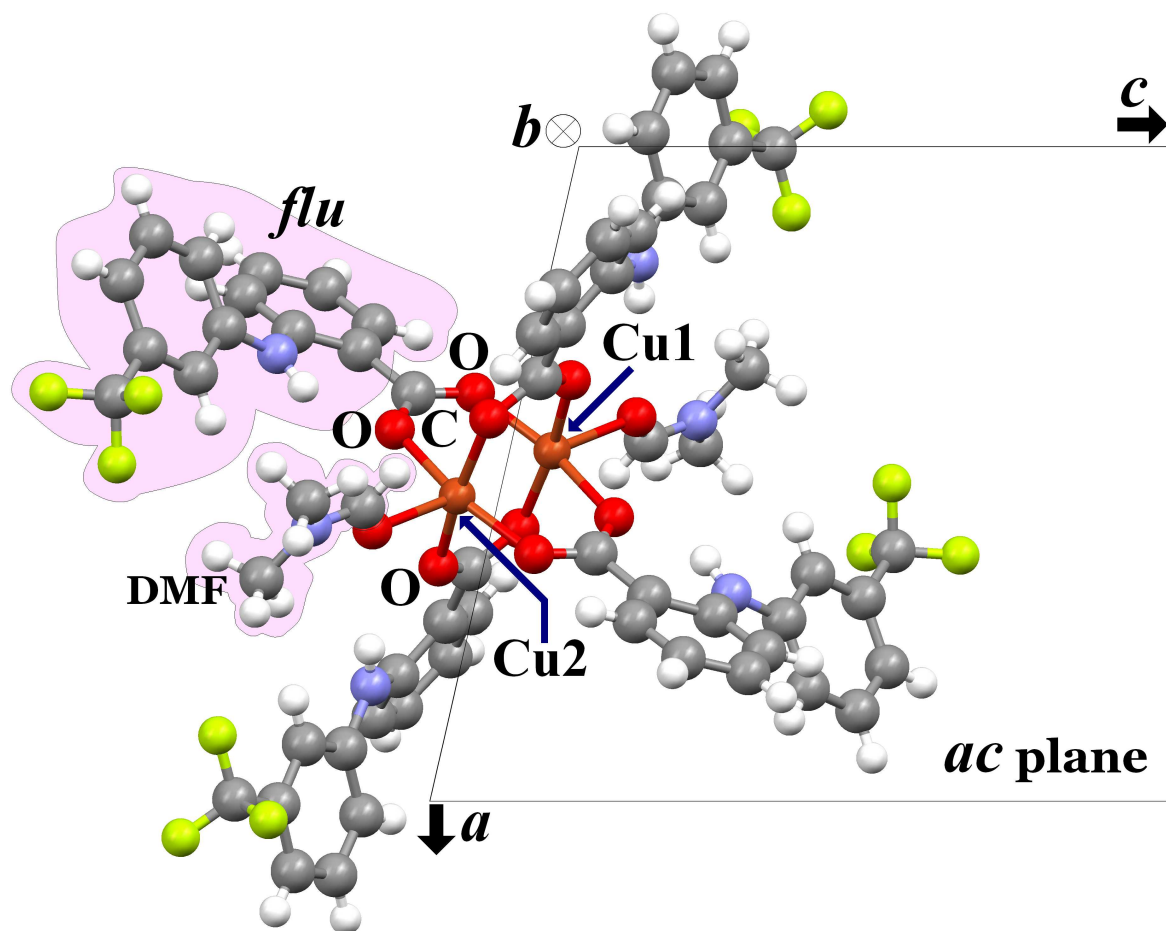


Figura 3.2. Projeção, ao longo do eixo  $b$  (*eixo monoclinico*), da molécula  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  que compõe o composto dinuclear em foco. Esta Figura intenciona exibir o par cúprico,  $\text{Cu}^1$  e  $\text{Cu}^2$ , cercado por grupos carboxilatos ( $-\text{COO}^-$ ); estando, estes últimos, na presença de ligantes *flufenamato* (*flu*:  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_1$ ).

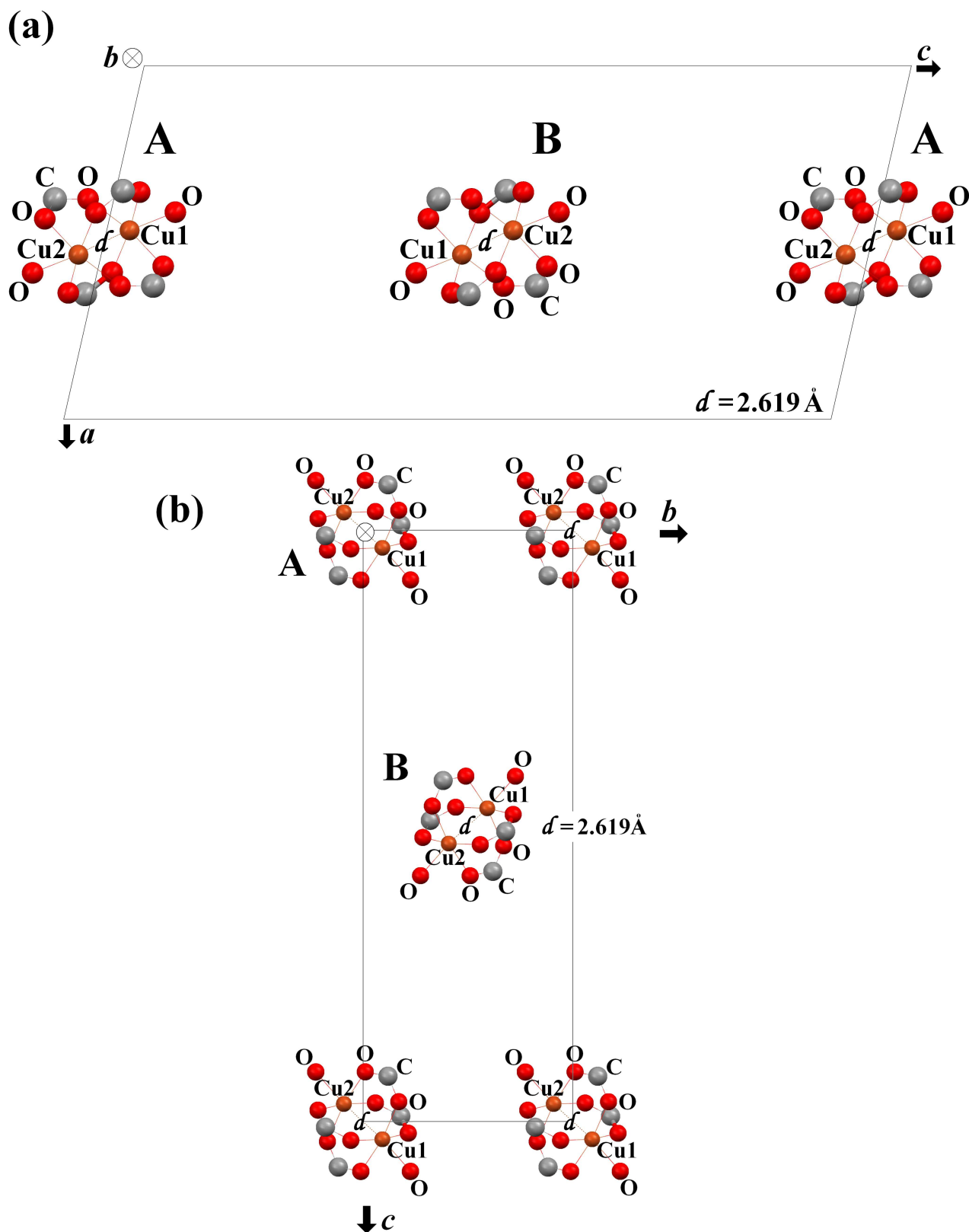
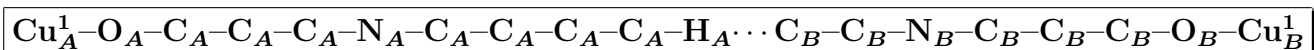


Figura 3.3. Croqui enfatizando, nos planos  $ac^*$  e  $bc^*$ , as duas unidades dinucleares ( $Z = 2$ ) contidas na célula unitária monoclinica que caracteriza o composto cristalino  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ . (b) Este croqui elucida que, no plano  $bc^*$ , as duas unidades dinucleares são *magneticamente não-equivalentes*.

Visando evidenciar o *caminho químico* que conecta as unidades dinucleares vizinhas A–B, construiu-se, por via da utilização do programa cristalográfico Mercury 1.4.2.0, a Figura 3.4. Tal caminho, rotulado na Figura 3.4 pela simbologia **I**, conecta os íons Cu<sub>A</sub><sup>1</sup> e Cu<sub>B</sub><sup>1</sup>, distantes 12,584 Å, através dos seguintes *dezessete* átomos diamagnéticos:



incluindo uma ligação de hidrogênio entre um carbono C<sub>A</sub> e um carbono C<sub>B</sub>; sendo as distâncias C<sub>A</sub>–H<sub>A</sub> e H<sub>A</sub>⋯C<sub>B</sub> correspondentes, respectivamente, à 0,931 Å e 2,832 Å e o ângulo C<sub>A</sub>–H<sub>A</sub>⋯C<sub>B</sub> equivalente à 172,56° [ligações do tipo C–H⋯C estão meticulosamente apresentadas nas referências (21) e (22)]. O *elevado número de átomos* existentes neste caminho químico bem como as *distâncias* alusivas à ligação de hidrogênio dita na frase antecedente sugerem o plausível porquê para a **não** ocorrência de *acoplamentos de “exchange”* entre entidades dinucleares vizinhas.

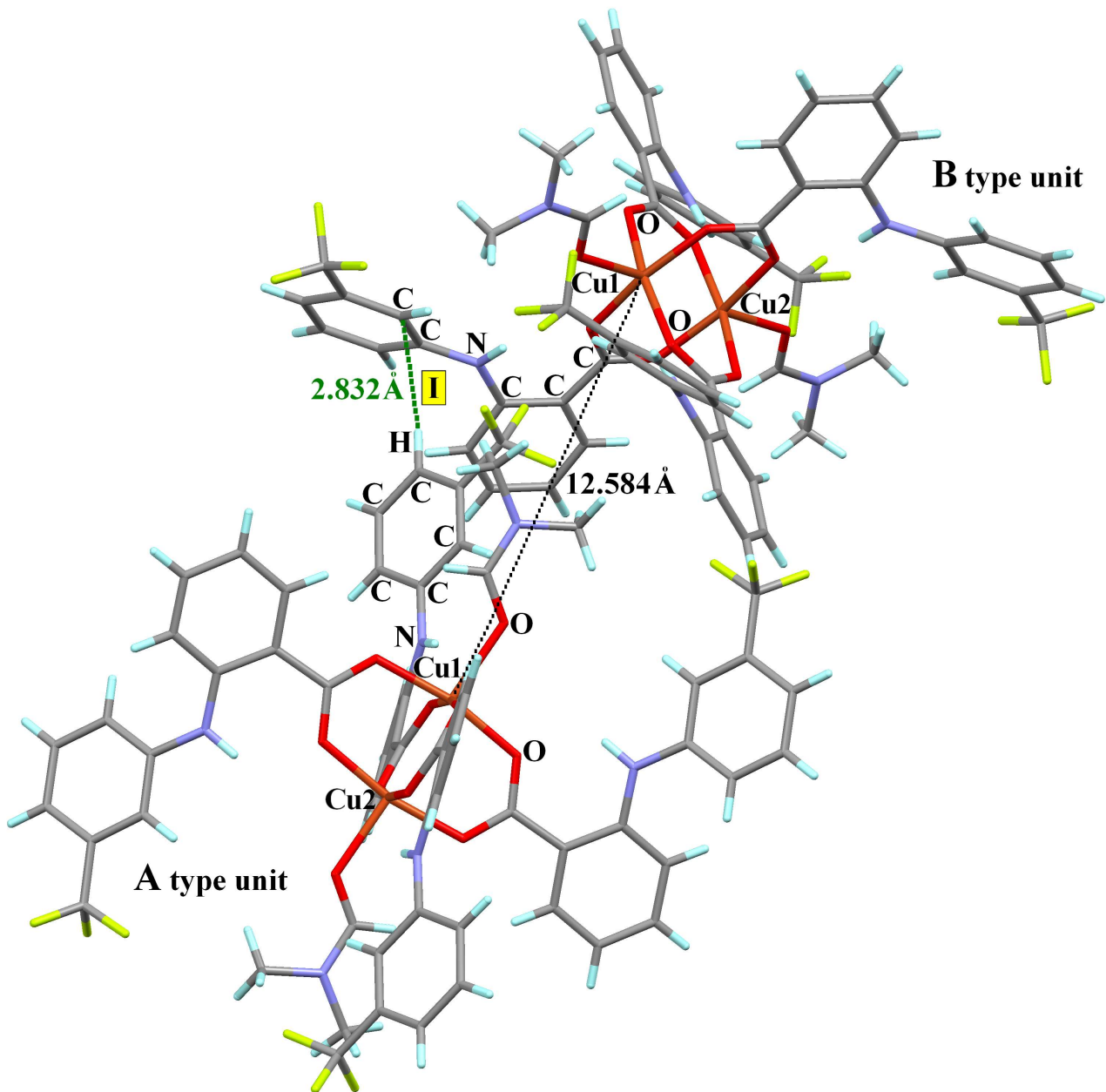


Figura 3.4. Caminho químico, rotulado pela simbologia **I**, que conecta as unidades dinucleares do tipo A às unidades dinucleares vizinhas do tipo B.

## 4 Métodos e Procedimentos

### Experimentais

Os processos de *síntese, cristalização e resolução estrutural por cristalografia de raios-x* dos compostos dinucleares  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  e  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  foram realizados, respectivamente, na *Universidad de Vigo*, Espanha, [vide referência (20)] e na *Universidad de la República*, Uruguai, [vide referência (26)]. Nos laboratórios do *Grupo de Biofísica Molecular "Sérgio Mascarenhas"* deste Instituto, aderiu-se as faces (011) dos monocristais  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  e  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  (vide Figura 4.1), por intermédio da utilização de graxa de silicone (comumente intitulada *graxa de vácuo*), a suportes de KCl, propriamente clivados e polidos, com os eixos cristalográficos  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}^* = \mathbf{a} \times \mathbf{b}$  paralelos, respectivamente, aos eixos  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$  e  $\mathbf{z}$  do suporte citado (visando melhor clarificar a disposição, por exemplo, da amostra  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ , construiu-se a esquematização exibida na Figura 4.2).

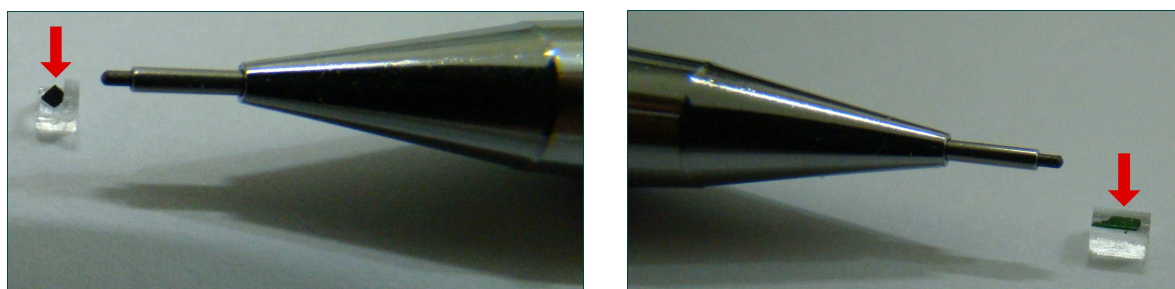


Figura 4.1. Esta fotografia evidencia o ínfimo tamanho dos monocristais de  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  (à esquerda) e  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  (à direita) quando estes são comparados à pontas de lapiseiras de 0,5 mm.

Convém mencionar que as medidas de RPE, *oriundas do processo de variação térmica*, concernentes aos compostos  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  e  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  na forma pulverizada foram obtidas, no *regime de onda contínua*, através da utilização de um espectrômetro *Bruker*, modelo *E580*, operando em banda X ( $\sim 9,5$  GHz). Adicionalmente, medidas de RPE, *realizadas à temperatura ambiente*, alusivas aos compostos  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  e  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  na

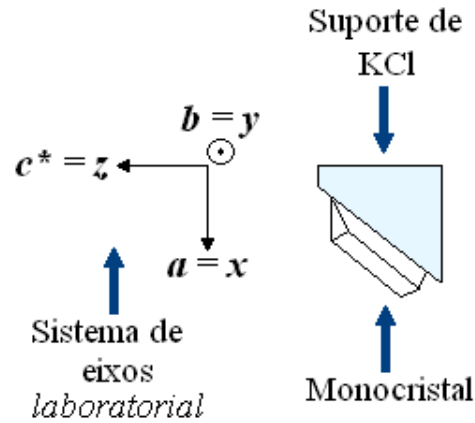


Figura 4.2. Esquematização simplificada do suporte de KCl em que a face (011) do monocristal  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ , por intermédio da utilização de *graxa de vácuo*, manteve-se aderida. É viável explicitar que os eixos cristalográficos  $a$ ,  $b$  e  $c^* = a \times b$  coincidem, na devida ordem, com os eixos laboratoriais  $x$ ,  $y$  e  $z$ .

forma monocristalina foram efetuadas, *também considerando-se o modo de onda contínua*, utilizando um espectrômetro, operando em banda Q ( $\sim 34,5$  GHz), cuja *marca e modelo* correspondem, na devida ordem, a *Varian* e *E110*. Por fim, é propício ressaltar que medidas de RPE, *igualmente realizadas à temperatura ambiente*, pertinentes ao monocristal  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  também foram registradas no espectrômetro *Bruker E580* (banda X) previamente mencionado.

Com respeito aos espectros dos compostos  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  e  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  na forma pulverizada, é válido citar que as *intensidades integradas* dos respectivos sinais de RPE foram comparadas à intensidade integrada do sinal do marcador  $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ , cujo comportamento paramagnético é vastamente conhecido ( $g_{\text{marcador}} = 1,9797$ ), incorporado ao tubo de quartzo que continha a amostra ( $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  ou  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ ) a ser inspecionada.

Concernente aos experimentos efetuados com a amostra de  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  na forma monocristalina, o suporte de KCl previamente citado, cuja amostra manteve-se aderida sobre, foi posicionado na superfície horizontal de um pedestal e ambos, amostra e suporte, foram colocados no interior na cavidade ressonante. A variação angular espectral foi, então, medida como função da orientação do campo magnético aplicado  $\mathbf{B} = B\mathbf{h}$ , onde  $\mathbf{h} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ , nos três planos cristalinos ortogonais  $ab$ ,  $ac^*$  e  $bc^*$ . Experimento análogo foi efetuado utilizando-se um monocristal de  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ ; todavia, em virtude do reduzido tamanho de tal monocristal (*e a conseqüente redução da*

*relação sinal-ruído*), os espectros referentes à amostra monocristalina em questão foram observados unicamente em banda Q (*nesta faixa de frequência, ~ 35 GHz, obteve-se uma melhor resolução e sensibilidade dos espectros*).

É de grande valia expor que a análise dos espectros alusivos aos compostos  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  e  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ , resultantes das medições em bandas Q e X, foi realizada predominantemente através da utilização do ferramental computacional *EasySpin* (14) escrito para o *software* MatLab (27). Ademais, faz-se necessário salientar que os espectros referentes ao monocristal  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  (obtidos em banda Q) também foram ajustados, pelo método dos mínimos quadrados escrito para o *software* Origin, utilizando *derivadas de funções Lorentzianas*\* como formas de linha e, como resultado de tais "fittings", as posições e as larguras dos sinais de RPE foram acuradamente adquiridas.

---

\*Convém explicitar que a **função distribuição de Cauchy-Lorentz**, conhecida como **função Lorentziana** perante os físicos, é apresentada como:

$$f(x; x_0, \Gamma) = \frac{2}{\pi} \left[ \frac{\Gamma}{4(x - x_0)^2 + \Gamma^2} \right]; \quad (4.1)$$

onde, no âmbito pertinente a este trabalho,  $\Gamma$  refere-se à *largura de linha à meia altura da ressonância* e  $x_0$  corresponde ao *campo magnético central* concernente à linha que se objetiva ajustar.



## 4.1 O Espectrômetro de RPE

A Figura 4.3 exibe, simplificada, um diagrama em blocos do espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) utilizado para a obtenção dos espectros dos compostos metálicos  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  e  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ . Um espectrômetro convencional de RPE comumente é constituído de um *gerador de microondas* **1**, de frequência na faixa de 8 – 10 GHz (banda X), e de um *magneto* **9**, com bobinas refrigeradas, capaz de produzir um campo magnético que pode ser lentamente variado ao longo de uma determinada faixa. A radiação de microondas, oriunda de uma válvula Klystron, percorre, seguidamente, um *atenuador* **2** e um *circulador* **3** para, então, atingir a *cavidade ressonante* **4** que contém a amostra a ser inspecionada. É conveniente salientar que o atenuador objetiva controlar a intensidade de microondas incidente na amostra de acordo com a finalidade experimental, enquanto que a função do circulador é fazer com que o *detector* **5**, comumente um *diodo Schottky*, receba a radiação refletida da cavidade ressonante e a converta em um sinal DC. Para assegurar que o diodo detector opere na sua região linear é essencial que tal dispositivo esteja corretamente polarizado via o chamado *braço de referência*. Este último, dota de um *atenuador* **6**, cuja finalidade é controlar o nível de potência da microonda, e de um *phase shifter* **7** que assegura que as microondas no braço de referência estejam em fase com as microondas refletidas da cavidade quando ambas combinam-se no diodo detector.

Um espectrômetro de RPE permite que a frequência do gerador de microondas possa ser lentamente alterada via um dispositivo intitulado *Controle Automático de Frequência* **8**, ou AFC (*Automatic Frequency Control*, em inglês). Desse modo, através do AFC é possível fazer coincidir a frequência da microonda incidente na amostra com a frequência exata na qual a cavidade entra em ressonância, gerando, assim, um padrão de ondas estacionárias. É apropriado ressaltar que a radiação de microondas atinge a amostra estudada via um orifício denominado íris (vide Figura 4.4), cujo tamanho, alterado pela movimentação de um parafuso, controla a quantidade de microondas que adentra na cavidade ressonante e reflete da mesma. Assim, ajustando adequadamente o tamanho da íris e a frequência da microonda incidente é possível obter uma perfeita condição de ressonância:

toda radiação de microondas incidente na cavidade será armazenada e, por conseguinte, nenhuma radiação será refletida para o exterior da mesma.

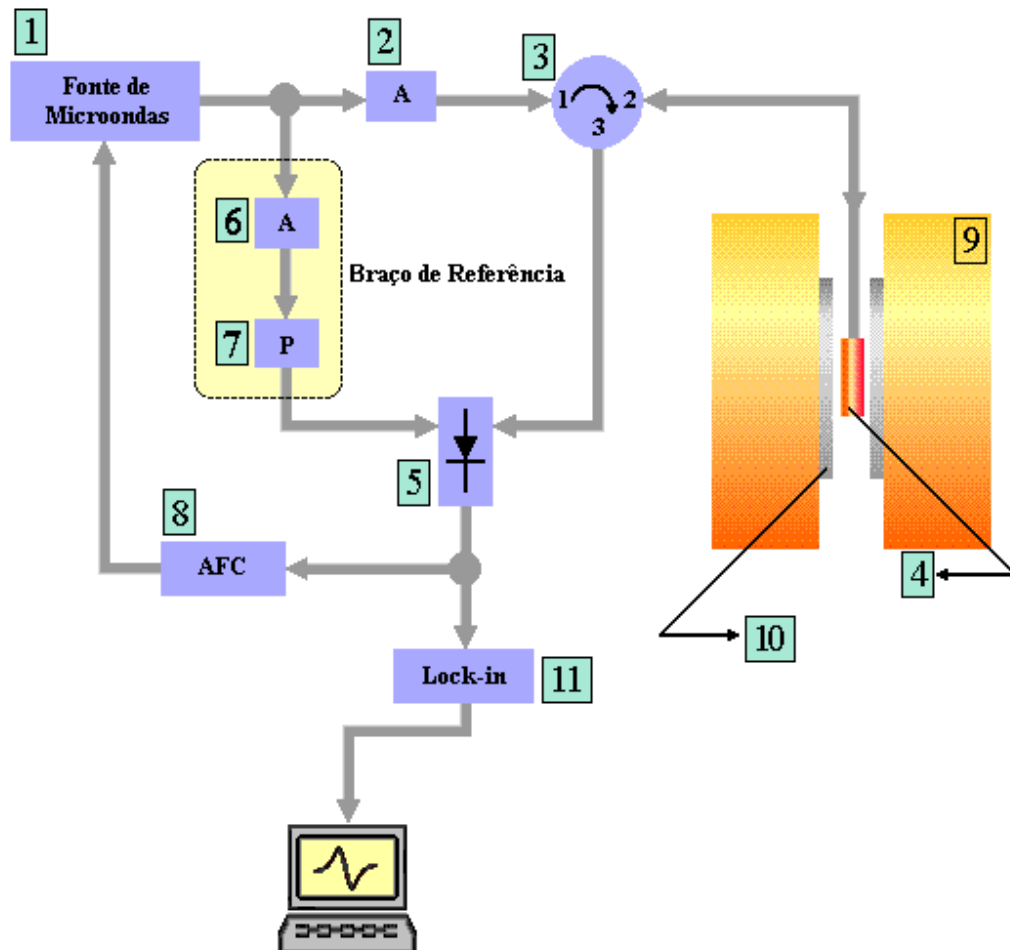


Figura 4.3. Diagrama esquemático simplificado de um espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica: **1** esquematiza o *gerador de microondas*, **2** simula o *atenuador*, **3** exemplifica o *circulador*, **4** caracteriza a *cavidade ressonante* que contém a amostra a ser pesquisada, **5** corresponde ao *diodo detector*, **6** e **7** esquematizam, respectivamente, o *atenuador* e o *phase shifter* presentes no braço de referência, **8** simboliza o AFC: *Automatic Frequency Control*, **9** representa o *magneto*, **10** exemplifica as *bobinas de modulação* e, por fim, **11** ilustra o *amplificador lock-in*.

Convém relatar que as cavidades ressonantes, que correspondem a caixas metálicas que auxiliam na amplificação dos pequenos sinais oriundos da amostra, são caracterizadas pelo fator de qualidade,  $Q$ , o qual indica quão eficientemente a cavidade armazena energia de microonda. O fator  $Q$  é apresentado como sendo, aproximadamente, o quociente entre a *freqüência de ressonância* da cavidade,  $\nu_{res}$ , e a *largura de linha* a meia altura da ressonância,  $\Gamma$ ; ou seja:

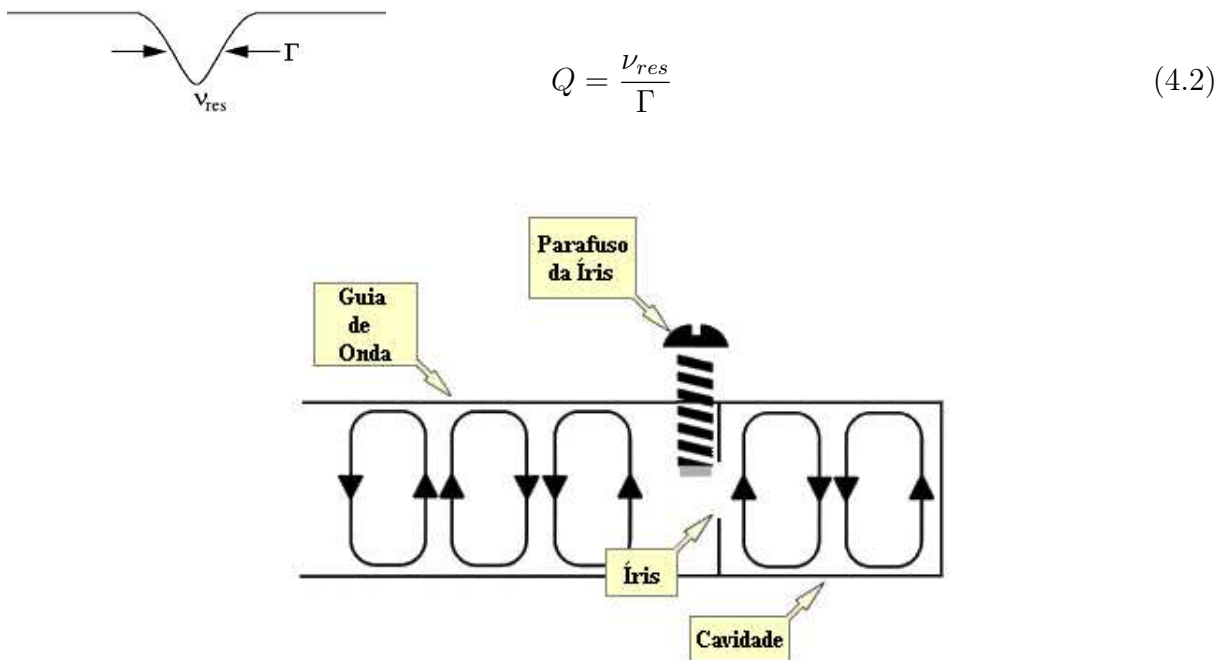


Figura 4.4. Ilustração esquemática da íris e do parafuso responsável pelo controle do tamanho de tal dispositivo. Regulando apropriadamente o tamanho da íris e a frequência de microondas incidente na amostra, é possível obter uma perfeita condição de ressonância: *toda radiação de microondas incidente na cavidade será armazenada e, conseqüentemente, não haverá radiação evadindo para o exterior da mesma.* É viável ressaltar que esta ilustração foi retirada do *site* da empresa do grupo Bruker; cuja página *online* pode ser acessada por via do endereço: [www.bruker-biospin.com/cwpractice.html](http://www.bruker-biospin.com/cwpractice.html).

Quando se varia a intensidade do campo magnético e, por conseguinte, os elétrons não pareados da amostra estudada entram em ressonância, parte da radiação existente na cavidade é absorvida pela amostra, ocasionando uma alteração no acoplamento entre a cavidade e o guia de onda. Em tal circunstância, em que há uma alteração do fator de qualidade  $Q$ , parte da radiação de microonda é refletida e enviada, via circulador, ao diodo-detector onde, neste último, a radiação em questão é convertida em um *signal de ressonância paramagnética eletrônica*. Todavia, na maior parte das situações práticas, o sinal de RPE é extremamente débil e, conseqüentemente, difícil de ser discriminado do ruído intrínseco do espectrômetro. Dessa maneira, objetivando aumentar a sensibilidade do equipamento e, portanto, amplificar o sinal de RPE, utiliza-se uma técnica em que o campo magnético incidente na amostra é modulado senoidalmente via um par de pequenas bobinas **10** posicionadas paralelamente à parede externa da cavidade de microondas e o sinal DC citado precedentemente é convertido em um sinal AC. É válido ressaltar que o sinal AC gerado possui amplitude proporcional ao sinal original DC e, sabido que o ruído intrínseco existente no espectrômetro corresponde à  $\nu^{-1}$  (*ruído rosa*), padroniza-se

escolher o valor elevado equivalente à 100 kHz para a frequência de modulação do campo magnético.

Finalmente, é importante destacar que quando se trabalha com grandes sinais AC sincronizados com uma referência (na nossa conjuntura 100kHz) é viável utilizar uma técnica capaz de aumentar a relação sinal-ruído (ou sensibilidade) em até  $10^6$ . A técnica pré-dita é conhecida como *deteção sensível à fase* (*Phase Sensitive Detector*, PSD, em inglês); cuja nomenclatura deve-se ao fato dos espectrômetros possuírem um dispositivo intitulado *detector sensível à fase* ou *amplificador lock-in* **11**. Assim, o amplificador lock-in produz um sinal DC com amplitude proporcional ao sinal de RPE modulado e apenas permite a passagem de sinais sincronizados com a referência de 100kHz, ou seja; o amplificador lock-in admite unicamente sinais com mesma frequência e fase do sinal de referência e, portanto, qualquer sinal que não dote de tais requisitos será automaticamente suprimido.

# 5 Resultados de RPE: $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$

## 5.1 Amostra $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ na forma Pulverizada

A Figura 5.1(a) exhibe o espectro  $d\chi''/dB_0$  referente à amostra  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  na forma pulverizada observado a 34,5 GHz e 98 K (i) como função de  $B_0 = \mu_0 H$  ( $\mu_0$  corresponde à permeabilidade do vácuo). Através da visualização de tal Figura constata-se que, acima de 800 mT, existem *três picos intensos*, rotulados por  $B_{xy1}$ ,  $DQ$  e  $B_{xy2}$ , *dois picos fracos*, designados por  $B_{z1}$  e  $B_{z2}$  ("ombro"), e o *signal* do  $\text{Cr}^{3+}$  pertinente ao *marcador* (vide seta em declive, ↓). Convém explicitar que o pico  $B_{z2}$  não é claramente observado em virtude do fato deste estar *sobreposto* aos confins da linha  $B_{xy2}$  (em 1340 mT). A linha  $DQ$ , identificada como uma *Double Quantum transition* (28, 29), provém da transição  $M_s = \pm 1$  oriunda da absorção de dois quanta de radiação (vide Figura 5.2). Ademais, ainda focando na Figura 5.1(a), nota-se, próximo ao campo magnético equivalente a 550 mT, a presença da fraca *transição proibida*  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow \mp 1$  [para examinar esta transição de modo mais apurado, vide *inset* exibido na Figura 5.1(a)].

Prosseguiu-se os estudos relacionados à amostra  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ , na forma pulverizada, submetendo-a à uma variação térmica entre 4,65 – 110 K e os espectros de RPE, obtidos em banda X, foram registrados para trinta diferentes temperaturas pertencentes ao intervalo previamente mencionado [a Figura 5.1(b) exhibe alguns sinais de RPE obtidos para distintas temperaturas; sendo i = 98 K, ii = 60 K, iii = 50 K, iv = 40 K, v = 30 K, vi = 20 K e vii = 4,65 K]. O espectro registrado a 98 K (i) mostrado na Figura 5.1(b) além de apresentar os picos  $B_{xy1}$ ,  $B_{xy2}$ ,  $B_{z1}$ ,  $B_{z2}$  e  $DQ$  e o sinal do  $\text{Cr}^{3+}$  (igualmente presentes no espectro obtido, a 98 K, em banda Q) também exhibe a presença explícita de um pico próximo à  $B_0 = 320$  mT ( $g \sim 2,1$ ), nomeado  $M$ , que designa íons  $\text{Cu(II)}$  *mononuclea-*

res presentes na amostra pulverizada. Observa-se ainda, através da inspeção da Figura 5.1(b), que, conforme ocorre a *diminuição da temperatura*, a linha **DQ** torna-se *menos intensa*, enquanto que a linha **M** *aumenta a intensidade*. Este fato ocorre em virtude da desocupação do estado tripleto de spin  $S = 1$  e a conseqüente população do estado singlete de spin  $S = 0$ . É viável clarificar que, nos espectros mostrados na Figura 5.1(b), a transição proibida  $\Delta M_s = \pm 2$  está sobreposta à linha **B<sub>z1</sub>** e, nesta faixa de frequência ( $\sim 9,5$  GHz), a linha **B<sub>z2</sub>** ocorre próximo ao valor 485 mT. Por fim, é apropriado salientar que os espectros pontilhados ( $T = 98$  K) presentes na Figura 5.1(a,b) correspondem à simulações obtidas por via da utilização do programa EasySpin (14) e os parâmetros, pertinentes à tais simulações, estão listados na Tabela 5.1. Concernente à linha **B<sub>z1</sub>** atinente ao composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTS})_4$ , é possível constatar, por via observação da Figura 5.3, que, no intervalo térmico  $T = 60 - 20$  K, ocorre o surgimento de um padrão hiperfino resolvido; sugerindo, assim, que a *diminuição da quantidade de unidades dinucleares com estado de spin  $S = 1$*  (e o conseqüente aumento de unidades dinucleares com estado de spin  $S = 0$ ) existentes em tais temperaturas acarreta no desaparecimento do acoplamento de “exchange” entre *unidades dinucleares vizinhas*, aumentando a resolução espectral por estreitamento das linhas.

Os resultados oriundos da variação térmica, em banda X, também permitiram a obtenção da intensidade normalizada  $I_n(T)$ , *razão entre a intensidade integrada dos espectros concernentes à amostra  $\text{Cu}_2(\text{TzTS})_4$  pulverizada e a intensidade integrada do sinal referente ao marcador  $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$* , dos sinais de RPE adquiridos para cada temperatura  $T$  e, por conseguinte, pôde-se construir o gráfico  $[I_n(T) \times T]$  vs.  $T$  apresentado na Figura 5.4. Tal Figura indica, notoriamente, que o valor do produto  $[I_n(T) \times T]$  *crece* conforme ocorre o aumento da temperatura e tende a um valor *nulo* para baixos valores de  $T$  (*comportamento característico de interações antiferromagnéticas*). (2) A razão pelo qual o produto  $[I_n(T) \times T]$  aproxima-se de zero para baixos valores de temperatura está atrelada ao fato de que, para baixos valores de  $T$ , unicamente o estado *diamagnético* encontra-se populado. Faz necessário ressaltar que a *separação* entre os estados *tripleto* ( $S = 1$ ) e *singlete* ( $S = 0$ ) concernentes à unidade dinuclear corresponde ao *valor do parâmetro de interação  $\text{Cu}^1 \cdots \text{Cu}^2$  intradinuclear*,  $J_0$  (vide Figura 5.5). Assim, objetivando determi-

nar  $J_0$ , a curva mostrada na Figura 5.4 foi ajustada conforme a equação proposta por *Bleaney & Bowers* (1) e, posteriormente, modificada, visando a inclusão de um termo ( $\rho$ , na equação subsequente) que aludisse a presença de pequenas quantidades de centros paramagnéticos mononucleares, por *Olivier Kahn*: (2)

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

onde  $T$  corresponde à *temperatura*,  $k_B$  é a *constante de Boltzmann*,  $g$  equivale ao fator- $g$ ,  $N_{Av}$  simboliza o *número de Avogadro*,  $\mu_B$  corresponde ao *magneton de Bohr*,  $J_0$  refere-se ao *parâmetro de interação de “exchange” intradinuclear*,  $\rho$  equivale à *razão entre o número de unidades mononucleares e dinucleares* e  $\chi$ , cujo valor é proporcional à *área do sinal integrado de RPE*, corresponde à *susceptibilidade magnética*.

Em virtude do fato dos valores oriundos da curva  $[I_n(T) \times T]$  vs.  $T$  não serem quantidades absolutas (tal curva é proporcional à  $[\chi(T) \times T]$  vs.  $T$ ), unicamente a dependência com a temperatura é considerada relevante e, por conseguinte, o *fator- $g$*  presente na expressão 5.1 não foi obtido através do ajuste (*linha contínua*) exibido na Figura 5.4. Desse modo, utilizando a equação 5.1 e o *método dos mínimos quadrados*, ajustou-se a curva apresentada na Figura 5.4 e, como conseqüência de tal ajuste, foram obtidos os seguintes valores para as grandezas  $J_0$  e  $\rho$ :

$J_0 = (-113 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$ : *parâmetro de interação de “exchange” intradinuclear*;

$\rho = (0,003 \pm 0,001)$ : *razão entre o número de unidades mononucleares e dinucleares* (correspondente à 0,3% de impurezas monoméricas).

É apropriado ressaltar que o valor obtido para o parâmetro  $J_0$  demonstrou estar em concordância com os valores  $J_0 = -121,3 \text{ cm}^{-1}$  e  $J_0 = -104,3 \text{ cm}^{-1}$  pertinentes à dois compostos, *descritos na referência* (25), que dotam de pontes triatômicas *não-lineares* –N–C–N– bastante similares às pontes existentes no composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ .

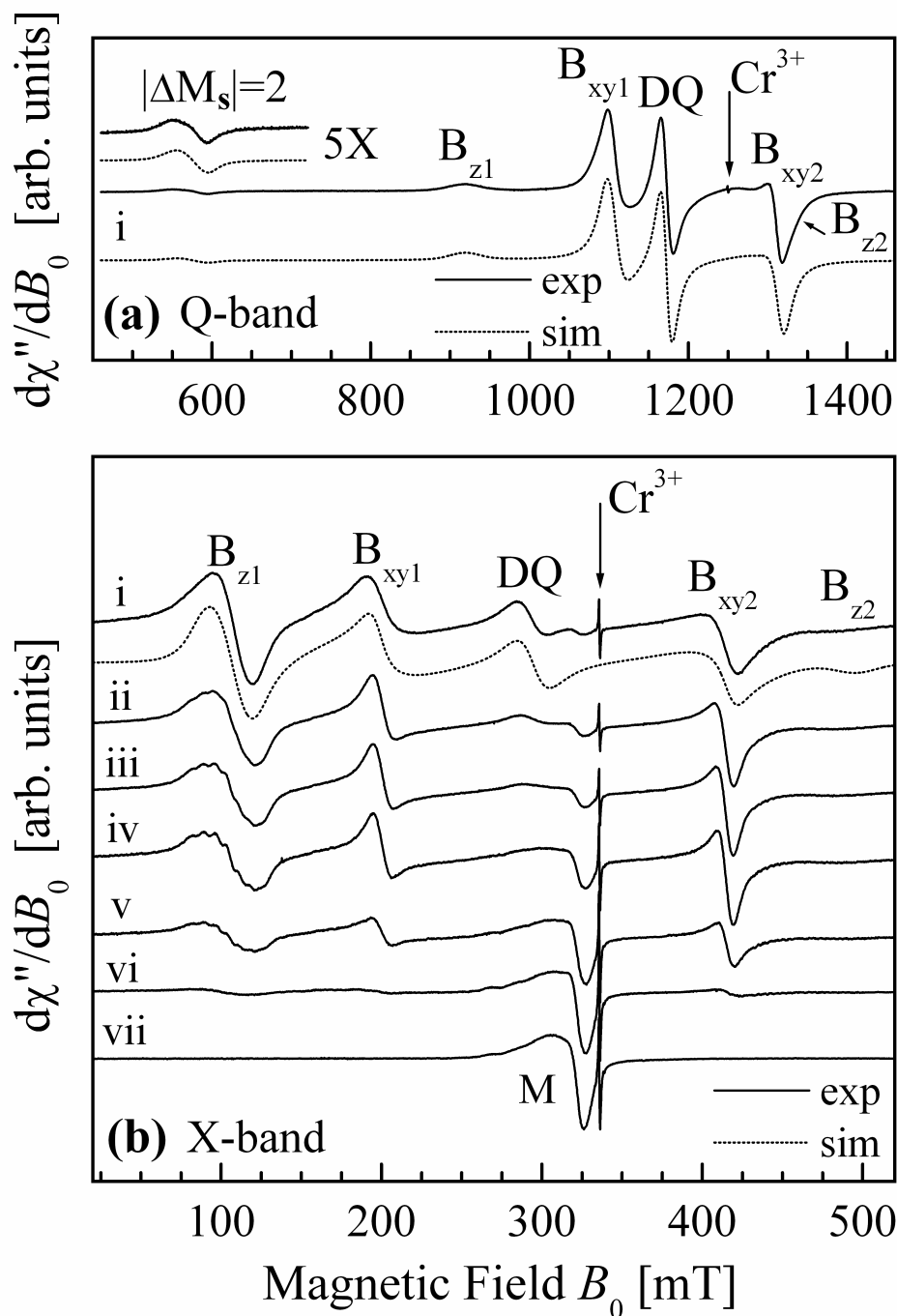


Figura 5.1. Espectros de RPE referentes à amostra  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  na forma pulverizada: (a) sinais observados a 34,5 GHz e  $T = 98$  K (i), (b) sinais observados a 9,5 GHz para diferentes temperaturas; sendo i = 98 K, ii = 60 K, iii = 50 K, iv = 40 K, v = 30 K, vi = 20 K e vii = 4,65 K. Convém clarificar que as linhas sólidas são alusivas aos resultados experimentais e as linhas pontilhadas ( $T = 98$  K) correspondem a simulações, realizadas através do programa EasySpin (14), obtidas por via da utilização dos parâmetros apresentados na Tabela 5.1. Com referência aos espectros simulados, é de grande valia ressaltar que a posição da linha *DQ*, identificada como uma *transição Double Quantum*, foi calculada analiticamente utilizando a equação 7.11 (página 175) apresentada no livro escrito por *Bencini & Gatteschi* (30) e, por conseguinte, adicionada à simulação.



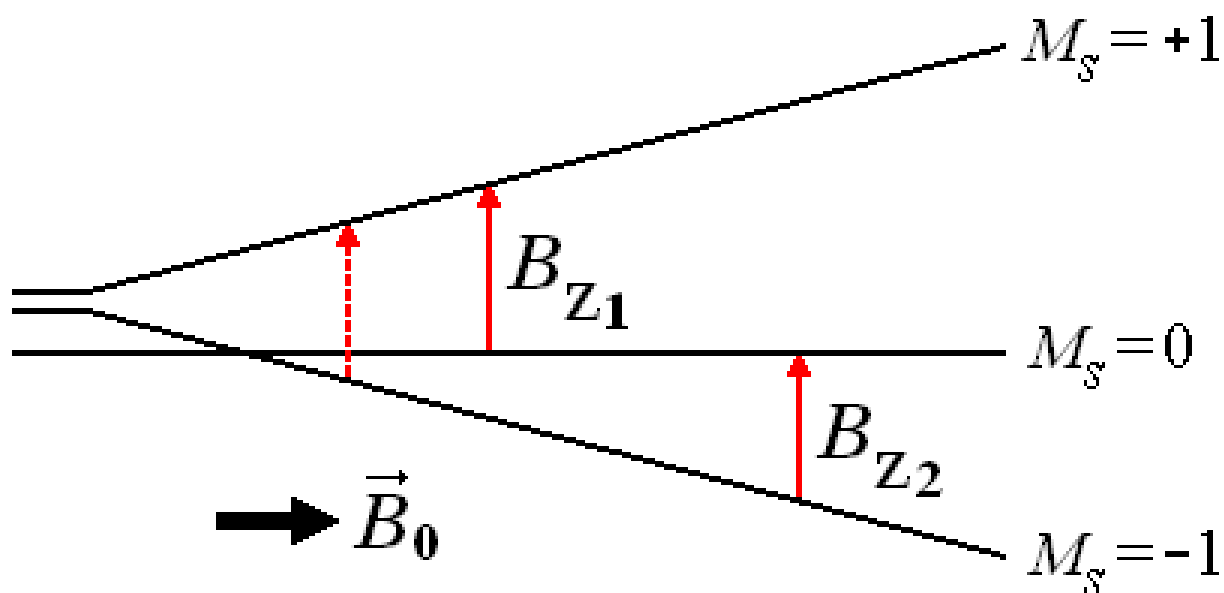


Figura 5.2. Transições pertinentes ao tripleto  $S = 1$  quando o campo magnético externo encontra-se aplicado paralelamente à direção do eixo laboratorial  $z$ . (28) É válido salientar que as setas contínuas são concernentes às *transições permitidas* e a seta pontilhada faz alusão à *transição proibida*.

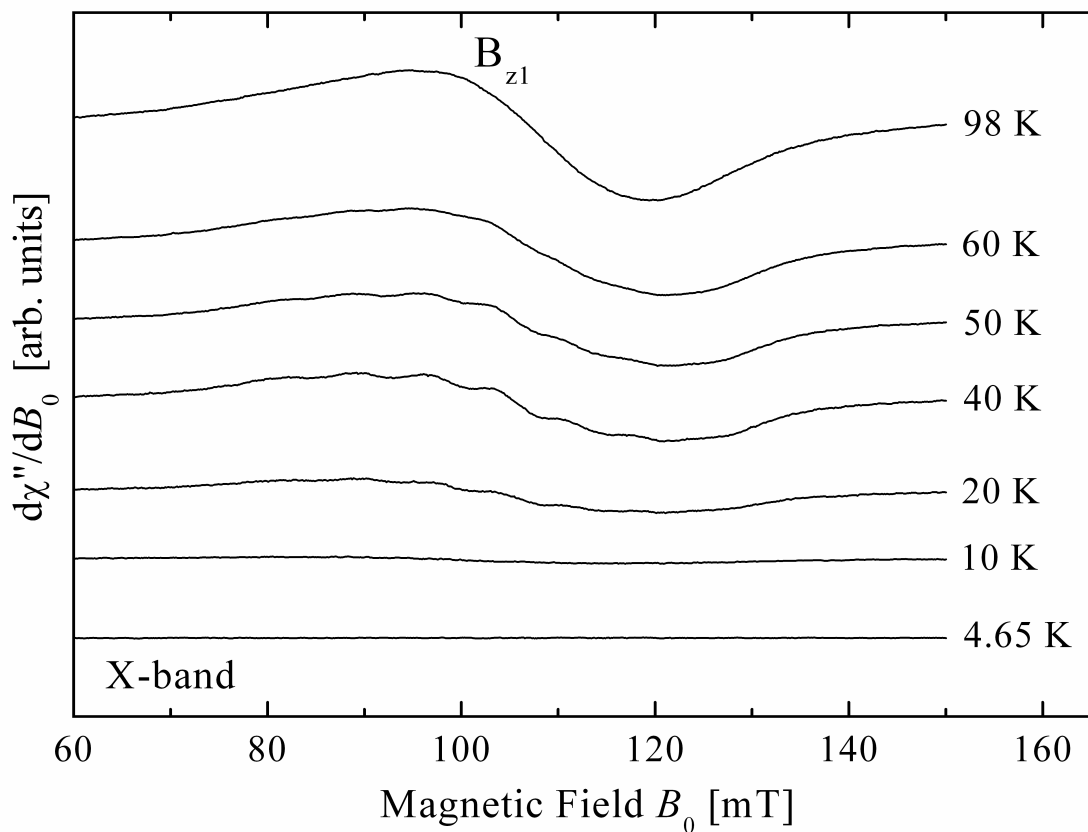


Figura 5.3. Seleção de alguns picos  $B_{z1}$  atinentes ao composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ , em banda X, registrados para diferentes temperaturas  $T$ . Esta Figura intenciona evidenciar pormenorizadamente que, próximo ao intervalo térmico  $T = 60 - 20$  K, ocorre o surgimento de um padrão hiperfino resolvido; sugerindo, assim, que em tais temperaturas não mais existe o *acoplamento de "exchange"* entre unidades dinucleares vizinhas (*i.e.*, a pequena quantidade de unidades dinucleares com *estado de spin*  $S = 1$  e o conseqüente aumento de unidades dinucleares com *estado de spin*  $S = 0$  existentes no intervalo  $T = 60 - 20$  K acarreta no desaparecimento do acoplamento aqui relatado).

Tabela 5.1. Parâmetros utilizados para simular os espectros oriundos da amostra  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  na forma pulverizada,  $T = 98$  K, em bandas Q e X (vide *espectros tracejados* apresentados na Figura 5.1). É viável ressaltar que  $\{g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}\}$  e  $\{A_{xx}, A_{yy}, A_{zz}\}$  correspondem, respectivamente, aos *valores principais* das matrizes de 3ª ordem  $\mathbf{g}$  e  $\mathbf{A}$  ( $=\frac{1}{2}\mathbf{A}$ ) (*matrizes associadas, respectivamente, às interações Zeeman e hiperfina*),  $lw$  refere-se à largura de linha à meia altura da ressonância (em inglês, diz-se *Full Width at Half Height*),  $D$  e  $E$  são parâmetros escalares alusivos à matriz de 3ª ordem  $\mathbf{D}$  ( $=\frac{1}{4}\mathbf{D}$ ) (*matriz associada ao acoplamento spin-spin intradinuclear*) e, por fim,  $\mathcal{H}_{nn}(\text{strain})$  (com  $nn = xx, yy, zz$ ) implica em um vetor real associado às *larguras de linha residuais decorrentes de acoplamentos hiperfinos não resolvidos*. É viável evidenciar que, para efetuar as simulações em questão, foi utilizada a função **pepper**, presente no programa EasySpin (14), cujo propósito consiste no cálculo de espectros de RPE, *no regime de onda contínua*, referentes tanto à amostras na forma pulverizada como também na forma cristalina.

<i>Parâmetros</i>	Banda Q	Banda X
<i>Frequência</i> [GHz]	34,616	9,308
$g_{xx}$	2,032	2,031
$g_{yy}$	2,041	2,042
$g_{zz}$	2,224	2,208
$D = \frac{D}{4}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,201	0,201
$E = \frac{E}{4}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,0017	0,0016
$A_{xx} = A_{yy}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,0013	0,0013
$A_{zz}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,008	0,006
$lw$ [mT]	28,0	11,5
$\mathcal{H}_{xx}(\text{strain})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	...	0,002
$\mathcal{H}_{yy}(\text{strain})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	...	0,053
$\mathcal{H}_{zz}(\text{strain})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	...	0,005

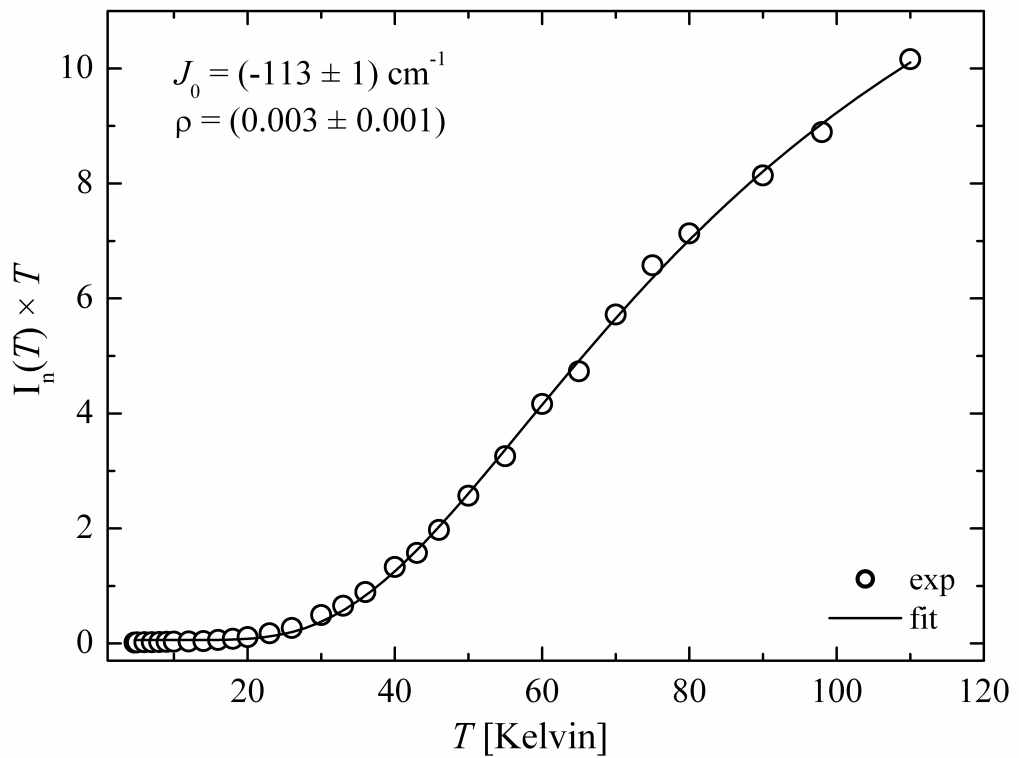


Figura 5.4. Este gráfico apresenta o produto entre a intensidade normalizada  $I_n(T)$  dos sinais de RPE advindos da amostra  $\text{Cu}_2(\text{TzTS})_4$  na forma pulverizada e a respectiva temperatura  $T$  como função da variação térmica. É apropriado ressaltar que as circunferências referem-se aos dados obtidos experimentalmente e a linha contínua corresponde ao melhor ajuste obtido por via da utilização da equação 5.1 (2) e do método dos mínimos quadrados. Através do ajuste em questão foi possível determinar o parâmetro de interação antiferromagnética intradinuclear,  $J_0$ , e a razão entre o número de unidades mononucleares e dinucleares,  $\rho$ .

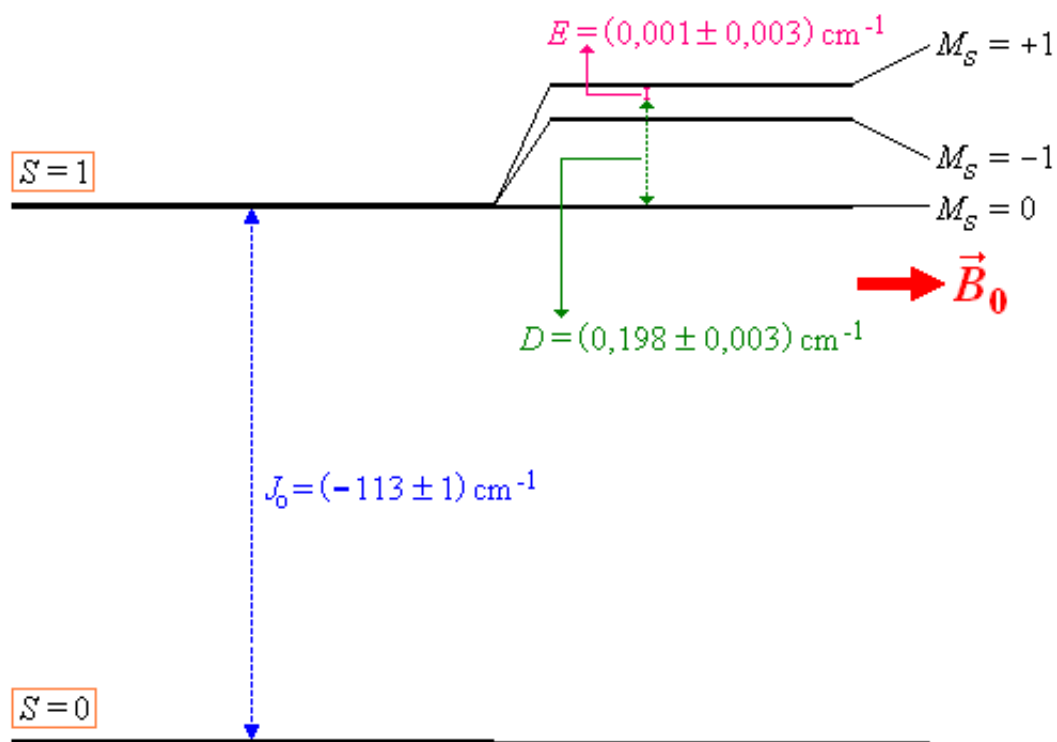


Figura 5.5. Diagrama de energia referente ao composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ : ressalta-se, através desta Figura, que quando o estado singlete de spin  $S = 0$  corresponde ao estado fundamental a interação intradinuclear é dita antiferromagnética e o parâmetro  $J_0$  assume um valor negativo. Contrariamente, sendo  $S = 1$  correspondente ao estado fundamental, a interação intradinuclear é ferromagnética e o valor pertinente a  $J_0$  é positivo.

## 5.2 Amostra $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ na forma Monocristalina

A Figura 5.6(a,c) exhibe alguns *espectros experimentais* típicos da amostra  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  na forma monocristalina, obtidos nas bandas Q e X, referentes ao plano  $\mathbf{ac}^*$  (estes espectros foram adquiridos em temperatura ambiente). Convém ressaltar que os espectros concernentes ao plano  $\mathbf{ac}^*$  mostraram-se muito similares aos espectros oriundos do plano  $\mathbf{bc}^*$  e, em virtude de tal similaridade, estes últimos não estão exibidos nesta tese. Através da visualização da Figura em questão, observa-se que, em banda Q, os espectros de RPE apresentam *duas linhas ressonantes intensas*, correspondentes às transições *permitidas*  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow 0$  oriundas do estado tripleto  $S = 1$ , e *uma terceira linha ressonante pouco intensa* (vide linha amplificada  $10\times$  presente no espectro registrado para o ângulo de  $55^\circ$ ) que advém da transição proibida  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow \mp 1$ . (29) É de grande valia elucidar que a transição proibida mencionada *a priori não* foi observada tanto no plano  $\mathbf{ab}$ , plano este em que as *posições* das transições *permitidas não* são alteradas com a variação angular, como também próxima aos eixos  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  nos planos  $\mathbf{ac}^*$  e  $\mathbf{bc}^*$ . É apropriado explicitar que os *espectros calculados* exibidos na Figura 5.6(b,d) são resultantes do ferramental EasySpin (14) e estes foram gerados utilizando os mesmos ângulos apresentados na Figura 5.6(a,c). Tais espectros calculados mostram, como observado nos espectros experimentais, a ausência da transição proibida nos ângulos correspondentes à  $\theta = 0^\circ$  (eixo  $\mathbf{c}^*$ ) e  $\theta = 90^\circ$  (eixo  $\mathbf{a}$ ); sugerindo, assim, que, nos ângulos pré-relatados, a *probabilidade para a ocorrência de tal transição é praticamente nula*.

As Figuras 5.8(a,b,c), banda Q, e 5.9(a,b,c), banda X, mostram as variações angulares das posições das ressonâncias, observadas a temperatura ambiente, como função do campo magnético orientado nas direções dos planos  $\mathbf{ac}^*$ ,  $\mathbf{bc}^*$  e  $\mathbf{ab}$ , respectivamente (objetivando visualizar geometricamente tais planos, vide Figura 5.7). Examinando as Figuras 5.8(a,b,c) e 5.9(a,b,c), pôde-se inferir que a *máxima* separação entre as transições *permitidas* (designadas pelos triângulos  $\triangle$  e  $\nabla$ ) ocorre quando o campo magnético encontra-se ao longo da direção do eixo  $\mathbf{c}^*$  das unidades dinucleares ( $\theta = 0^\circ$ ). Outra relevante inferência oriunda da inspeção de tais Figuras corresponde ao fato de que o espectro de uma única unidade dinuclear é observado; ou seja, as linhas ressonantes cor-

respondentes às unidades A e B [relacionadas por uma operação de simetria  $C_2$  ao redor do eixo  $\mathbf{b}$  seguida de um *deslocamento* correspondente à  $\begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$ : Figura 2.2(b)] são deveras similares e/ou estão colapsadas em virtude de interações de “*exchange*” (31) (vide a elucidação a respeito deste fato nos parágrafos finais da seção **7.1.2: Espectros de RPE provenientes de Unidades Dinucleares Isoladas**).

Nos arredores dos ângulos mágicos  $\theta_m = 54,7^\circ$  e  $\theta_m = 125,3^\circ$  [vide Figura 5.8(a,b)], com  $\mathbf{c}^* = \mathbf{z}$ , ocorrem, como prognosticado pela interação dipolar, colapsos das ressonâncias *permitidas* nos planos  $\mathbf{ac}^*$  e  $\mathbf{bc}^*$ . Contudo, tais colapsos *não* ocorrem prontamente em  $\theta_m = 54,7^\circ$  e  $\theta_m = 125,3^\circ$ , mas sim em uma vasta região angular que abrange desde  $\theta \approx 53^\circ$  até  $\theta \approx 65^\circ$  (para o *primeiro* colapso) e  $\theta \approx 118^\circ$  até  $\theta \approx 127^\circ$  (para o *segundo* colapso). É essencial relatar que os colapsos em questão podem ser vistos acuradamente através das Figuras 5.8(a,b) (vide *insets*), 5.10(a,b) e 7.2(a,b,c,d). Colapsos similares ocorrem quando o experimento é efetuado em banda X [vide Figura 5.9(a,b)]; entretanto, a acurácia destas medidas mostrou-se deveras pobre quando comparada à acurácia das medidas realizadas em banda Q: este fato sucedeu-se em virtude dos colapsos, em banda X, ocorrerem em uma *região angular menor* e estarem *sobrepostos* à transição **Double Quantum** [vide transição **DQ** presente no espectro apresentado na Figura 5.6(c)]. A Figura 5.10(a,b) mostra, claramente, que o colapso das linhas ocorre com o *estreitamento quase abrupto* das *larguras de linha espectral*, evidenciando assim o efeito da interação de “*exchange*” adicional. Para a obtenção dos valores das posições e larguras das linhas, que permitiram a construção dos gráficos exibidos nas Figuras 5.10(a,b) e 7.2(a,b,c,d), os espectros de RPE obtidos nas proximidades de  $\theta_m$  foram acuradamente ajustados, pelo método dos mínimos quadrados escrito para o *software* Origin 6.1, utilizando *derivadas de funções Lorentzianas* como formas de linha.

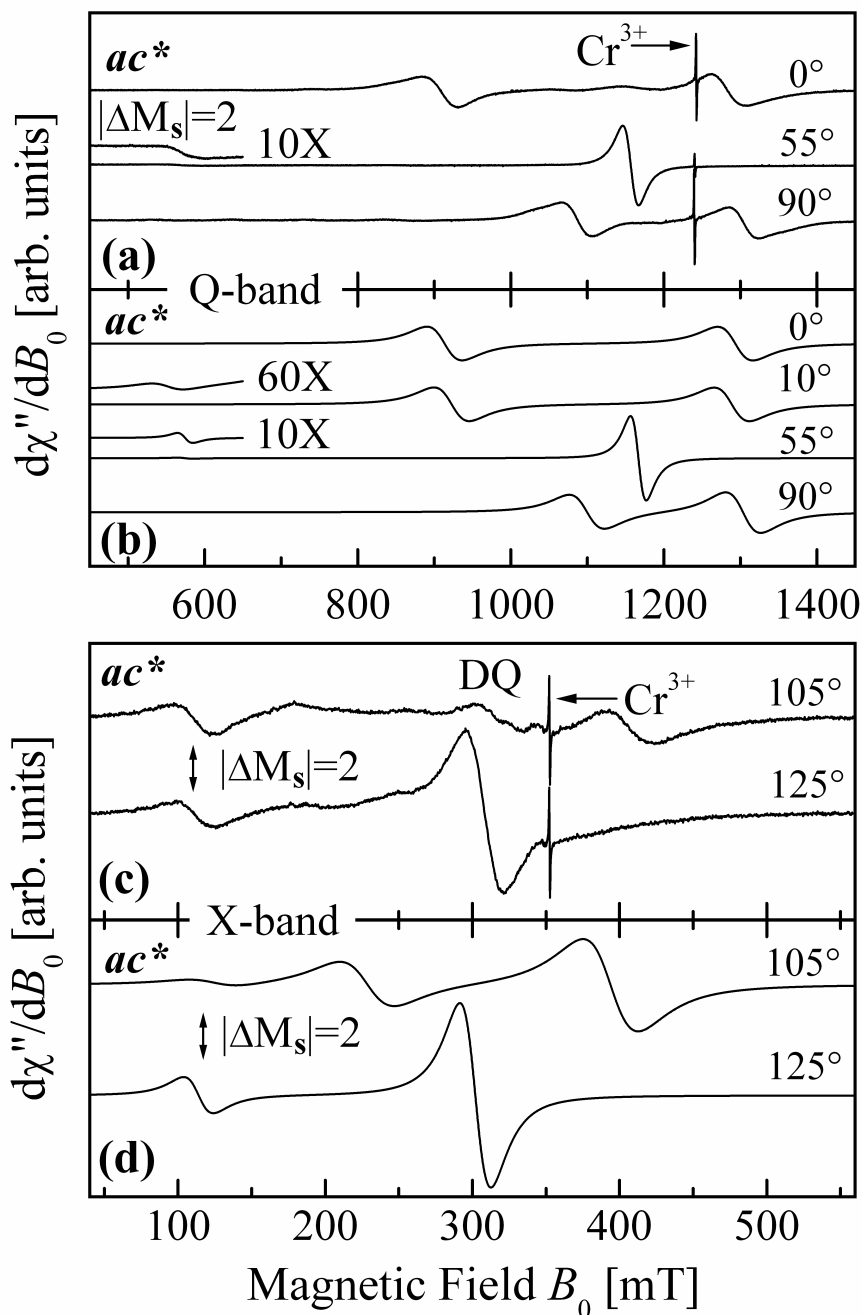


Figura 5.6. *Espectros experimentais*, (a) e (c), típicos da amostra  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  na forma monocristalina, obtidos nas bandas Q e X, referentes ao plano  $ac^*$  (os ângulos estão determinados segundo o *sistema de coordenadas laboratorial*; ou seja,  $abc^* \equiv xyz$ ). *Espectros calculados*, (b) e (d), obtidos por via do programa EasySpin, nos mesmos ângulos em que se encontram exibidos os espectros experimentais, evidenciam que a transição proibida desaparece em  $0^\circ$  e  $90^\circ$ ; sendo esta última deveras débil em  $10^\circ$  e, por conseguinte, *experimentalmente imperceptível* em tal valor angular.



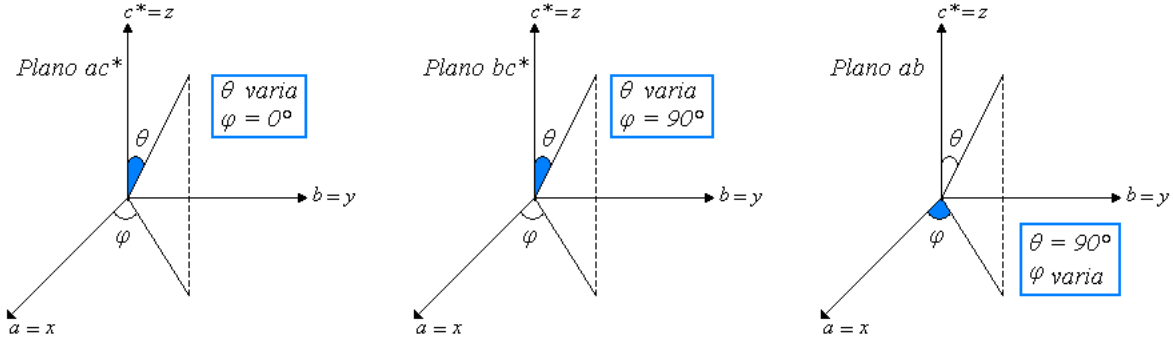


Figura 5.7. Esta ilustração evidencia, geometricamente, tanto os planos  $ac^*$ ,  $bc^*$  e  $ab$  como também a relação de dependência dos ângulos  $\theta$  e  $\phi$  concernentes à tais planos.

Tabela 5.2. Parâmetros utilizados para simular os espectros, obtidos em bandas Q e X sob temperatura ambiente, concernentes a amostra  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  nas formas *monocristalina* e *pulverizada*. É apropriado mencionar que  $\{g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}\}$  correspondem aos valores principais da matriz de 3ª ordem  $\mathbf{g}$  e  $D$  e  $E$  referem-se a parâmetros escalares alusivos à matriz de 3ª ordem  $\mathbf{D} (= \frac{1}{4}\mathcal{D})$  (matriz associada ao acoplamento spin-spin intradinuclear).

Parâmetros	Amostra Cristalina		Amostra Pulverizada		Valores Médios
	Banda Q	Banda X	Banda Q	Banda X	
Frequência [GHz]	34,334	9,7844	34,616	9,308	...
$g_{xx}$	2,043	2,063	2,032	2,031	$2,042 \pm 0,011$
$g_{yy}$	2,044	2,063	2,041	2,042	$2,047 \pm 0,008$
$g_{zz}$	2,249	2,248	2,224	2,208	$2,232 \pm 0,016$
$D = \frac{\mathcal{D}}{4}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,195	0,195	0,201	0,201	$(0,198 \pm 0,003)$
$E = \frac{\mathcal{E}}{4}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,0012	0,0010	0,0017	0,0016	$(0,001 \pm 0,003)$

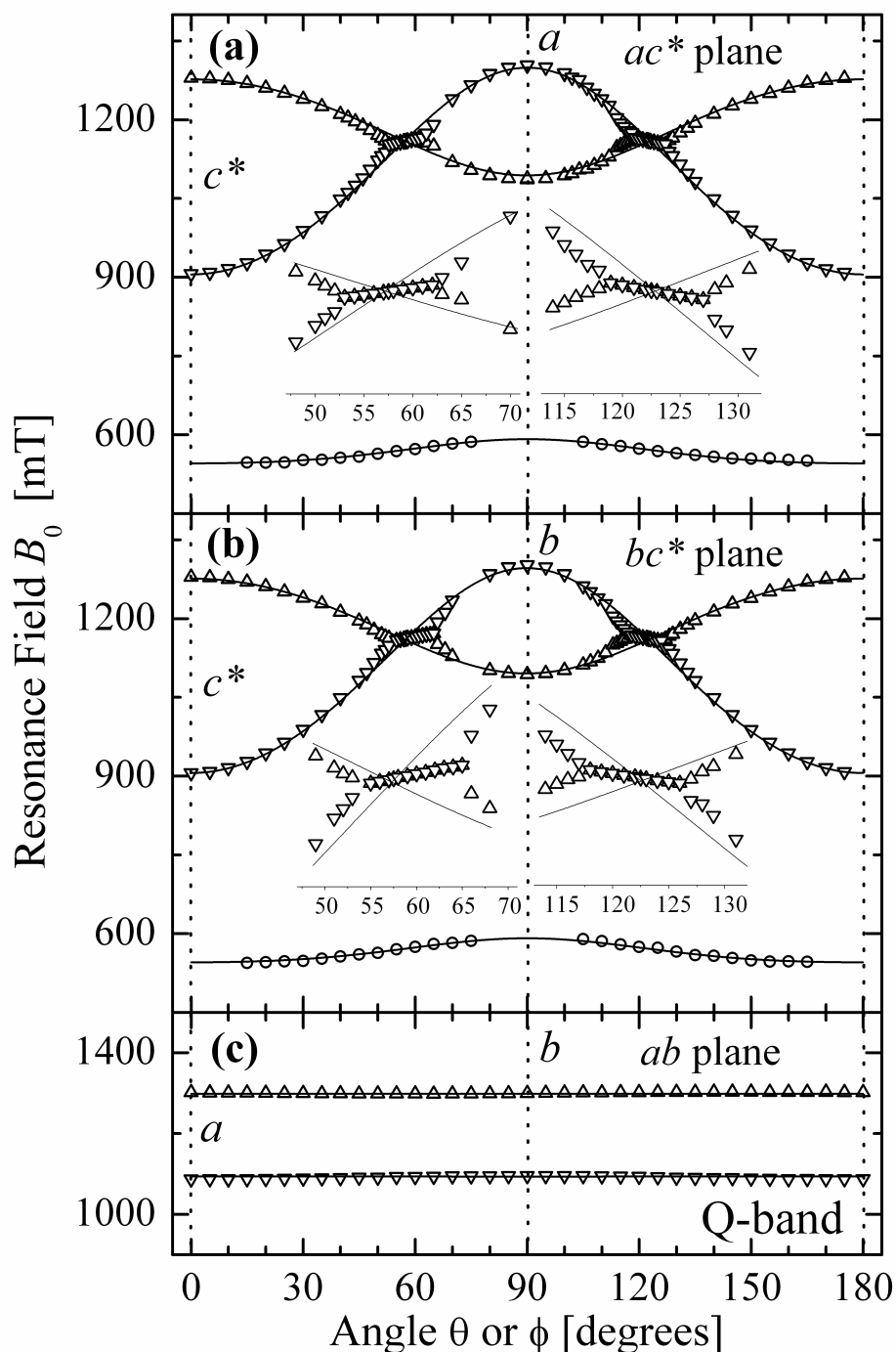


Figura 5.8. Variação angular das posições das ressonâncias, obtidas *em banda Q* e  $T = 298$  K, com o campo magnético orientado nas direções dos planos (a)  $ac^*$ , (b)  $bc^*$  e (c)  $ab$ . Os triângulos ( $\Delta$  e  $\nabla$ ) indicam as *transições permitidas*,  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow 0$ , e as circunferências ( $\circ$ ) designam a *transição proibida*,  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow \mp 1$ ; sendo esta última observada unicamente nos planos  $ac^*$  e  $bc^*$ . Esta Figura revela que a separação máxima, nos planos  $ac^*$  e  $bc^*$ , entre as *transições permitidas* ocorre ao longo do eixo  $c^*$  ( $\theta = 0^\circ$ ) e que as posições das ressonâncias colapsam nas cercanias dos ângulos mágicos,  $\theta_m = 54,7^\circ$  e  $\theta_m = 125,3^\circ$ . Uma visão acurada das regiões de colapso é apresentada nos *insets* (a) e (b): estes evidenciam que os colapsos não ocorrem prontamente em  $\theta_m = 54,7^\circ$  e  $\theta_m = 125,3^\circ$ , mas sim em uma vasta região angular que abrange desde  $\theta \approx 53^\circ$  até  $\theta \approx 65^\circ$  (para o *primeiro* colapso) e  $\theta \approx 118^\circ$  até  $\theta \approx 127^\circ$  (para o *segundo* colapso).

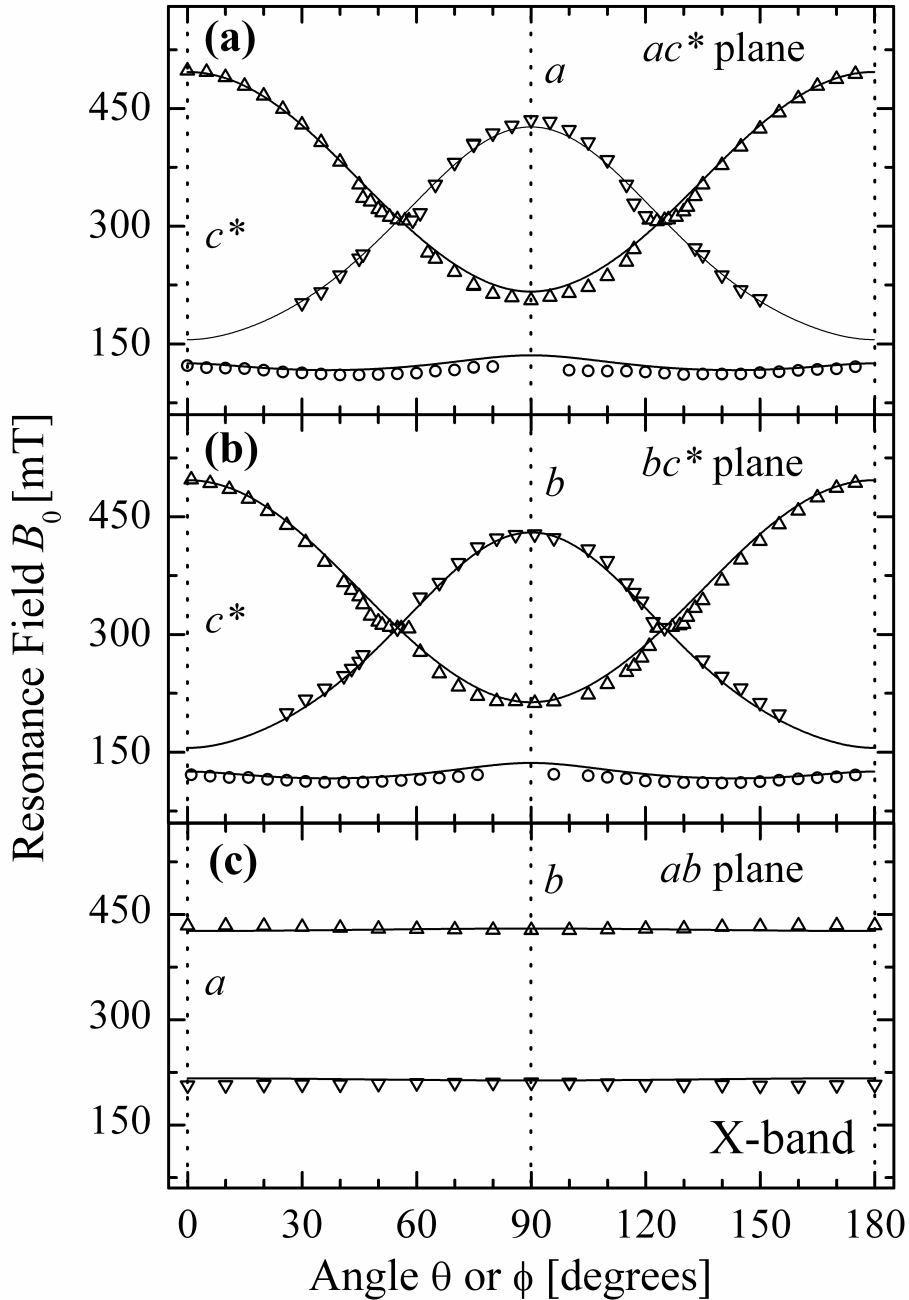


Figura 5.9. Variação angular das posições das ressonâncias, obtidas *em banda X* e  $T = 298$  K, com o campo magnético orientado nas direções dos planos (a)  $ac^*$ , (b)  $bc^*$  e (c)  $ab$ . Os triângulos ( $\Delta$  e  $\nabla$ ) indicam as *transições permitidas*,  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow 0$ , e as circunferências ( $\circ$ ) designam a *transição proibida*,  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow \mp 1$ ; sendo esta última observada unicamente nos planos  $ac^*$  e  $bc^*$ . Esta Figura revela que a separação máxima, nos planos  $ac^*$  e  $bc^*$ , entre as *transições permitidas* ocorre ao longo do eixo  $c^*$  ( $\theta = 0^\circ$ ) e que as posições das ressonâncias colapsam nas cercanias dos ângulos mágicos ( $\theta_m = 54,7^\circ$  e  $\theta_m = 125,3^\circ$ ).

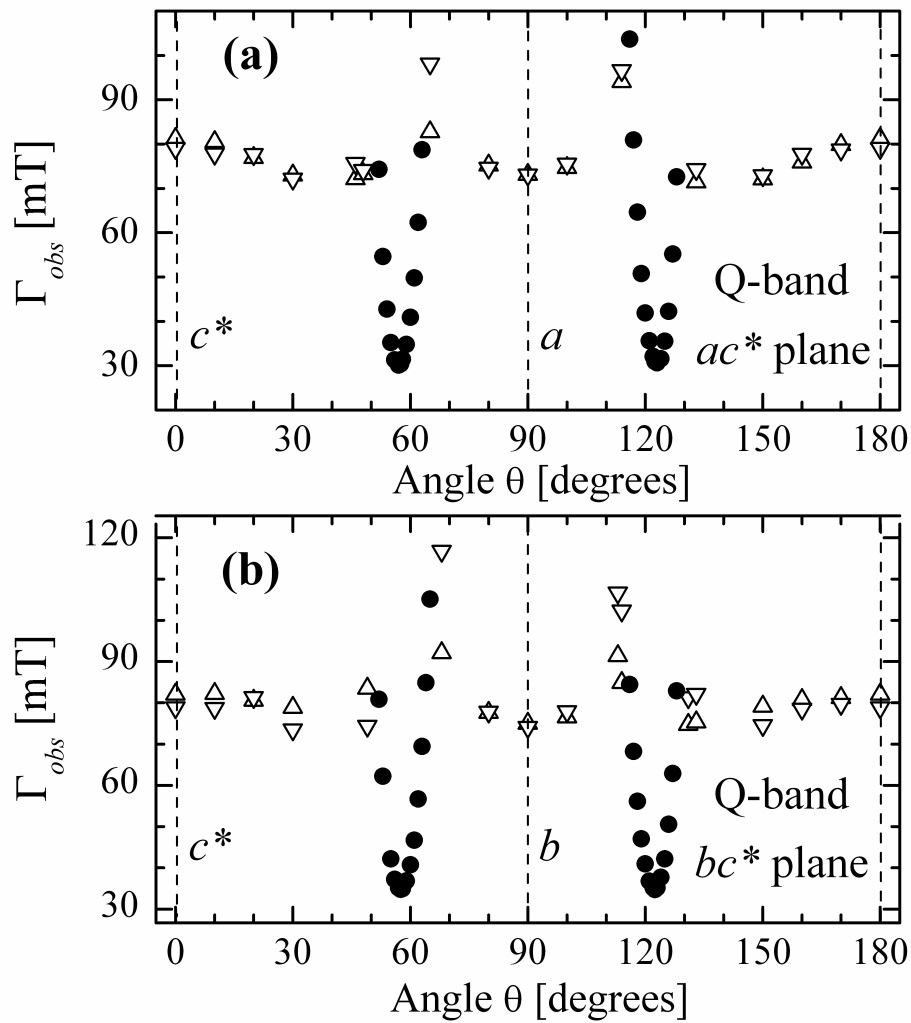


Figura 5.10. Larguras de linha observadas experimentalmente ( $\Gamma_{obs}$ ), em banda Q, referentes aos espectros que advêm das transições  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow 0$  nos planos  $ac^*$ , (a), e  $bc^*$ , (b). É notável a acentuada redução da largura de linha, nos arredores dos ângulos mágicos ( $\theta_m = 54,7^\circ$  e  $\theta_m = 125,3^\circ$ ), na região aonde ocorrem os colapsos dos sinais de RPE.

# 6 Resultados de RPE: $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$

## 6.1 Amostra $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ na forma Pulverizada

A Figura 6.1(a,b) exhibe os espectros experimentais (vide linhas *contínuas*) e simulados (vide linhas *tracejadas*) referentes à amostra  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  na forma pulverizada obtidos, à temperatura ambiente, em bandas Q e X, respectivamente. Em banda Q [Fig. 6.1(a)], constata-se, acima de 600 mT, a presença de *dois picos intensos*, indicados como  $\mathbf{B}_{xy1}$  e  $\mathbf{B}_{xy2}$ , e *três picos fracos* assinalados por  $\mathbf{B}_{z1}$ ,  $\mathbf{DQ}$  e  $\mathbf{B}_{z2}$  (*em virtude da baixa intensidade,  $\mathbf{B}_{z2}$  encontra-se encoberto pela linha  $\mathbf{B}_{xy2}$* ). Analogamente aos dizeres expostos na Seção 5.1, a linha  $\mathbf{DQ}$  é identificada como uma *transição Double Quantum* (28, 29) e  $\text{Cr}^{3+}$  alude ao sinal do *marcador* incorporado ao tubo de quartzo que continha a amostra  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  pulverizada. Ademais, ainda atentando à Fig. 6.1(a), é possível observar, nos arredores de 500 mT, a *transição proibida*  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow \mp 1$  dotando de um padrão hiperfino resolvido. Concernente ao espectro registrado em banda X [Fig. 6.1(b)], observa-se, acima de 200 mT, a presença do *intenso pico  $\mathbf{B}_{xy2}$* , da *fraca linha  $\mathbf{B}_{z2}$*  e de um *sinal próximo* à 300–320 mT ( $g \sim 2,1 - 2,3$ ), nomeado ( $\mathbf{DQ} + \mathbf{M}$ ), que contém tanto espécies *mononucleares* presentes na amostra ( $\mathbf{M}$ ) como também a dita *transição Double Quantum* ( $\mathbf{DQ}$ ). Convém salientar que, em banda X,  $\mathbf{B}_{xy1}$  não foi observado e que a linha  $\mathbf{B}_{z1}$  não pôde ser inequivocamente determinada em virtude desta estar *sobreposta* à *transição proibida*  $\Delta M_s = \pm 2$ . Evidentemente, a linha  $\mathbf{M}$ , alusiva aos íons  $\text{Cu}(\text{II})$  *mononucleares* (*i.e.*  $\mathbf{M}$  refere-se à impurezas contidas na amostra), bem como o sinal pertinente ao *marcador*  $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$  (vide seta em aclave  $\uparrow$ ) não foram reproduzidos na simulação. Concernente à linha  $\mathbf{B}_{z1}$  atinente ao composto  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ , é possível verificar, através da inspeção da Figura 6.2, a constante presença de um padrão

hiperfino resolvido; enfatizando, assim, a não existência de *acoplamentos de “exchange”* entre unidades dinucleares vizinhas.

Similarmente aos experimentos realizados com o composto Cu<sub>2</sub>(TzTs)<sub>4</sub> na forma pulverizada, pó da amostra [Cu(flu)<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub> foi submetido à variação térmica em um intervalo de temperatura  $T$  entre 60 – 280 K (*abaixo de 60 K nenhum sinal foi observado*). Os espectros de RPE oriundos de tal variação térmica, obtidos em banda X, também propiciaram a construção de um gráfico que expõe o comportamento do produto  $[I_n(T) \times T]$  como função da temperatura  $T$  (vide Figura 6.3); sendo  $I_n(T)$  a *intensidade normalizada* (*i.e.* a *razão* entre a intensidade integrada do sinal  $\mathbf{B}_{xy2}$  e a intensidade integrada do sinal referente ao marcador MgO:Cr<sup>3+</sup>). É apropriado salientar que a Figura 6.4 apresenta a seleção de alguns picos  $\mathbf{B}_{xy2}$ , em banda X, registrados para diferentes temperaturas  $T$ . Outrossim, de maneira semelhante à procedida para com a amostra Cu<sub>2</sub>(TzTs)<sub>4</sub> na forma pulverizada, a curva mostrada na Figura 6.3 foi ajustada segundo a Eq. 5.1 [equação proposta por *Bleaney & Bowers* (1) e modificada, posteriormente, por *Kahn* (2)] para, após tal feito, serem obtidos os seguintes valores para as grandezas  $J_0$  (vide Figura 6.5) e  $\rho$ :

$$J_0 = (-257 \pm 3) \text{ cm}^{-1} : \textit{parâmetro de interação de “exchange” intradinuclear};$$

$$\rho = 0 : \textit{razão entre o número de unidades mononucleares e dinucleares}.$$

Obviamente, o ajuste exibido na Fig. 6.3 (linha *contínua*) foi obtido considerando o parâmetro  $\rho$  nulo; afinal, a linha  $\mathbf{B}_{xy2}$  (provedora dos dados *experimentais* mostrados na Fig. 6.3) corresponde puramente à espécies *dinucleares* presentes na amostra (vide, novamente, Figura 6.4).

Comparando-se os valores do parâmetro de interação Cu<sup>1</sup>...Cu<sup>2</sup> *intradinuclear* alusivos às amostras Cu<sub>2</sub>(TzTs)<sub>4</sub> (que contém pontes  $\text{--N--C--N--}$ ) e [Cu(flu)<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub> (que contém pontes  $\text{--O--C--O--}$ ) pulverizadas, constata-se que o valor de  $J_0$  concernente ao composto [Cu(flu)<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub> é *superior* ao valor de  $J_0$  referente ao composto Cu<sub>2</sub>(TzTs)<sub>4</sub> [ $J_0^{\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4} = (-113 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$  e  $J_0^{[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2} = (-257 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$ ]. Estudos prévios têm revelado que, quando se considera compostos cúpricos dinucleares contendo pontes  $\text{--O--C--O--}$  (vide Tabela 6.1, N° 1–8),  $\text{--N--C--N--}$  (vide Tabela 6.1, N° 9–12) ou uma mistura de ambas (vide Tabela 6.1, N° 13), não há uma relação aparente entre a distância Cu...Cu

e a magnitude de  $J_0$ . O fator principal que influencia na magnitude da interação antiferromagnética em compostos dinucleares que contêm pontes *carboxilato* e *sulfatiazolato* é a *estrutura eletrônica* pertinente aos grupos OCO e NCN, respectivamente. Os elétrons não pareados concernentes aos íons cúpricos Cu(II), ocupantes do orbital  $d_{x^2-y^2}$ , interagem mutuamente através dos orbitais moleculares pertinentes aos ligantes e, por conseguinte, a interação de “*exchange*” entre os átomos de cobre pode ser convenientemente descrita em termos do conceito de *Orbitais Magnéticos Naturais* (Natural Magnetic Orbitals, NMO, em inglês). (32) Basicamente, o NMO referente aos íons Cu(II) é formado por orbitais do tipo  $d_{x^2-y^2}$  com “caudas” estendendo-se ao longo dos eixos das ligações Cu–O (*em se tratando de pontes* –O–C–O–, *vide Figura 6.6*) ou Cu–N (*quando se refere à pontes* –N–C–N–). Desse modo, quando a ponte Cu–O–C–O–Cu se curva (*i.e.* quando o valor do *ângulo diedral* entre os planos Cu–O...O–Cu e O–C–O *aumenta* ou *diminui*), o “*overlap*” entre os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $2p_x$  (*pertinente ao oxigênio constituinte do grupo OCO*) se modifica e, como conseqüência de tal modificação, ocorre uma provável variação no valor de  $J_0$ . (33)-(35) A literatura tem vastamente notificado que compostos contendo pontes –O–C–O– comumente possuem valores de  $J_0$  *superiores* àqueles alusivos à compostos que contêm pontes –N–C–N– (*vide, novamente, Tabela 6.1, N° 1–12*). Ademais, o dado N° 13, reportado na Tab. 6.1, mostra que o valor de  $J_0$  para compostos que contêm ambas as pontes, –O–C–O– e –N–C–N–, está mais próximo aos valores de  $J_0$  referentes a compostos dinucleares cujos íons Cu(II) encontram-se cercados por pontes –O–C–O–.

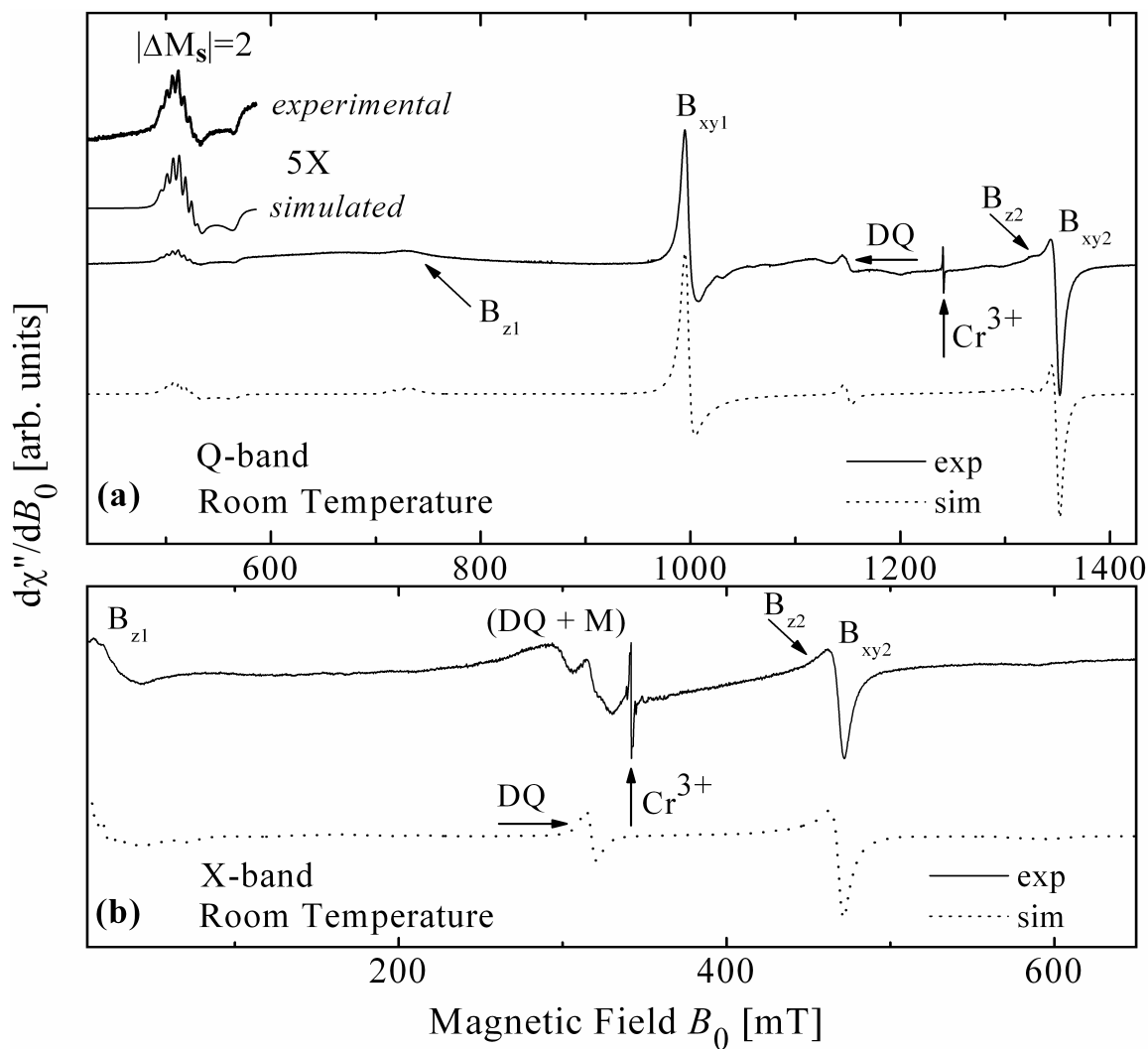


Figura 6.1. Espectros experimentais (linhas *contínuas*) e simulados (linhas *tracejadas*) referentes à amostra [Cu(flu)<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub> na forma pulverizada obtidos, à temperatura ambiente, em bandas Q (a) e X (b). Com referência aos espectros simulados por via EasySpin (14), é válido evidenciar que a posição da linha *DQ*, identificada como uma *transição Double Quantum*, foi calculada analiticamente utilizando a equação 7.11 (página 175) apresentada no livro escrito por *Bencini & Gatteschi* (30) e, por conseguinte, adicionada ao cálculo computacional. Evidentemente, o pico *M*, alusivo aos íons Cu(II) *mononucleares* (*impurezas*), bem como o sinal pertinente ao marcador MgO:Cr<sup>3+</sup> (vide seta em aclave ↑) não foram reproduzidos na simulação.



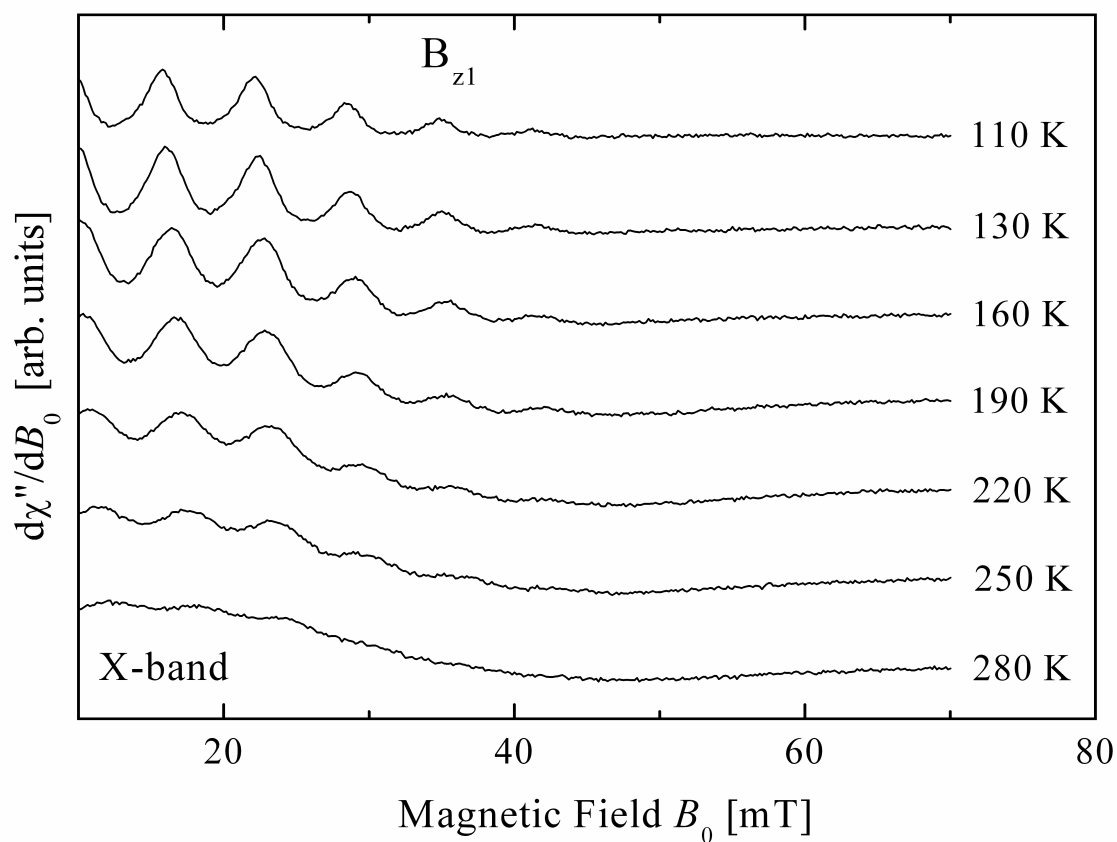


Figura 6.2. Seleção de alguns picos  $B_{z1}$  atinentes ao composto  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ , em banda X, registrados para diferentes temperaturas  $T$ . Esta Figura intenciona evidenciar a constante presença de um padrão hiperfino resolvido; enfatizando, assim, a não existência de *acoplamentos de “exchange”* entre unidades dinucleares vizinhas.

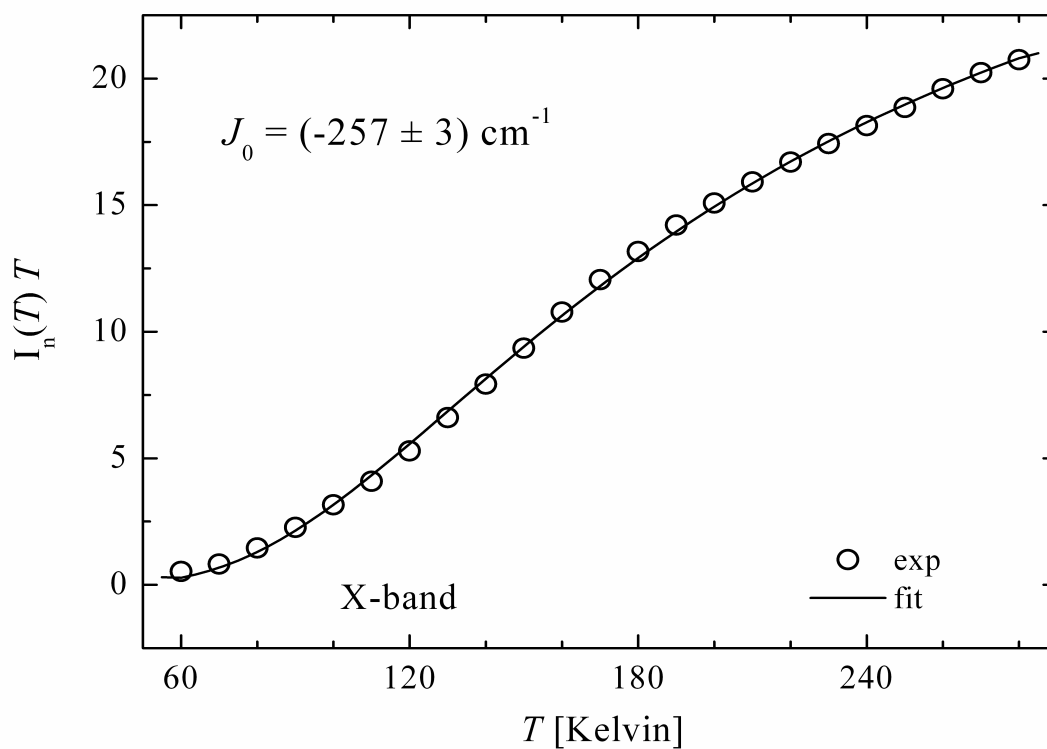


Figura 6.3. Este gráfico apresenta o *produto* entre a *intensidade normalizada*  $I_n(T)$  do sinal  $B_{xy2}$  e a respectiva *temperatura*  $T$  como função da *variação térmica*. É apropriado ressaltar que as circunferências referem-se aos dados obtidos experimentalmente e a linha contínua corresponde ao melhor ajuste obtido por via da utilização da *equação 5.1 (2)* e do *método dos mínimos quadrados*. Através do ajuste em questão foi possível determinar que o *parâmetro de interação antiferromagnética intradinuclear*,  $J_0$ , corresponde a  $(-257 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$  e a *razão entre o número de unidades mononucleares e dinucleares*,  $\rho$ , foi assumida nula.

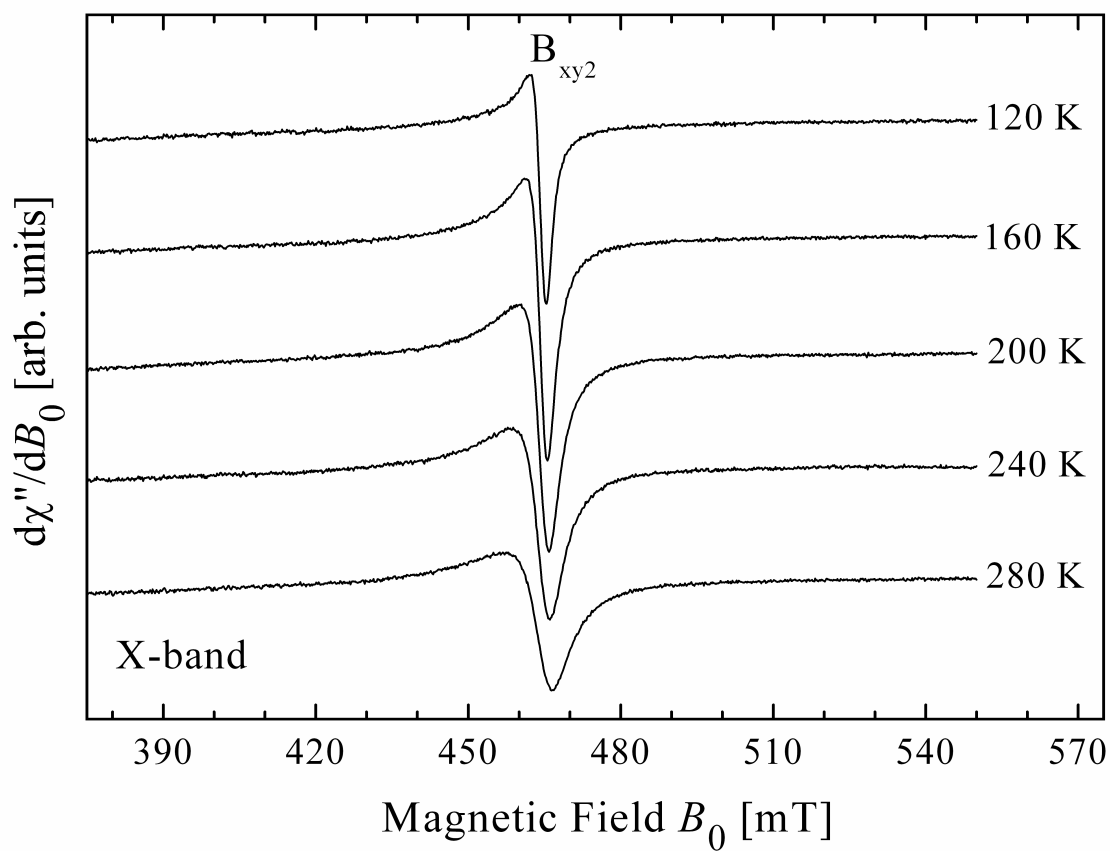


Figura 6.4. Seleção de alguns picos  $B_{xy2}$ , em banda X, registrados para diferentes temperaturas  $T$ . Esta Figura intenciona evidenciar que a linha  $B_{xy2}$  não está associada aos íons Cu(II) *mononucleares* (impurezas) presentes na amostra e que eventuais *alargamentos* de tal linha estão contidos na faixa de campo magnético escolhida (375 – 575 mT).

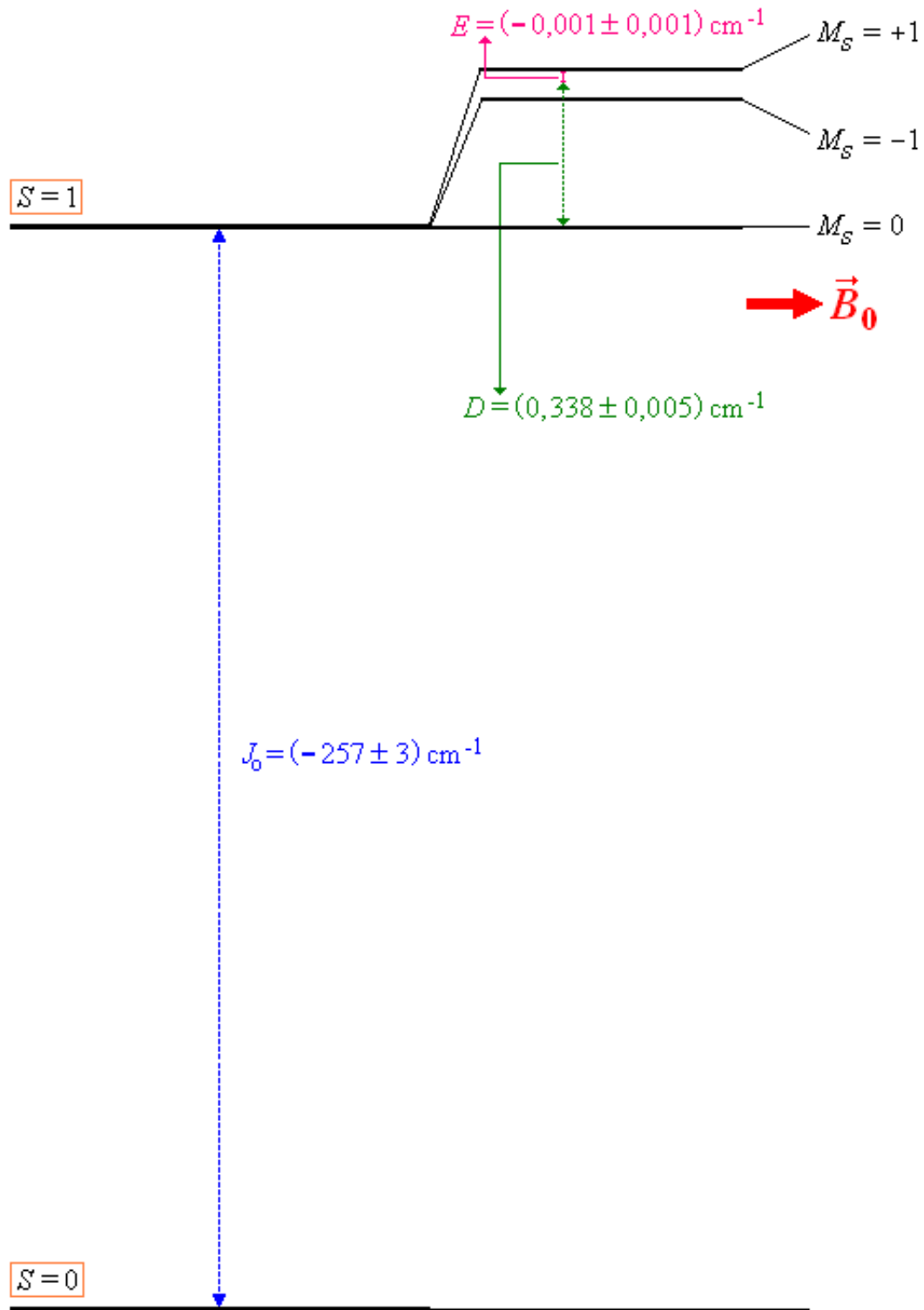


Figura 6.5. Diagrama de energia referente ao composto [Cu(flu)<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub>: ressalta-se, através desta Figura, que quando o estado singlete de spin  $S = 0$  corresponde ao estado fundamental a interação intradinuclear é dita antiferromagnética e o parâmetro  $J_0$  assume um valor negativo. Contrariamente, sendo  $S = 1$  correspondente ao estado fundamental, a interação intradinuclear é ferromagnética e o valor pertinente a  $J_0$  é positivo.

Tabela 6.1. Relação entre a distância Cu...Cu e a magnitude de  $J_0$  para compostos dinucleares contendo pontes O-C-O (N° 1-8), N-C-N (N° 9-12) ou uma mistura de ambas (N° 13).

N°	Composto	Cu...Cu [Å]	$-J_0$ [cm <sup>-1</sup> ]	Grupo	Ref.
1	[Cu(O <sub>2</sub> CCBr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2-Cl-py] <sub>2</sub>	2,766	180	O-C-O	(36)
2	[Cu(O <sub>2</sub> CCCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2-Cl-py] <sub>2</sub>	2,766	217	O-C-O	(36)
3	[Cu(flu) <sub>2</sub> ·DMF] <sub>2</sub>	2,619	257	O-C-O	(13)
4	[Cu(O <sub>2</sub> CMe) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O] <sub>2</sub>	2,616	284	O-C-O	(37,38)
5	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	2,617	292	O-C-O	(33)
6	[Cu(O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·quin] <sub>2</sub>	2,886	310	O-C-O	(39)
7	[Cu(O <sub>2</sub> CMe) <sub>2</sub> ·quin] <sub>2</sub>	2,642	320	O-C-O	(40,41)
8	[Cu(O <sub>2</sub> CPhMe <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O] <sub>2</sub>	2,578	1000	O-C-O	(42)
9	[Cu(tz-naf) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	2,626	104	N-C-N	(25)
10	[Cu(tzts) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	2,786	113	N-C-N	(12)
11	[Cu(tz-ben) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	2,629	114	N-C-N	(43)
12	[Cu(tz-tol) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	2,722	121	N-C-N	(25)
13	[Cu <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> ·2DMF	2,541	216	N-C-N, O-C-O	(44)

py = pyridine, quin = quinoline, L = sulfamethazinato, DMF = dimethylformamide.

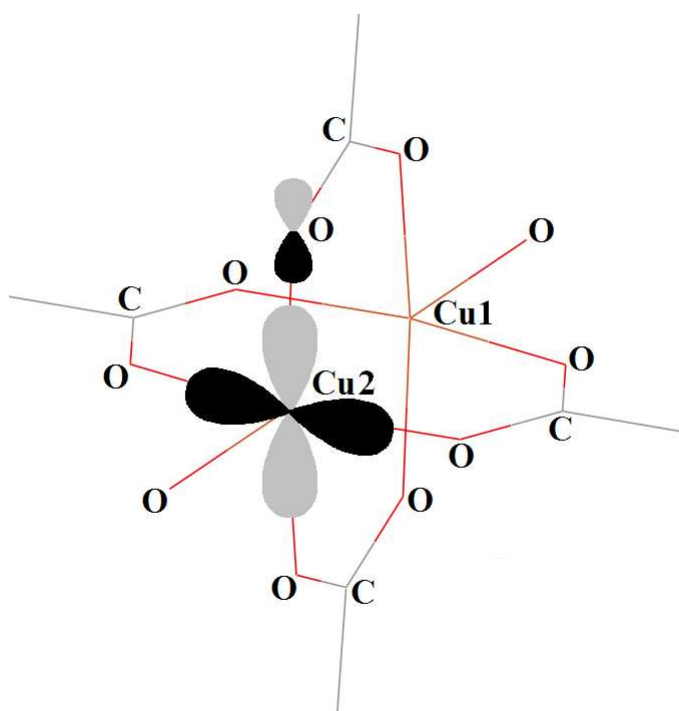


Figura 6.6. Retratação do “*overlap*” entre o orbital  $d_{x^2-y^2}$  concernente ao íon Cu(II) e o orbital  $2p_x$  alusivo ao átomo de oxigênio constituinte do grupo carboxilato.

## 6.2 Amostra [Cu(flu)<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub> na forma Monocristalina

Espectros  $d\chi''/dB_0$  experimentais (*linhas contínuas*) e simulados (*linhas tracejadas*) pertinentes ao plano  $bc^*$  do monocristal [Cu(flu)<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub>, observados a 34,5 GHz e 298 K, como função de  $B_0 = \mu_0 H$  ( $\mu_0$  corresponde à *permeabilidade do vácuo*) encontram-se expostos na Figura 6.7(a,b,c,d,e) (embora os planos  $ac^*$  e  $ab$  tenham apresentado espectros similares, a estrutura hiperfina mostrou-se, independentemente da orientação de  $B_0$ , deficientemente resolvida em tais planos: vide Figura 6.9). Constatou-se que os espectros concernentes aos planos  $bc^*$  e  $ab$  contêm até *seis* linhas ressonantes: *duas* destas linhas, localizadas nas regiões de campo médio e alto, são *intensas*, outras *duas*, também situadas nas regiões de campo médio e alto, são *fracas* e, por fim, as outras *duas* linhas restantes, cujas ocorrências dão-se na região de campo baixo, mostraram-se deveras débeis quando comparadas àquelas pré-ditas [os quatro primeiros picos citados estão claramente exibidos, para  $\theta = 50^\circ$  e  $145^\circ$ , na Figura 6.7(b,d), enquanto que os dois últimos estão expostos, com  $\theta = 155^\circ$ , na Figura 6.7(a)]. As quatro linhas ressonantes primeiramente relatadas na frase anterior advêm de transições *permitidas*  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow 0$ , ao passo que as duas últimas provêm de transições *proibidas* (sendo este o motivo pelo qual estas linhas revelaram-se tão pouco intensas)  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow \mp 1$ . (29) É oportuno salientar que as seis linhas ressonantes em questão são prognosticadas quando se considera unidades dinucleares *magneticamente não-equivalentes* [a Fig. 3.3(b) exhibe nitidamente que, no plano  $bc^*$ , as duas unidades dinucleares *não* são equivalentes magneticamente]. Ademais, é viável ressaltar que, nos espectros experimentais apresentados na Figura 6.7(b,c,d,e), consta a presença do *signal* do  $Cr^{3+}$  pertinente ao *marcador* (vide setas horizontais,  $\rightarrow$  e  $\leftarrow$ ) como também *insets* amplificados que visam detalhar, nas proximidades de 800 mT, o desdobramento, em *sete* componentes, das linhas de ressonância concernentes aos centros paramagnéticos  $Cu^{2+}$  [os *insets* tracejados dizem respeito à *simulação efetuada por via do ferramental computacional EasySpin* (14)].

A Figura 6.10(a,b,c), banda Q, mostra as variações angulares das posições das ressonâncias, observadas a temperatura ambiente, como função do campo magnético orientado nas direções dos planos  $ac^*$ ,  $bc^*$  e  $ab$ , respectivamente. Examinando tal Figura, é possível

discernir que os espectros concernentes ao composto [Cu(flu)<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub> refletem a presença de *duas* unidades dinucleares magneticamente *não-equivalentes*: *os círculos e os triângulos preenchidos estão associados à uma espécie de unidade dinuclear, enquanto que as circunferências e os triângulos vazios estão relacionados à outra.*

A associação *dados experimentais* e programa *EasySpin* (14) proporcionou a obtenção dos *valores principais* das matrizes  $\mathbf{g}$  e  $\mathbf{D}$  ( $=\frac{1}{4}\mathcal{D}$ ); estando a primeira associada à *interação Zeeman* ( $\mathcal{H}_z = \mu_B \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}$ ) e a última ao *acoplamento spin-spin intradinuclear* ( $\mathcal{H}_{ani} = \mathbf{S} \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{S}$ ) (vide parâmetros  $\{g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}\}$  e  $\{D, E\}$  sumariados na Tabela 6.2). Além dos valores mencionados na frase precedente, o programa *EasySpin* também propiciou simular acuradamente as *sete linhas* de ressonância características da estrutura hiperfina\* advinda de  $n = 2$  núcleos equivalentes de íons  $\text{Cu}^{2+}$  ( $I = \frac{3}{2}$ ) e, por conseguinte, os valores principais da matriz  $\mathbf{A}$  ( $=\frac{1}{2}\mathcal{A}$ ) foram meticulosamente obtidos (vide  $\{A_{xx}, A_{yy}, A_{zz}\}$  registrados na Tabela 6.2 como também Figura 6.8).

Tabela 6.2. Parâmetros utilizados para simular os espectros, obtidos em bandas X e Q sob temperatura ambiente, pertinentes à amostra [Cu(flu)<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub> nas formas *monocristalina* e *pulverizada*. É viável salientar que  $\{g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}\}$  correspondem aos *valores principais* da matriz vinculada à *interação Zeeman*,  $\mathbf{g}$ ,  $\{A_{xx}, A_{yy}, A_{zz}\}$  referem-se aos *valores principais* da matriz  $\mathbf{A}$  ( $=\frac{1}{2}\mathcal{A}$ ) que caracteriza a *interação hiperfina* e  $D$  e  $E$  reportam os parâmetros escalares advindos da matriz associada ao *acoplamento spin-spin intradinuclear*,  $\mathbf{D}$  ( $=\frac{1}{4}\mathcal{D}$ ).

<i>Parâmetros</i>	<i>Amostras Cristalina e Pulverizada</i>
<i>Frequência</i> [GHz]	9,495 ou 34,302
$g_{xx}$	$2,070 \pm 0,005$
$g_{yy}$	$2,071 \pm 0,005$
$g_{zz}$	$2,375 \pm 0,002$
$A_{xx} = A_{yy}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$0,0002 \pm 0,0001$
$A_{zz}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$0,007 \pm 0,001$
$D = \frac{D}{4}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$0,338 \pm 0,005$
$E = \frac{E}{4}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$-0,001 \pm 0,001$

\*Matematicamente, o desdobramento hiperfino, advindo da interação magnética entre o spin eletrônico e o momento de dipolo magnético nuclear, é expresso como  $(2nI + 1)$ ; onde  $I$  faz referência ao *número quântico do spin nuclear* e  $n$  simboliza o *número de núcleos equivalentes*.



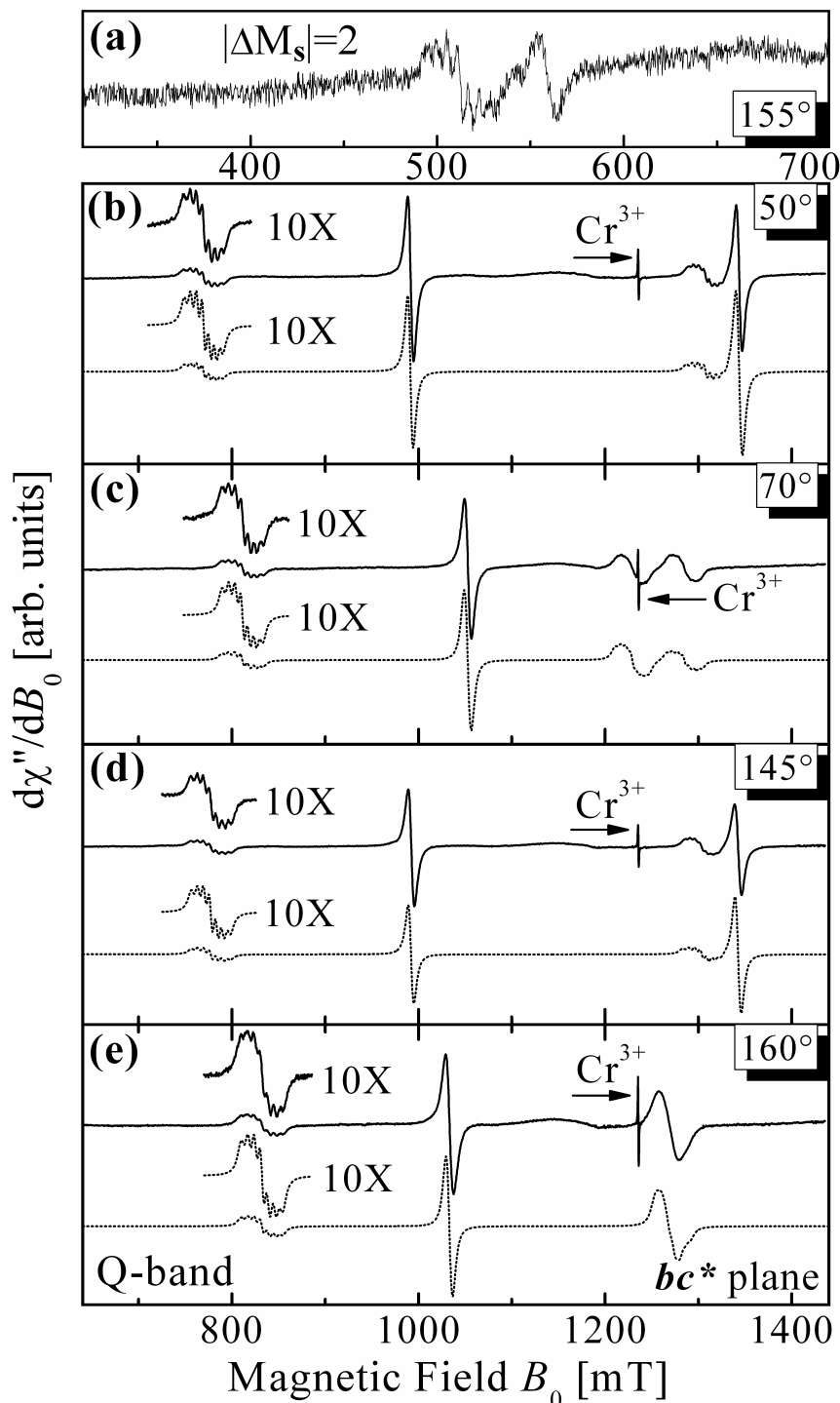


Figura 6.7. Espectros experimentais (*linhas contínuas*), como também simulados (*linhas tracejadas*), obtidos em banda Q sob temperatura de 298 K, pertinentes ao plano  $bc^*$  do monocristal  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  (tais sinais de RPE foram registrados para distintos valores angulares:  $\theta = 50^\circ$ ,  $\theta = 70^\circ$ ,  $\theta = 145^\circ$  e  $\theta = 160^\circ$ ). Nas cercanias de 510 e 560 mT (a), observa-se a presença de linhas advindas de transições *proibidas*  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow \mp 1$ : a baixa relação sinal-ruído pertinente ao espectro resultante das transições proibidas comparada àquela concernente aos espectros provenientes de transições permitidas deve-se ao fato de que, visando uma melhoria na aquisição das linhas de RPE oriundas de transições  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow \mp 1$ , foram utilizados maiores valores para a amplitude de modulação (5 Gauss ou 0,5 mT) e ganho (8 mV). Através dos *insets* amplificados é possível visualizar detalhadamente, nas proximidades de 800 mT, o desdobramento, em *sete* componentes, das linhas de ressonância concernentes aos centros paramagnéticos  $\text{Cu}^{2+}$ . É viável esclarecer que, para efetuar a simulação dos espectros de RPE, foi utilizada a função *pepper*, presente no ferramental computacional EasySpin, cujo propósito consiste no cálculo de *espectros de RPE*, no regime de onda contínua, referentes tanto à amostras na forma pulverizada como também na forma cristalina. (14, 45)

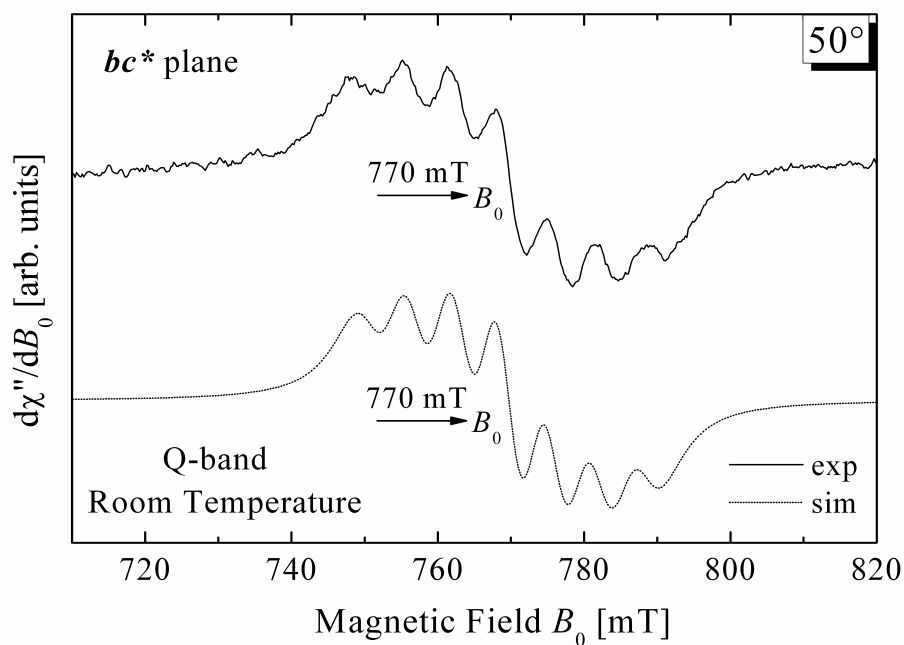


Figura 6.8. Esta Figura fornece uma visão complementar àquela exposta nos insets da Figura 6.7(b): esta exibe pormenorizadamente as sete linhas de ressonância (*experimentais* e *simuladas*) características da estrutura hiperfina advinda de  $n = 2$  núcleos equivalentes de íons  $\text{Cu}^{2+}$  [o número de linhas da interação hiperfina corresponde a  $(2nI + 1)$ ; sendo  $\underline{I}$  o número quântico do spin nuclear e  $\underline{n}$  o número de núcleos equivalentes].

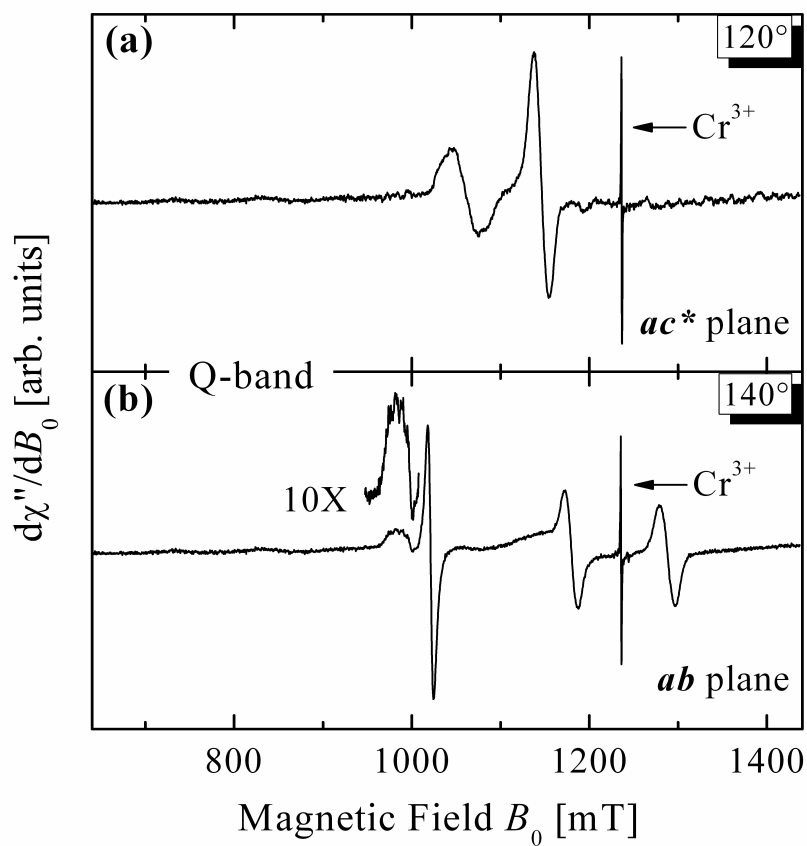


Figura 6.9. Espectros experimentais, registrados em banda Q sob temperatura de 298 K, concernentes aos planos  $ac^*$  (com  $\theta = 120^\circ$ ) e  $ab$  (com  $\theta = 140^\circ$ ) do monocristal  $[Cu(flu)_2DMF]_2$ . Esta Figura intenciona elucidar que, diferentemente do ocorrido no plano  $bc^*$ , a estrutura hiperfina mostrou-se, independentemente da orientação de  $B_0$ , deficientemente resolvida nos planos  $ac^*$  e  $ab$ .

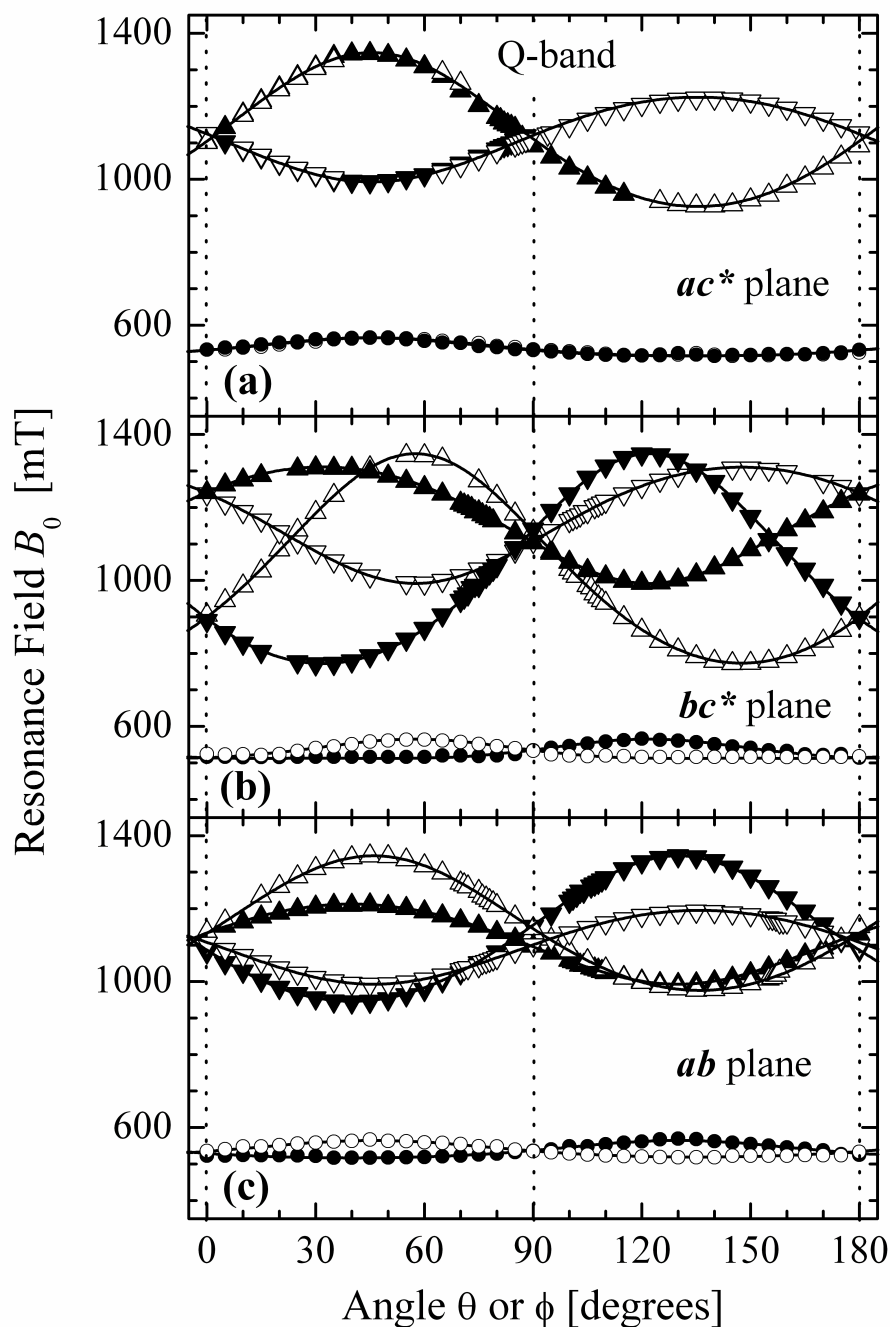


Figura 6.10. Variação angular das posições das ressonâncias, obtidas *em banda Q* e  $T = 298$  K, com o campo magnético orientado nas direções dos planos (a)  $ac^*$ , (b)  $bc^*$  e (c)  $ab$ . Os triângulos fazem menção às *transições permitidas*,  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow 0$ , os círculos e as circunferências representam as *transições proibidas*,  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow \mp 1$ , e as linhas contínuas advêm dos parâmetros sumariados na Tabela 6.2. Notoriamente, esta Figura indica que os espectros concernentes ao composto  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  refletem a presença de *duas* unidades dinucleares magneticamente *não-equivalentes*: os círculos e os triângulos preenchidos estão associados à *uma espécie de unidade dinuclear*, enquanto que as circunferências e os triângulos vazios estão relacionados à *outra*.

# 7 Hamiltoniana de Spin

## 7.1 Composto $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$

### 7.1.1 Interações Magnéticas e Espectros de RPE

A Hamiltoniana de Spin que descreve espectros de RPE referentes a unidades dinucleares acopladas fracamente por *interações spin-spin interdinucleares*, assim como o composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  estudado, pode ser escrita como segue:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 = \sum_i (\mathcal{H}_{ex}^i + \mathcal{H}_{anis}^i + \mathcal{H}_z^i) + \mathcal{H}_1 ; \quad (7.1)$$

onde a soma pré-relatada é efetuada sobre a quantidade  $i$ . Na equação apresentada em 7.1, o termo  $\mathcal{H}_{ex}^i$  refere-se a *interações de “exchange” isotrópicas* que ocorrem no âmbito *intradinuclear*,

$$\mathcal{H}_{ex}^i = -J_0 \mathbf{S}_{1,i} \cdot \mathbf{S}_{2,i} \quad (7.2)$$

e

$$\mathcal{H}_{anis}^i = \mathbf{S}_{1,i} \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{S}_{2,i} \quad (7.3)$$

contêm *interações spin-spin anisotrópicas*, especialmente interações do tipo *dipolo-dipolo*, entre pares de íons  $\text{Cu}(\text{II})$  presentes em uma unidade dinuclear. (29) A *interação Zeeman*,  $\mathcal{H}_z^i$ , alusiva à *interação entre os spins não pareados e o campo magnético externo de magnitude  $\mathbf{B}_0$* , é apresentada como:

$$\mathcal{H}_z^i = \mu_B \mathbf{B}_0 (\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{S}_{1,i} + \mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{S}_{2,i}) ; \quad (7.4)$$

onde as matrizes- $\mathbf{g}$  de 3ª ordem,  $\mathbf{g}_1$  e  $\mathbf{g}_2$ , referentes aos spins cúpricos 1 e 2 são diferentes em virtude da molécula  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  não possuir *centro de inversão*. Por fim, o termo  $\mathcal{H}_1$  inclui os *acoplamentos de “exchange” isotrópicos* que ocorrem *entre os íons Cu(II) pertencentes à diferentes unidades dinucleares* [vide caminhos químicos *interdinucleares* apresentados Figura 2.3(a,b)]:

$$\mathcal{H}_1 = - \sum_{i,j \neq i} [ J_1(i,j) \mathbf{S}_{1,i} \cdot \mathbf{S}_{1,j} + J_2(i,j) \mathbf{S}_{1,i} \cdot \mathbf{S}_{2,j} + J_3(i,j) \mathbf{S}_{2,i} \cdot \mathbf{S}_{1,j} + J_4(i,j) \mathbf{S}_{2,i} \cdot \mathbf{S}_{2,j} ] ; \quad (7.5)$$

sendo  $\mathbf{S}_{p,i}$  operadores de spin 1/2 referentes a um cobre do tipo  $p$  ( $p = 1, 2$ ) presente na  $i$ -ésima unidade dinuclear. É viável salientar que as *interações anisotrópicas spin-spin* entre íons cúpricos pertencentes a unidades dinucleares vizinhas foram *desprezadas*; avocando, para a realização de tal feito, que tais interações são deveras pequenas.

Teorias gerais a respeito de ressonância magnética (16)-(19), (46) relatam que a transformada de Fourier da forma de linha dos espectros de RPE,  $I(\omega)$ , para médias térmicas da função tempo de correlação da magnetização ao longo da direção do campo magnético de microondas, é expressa como:

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) e^{-i\omega t} dt ; \quad (7.6)$$

sendo,

$$G(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega) e^{i\omega t} d\omega = \frac{\langle M_x(t) M_x(0) \rangle}{\langle M_x(0) M_x(0) \rangle} = \frac{\text{tr}[e^{-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}} M_x(t) M_x(0)]}{\text{tr}[e^{-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}} M_x^2(0)]} ; \quad (7.7)$$

onde  $M_x(t)$  corresponde ao nomeado *operador magnetização* expresso na representação de Heisenberg:

$$M_x(t) = e^{\frac{i\mathcal{H}}{\hbar} t} M_x e^{-\frac{i\mathcal{H}}{\hbar} t} . \quad (7.8)$$

Convém clarificar que a dependência temporal da magnetização  $M_x(t)$  provém da perturbação  $\mathcal{H}_1$  (perturbação esta que contém *interações estocásticas* que ocorrem entre o *meio* e o *sistema*; ou seja, interações que ocorrem *entre os íons Cu(II) pertencentes à diferentes unidades dinucleares*: vide, novamente, equação 7.5); sendo a simbologia  $\langle \dots \rangle$  (equação 7.7) equivalente à uma média sobre o meio. Visto que os experimentos referentes à amostra  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  na forma monocristalina foram realizados a temperatura ambiente,

é possível utilizar a intitulada *aproximação de altas temperaturas* (*high-temperature approximation*, em inglês),  $e^{-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}} \approx \mathbf{I}$ ; onde  $\mathbf{I}$  equivale à *matriz unitária* e, lembrando,  $\mathcal{H}$  corresponde ao *operador Hamiltoniana de Spin*. (46)

Uma solução simples, relatada por Kubo (18, 19), referente à variação temporal da função  $M_x$  proveniente da equação 7.8 é apresentada como:

$$\frac{dM_x(t)}{dt} = i\Omega(t)M_x(t); \quad \text{com } \langle \Omega(t) \rangle = 0 . \quad (7.9)$$

A função randômica  $\Omega(t)$  presente na equação 7.9 é caracterizada por uma *amplitude* ( $\Delta$ ) e um *tempo de correlação de “exchange”* ( $\tau_{ex}$ ) ou, equivalentemente, uma *freqüência de “exchange”* ( $\omega_{ex}$ ):

$$\Delta = \langle \Omega^2 \rangle^{1/2} \quad \text{e} \quad \tau_{ex} = \frac{2\pi}{\omega_{ex}} = \int_0^\infty \frac{\langle \Omega(t)\Omega(0) \rangle}{\Delta^2} dt . \quad (7.10)$$

Faz-se apropriado ressaltar que, perante os experimentos relatados nesta tese,  $\Omega$  corresponde à *freqüência associada ao acoplamento anisotrópico* (ou *dipolar*) que ocorre no *interior de uma unidade dinuclear* e  $\tau_{ex}$  (ou  $\omega_{ex}$ ) nomeia uma grandeza pertinente ao *efeito das interações de “exchange” contidas no termo  $\mathcal{H}_1$*  (vide, novamente, equação 7.5). Assim, quando  $\mathcal{H}_1$  é desprezado, a função Hamiltoniana  $\mathcal{H}$  apresentada na equação 7.1 irá incluir *somente* interações concernentes a *uma unidade dinuclear individual  $i$* ; ou seja, os *acoplamentos de “exchange” isotrópicos* que ocorrem entre os íons Cu(II) *pertencentes à diferentes unidades dinucleares* inexistirão e, por conseguinte, poder-se-á resolver o problema através de métodos bastante conhecidos. (28)-(30), (47) Não obstante, quando  $\mathcal{H}_1$  torna-se relevante, é possível solucionar o problema por via do emprego de *métodos de aproximação* que envolvem a utilização de *técnicas estocásticas*. (16)-(19) [vide, também, referências (46) e (48)]

### 7.1.2 Espectros de RPE provenientes de Unidades Dinucleares Isoladas

É apropriado relatar que esta seção objetiva discorrer a respeito das unidades dinucleares *isoladas* e, por conseguinte, o termo  $\mathcal{H}_1$  (equação 7.1), alusivo aos *acoplamentos de*

“exchange” isotrópicos que ocorrem entre íons Cu(II) pertencentes à *diferentes* unidades dinucleares, será *nulo* e a Hamiltoniana de Spin será escrita como:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_0 &= \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_{anis} \\ &= \underbrace{[\mu_B \mathbf{B} \cdot (\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{S}_1 + \mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{S}_2)]}_{\mathcal{H}_z} + \underbrace{[-J_0 (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)]}_{\mathcal{H}_{ex}} + \underbrace{[\mathbf{S}_1 \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{S}_2]}_{\mathcal{H}_{anis}}; \quad (7.11)\end{aligned}$$

onde, rememorando,  $\mathcal{H}_z$  corresponde à *interação Zeeman*,  $\mathcal{H}_{ex}$  refere-se a *interações de “exchange” isotrópicas* que ocorrem no âmbito *intradinuclear* e  $\mathcal{H}_{anis}$  contém *interações spin-spin anisotrópicas*, especialmente interações do tipo *dipolo-dipolo*, entre pares de íons Cu(II) existentes em uma unidade dinuclear.

Assumindo que os operadores  $\mathbf{S}_1$  e  $\mathbf{S}_2$  *comutam* e sendo a matriz  $\mathcal{D}$  *simétrica*, é permissível grafar a subsequente expressão:

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2} \left[ (\mathbf{S}_1 \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{S}_2) + (\mathbf{S}_2 \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{S}_1) \right]. \quad (7.12)$$

Convenientes transformações dos operadores presentes na Hamiltoniana de Spin 7.11 são:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 \\ e \\ \mathbf{s} = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 \end{array} \right.$$

ou, equivalentemente,

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{S}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{S} + \mathbf{s}) \\ e \\ \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{S} - \mathbf{s}); \end{array} \right.$$

onde o operador  $\mathbf{s}$  não satisfaz as regras de comutação seguidas por operadores de spin.

Expostas a expressão 7.12 e as transformações acima, tem-se como finalidade reescrever, de maneira mais apropriada, os termos  $\mathcal{H}_z$ ,  $\mathcal{H}_{ex}$  e  $\mathcal{H}_{anis}$  concernentes à Hamiltoniana de Spin 7.11. Desse modo, objetivando realizar a finalidade em questão, os seguintes



cálculos fazem-se necessários:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_z &= \mu_B \mathbf{B} \cdot \left\{ \left[ \mathbf{g}_1 \cdot \left( \frac{\mathbf{S} + \mathbf{s}}{2} \right) \right] + \left[ \mathbf{g}_2 \cdot \left( \frac{\mathbf{S} - \mathbf{s}}{2} \right) \right] \right\} = \frac{1}{2} \mu_B \mathbf{B} \cdot \left[ (\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{s}) + \right. \\ &\quad \left. (\mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{S}) - (\mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{s}) \right] = \mu_B \mathbf{B} \cdot \left[ \underbrace{\left( \frac{\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2}{2} \right) \cdot \mathbf{S}}_g + \underbrace{\left( \frac{\mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2}{2} \right) \cdot \mathbf{s}}_G \right] \Rightarrow\end{aligned}$$

$$\mathcal{H}_z = \mu_B \mathbf{B} \cdot [ (\mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{G} \cdot \mathbf{s}) ] : \text{Interação Zeeman}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{ex} &= -J_0 (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) = -J_0 \left[ \left( \frac{\mathbf{S} + \mathbf{s}}{2} \right) \cdot \left( \frac{\mathbf{S} - \mathbf{s}}{2} \right) \right] = -\frac{1}{4} J_0 \left[ S^2 - (\mathbf{S} \cdot \mathbf{s}) + (\mathbf{s} \cdot \mathbf{S}) - \right. \\ &\quad \left. s^2 \right] = -\frac{1}{4} J_0 \left\{ S^2 - [ \underbrace{(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)}_S \cdot \underbrace{(\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2)}_s ] + [ \underbrace{(\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2)}_s \cdot \underbrace{(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)}_S ] - \right. \\ &\quad \left. (\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2)^2 \right\} - \frac{1}{4} J_0 \left[ S^2 - S_1^2 + \underbrace{(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_1)}_{\text{Zero; } [\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2] = 0} + S_2^2 + S_1^2 + \right. \\ &\quad \left. \underbrace{(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_1)}_{\text{Zero; } [\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2] = 0} - S_2^2 - S_1^2 + 2(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) - S_2^2 \right] = -\frac{1}{4} J_0 \left[ S^2 - S_1^2 - S_2^2 + \right. \\ &\quad \left. 2(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) \right] \Rightarrow -J_0 \left[ (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) - \frac{1}{2} (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) \right] = -\frac{J_0}{2} (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) = \\ &\quad -\frac{1}{4} J_0 (S^2 - S_1^2 - S_2^2) \Rightarrow (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) = \frac{1}{2} (S^2 - S_1^2 - S_2^2) \quad \text{e}\end{aligned}$$

$$\therefore \mathcal{H}_{ex} = -J_0 (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) = -\frac{J_0}{2} (S^2 - S_1^2 - S_2^2) : \text{Interação de "Exchange" Intradinuclear}$$

Assim,

$$\begin{aligned}\langle m' | \mathcal{H}_{ex} | m \rangle &= -J_0 \langle m' | (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) | m \rangle = -\frac{J_0}{2} \langle m' | (S^2 - S_1^2 - S_2^2) | m \rangle \\ &= -\frac{J_0}{2} \delta_{m', m} [S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)] \\ &= -\frac{J_0}{2} \left[ S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1) \right], \text{ quando } m' = m.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{anis} &= \mathbf{S}_1 \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2} \left[ (\mathbf{S}_1 \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{S}_2) + (\mathbf{S}_2 \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{S}_1) \right] = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\mathbf{S} + \mathbf{s}}{2} \right) \cdot \mathcal{D} \cdot \left( \frac{\mathbf{S} - \mathbf{s}}{2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left( \frac{\mathbf{S} - \mathbf{s}}{2} \right) \cdot \mathcal{D} \cdot \left( \frac{\mathbf{S} + \mathbf{s}}{2} \right) \right] = \frac{1}{8} \left[ (\mathbf{S} \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{S}) - (\mathbf{S} \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{s}) + (\mathbf{s} \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{S}) \right. \\ &\quad \left. - (\mathbf{s} \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{s}) + (\mathbf{S} \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{S} \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{s}) - (\mathbf{s} \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{S}) - (\mathbf{s} \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{s}) \right] \Rightarrow \\ \mathcal{H}_{anis} &= \frac{1}{4} \left[ (\mathbf{S} \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{S}) - (\mathbf{s} \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{s}) \right] : \text{Interação Spin-Spin Anisotrópica}\end{aligned}$$

Seguidamente, após o pormenorizado manuseio da condição exposta na expressão 7.12 e das transformações exibidas *a priori*, a Hamiltoniana 7.11 pôde ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 = & \mu_B \mathbf{B} \cdot [(\mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{G} \cdot \mathbf{s})] - \frac{J_0}{2} \left[ S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1) \right] \\ & + \frac{1}{4} \left[ (\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}) - (\mathbf{s} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{s}) \right]; \end{aligned} \quad (7.13)$$

onde, desde que  $S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$ ,  $S = 1$  ou  $0$ . Outrossim, convém relembrar que  $\mathbf{g} = \frac{1}{2}(\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2)$ ,  $\mathbf{G} = \frac{1}{2}(\mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2)$  e a *matriz de acoplamento spin-spin*,  $\mathbf{D}^*$ , corresponde à  $\frac{1}{4}\mathbf{D}$ . Em se tratando de unidades dinucleares de spin  $\frac{1}{2}$ , a contribuição  $(\mathbf{s} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{s})$  possui elementos de matriz *entre* os estados  $S = 0$  e  $S = 1$  (com separação energética  $J_0$ : vide, novamente, Figura 5.5), mas *não* possui elementos de matriz pertinentes ao tripleto  $S = 1$ . (29) Desse modo, desde que os espectros de RPE concernentes ao composto dinuclear  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  resultam das transições alusivas ao tripleto  $S = 1$  ( $M_s = \pm 1 \leftrightarrow 0$  e  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow \mp 1$ ), a contribuição pré-relatada pode ser negligenciada quando  $|J_0| \gg |\mathbf{D}|$  e, por conseguinte, torna-se possível expressar a Hamiltoniana 7.13 como:

$$\mathcal{H}_0 = \mu_B \mathbf{B} \cdot [(\mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{G} \cdot \mathbf{s})] - \frac{J_0}{2} \left[ S(S+1) \right] + [\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}]. \quad (7.14)$$

Os espectros concernentes às amostras pulverizada e cristalina prognosticados pela expressão 7.14 podem ser calculados, por via da utilização do programa EasySpin (14), em termos de *doze* parâmetros oriundos das matrizes  $\mathbf{g}_1$  e  $\mathbf{g}_2$  (ou, alternativamente, das matrizes  $\mathbf{g}$  e  $\mathbf{G}$ ) e de *cinco* parâmetros provenientes da matriz simétrica de traço nulo  $\mathbf{D}$  ( $D$ ,  $E$  e três ângulos de Euler). Assim, deprezando o termo  $J_0$ , que contribui unicamente para a *dependência térmica* da *amplitude* do sinal de RPE alusivo ao tripleto  $S = 1$ , o cálculo do espectro de uma unidade dinuclear envolve *dezessete* parâmetros constituintes da Hamiltoniana de Spin além dos termos relacionados à largura de linha. Fundamentando-se nas informações expostas na frase precedente, constata-se que o cálculo

\*O termo  $\mathbf{D}$  (também conhecido literariamente como *matriz acoplamento dipolar*) (49), escrito segundo os parâmetros escalares  $D$  e  $E$  (vide Tabela 5.2), é apresentado como:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ 0 & D_2 & 0 \\ 0 & 0 & D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}D + E & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}D - E & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}D \end{pmatrix};$$

onde  $D = \frac{3}{2}D_3$  e  $E = \frac{D_1 - D_2}{2}$ .

dos espectros de RPE revelou ser um trabalho deveras complicado e, visando simplificá-lo, convém negligenciar o termo  $\mathbf{G}$  ( $= \frac{\mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2}{2}$ ) pertinente à *interação Zeeman residual* (tal procedimento elimina *seis* parâmetros na simulação). A negligência pré-relatada faz-se possível em virtude de dois argumentos bastante plausíveis: primeiramente,  $\mathbf{g}_1$  e  $\mathbf{g}_2$  *não são muito distintos para unidades que propendem possuir simetria de inversão* (como as unidades constituintes do composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ ), além do fato de que o termo "Zeeman residual",  $\mathcal{H}'_z = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{s}$ , não comuta com o termo de acoplamento de "exchange" ( $-J_0 \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ ) e  $\mathcal{H}'_z$  tende assintoticamente a zero com  $|\mathcal{H}'_z|^2/|J_0|$  [vide texto e Figura 1 apresentados na referência (31)]. Outra relevante informação que se faz necessário explicitar é o fato das matrizes  $\mathbf{g}$  e  $\mathbf{D}$  possuírem os mesmos eixos principais (tal fato elimina os *três* ângulos de Euler presentes no cálculo). Sumariando, o espectro de uma unidade dinuclear é similar ao espectro que se conjectura para um spin  $S = 1$  que apresenta *duas transições permitidas*,  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow M_s = 0$ , nas cercanias de  $g = 2$ , *uma transição proibida*,  $M_s = +1 \leftrightarrow M_s = -1$ , que ocorre em um campo magnético pertinente a  $g \sim 4$  e *uma transição envolvendo dois fótons* ( $g \sim 2$ ), comumente dita transição *double quantum*. (28)-(30), (47)

Como previamente descrito no **Capítulo 2: Descrição Estrutural do Composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$** , as quatro unidades dinucleares presentes na célula unitária do composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  estão relacionadas por operações de simetria associadas ao grupo espacial  $P2_1/c$ . Na *ausência* de interações entre as unidades, é possível observar *dois* espectros de RPE: um que advém das unidades dos tipos A e C e outro oriundo das unidades dos tipos B e D (a *operação de inversão* que relaciona as unidades A e C e as unidades B e D resulta em espectros iguais). Apesar dos dizeres expostos na frase precedente prognosticarem o aparecimento de *dois pares de linhas ressonantes centrais* (correspondentes às transições *permitidas*,  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow 0$ , referentes às duas unidades dinucleares A & C e B & D), quando se visualiza as Figuras 5.6, 5.8 e 5.9 observa-se, unicamente, a presença de *um par* de transições *permitidas*. Objetivando compreender o porquê do aparecimento de *um único par* de transições *permitidas*, convém lembrar que a direção  $\text{Cu}^1 \cdots \text{Cu}^2$  é aproximadamente *paralela* ao eixo  $\mathbf{c}^*$  [o ângulo entre as direções  $\text{Cu}^1 \cdots \text{Cu}^2$  concernente às unidades A e B corresponde, unicamente, à  $\sim 5^\circ$ : vide Figura 2.2(b)]. Assim, a explicação da indistinção entre as ressonâncias alusivas às unidades (A & C) e (B & D)

advém do fato de que acoplamentos de “*exchange*” entre unidades dinucleares vizinhas igualam as pequenas diferenças espectrais advindas das unidades levemente rotacionadas. Por fim, a menção relatada *a priori*, conduz à conclusão de que os espectros do composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  são descritos por uma Hamiltoniana de Spin contendo *cinco* parâmetros independentes: três valores principais da matriz  $\mathbf{g}$ ,  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$  e  $g_{zz}$ , e dois valores principais,  $D$  e  $E$ , pertinentes à matriz  $\mathbf{D}$  (vide Tabela 5.2).

### 7.1.3 RCA (“*Random Coupling Approach*”) para Transições de Fase Quânticas

Após examinar cautelosamente as unidades dinucleares *isoladas*, é conveniente evidenciar que esta seção intenciona discorrer a respeito do termo  $\mathcal{H}_1$ , referente aos *acoplamentos de “exchange” isotrópicos* que ocorrem entre os íons Cu(II) pertencentes à *diferentes unidades dinucleares*, previamente exposto na equação 7.5. Para tanto, convém expressar a equação 7.5 em uma base de produto de funções relacionadas aos estados singlete  $s$  e tripleto  $t$  (para  $S = 0, 1$ ) pertinentes a duas unidades dinucleares caracterizadas pelas quantidades  $(i)$  e  $(j)$ :

$$t(i) \otimes t(j), \quad s(i) \otimes t(j), \quad t(i) \otimes s(j), \quad s(i) \otimes s(j). \quad (7.15)$$

Visto que os espectros de RPE apresentaram linhas ressonantes correspondentes às transições oriundas do *estado tripleto*  $S = 1$  ( $M_s = \pm 1 \leftrightarrow 0$  e  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow \mp 1$ ), somente os elementos de matriz associados aos nove estados do subespaço  $t(i) \otimes t(j)$  serão relevantes. Assim, projetando a equação 7.5 no subespaço pré-relatado, obtém-se:

$$\mathcal{H}_1 = -\frac{1}{4} \sum_{i,j \neq i} [J_1(i,j) + J_2(i,j) + J_3(i,j) + J_4(i,j)] \mathbf{S}_{(i)} \cdot \mathbf{S}_{(j)} ; \quad (7.16)$$

onde  $\mathbf{S}_{(i)}$  e  $\mathbf{S}_{(j)}$  referem-se à operadores de spin associados às unidades dinucleares  $(i)$  e  $(j)$  e a constante  $\frac{1}{4}$  advém do processo de transformação efetuado. Avocando a unidade dinuclear  $(i)$  como sendo foco de observação, há uma distribuição de parâmetros  $J_\alpha(i,j)$  (com  $\alpha = 1, \dots, 4$ ) relacionada a todas unidades dinucleares vizinhas. Os infinitos termos contribuintes para  $\mathcal{H}_1$  em 7.16 comportam-se como um “*meio randômico*” perante as unidades

dinucleares ( $i$ ) e ( $j$ ) acopladas por “*exchange*” (esta interação randômica é mostrada, experimentalmente, nos *insets* da Figura 5.8 e nas Figuras 5.10(a,b) e 7.2(a,b,c,d), respectivamente). É de grande valia mencionar que, neste presente trabalho, tais interações foram estudadas por via do *Modelo de Anderson* (15, 16); sendo este último capaz de prognosticar os estreitamentos das linhas de RPE que ocorrem, explicitamente, nas Figuras 5.10(a,b) e 7.2(a,b,c,d), respectivamente. O modelo em questão permite calcular importantes parâmetros físicos como, por exemplo, a *constante de acoplamento spin-spin* entre uma unidade dinuclear e as unidades dinucleares vizinhas mais próximas. Assim, para a obtenção da constante pré-dita, por via do modelo de Anderson, faz-se necessário atentar às subseqüentes condições:

1. Conforme salientado por *Van Vleck* (50), a contribuição anisotrópica  $\mathcal{H}_{anis}$  presente na expressão 7.1, considerando a interação *dipolar*, é assumida ser *diagonal*; ou seja, **não** há elementos de matriz conectando diferentes estados. A menção pré-relatada é conhecida como *aproximação adiabática*; sendo esta de crucial importância para a simplicidade do emprego do modelo de Anderson.
2.  $\mathcal{H}_1$  comuta com o operador momento magnético total  $\mathbf{M}$  que aparece na expressão que caracteriza a forma de linha dos espectros de RPE (vide equação 7.7):

$$\mathbf{M} = -\mu_B \sum_i (\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{S}_{1,i} + \mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{S}_{2,i}) . \quad (7.17)$$

A elucidação exposta neste item é precisamente válida quando  $\mathbf{g}_1 = \mathbf{g}_2$ ; ou seja, quando as unidades dinucleares *dotam de simetria de inversão* (é apropriado, novamente, ressaltar que o composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  consiste de unidades dinucleares *sem centro de inversão*). Entretanto, há vários trabalhos na literatura (31), (51, 52) que discorrem a respeito de compostos cuja simetria de inversão é ausente e, através dos dizeres relatados em tais trabalhos, pode-se inferir que a condição apresentada nesta itenização não introduz limitações ao objetivo proposto; ou seja, a obtenção da constante  $|J'|$ .

3.  $\mathcal{H}_1$  também comuta com a interação Zeeman  $\mathcal{H}_z = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}_0$  (vide equação 7.4; sendo  $\mathbf{M}$  apresentado em 7.17).

4.  $\mathcal{H}_1$  não comuta com  $\mathcal{H}_{anis}$ .

Os experimentos de RPE efetuados neste trabalho apresentaram uma vasta gama de informações referentes às interações eletrônicas existentes nos âmbitos *intra* e *interdinucleares*. Inicialmente, visando obter conhecimento a respeito das interações de “*exchange*” entre *uma unidade dinuclear* e as *unidades dinucleares vizinhas mais próximas*, foram construídas as curvas, baseadas estas no modelo de Anderson, exibidas na Figura 7.1(a,b,c,d). Ulteriormente, objetivando estudar cautelosamente o anômalo estreitamento ocorrido, nas cercanias dos ângulos mágicos, das larguras de linha dos sinais de RPE, foram geradas as curvas apresentadas na Figura 7.2(a,b,c,d).

#### 7.1.4 Análise dos Colapsos das Ressonâncias

O modelo de gráfico exposto na Figura 7.1(a,b,c,d), proposto por *P. W. Anderson* (16), objetiva expor uma visão normalizada das linhas de RPE nas regiões de colapso. As curvas expostas na Figura em questão apresentam, estando o campo magnético orientado próximo aos ângulos mágicos concernentes aos planos  $\mathbf{ac}^*$  e  $\mathbf{bc}^*$ , a razão  $R = \Delta B_0^{exp} / \Delta B_0^{calc}$  (sendo  $\Delta B_0^{exp}$  a *distância experimental* entre as linhas ressonantes que advêm das transições  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow 0$  e  $\Delta B_0^{calc}$  a *distância calculada*, ou *teórica*, entre tais linhas<sup>†</sup>) como função da *recíproca da distância calculada*. Quando, *próximo aos ângulos mágicos*, o valor de  $\Delta B_0^{calc}$  é *pequeno* os sinais de RPE estão colapsados e  $R = 0$ ; no entanto, quando, *distante dos ângulos mágicos*, o valor de  $\Delta B_0^{calc}$  é *grande*, as linhas de RPE não estão colapsadas e  $R \sim \pm 1$ . É viável salientar que o colapso ocorre quando a seguinte igualdade é satisfeita:

$$g\mu_B [\Delta B_0^{calc}]_{collapse} = \hbar \omega_{ex} ; \quad (7.18)$$

*condição* esta que permitiu a obtenção da *freqüência de “exchange”*  $\omega_{ex}$ , no âmbito *interdinuclear*, a partir da análise apurada dos sinais de RPE nas regiões de colapso (vide Figuras 7.1(a,b,c,d), 7.2(a,b,c,d) e Tabela 7.1). Desse modo, as curvas apresentadas na

<sup>†</sup>Os valores referentes à  $\Delta B_0^{calc}$  podem ser facilmente obtidos através das informações graficadas nos *insets* exibidos na Figura 5.8.

Figura 7.1(a,b,c,d) foram ajustadas, *próximo à região de colapso*, segundo a condição pré-relatada e, *distante da região de colapso*, conforme a equação: (15,16), (31), (53,54)

$$R = \frac{\Delta B_0^{exp}}{\Delta B_0^{calc}} = \pm \sqrt{1 - \left( \frac{\hbar \omega_{ex}}{g\mu_B \Delta B_0^{calc}} \right)^2}. \quad (7.19)$$

Por conseguinte, como resultado de tais *fittings* (*linhas sólidas* presentes na Figura em questão), obteve-se a *freqüência de “exchange”*  $\omega_{ex}$  (vide Tabela 7.1).

### 7.1.5 Análise das Larguras de Linhas

A *Teoria de Anderson* relata que, *nas regiões de colapso*, a *largura de linha observada*,  $\Gamma_{obs}$ , do sinal de RPE é expressa como:

$$\Gamma_{obs} = \frac{g\mu_B (\Delta B_0^{calc})^2}{\hbar \omega_{ex}} + \Gamma_0; \quad (7.20)$$

onde  $\Delta B_0^{calc}$  refere-se à *distância calculada*, ou *teórica*, entre as linhas colapsadas (observadas na *ausência* de “exchange”),  $\Gamma_0$  corresponde a uma *contribuição para a largura de linha* oriunda de outras fontes de alargamento e  $\omega_{ex} = 2\pi/\tau_{ex}$  corresponde à *freqüência de “exchange”* fornecida pela equação 7.10. Desse modo, visualizando a equação 7.20, constata-se que a largura de linha  $\Gamma_{obs}$  varia, nas cercanias dos ângulos mágicos, *quadraticamente* com a distância calculada  $\Delta B_0^{calc}$  [fato este observado experimentalmente: vide Figura 7.2(a,b,c,d)]. Convém salientar que os dados experimentais apresentados na Figura 7.2(a,b,c,d), curvas que evidenciam a dependência quadrática de  $\Gamma_{obs}$  perante  $\Delta B_0^{calc}$ , foram ajustados conforme a equação 7.20 e, como conseqüência de tais ajustes, foram obtidos os valores de  $\Gamma_0$  e  $\omega_{ex}$  [vide Tabela 7.1(b,d)].

Tabela 7.1. Valores das frequências de “exchange”,  $\omega_{ex}$ , provenientes: (a),(c) das curvas, baseadas no *modelo de Anderson*, expostas na Figura 7.1(a,b,c,d) e (b),(d) da variação angular das larguras de linha nas cercanias dos ângulos mágicos [Figura 7.2(a,b,c,d)]. Novamente, é viável ressaltar que a grandeza  $\Gamma_0$  corresponde a uma contribuição para a largura de linha oriunda de outras fontes de alargamento (vide equação 7.20).

<i>Ângulo/Plano</i>	<i>57,5°/ac*</i>	<i>122,5°/ac*</i>
(a) Valores oriundos dos <i>Colapsos</i>	$\hbar \omega_{ex} = (0,048 \pm 0,006) \text{ cm}^{-1}$	$\hbar \omega_{ex} = (0,048 \pm 0,006) \text{ cm}^{-1}$
(b) Valores oriundos das <i>Larguras de Linha</i>	$\hbar \omega_{ex} = (0,064 \pm 0,005) \text{ cm}^{-1}$ $\Gamma_0 = (29,2 \pm 0,7) \text{ mT}$	$\hbar \omega_{ex} = (0,065 \pm 0,006) \text{ cm}^{-1}$ $\Gamma_0 = (29,7 \pm 0,6) \text{ mT}$
<i>Ângulo/Plano</i>	<i>57,5°/bc*</i>	<i>122,5°/bc*</i>
(c) Valores oriundos dos <i>Colapsos</i>	$\hbar \omega_{ex} = (0,047 \pm 0,003) \text{ cm}^{-1}$	$\hbar \omega_{ex} = (0,047 \pm 0,003) \text{ cm}^{-1}$
(d) Valores oriundos das <i>Larguras de Linha</i>	$\hbar \omega_{ex} = (0,073 \pm 0,006) \text{ cm}^{-1}$ $\Gamma_0 = (33,8 \pm 0,5) \text{ mT}$	$\hbar \omega_{ex} = (0,072 \pm 0,005) \text{ cm}^{-1}$ $\Gamma_0 = (33,7 \pm 0,7) \text{ mT}$
<u><math>1 \text{ cm}^{-1} = 1,98644746 \times 10^{-23} \text{ Joule} = 2,99792458 \times 10^{+4} \text{ MHz.}</math></u>		



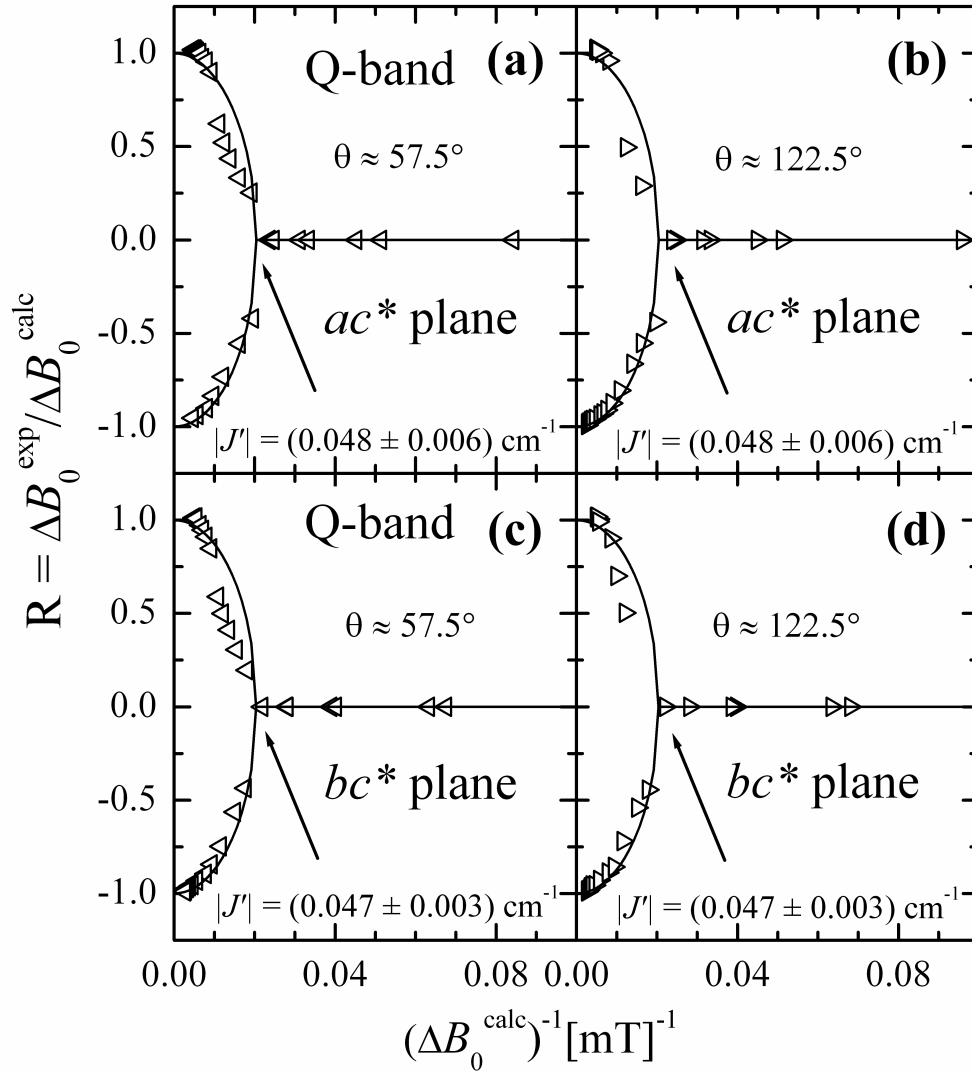


Figura 7.1. Comportamento da razão  $R = \Delta B_0^{\text{exp}} / \Delta B_0^{\text{calc}}$  (sendo  $\Delta B_0^{\text{exp}}$  a distância experimental entre as linhas ressonantes que advêm das transições  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow 0$  e  $\Delta B_0^{\text{calc}}$  a distância calculada, ou teórica, entre tais linhas), estando o campo magnético orientado próximo aos ângulos mágicos concernentes aos planos  $ac^*$ , (a) e (b), e  $bc^*$ , (c) e (d), como função do inverso da distância calculada. Estas curvas, baseadas no Modelo de Anderson (16), permitem estimar eficazmente valores pertinentes à constante de acoplamento,  $|J'|$ , entre uma unidade dinuclear e as unidades dinucleares vizinhas mais próximas.

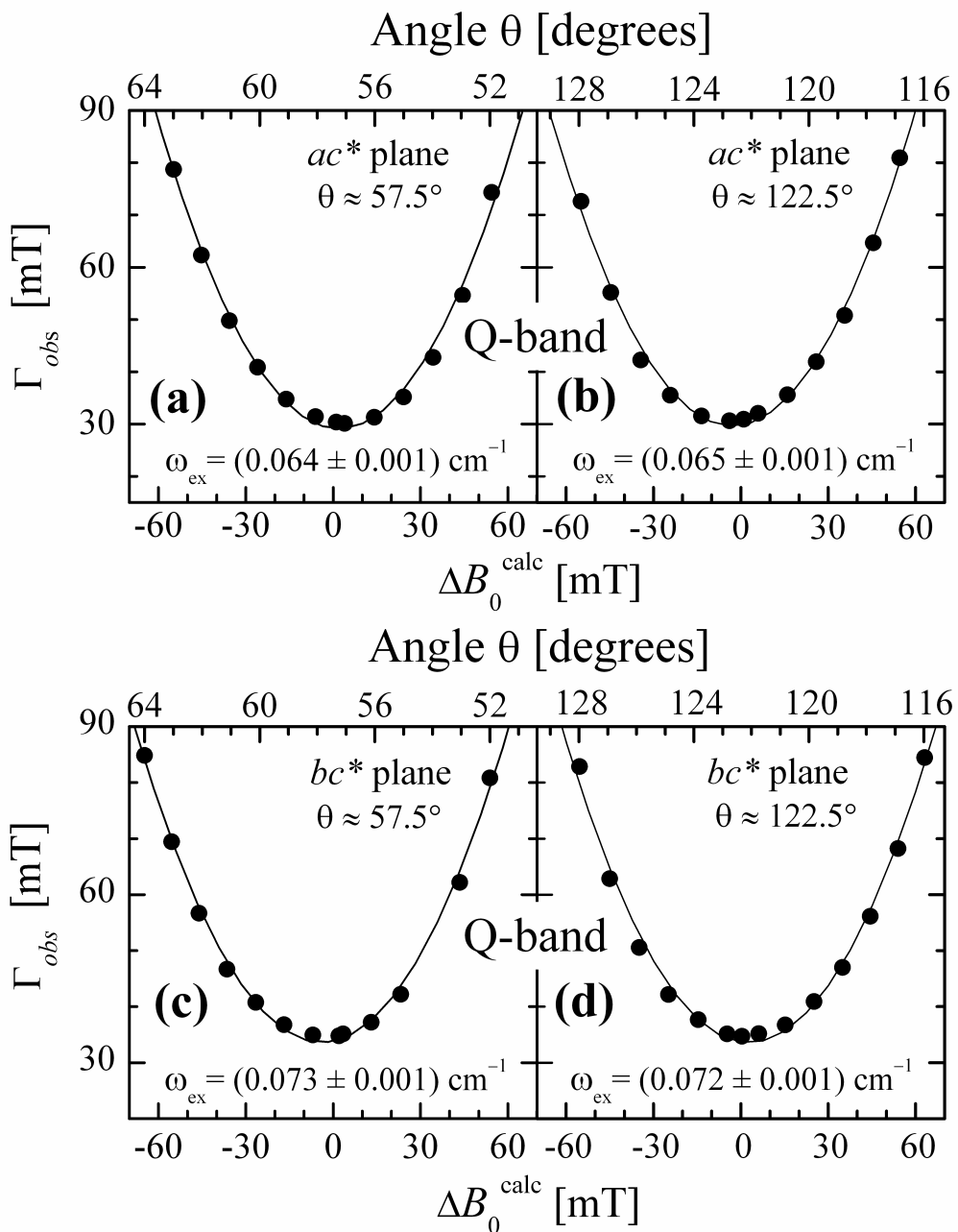


Figura 7.2. Larguras de linha  $\Gamma_{obs}$  observadas experimentalmente, em banda Q, referentes aos espectros que advêm das transições  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow 0$  nos planos  $ac^*$ , (a) e (b), e  $bc^*$ , (c) e (d). Evidencia-se, claramente, uma acentuada redução da largura de linha na região aonde ocorrem os colapsos dos sinais de RPE. As linhas sólidas (*parábolas*) referem-se aos ajustes oriundos da utilização da Equação 7.20 e os valores vinculados à *freqüência de "exchange"*,  $\omega_{ex}$ , foram extraídos do coeficiente que acompanha o *termo quadrático* pertencente à equação pré-relatada.

### 7.1.6 Interações de “*Exchange*” no âmbito *Interdinuclear*

Os valores de  $\hbar \omega_{ex}$  exibidos na Tabela 7.1(a,b,c,d) estão relacionados aos acoplamentos de “*exchange*” entre unidades dinucleares vizinhas. Tais acoplamentos foram vastamente percorridos por *P. R. Levstein* e *R. Calvo* (51), *M. C. G. Passeggi* e *R. Calvo* (52) e *Brondino et al.* (55) [vide, também, referência (31)] para o caso de *um* spin (arbitrariamente, considera-se este spin associado à unidade dinuclear **1**) interagindo fracamente, com igual acoplamento de “*exchange*”  $J_{1,j}$  (conforme a equação 7.5), com  $n_j$  spins  $j$  vizinhos:

$$\hbar^2 \omega_{ex}^2 \approx \sum_j n_j |J_{1,j}|^2 ; \quad (7.21)$$

sendo a soma efetuada sobre os spins  $j$ .

Focando, novamente, os relatos mencionados no **Capítulo 2, Descrição Estrutural do Composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$** , rememora-se que os caminhos químicos que contribuem para as interações de “*exchange*” entre átomos de Cu pertencentes à unidades dos tipos A e D dotam de *cinco átomos diamagnéticos* incluindo uma *ligação de hidrogênio* O–H...C (vide caminho **III** representado na Figura 2.3). Dessa maneira, para o composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ , tem-se:

$$\hbar \omega_{ex} = |J_{AD}| = |J'| ; \quad (7.22)$$

sendo  $|J'| = (0,060 \pm 0,015) \text{ cm}^{-1}$  uma média dos valores de  $\omega_{ex}$  apresentados na Tabela 7.1(a,b,c,d). É de grande valia explicitar que o *signal pertinente à grandeza  $|J'|$*  não pôde ser obtido através dos resultados de RPE expostos nesta presente tese.

## 7.2 Composto [Cu(flu)<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub>

### 7.2.1 Interações Magnéticas e Espectros de RPE

Os espectros de RPE pertinentes ao composto dinuclear [Cu(flu)<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub> podem ser interpretados conforme a *Hamiltoniana de Spin* que segue:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i (\mathcal{H}_z^i + \mathcal{H}_{ex}^i + \mathcal{H}_{anis}^i + \mathcal{H}_{hyper}^i); \quad (7.23)$$

sendo a soma pré-relatada efetuada sobre a quantidade  $i$ . Analogamente aos termos apresentados na Eq. 7.2,

$$\mathcal{H}_z^i = \mu_B \mathbf{B}_0 (\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{S}_{1,i} + \mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{S}_{2,i}) \quad (7.24)$$

refere-se à *interação Zeeman*,

$$\mathcal{H}_{ex}^i = -J_0 \mathbf{S}_{1,i} \cdot \mathbf{S}_{2,i} \quad (7.25)$$

reporta *interações de “exchange” isotrópicas* que ocorrem no âmbito *intradinuclear* e

$$\mathcal{H}_{anis}^i = \mathbf{S}_{1,i} \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{S}_{2,i} \quad (7.26)$$

contêm *interações spin-spin anisotrópicas* (em particular, interações do tipo *dipolo-dipolo*) *entre pares de íons Cu(II) presentes em uma unidade dinuclear*. Além das interações *isotrópicas* e *anisotrópicas intradinucleares* e *Zeeman*, a Hamiltoniana de Spin que descreve os espectros do composto dinuclear [Cu(flu)<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub> também contém o *termo hiperfino*

$$\mathcal{H}_{hyper}^i = (\mathbf{S}_{1,i} \cdot \mathcal{A} \cdot \mathbf{I}_{1,i} + \mathbf{S}_{2,i} \cdot \mathcal{A} \cdot \mathbf{I}_{2,i}); \quad (7.27)$$

estando, este último, associado à *interação que ocorre entre o spin do elétron não pareado e o spin do núcleo atômico*. É pertinente salientar que, em virtude da não detecção de *acoplamentos de “exchange” isotrópicos entre os íons Cu(II) pertencentes à diferentes unidades dinucleares*, na Hamiltoniana de Spin (Eq. 7.23) que descreve os espectros de RPE concernentes ao composto [Cu(flu)<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub> não consta a presença do termo  $\mathcal{H}_1$  (vide Eqs. 7.5 e 7.16).

## 7.2.2 Espectros de RPE provenientes de Unidades Dinucleares Isoladas

Visando reescrever a Hamiltoniana de Spin apresentada na Eq. 7.23 de modo que esta se assemelhe à Hamiltoniana de Spin exibida na Eq. 7.13, faz-se apropriado utilizar, além da expressão 7.12:

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2} \left[ (\mathbf{S}_1 \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{S}_2) + (\mathbf{S}_2 \cdot \mathcal{D} \cdot \mathbf{S}_1) \right]$$

e das transformações

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2, \quad \mathbf{s} = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 \quad \text{ou} \quad \mathbf{S}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{S} + \mathbf{s}), \quad \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{S} - \mathbf{s}),$$

as subseqüentes transformações:

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2, \quad \mathbf{i} = \mathbf{I}_1 - \mathbf{I}_2 \quad \text{ou} \quad \mathbf{I}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{I} + \mathbf{i}), \quad \mathbf{I}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{I} - \mathbf{i});$$

onde o operador  $\mathbf{i}$ , assim como o operador  $\mathbf{s}$ , também não satisfaz as regras de comutação seguidas por operadores de spin. Desse modo, utilizando as transformações citadas, o termo hiperfino, considerando-se unidades dinucleares isoladas, pode ser expresso como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{hyper} &= \frac{1}{2}(\mathbf{S} + \mathbf{s}) \cdot \mathcal{A} \cdot \frac{1}{2}(\mathbf{I} + \mathbf{i}) + \frac{1}{2}(\mathbf{S} - \mathbf{s}) \cdot \mathcal{A} \cdot \frac{1}{2}(\mathbf{I} - \mathbf{i}) \\ &= \frac{1}{4} \left[ \mathbf{S} \cdot \mathcal{A} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{S} \cdot \mathcal{A} \cdot \mathbf{i} + \mathbf{s} \cdot \mathcal{A} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{s} \cdot \mathcal{A} \cdot \mathbf{i} + \mathbf{S} \cdot \mathcal{A} \cdot \mathbf{I} \right. \\ &\quad \left. - \mathbf{S} \cdot \mathcal{A} \cdot \mathbf{i} - \mathbf{s} \cdot \mathcal{A} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{s} \cdot \mathcal{A} \cdot \mathbf{i} \right] = \frac{1}{2} \left( \mathbf{S} \cdot \mathcal{A} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{s} \cdot \mathcal{A} \cdot \mathbf{i} \right) \\ \Rightarrow \mathcal{H}_{hyper} &= \mathbf{S} \cdot \underbrace{\mathcal{A}}_{=\mathcal{A}/2} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{s} \cdot \underbrace{\mathcal{A}}_{=\mathcal{A}/2} \cdot \mathbf{i} : \text{Interação Hiperfina} \end{aligned}$$

Assim, após manusear os termos  $\mathcal{H}_z$ ,  $\mathcal{H}_{ex}$  e  $\mathcal{H}_{anis}$  de maneira análoga à exposta na **Subseção 7.1.2** e considerando  $\mathcal{H}_{hyper}$  como exibido na frase precedente, é possível reescrever a Hamiltoniana 7.23 como segue:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= \mu_B \mathbf{B} \cdot [(\mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{G} \cdot \mathbf{s})] - \frac{J_0}{2} \left[ S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1) \right] \\ &\quad + [(\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}) - (\mathbf{s} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{s})] + [(\mathbf{S} \cdot \mathcal{A} \cdot \mathbf{I}) + (\mathbf{s} \cdot \mathcal{A} \cdot \mathbf{i})]; \end{aligned} \quad (7.28)$$

onde, desde que  $S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$ ,  $S = 1$  ou  $0$ . Considerando-se unidades dinucleares de spin  $\frac{1}{2}$ , as contribuições  $(\mathbf{s} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{s})$  e  $(\mathbf{s} \cdot \mathcal{A} \cdot \mathbf{i})$  possuem elementos de matriz *entre* os estados

$S = 0$  e  $S = 1$  (com separação energética  $J_0$ : vide, novamente, Figura 6.5); todavia, *não* possuem elementos de matriz pertinentes ao tripleto  $S = 1$ . (29) Sendo assim, visto que os espectros de RPE referentes ao composto dinuclear  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  também resultam de transições pertinentes ao tripleto  $S = 1$  ( $M_s = \pm 1 \leftrightarrow 0$  e  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow \mp 1$ ), as contribuições pré-relatadas podem ser desprezadas quando  $|J_0| \gg |D|$  e  $|J_0| \gg |A|$  e, por conseguinte, a Hamiltoniana de Spin apresentada na Eq. 7.28 pode ser grafada como:

$$\mathcal{H}_0 = \mu_B \mathbf{B} \cdot [(\mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{G} \cdot \mathbf{s})] - \frac{J_0}{2} \left[ S(S+1) \right] + [\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}] + [\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}]; \quad (7.29)$$

onde, rememorando,  $\mathbf{g} = \frac{1}{2}(\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2)$  ( $\mathbf{g}_1$  e  $\mathbf{g}_2$  referem-se aos spins cúpricos 1 e 2) e  $\mathbf{G} = \frac{1}{2}(\mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2)$  está vinculado à *interação "Zeeman residual"* (este último parâmetro foi desprezado durante o processo de simulação em virtude da indistinção entre  $\mathbf{g}_1$  e  $\mathbf{g}_2$  além do fato de que o *termo "Zeeman residual"*,  $\mathcal{H}'_z = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{s}$ , não comuta com o *termo de acoplamento de "exchange"* ( $-J_0 \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ ) e  $\mathcal{H}'_z$  tende assintoticamente a zero com  $|\mathcal{H}'_z|^2/|J_0|$ ).

Em princípio, desprezando  $J_0$  (visto que este contribui unicamente para a dependência térmica da amplitude do sinal de RPE alusivo ao tripleto  $S = 1$ ), as simulações pertinentes ao composto dinuclear  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  podem ser obtidas em termos de *sete* parâmetros: três valores principais concernentes às matrizes  $\mathbf{g}_1$  e  $\mathbf{g}_2$  (ambas as matrizes dotam dos mesmos valores principais; ou seja,  $g_{1,xx} = g_{2,xx} = g_{xx}$ ,  $g_{1,yy} = g_{2,yy} = g_{yy}$  e  $g_{1,zz} = g_{2,zz} = g_{zz}$ ), dois parâmetros escalares,  $D$  e  $E$ , alusivos à matriz  $\mathbf{D}$  e três valores principais,  $A_{xx}$ ,  $A_{yy}$  e  $A_{zz}$  (neste presente trabalho  $A_{xx} = A_{yy}$ ), pertinentes à matriz  $\mathbf{A}$  (*as sete quantidades mencionadas nesta frase encontram-se registradas na Tabela 6.2*). Todavia, em virtude dos sistemas de coordenadas cristalino  $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}^*)$  e molecular  $(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z})$  não serem congruentes, fez-se necessária, para melhoria significativa da simulação, a inserção de três ângulos de Euler  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  (*tais ângulos estão apresentados na Tabela 7.2 e ilustrados na Figura 7.3*) e, por conseguinte, as simulações pertinentes ao composto  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  foram obtidas em termos dos *dez* parâmetros seguintes:  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$ ,  $D$ ,  $E$ ,  $A_{xx} = A_{yy}$ ,  $A_{zz}$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . É pertinente salientar que os ângulos de Euler constituem três rotações consecutivas que, aplicadas ao sistema de coordenadas cristalino  $\mathbf{abc}^*$  (representado na Figura 7.3 pela simbologia  $\circ$ ), torna o mesmo congruente ao sistema de coordenadas molecular  $\mathbf{XYZ}$  (descrito na Figura 7.3 pela simbologia  $\bullet$ ). A seqüência de tais rotações é, usualmente, sumariada como:

1. Uma primeira rotação, por um ângulo  $\alpha$ , ao redor do eixo  $c^*$  constituinte do sistema de coordenadas *cristalino*  $\mathbf{abc}^*$  implica em um sistema de coordenadas  $\mathbf{a}'\mathbf{b}'\mathbf{c}'^*$ ;
2. Uma segunda rotação do mencionado sistema de coordenadas  $\mathbf{a}'\mathbf{b}'\mathbf{c}'^*$ , em torno do eixo  $b'$  por um ângulo  $\beta$ , resulta em um sistema de coordenadas  $\mathbf{a}''\mathbf{b}''\mathbf{c}''^*$ ;
3. Uma última rotação do sistema de coordenadas  $\mathbf{a}''\mathbf{b}''\mathbf{c}''^*$ , à volta do eixo  $c''^*$  por um ângulo  $\gamma$ , resulta no sistema de coordenadas *molecular*  $\mathbf{XYZ}$ .

É válido ressaltar que, à sucessão de rotações descritas nos itens acima se atribui, por razões patentes, a denominação “*convenção  $\mathbf{c}^*\mathbf{b}\mathbf{c}^*$* ” ou “*convenção  $\mathbf{b}$* ”.

Tabela 7.2. Ângulos de Euler  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  utilizados para especificar as rotações que conduzem o sistema de coordenadas *crystalino* ( $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}^*$ ) aos eixos principais do sistema de coordenadas *molecular* ( $\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}$ ).

<i>Ângulos de Euler</i>	<i>Unidade do tipo A</i>	<i>Unidade do tipo B</i>
$\alpha$ (ao redor do eixo $\mathbf{c}^*$ )	$(-53^\circ \pm 5^\circ)$	$(53^\circ \pm 5^\circ)$
$\beta$ (ao redor do eixo $\mathbf{b}'$ )	$(37^\circ \pm 3^\circ)$	$(37^\circ \pm 3^\circ)$
$\gamma$ (ao redor do eixo $\mathbf{c}''^*$ )	$(-90^\circ \pm 1^\circ)$	$(90^\circ \pm 1^\circ)$

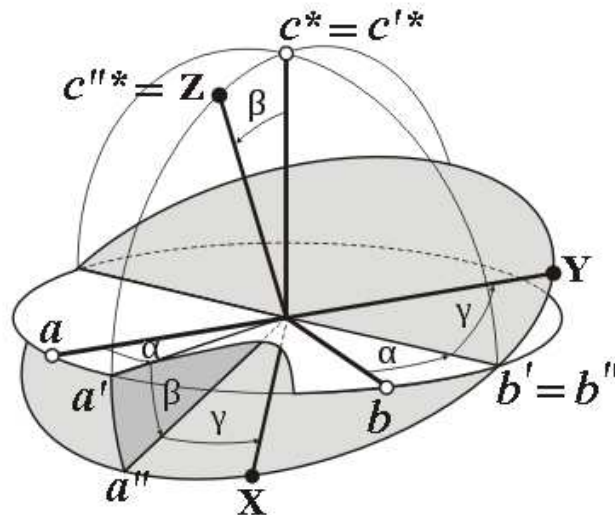


Figura 7.3. Orientação relativa entre os sistemas de coordenadas *crystalino* ( $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}^*$ ) e *molecular* ( $\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}$ ). (14) É pertinente clarificar que rotações no sentido *horário* reportam  $\alpha, \beta, \gamma > 0$  e rotações no sentido *anti-horário* referem-se a  $\alpha, \beta, \gamma < 0$ .



# 8 Conclusões

“The true mystery of the world is the visible, not the invisible. . .”

*Oscar Wilde*



## 8.1 Composto $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$

Este trabalho propôs-se a investigar acuradamente amostras, nas formas monocristalina e pulverizada, do composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ ,  $\text{TzTs} = N\text{-tiazol-2-yl-toluenosulfonamido}$ , através da técnica de *Ressonância Paramagnética Eletrônica* (RPE). (12) O composto em questão contém íons cúpricos,  $\text{Cu}^1$  e  $\text{Cu}^2$ , em unidades dinucleares *não-centro-simétricas*; estando tais íons cercados por quatro pontes  $\text{Cu}^1\text{-N-C-N-Cu}^2$  [vide Figura 2.2(a,b)]. O ajuste dos *dados experimentais obtidos por via espectroscopia de RPE* conforme a equação apresentada por Olivier Kahn (vide Eq. 5.1) acarretou na determinação do *parâmetro de interação antiferromagnética intradinuclear*  $J_0 = (-113 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$ ; estando este em conformidade com os valores  $J_0 = -121,3$  e  $-104,3 \text{ cm}^{-1}$  pertinentes a dois compostos, mencionados na referência (25), que dotam de pontes triatômicas *não-lineares*  $\text{-N-C-N-}$  bastante similares às pontes existentes no composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ . Ademais, a associação entre as *medidas de RPE* e o *ferramental computacional EasySpin* (14) (escrito para o *software MatLab*) propiciou determinar os *valores principais* concernentes às matrizes  $\mathbf{g}$  e  $\mathbf{D}$ ; onde a primeira refere-se à *interação Zeeman* e a última reporta as *interações spin-spin*

*anisotrópicas* (especialmente interações do tipo *dipolo-dipolo*) entre pares de íons Cu(II), distantes 2,786 Å, presentes em uma unidade dinuclear.

Certamente, o resultado mais interessante e original oriundo do composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  refere-se aos colapsos das ressonâncias *permitidas* nos planos  $ac^*$  e  $bc^*$ . Como previamente relatado, tais colapsos não ocorrem prontamente nos ângulos mágicos  $\theta_m = 54,7^\circ$  e  $\theta_m = 125,3^\circ$ , mas sim em uma vasta região angular que abrange desde  $\theta \approx 53^\circ$  até  $\theta \approx 65^\circ$  (para o *primeiro* colapso) e  $\theta \approx 118^\circ$  até  $\theta \approx 127^\circ$  (para o *segundo* colapso) [vide *insets* da Figura 5.8(a,b) e Figuras 5.10(a,b) e 7.2(a,b,c,d)]. Tal fenômeno, nunca antes observado, *passo a passo*, para agregados (“*clusters*”) dinucleares (ou *polinucleares*) de spins eletrônicos, é atribuído aos *acoplamentos de “exchange”* entre *uma determinada unidade dinuclear* e o “*meio*” constituído pelas unidades dinucleares vizinhas. É de grande valia ressaltar que tais acoplamentos geram uma interação estocástica capaz de igualar-se ao acoplamento dipolar quando a interação randômica fraca é maior do que o acoplamento *intradinuclear* anisotrópico. Nesta ocasião ocorre, subitamente, uma *transição de fase* e o acoplamento com o “*meio*” conduz à *decoerência* (**transição de fase quântica que colapsa a interação dipolar**). Através dos experimentos de RPE, realizados com amostras monocristalinas do composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ , foi possível observar apuradamente o fenômeno da decoerência previamente mencionado e, por via da utilização dos modelos de *P. W. Anderson* e *R. Kubo* (15)-(19), estimou-se o valor médio concernente ao *acoplamento de “exchange”*,  $|J'| = (0,060 \pm 0,015) \text{ cm}^{-1}$ , entre uma unidade dinuclear e a unidade dinuclear vizinha mais próxima. Constatou-se, também, que tal acoplamento dá-se através de um caminho químico que contém *cinco átomos diamagnéticos* incluindo uma fraca *ligação de hidrogênio* O–H...C [vide caminho **III** representado na Figura 2.3(a)]. É viável ressaltar que o valor aqui obtido para  $|J'|$  mostrou-se bastante compatível com os valores que foram adquiridos para conexões similares entre elementos Cu mononucleares presentes em complexos *cobre-aminoácido*, *cobre-peptídeo* (31), (53, 54), (56)-(60) e em *metaloproteínas* (61,62). É também importante salientar que, a *diminuição* da temperatura acarreta na *despopulação* das unidades dinucleares com *estado de spin*  $S = 1$  e na *população* das unidades dinucleares com *estado de spin*  $S = 0$ ; assim, como conseqüência de tal fato, o acoplamento de “*exchange*” desaparece e ocorre o surgimento de um padrão

hiperfino resolvido advindo da interação com os spins nucleares dos dois íons de Cu presentes na entidade dinuclear (vide medidas espectrais da amostra pulverizada exibidas na Figura 5.3).

Sumariando, o trabalho efetuado com o composto dinuclear  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ , além de propiciar a determinação de relevantes parâmetros físicos vinculados às *interações spin-spin anisotrópicas* e às *interações de “exchange”* que ocorrem no contexto *intradinuclear*, também reportou detalhadamente *efeitos mesoscópicos quânticos* em spins eletrônicos e, por conseguinte, o valor dos fracos *acoplamentos de “exchange”* pertinentes ao âmbito *interdinuclear* pôde ser estimado.

## 8.2 Composto $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$

Meticulosos estudos referentes ao composto dinuclear  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ , *tetrakis*( $\mu_2$ -*N*-3-trifluorometilfenilantranilato-*O,O'*)-*bis*(*di*-metilformamida)-*di*-cobre(ii), nas formas monocristalina e pulverizada, foram realizados por via *Ressonância Paramagnética Eletrônica* (RPE). (13) O composto em análise contém íons cúpricos,  $\text{Cu}^1$  e  $\text{Cu}^2$ , circundados por quatro pontes triatômicas *não*-lineares do tipo  $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$ ; estando os grupos *carboxilatos* ( $-\text{COO}^-$ ) na presença de ligantes *flufenamato* [vide Figuras 3.2 e 3.3(a,b)]. Também no tocante à amostra  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ , o *parâmetro de interação antiferromagnética intradinuclear*,  $J_0 = (-257 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$ , foi obtido através do ajuste dos *dados experimentais obtidos por via RPE* segundo a *equação 5.1* apresentada por *Olivier Kahn*. Novamente, a *junção medidas de RPE e ferramental computacional EasySpin* possibilitou determinar os *valores principais* pertinentes às matrizes  $\mathbf{g}$  e  $\mathbf{D}$ ; onde, como previamente mencionado,  $\mathbf{g}$  alude a *interação Zeeman* e  $\mathbf{D}$  refere-se às *interações spin-spin anisotrópicas* entre pares de íons  $\text{Cu}^1$  e  $\text{Cu}^2$ , distantes 2,619 Å, existentes em uma unidade dinuclear. Além da obtenção dos resultados citados na frase precedente, o pacote *EasySpin* também possibilitou simular acuradamente as *sete* linhas de ressonância características da estrutura hiperfina advinda de  $n = 2$  núcleos equivalentes de íons  $\text{Cu}^{2+}$  ( $I = \frac{3}{2}$ ) e, por conseguinte, os *valores principais* concernentes à matriz associada à *interação hiperfina*  $\mathbf{A}$  puderam ser precisamente determinados.

Em suma, pôde-se inferir que os espectros de RPE referentes ao composto dinuclear  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  retratam a presença de *duas unidades dinucleares magneticamente não-equivalentes*; retratação esta que aparece como *quatro transições permitidas*,  $M_s = \pm 1 \leftrightarrow M_s = 0$ , nas cercanias de (800 – 1000) mT e (1200 – 1300) mT e *duas transições proibidas*,  $M_s = +1 \leftrightarrow M_s = -1$ , ocorrentes em  $B_0$  ca. (500 – 600) mT.

### 8.3 Comparação entre $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ e $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$

Os valores do parâmetro  $J_0$  referentes às amostras  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  (que contêm pontes N–C–N) e  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  (que contêm pontes O–C–O) pulverizadas, indicaram que a *interação antiferromagnética*  $\text{Cu}^1 \cdots \text{Cu}^2$  *intradinuclear* concernente ao composto  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  é *superior* àquela referente ao composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  [ $J_0^{\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4} = (-113 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$  e  $J_0^{[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2} = (-257 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$ ]. Tal resultado mostrou estar em concordância com o fato da literatura vastamente notificar que compostos contendo pontes O–C–O comumente possuem valores de  $J_0$  superiores àqueles alusivos a compostos que contêm pontes N–C–N (vide, novamente, Tabela 6.1, N° 1–12).

No tocante aos valores principais da matriz  $\mathbf{D}$ , observou-se que o parâmetro escalar  $D$  concernente ao composto  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  apresentou um valor *superior* ao encontrado para o composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$  [ $D^{\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4} = (0,198 \pm 0,003) \text{ cm}^{-1}$  e  $D^{[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2} = (0,338 \pm 0,005) \text{ cm}^{-1}$ ]; ou seja, a *interação spin-spin anisotrópica intradinuclear* revelou ser *mais forte* quando se trata do composto  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ .

Por fim, foi possível constatar que, diferentemente do ocorrido no composto  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ , o empacotamento cristalino do composto  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$  não propicia o surgimento de um caminho químico que favoreça a interação de “*exchange*” entre unidades dinucleares *vizinhas*.

# Referências

- 1 BLEANEY, B.; BOWERS, K. D. Anomalous paramagnetism of copper acetate. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A: mathematical and physical sciences**, v. 214, n. 1119, p. 451–465, 1952.
- 2 KAHN, O. **Molecular magnetism**. New York: VCH, 1993. 380 p.
- 3 LIS, T. Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate. **Acta Crystallographica. Section B: structural science**, v. 36, n. 9, p. 2042–2046, 1980.
- 4 HOLM, R. H.; KENNEPOHL, P.; SOLOMON, E. I. Structural and functional aspects of metal sites in biology. **Chemical Reviews**, v. 96, n. 7, p. 2239–2314, 1996.
- 5 SOLOMON, E. I.; SUNDARAM, U. M.; MACHONKIN, T. E. Multicopper oxidases and oxygenases. **Chemical Reviews**, v. 96, n. 7, p. 2563–2606, 1996.
- 6 WEDER, J. E. et al. Copper complexes of non-steroidal anti-inflammatory drugs: an opportunity yet to be realized. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 232, n. 1–2, p. 95–126, 2002.
- 7 WERNSDORFER, W. et al. Exchange-biased quantum tunnelling in a supramolecular dimer of single-molecule magnets. **Nature**, v. 416, n. 6879, p. 406–409, 2002.
- 8 WERNSDORFER, W. et al. Spin-spin cross relaxation in single-molecule magnets. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 19, p. 197201(1–4), 2002.
- 9 HILL, S. et al. Quantum coherence in an exchange-coupled dimer of single-molecule magnets. **Science**, v. 302, n. 5647, p. 1015–1018, 2003.
- 10 BARBARA, B. Condensed-matter physics - Two bodies are better than one. **Nature**, v. 421, n. 6918, p. 32–33, 2003.
- 11 VERDAGUER, M. Rational synthesis of molecular magnetic materials: a tribute to Olivier Kahn. **Polyhedron: The International Journal for Inorganic and Organometallic Chemistry**, v. 20, n. 11–14, p. 1115–1128, 2001.

- 12 NAPOLITANO, L. M. B. et al. Isotropic and anisotropic spin-spin interactions and a quantum phase transition in a dinuclear Cu(II) compound. **Physical Review B: condensed matter and materials physics**, v. 77, n. 21, p. 214423(1–4), 2008.
- 13 NAPOLITANO, L. M. B.; TORRE, M. H.; NASCIMENTO, O. R. Electron paramagnetic resonance studies at X- and Q-band of the dinuclear compound [Cu(flu)<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub>. In press.
- 14 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.
- 15 ANDERSON, P. W.; WEISS, P. R. Exchange narrowing in paramagnetic resonance. **Reviews of Modern Physics**, v. 25, n. 1, p. 269–276, 1953.
- 16 ANDERSON, P. W. A mathematical model for the narrowing of spectral lines by exchange or motion. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 9, n. 3, p. 316–339, 1954.
- 17 KUBO, R.; TOMITA, K. A general theory of magnetic resonance absorption. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 9, n. 6, p. 888–919, 1954.
- 18 KUBO, R. A stochastic theory of line-shape and relaxation. In:\_\_\_\_\_ . **Fluctuation, relaxation, and resonance in magnetic systems**. Edinburgh: Oliver and Boyd, 1962. p. 23–68.
- 19 KUBO, R. A stochastic theory of line shape. In:\_\_\_\_\_ . **Stochastic processes in chemical physics, advances in chemical physics**. New York: Wiley, 1969. p. 101–127.
- 20 CABALEIRO, S. et al. Synthesis and structure of the dimeric copper(II) complex tetrakis[N-thiazol-2-yl-(4-methylphenyl)sulfonamidate]dicopper(II). **Journal of Chemical Crystallography**, v. 38, n. 1, p. 71–75, 2008.
- 21 ARDUENGO, A. J. et al. A bis(carbene) proton complex - Structure of a C-H-C hydrogen-bond. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 1, p. 572–573, 1995.
- 22 PLATTS, J. A.; HOWARD, S. T.; WOZNIAK, K. Quantum chemical evidence for C–H···C hydrogen bonding. **Chemical Communications**, n. 1, p. 63–64, 1996.

- 23 STEINER, T. The hydrogen bond in the solid state. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 1, p. 48–76, 2002.
- 24 FARRUGIA, L. J. ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, n. 5–1, p. 565–565, 1997.
- 25 CEJUDO-MARÍN, R. et al. Functional superoxide dismutase mimics. Structural characterization and magnetic exchange interactions of copper(II)-N-substituted sulfonamide dimer complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 43, n. 21, p. 6805–6814, 2004.
- 26 FACCHIN, G. et al. Crystal structure and spectroscopic behaviour of a binuclear copper(II) complex of flufenamic acid and dimethylformamide. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie - ZAAC**, v. 624, n. 12, p. 2025–2028, 1998.
- 27 MATLAB: the language of technical computing. Version 6.5. Natick–Ma: The MathWorks, 2008.
- 28 ATHERTON, N. M. **Principles of magnetic resonance**. New York: Ellis Horwood, PTR Prentice Hall, 1993. 585 p.
- 29 WEIL, J. A.; BOLTON, J. R.; WERTZ, J. E. **Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications**. New York: Wiley, 1994. 568 p.
- 30 BENCINI, A.; GATTESCHI, D. **EPR of exchange coupled systems**. Berlin; New York: Springer-Verlag, 1990. 287 p.
- 31 CALVO, R. EPR measurements of weak exchange interactions coupling unpaired spins in model compounds. **Applied Magnetic Resonance**, v. 31, p. 271–299, 2007.
- 32 KAHN, O. **Magneto structural correlations in exchange coupled systems**. Dordrecht: Reidel, 1985. 616 p.
- 33 ELMALI, A. The magnetic super-exchange coupling in copper(II) acetate monohydrate and a redetermination of the crystal structure. **Turkish Journal of Physics**, v. 24, p. 667–672, 2000.
- 34 UEKUSA, H. et al. Magneto-structural corrections of dimeric copper(II) trichloroacetates. **Acta Crystallographica. Section B: structural science**, v. 48, n. 5, p. 650–667, 1992.

- 35 KAWATA, T. et al. Magneto-structural correlation in dimeric copper(II) benzoates. **Acta Crystallographica. Section B: structural science**, v. 48, n. 3, p. 253–261, 1992.
- 36 PORTER, L. C.; DOEDENS, R. J. Preparation, structure, and magnetic properties of dimeric copper(II) tribromoacetate adducts. Influence of the substituent R on the magnetic behavior of the series of dimers  $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CR})_2\text{L}]_2$  (R = H, CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, CBr<sub>3</sub>). **Inorganic Chemistry**, v. 23, n. 8, p. 997–999, 1984.
- 37 DE MEESTER, P.; FLETCHER, S. R.; SKAPSKI, A. C. Refined crystal structure of the tetra- $\mu$ -acetato-bis-aquodicopper(II). **Journal of the Chemical Society: dalton transactions**, p. 2575–2578, 1973.
- 38 FIGGIS, B. N.; MARTIN, R. L. Magnetic studies with copper(II) salts. Part I. Anomalous paramagnetism and  $\delta$ -bonding in anhydrous and hydrated copper(II) acetates. **Journal of the Chemical Society**, n. OCT, p. 3837–3846, 1956.
- 39 MORELAND, J. A.; DOEDENS, R. J. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of a dimeric quinoline adduct of copper(II) trifluoroacetate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, n. 3, p. 508–513, 1975.
- 40 TARKHOVA, T. N.; ABLOV, A. V. Crystal structure of  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  adduct of copper acetate with quinoline. **Soviet Physics-Crystallography (English Translation)**, v. 13, n. 4, p. 521–&, 1969.
- 41 YABLOKOV, Y. V. et al. Exchange interactions and structure of anhydrous substituted copper alkanoates. **Doklady Akademii Nauk SSSR**, v. 180, n. 3, p. 659–&, 1968.
- 42 STEWARD, O. et al. Carboxysilanes and -germanes. 5. copper(II) complexes of carboxysilanes and -germanes: structure and magnetic properties. Crystal structure of tetrakis( $\mu$ -phenyldimethylsilanecarboxylato)bis[aquocopper(II)]. **Inorganic Chemistry**, v. 25, n. 6, p. 771–777, 1986.
- 43 CEJUDO-MARÍN, R. et al. DNA cleavage reaction induced by dimeric copper(II) complexes of *N*-substituted thiazole sulfonamides. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 100, n. 1, p. 70–79, 2006.
- 44 GUTIÉRREZ, L. et al. 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  $\acute{\iota}$ -carboxylato, NCN-bridged dinuclear copper compound. **Inorganic Chemistry**, v. 40, n. 13, p. 3089–3096, 2001.



- 45 EasySpin–Version 3.0.0, 7 Dec 2008. Disponível em: <<http://www.easyspin.org/>>. Acesso em: 20 Mar. 2009.
- 46 ABRAGAM, A. **The principles of nuclear magnetism**. Oxford: Clarendon Press, 1961. 599 p.
- 47 PILBROW, J. R. **Transition ion electron paramagnetic resonance**. Oxford: Clarendon Press, 1990. 717 p.
- 48 PAKE, G. E. **Paramagnetic resonance, an introductory monography**. New York: W.A. Benjamin, 1962. 205 p.
- 49 WEIL, J. A. Tensors in magnetic resonance spectroscopy. **EPR Newsletter**, v. 17, n. 1, p. 13–14, 2007.
- 50 VAN VLECK, J. H. The dipolar broadening of magnetic resonance lines in crystals. **Physical Review**, v. 74, n. 9, p. 1168–1183, 1948.
- 51 LEVSTEIN, P. R.; CALVO, R. Superexchange coupling mediated by carboxylate and hydrogen bridges in copper amino-acid complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 29, n. 8, p. 1581–1583, 1990.
- 52 PASSEGGI, M. C. G.; CALVO, R. Evaluation by EPR of the exchange interactions coupling anisotropic spins at symmetry-related sites in paramagnetic crystals. **Journal of Magnetic Resonance. Series A**, v. 114, n. 1, p. 1–11, 1995.
- 53 MARTINO, D. M.; PASSEGGI, M. C. G.; CALVO, R. Magnetic interactions in Cu(L-isoleucine)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. An EPR measurement. **Physical Review B: condensed matter and materials physics**, v. 52, n. 13, p. 9466–9476, 1995.
- 54 MARTINO, D. M. et al. EPR spectroscopy and exchange interaction parameters in Cu(glycine)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. **Physica B**, v. 225, n. 1–2, p. 63–75, 1996.
- 55 BRONDINO, C. D. et al. Exchange interaction between copper(II) ions through glutamic acid molecules. **Inorganic Chemistry**, v. 32, n. 10, p. 2078–2084, 1993.
- 56 COSTA-FILHO, A. J. et al. Magnetic properties of carboxylate-bridged ferromagnetic copper(II) chains coupled by cation- $\pi$  interactions. **Journal of Physical Chemistry B: condensed matter, materials, surfaces, interfaces and biophysical**, v. 105, n. 21, p. 5039–5047, 2001.

- 57 COSTA-FILHO, A. J.; NASCIMENTO, O. R.; CALVO, R. Electron paramagnetic resonance study of weak exchange interactions between metal ions in a model system: Cu(II)Gly-Trp. **Journal of Physical Chemistry B: condensed matter, materials, surfaces, interfaces and biophysical**, v. 108, n. 27, p. 9549–9555, 2004.
- 58 SANTANA, R. C. et al. Single crystal EPR study of electronic structure and exchange interactions for copper(II)(L-arginine)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)·(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>: a model system to study exchange interactions between unpaired spins in proteins. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 99, n. 2, p. 415–423, 2005.
- 59 VIEIRA, E. D. et al. Weak exchange interaction supported by a biologically relevant long chemical bridge in a Cu-peptide model compound. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 7, p. 2942–2947, 2006.
- 60 CHAGAS, E. F. et al. Magnetic properties of ferromagnetic quasi-1D copper-peptide compounds: Exchange interactions and very low temperature phase transitions. **Journal of Physical Chemistry B: condensed matter, materials, surfaces, interfaces and biophysical**, v. 110, n. 15, p. 8052–8063, 2006.
- 61 CALVO, R. et al. EPR study of the molecular and electronic structure of the semiquinone biradical Q<sub>A</sub><sup>-</sup>Q<sub>B</sub><sup>-</sup> in photosynthetic reaction centers from Rhodobacter sphaeroides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 30, p. 7327–7341, 2000.
- 62 CALVO, R. et al. EPR study of the semiquinone biradical Q<sub>A</sub><sup>-</sup>Q<sub>B</sub><sup>-</sup> in photosynthetic reaction centers of Rhodobacter sphaeroides at 326 GHz: Determination of the exchange interaction  $J_0$ . **Journal of Physical Chemistry B: condensed matter, materials, surfaces, interfaces and biophysical**, v. 105, n. 19, p. 4053–4057, 2001.

# Apêndice A $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ : Características Cristalográficas

A Tabela A.1 subsequente, extraída do artigo escrito por *Cabaleiro et al.* (20), sumaria dados cristalográficos e detalhes estruturais referentes ao composto metálico  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ .

Tabela A.1. Dados cristalográficos e detalhes estruturais referentes ao composto metálico  $\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$ . (20)

Identification code	$\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4$
CCDC deposit n°	654012
Empirical formule	$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_8$
Formula weight	1140.33
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 17.3888(9)$ Å $b = 16.3003(9)$ Å $c = 18.3679(9)$ Å $\beta = 114.3640(10)^\circ$
Volume	4742.6(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.597 mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.309 mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	2328
Crystal size	0.47 × 0.44 × 0.36 mm
$\theta$ range for data collection	1.74 – 29.86°
Index ranges	$-14 \leq h \leq 24$ , $-21 \leq k \leq 21$ , $-22 \leq l \leq 13$
Reflections collected/unique	26,319/10,521 [ $R(\text{int}) = 0.0304$ ]
Completeness to $2\theta = 48.0^\circ$	96.3 %
Max. and min. transmission	1.00 and 0.87
Data/restraints/parameters	10521/0/599
Goodness-of-fit on $F^2$	0.875
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0370$ , $wR_2 = 0.0751$
$R$ indices (all data)	$R_1 = 0.0800$ , $wR_2 = 0.0841$
Largest diff. peak and hole	0.277 and -0.320 e.Å <sup>-3</sup>

# Apêndice B $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ : Características Cristalográficas

A Tabela B.1 subsequente, extraída do artigo escrito por *Facchin et al.* (26), sumaria dados cristalográficos e detalhes estruturais concernentes ao composto metálico  $[\text{Cu}(\text{flu})_2\text{DMF}]_2$ .

Tabela B.1. Dados cristalográficos e detalhes estruturais pertinentes ao composto metálico [Cu(flu)<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub>. (26)

Identification code	<b>[Cu(flu)<sub>2</sub>DMF]<sub>2</sub></b>
Empirical formule	C <sub>62</sub> H <sub>50</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub>
Formula weight	696.89
Temperature	283 – 303 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 12.727(4) Å <i>b</i> = 9.263(1) Å <i>c</i> = 26.940(3) Å <i>β</i> = 102.83(2)°
Volume	3096.668 Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.495 mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.786 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	1420
<i>θ</i> range for data collection	1.55 – 27.99°
Index ranges	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 12, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 35
Reflections collected	8084
Independent reflections	5810 [R <sub>symm</sub> = 0.031]
Observed reflections [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	3018
Data/restraints/parameters	5810/0/416
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.063
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.064, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.151
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.149, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.194