

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Antônio Lenito Soares Júnior

**ANÁLISE ESTRUTURAL DE COMPLEXOS METÁLICOS
DERIVADOS DO ÁCIDO 4-AMINO-2-HIDROXIBENZÓICO**

Belo Horizonte

2012

UFMG/ICE_x/DQ 912
D. 511

Antônio Lenito Soares Júnior

**ANÁLISE ESTRUTURAL DE COMPLEXOS METÁLICOS
DERIVADOS DO ÁCIDO 4-AMINO-2-HIDROXIBENZÓICO**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de
Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do
grau de Mestre em Química – Físico-Química.

Belo Horizonte

2012

S676a Soares Júnior, Antônio Lenito
2012 Análise estrutural de complexos metálicos derivados
D do ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico / Antônio Lenito
Soares Júnior. 2012.
xi, 102 f. : il.

Orientador: Heitor Avelino de Abreu.
Coorientadora: Renata Diniz.

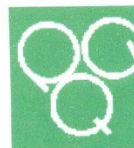
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.
Bibliografia: 98-102.

1. Físico-química - Teses 2. Complexos metálicos -
Teses 3. Raios X - Difração - Teses 4. Compostos de
coordenação - Teses 5. Química supramolecular - Teses
I. Abreu, Heitor Avelino de, Orientador II. Diniz,
Renata, Coorientadora III. Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



"Análise Estrutural de Complexos Metálicos Derivados do Ácido 4-Amino-2-Hidroxibenzóico"

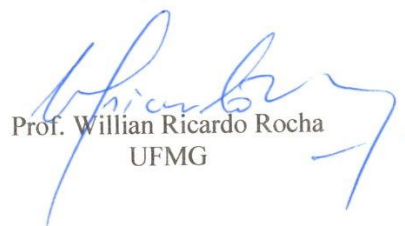
Antônio Lenito Soares Junior

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Heitor Avelino de Abreu - Orientador
UFMG


Profa. Renata Diniz - Co-Orientadora
UFJF


Prof. Alexandre Amaral Leitão
UFJF


Prof. Willian Ricardo Rocha
UFMG

Belo Horizonte, 27 de julho de 2012.

Este trabalho foi desenvolvido sob orientação
do Prof Dr. Heitor Avelino de Abreu.

Aos meus pais Lenito e Meire.

Agradecimentos

Ao professor Heitor Avelino De Abreu pela orientação, conselhos, comprometimento e dedicação no trabalho e amizade.

A professora Renata Diniz pelos primeiros passos na vida científica, orientação, empenho no trabalho e amizade.

Aos professores Vinícius Caliman, Rubén Dario e Glaura Goulart pela essencial colaboração no desenvolvimento da parte experimental do trabalho.

Ao professor Humberto Osório Stumpf, coordenador do curso de Pós-graduação em Química da UFMG.

Às funcionárias Paulete, Lilian e Katia pela amizade e ajuda nas questões burocráticas.

Aos meus pais, Lenito e Meire, pela oportunidade do estudo, aos bons e serenos conselhos dados na formação de meu caráter. Meu eterno amor e agradecimento!

Às minhas irmãs, Meiriane e Meirilene, pelo carinho, amor, compreensão e por tantas ajudas.

A minha namorada, Carol, pelo amor, meiguice, companheirismo e compreensão.

Aos mais que amigos, irmãos que a vida me proporcionou: Paulo, Felipe Silveira, Luiz Felipe, Laís, Tatiana e Marco di Giovanni, pelo carinho e amizade.

Aos doutores Cláudio de Oliveira e Maurício Chagas, pelas colaborações e discussões no decorrer do trabalho.

Aos amigos de laboratório GPQIT, Aline, Pamela, Egon, Mateus, Rodrigues, Maicon, Guilherme, Renaldo, Maurício e Cláudio, pela recepção no laboratório e agradável convivência.

Aos amigos do laboratório 261, Meiriane, Darliane, Ligiane e Marcelo, pelas agradáveis conversas durante as sínteses.

Aos professores da graduação da UFJF, em especial ao Luiz Fernando Cappa de Oliveira, Renata Diniz, Renato Camargo Matos e Rosana Colombara, pelos ensinamentos e amizade.

Aos amigos da UFJF em especial do grupo NEEM. A amiga doutoranda Maria Clara pela amizade e palavras de incentivos.

Ao professor Nilvado Speziali e ao técnico Alexandre Melo, pela valiosa colaboração nas medidas de raios X por policristais.

Ao professor Carlos Basílio e colegas do LabCri, pela medidas de raios X por monocristais e sugestões para elucidação da estrutura cristalina.

A todos que não menciono, mas que acreditaram em mim.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES, Fapemig e INCT ACQUA pelo apoio financeiro.

Índice

Índice das Figuras	III
Índice das Tabelas.....	VIII
Acrônimos.....	IX
Resumo	X
<i>Abstract</i>	XI
Capítulo 1 : Introdução.....	1
Capítulo 2 : Aspectos Teóricos	9
2.1 - Cristalografia	9
2.1.1 - Raios X.....	9
2.1.2 - Lei de Bragg.....	10
2.1.3 - Difração de Raios X.....	11
2.1.4 - Problema das Fases	18
2.1.4.1 - Método de Patterson.....	18
2.1.4.2 - Métodos Diretos	21
2.2 - Simulações teóricas	22
2.2.1 - Método Hartree-Fock.....	22
2.2.2 - Teoria do Funcional de Densidade	25
2.2.2.1 - Equações de Kohn-Sham	26
2.2.2.2 - Potencial de troca-correlação	27
2.2.3 – Sistemas periódicos - Base de ondas planas.....	28
2.2.4 – Zona de Brillouin	31
2.2.5 – Aproximação do Pseudopotencial.....	33
2.2.5.1 – Pseudopotenciais ultrasuaves	34
Capítulo 3 : Parte Experimental e Metodologias	36
3.1 – Sínteses	36
3.2 – Instrumentação	37
3.2.1 – Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)	38
3.2.2 – Análise Termogravimétrica.....	38
3.2.3 – Análise por Espectroscopia Vibracional	38
3.2.4 – Análise por Espectroscopia Eletrônica.....	38

3.2.5 – Espectrometria de Absorção Atômica.....	39
3.2.6 - Difração de Raios X - Monocristais.....	39
3.2.7 - Difração de Raios X - Policristais.....	39
3.3 – Metodologia de Cálculo.....	40
Capítulo 4 : Resultados Experimentais e Discussão	41
4.1 – Complexo $Zn(PAHB)_2$	41
4.2 – Complexo $Cu(PAHB)_2$	64
Capítulo 5 : Resultados Teóricos e Discussão	76
5.1 – Complexo $Zn(PAHB)_2$	76
5.2 – Complexo $Cu(PAHB)_2$	90
Capítulo 6 : Conclusões	95
Capítulo 7 : Referências Bibliográficas	98

Índice das Figuras

Figura 1.1: Número de artigos publicados ao longo dos últimos 13 anos. Pesquisa essa realizadas na página de internet <i>Web of Science</i> com as palavras chave <i>hydrogen bond</i> e <i>pi stacking</i> . Pesquisa realizada em 01 de março de 2012.....	2
Figura 1.2: Fórmula estrutural do ácido 4-amino-2-hidroxidobenzóico (PAHB).....	3
Figura 1.3: Polímeros de coordenação: (a) uni (b) bi (c) tridimensionais.....	4
Figura 1.4: Algumas das possíveis formas de coordenação do PAHB. M é um cátion, pertencente aos metais de transição.....	4
Figura 1.5: Ligação de hidrogênio entre os átomos A e B. a) Ligação de hidrogênio fraca ou moderada e b) Ligação de hidrogênio forte.....	5
Figura 1.6: Distâncias interatômicas para (a) o caso em que ocorre apenas uma interação de Van der Waals; (b) a ligação de hidrogênio e (c) um contato de Van der Waals sem a presença de um átomo de hidrogênio. ⁴⁴	6
Figura 1.7: Separação interplanar entre planos de grafenos na formação da grafite.....	7
Figura 2.1: Primeira imagem usando raios X: a mão e o anel da esposa de W. C. Röntgen. ⁵⁷	10
Figura 2.2: Geometria da lei de Bragg para difração de raios X a partir de um conjunto de planos de um cristal, com distância interplanar igual a d_{hkl} . ⁵⁹	11
Figura 2.3: (a) Rede recíproca sendo completada pela adições de camadas a partir do primeiro plano. (b) Geometria na construção da Esfera de Ewald, mostrando a identidade com a Lei de Bragg. ⁵⁹	13
Figura 2.4: Representação esquemática de dois centros espalhadores localizados em O e O', sendo s e s_0 vetores unitários. Portanto $AO = -r.s_0$ e $BO = r.s$. ⁶¹	14
Figura 2.5: Diagrama de Argand com n ($n = 6$) ondas espalhadas por centros espalhadores com seus respectivos fatores de espalhamento atômico (f), o somatório das mesmas dará origem ao fator de estrutura (F). ^{53,59}	16
Figura 2.6: Diagrama de Argand com dois átomos pesados (com o fator de espalhamento atômico f_1 e f_2) e seis átomos leves contribuindo ao fator de estrutura (F). Os dois átomos pesados têm maiores relevâncias ao F . ⁶¹	20
Figura 2.7: Fatores de espalhamento atômico para titânio (Ti), silício (Si) e oxigênio (O) em função de $\sin\theta/\lambda$. ⁵⁹	22

Figura 2.8: Interdependência das variáveis básicas da DFT. ⁶³	25
Figura 2.9: (a) Célula unitária hipotética sendo descrita pelos vetores de rede no espaço recíproco e (b) célula unitária em duas dimensões escolhida a partir dos pontos de difração no espaço recíproco com a representação de duas outras células unitárias geradas por vetores de translação $\vec{R}$ a partir da célula original, célula 1 é descrita pelo vetor de translação $\vec{T}=2\vec{a}^* + 0\vec{b}^*$ e a segunda (2) pelo vetor $\vec{T}=1\vec{a}^* - 3\vec{b}^*$	29
Figura 2.10: Os pontos do lado direito da figura são pontos da rede recíproca do cristal. O vetor k é traçado na direção do feixe incidente e a origem é escolhida para que o vetor k termine em um ponto da rede recíproca. Desenha-se uma esfera de raio $k = 2\pi/\lambda$ com o centro na origem. Um feixe difratado será formado se a superfície desta contiver qualquer outro ponto da rede recíproca. A superfície esférica mostrada na figura contém um ponto ligado à extremidade de k pelo vetor G da rede recíproca. O feixe é difratado na direção $k' = k + G$. O ângulo θ é o ângulo de Bragg, proposta pela primeira vez por Ewald, Figura 2.3 b. ⁷⁴	31
Figura 2.11: (a) Pontos de rede recíproca nas proximidades do ponto O, a origem da rede recíproca. O vetor da rede recíproca G_C liga o ponto O ao ponto C; o vetor G_D liga o ponto O ao ponto D. Os planos 1 e 2 são planos bissetores de G_C e G_D , respectivamente. Qualquer vetor ligando a origem ao plano 1, como k_1 , satisfaz a condição de difração $k_1 \cdot (\frac{1}{2} G_C) = (\frac{1}{2} G_C)^2$. Qualquer vetor ligando a origem ao plano 2, como k_2 , satisfaz a condição de difração $k_2 \cdot (\frac{1}{2} G_D) = (\frac{1}{2} G_D)^2$. (b) A <i>Primeira Zona de Brillouin</i> é o menor volume limitado por planos perpendiculares ao ponto médio de vetores da rede recíproca traçados a partir da origem. ⁷⁴	32
Figura 2.12: Esquema como potencial eletrônico e sua correspondente função de onda para todos os elétrons (linha continua) e para os pseudoelétrons (linha tracejada). O valor do raio dos elétrons do caroço foi denominado de r_c . ⁷⁵	34
Figura 3.1: Esquema da síntese dos complexos de coordenação com o ligante 4-amino-2-hidroxidobenzóico (PAHB): a) Zinco II (Zn^{2+}) e b) Cobre II (Cu^{2+}).....	37
Figura 4.1: Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante PAHB e do complexo $Zn(PAHB)_2$	43
Figura 4.2: Espectro Raman do ligante PAHB e do complexo $Zn(PAHB)_2$	44
Figura 4.3: Análise termogravimétrica do complexo $Zn(PAHB)_2$	45
Figura 4.4: (a) Monocristal do complexo de $Zn(PAHB)_2$ fixado ao <i>loop</i> que é preso a cabeça goniométrica durante a medida de raios X por monocristais. (b) e (c) Observam-se duas perspectivas do monocristal com suas faces indexadas e os vetores de rede no espaço recíproco.	47

Figura 4.5: Imagem da difração de raios X do complexo $Zn(PAHB)_2$ em diferentes planos do cristal (indicados pelos índices de Miller em frente a letra das imagens). Os pontos de rede no espaço recíproco, tais pontos irão determinar a célula unitária. (a), (b) e (c) visão das imagens ao longo do eixo cristalográfico a e (d), (e) e (f) visão das imagens ao longo do eixo cristalográfico b . (a), (d), (e) e (f) regiões demarcadas com retângulos vermelhos existem intensidades observadas entre os pontos de difração, denominada no texto de regiões contínuas. 50

Figura 4.6: Célula unitária do complexo $Zn(PAHB)_2$. Esferas maiores representam os cátion (Zn^{2+}) – alaranjado – esferas menores representam moléculas de água – vermelho. 53

Figura 4.7: Tabela Internacional de cristalografia, volume A, Simetria de grupo espacial, 5ª edição, editado por Theo Hahn, pag. 283 – grupo espacial Pbam.⁷⁹ 53

Figura 4.8: Sítio de coordenação do complexo $Zn(PAHB)_2$. Operação de simetria $i(x+1/2, -y+1/2, 1-z)$, $ii(x+1/2, -y+1/2, -z)$ 55

Figura 4.9: Geometria assumida pelo cátion central: pirâmide de base quadrada distorcida.⁸¹⁻⁸⁴ Operação de simetria $i(x+1/2, -y+1/2, 1-z)$, $ii(x+1/2, -y+1/2, -z)$ 56

Figura 4.10: (a) Polímero 2D, vista ao longo do eixo b . (b) Arranjo polimérico 3D conseguido por ligações de hidrogênio intermoleculares (linhas vermelhas e azuis) das moléculas de água (representado pelas esferas em cinza). Nas duas figuras foram excluídos os átomos de hidrogênios e em (a) foram excluídas as moléculas de água presente na região central, para melhor visualização. 58

Figura 4.11: Topologia do polímero 2D. Espaços vazios na rede polimérica destacado em preto. Círculos maiores em amarelo estão representados os cátions, moléculas de água de hidratação e de coordenação, assim como os átomos de hidrogênio foram excluídos para melhor visualização. 59

Figura 4.12: (a) e (b) está sendo mostrado a ligação de hidrogênio intramolecular, representado pelo pontilhado azul, de moléculas cristalograficamente independentes. As moléculas que completam o sítio de coordenação foram retiradas para melhor visualização dessa interação, a célula unitária representa apenas a direção dos eixos cristalográficos. (c) Ligações de hidrogênio intermolecular (linhas vermelhas e azuis), interligando os polímeros 2D e criando uma rede polimérica em três dimensões, os cátions são representados pelas maiores circunferências, os átomos de hidrogênio das moléculas de água envolvidos nas ligações de hidrogênios estão mostrados pelas cores amarelas. Operação de simetria: $iii(x-1/2, -y+1/2, 1-z)$ e $iv(x-1/2, -y+1/2, -z)$ 61

Figura 4.13: Distâncias centroide-centroide e interplanar de anéis vizinhos do PAHB apos a cristalização. 63

Figura 4.14: Espectro na região do UV/Vis do $Zn(PAHB)_2$ no estado sólido. 64

Figura 4.15: Espectro na região do infravermelho do ligante PAHB e do complexo $Cu(PAHB)_2$.	67
Figura 4.16: Espectro Raman do ligante PAHB e do complexo $Cu(PAHB)_2$.	67
Figura 4.17: Análise termogravimétrica do complexo $Cu(PAHB)_2$.	68
Figura 4.18: (a) Monocristal do complexo de $Cu(PAHB)_2$ fixado ao <i>loop</i> que é preso à cabeça goniométrica durante a medida. (b) e (c) Observam-se duas perspectivas do monocristal com suas faces indexadas e os vetores de rede do espaço recíproco.	69
Figura 4.19: Difratoograma do $Cu(PAHB)_2$. Em destaque está o pico de maior intensidade, o mesmo está centrado em $13,15^\circ$ em 2θ sendo assimétrico.	71
Figura 4.20: Difratoograma ajustado (em preto - calculado) ao obtido experimentalmente (em vermelho - observado), picos de Bragg (em verde) e a diferença entre os difratogramas calculado e experimental (em azul).	72
Figura 4.21: Complexo de $Cu(PAHB)_2$ após o refinamento do material policristalino pelo modelo de Rietveld.	73
Figura 4.22: Espectro na região do UV/Vis do $Cu(PAHB)_2$ no estado sólido.	75
Figura 5.1: Variação da amostragem de pontos k , baseado no tempo de processamento de um ciclo <i>scf</i> , número de pontos k e a menor energia do sistema $Zn(PAHB)_2$.	77
Figura 5.2: Variação da energia do raio de corte da energia cinética para uma mesma malha de pontos k para o sistema $Zn(PAHB)_2$. A energia do raio de corte escolhido foi de 60 Ry.	77
Figura 5.3: Reação de desidratação do $Zn(PAHB)_2$.	78
Figura 5.4: (a) Estrutura polimérica em uma dimensão do sólido $Zn(PAHB)_2$ - $Zn(PAHB)_2$ -1D. (b) Estrutura polimérica em duas dimensões do sólido $Zn(PAHB)_2$ - $Zn(PAHB)_2$ -2D. Átomos de hidrogênio e as moléculas de águas de hidratação foram omitidos para melhor visualização.	80
Figura 5.5: Células unitárias: (a) após o refinamento dos dados experimentais, (b) após a otimização teórica da estrutura $Zn(PAHB)_2$ -1D e (c) após a otimização teórica da estrutura $Zn(PAHB)_2$ -2D.	82
Figura 5.6: Geometria assumida pelo cátion central na proposta $Zn(PAHB)_2$ -2D é piramidal quadrática distorcida.	84
Figura 5.7: (a) Ligações de hidrogênio intramoleculares fracas, representadas pelo pontilhado azul, interligando as folhas do polímero 2D. (b) Ligações de hidrogênio intermoleculares moderadas (pontilhado preto) formando um anel de seis membros. Em	

azul estão representadas as ligações de hidrogênio fracas entre os átomos de hidrogênio da amina e o de oxigênio da molécula de água de hidratação. 85

Figura 5.8: Densidade de estado total e projetado do $Zn(PAHB)_2-2D$ 87

Figura 5.9: Primeira zona de Brillouin com a descrição dos pontos de alta simetria no espaço recíproco: Γ (0; 0; 0), X (0,5; 0; 0), Y (0; 0,5; 0), Z (0; 0; 0,5), S (0,5; 0,5; 0), U (0,5; 0; 0,5), T (0; 0,5; 0,5), R (0,5; 0,5; 0,5)..... 88

Figura 5.10: (a) Estrutura de banda do $Zn(PAHB)_2-2D$, retângulo em azul mostra a região ampliada mostrada na figura (b). (b) Estrutura de banda ampliada para uma melhor visualização da região de energia de gap (E_g). BV assinala a banda de valência e BC a banda de condução..... 89

Figura 5.11: Transição eletrônica: (a) direta e (b) indireta.⁸⁷ 90

Figura 5.12: Densidade de estado total e projetado do $Cu(PAHB)_2-2D$, com os respectivos estados dos elétrons: spin *up* e spin *down*. 91

Figura 5.13: (a) Estrutura de banda do $Cu(PAHB)_2-2D$, retângulo em azul mostra a região ampliada mostrada na figura (b), lembrando que os elétrons são tratados de acordo com o seu número quântico magnético de spin: spin *up* e spin *down*. (b) Estrutura de banda ampliada para uma melhor visualização da região de energia de gap (E_g). BV assinala a banda de valência e BC a banda de condução..... 93

Índice das Tabelas

Tabela 4.1: Atribuições dos modos vibracionais do ligante PAHB e o complexo $Zn(PAHB)_2$	44
Tabela 4.2: Resultados de análise elementar de CHN do complexo $Zn(PAHB)_2$	45
Tabela 4.3: Dados cristalográficos do complexo $Zn(PAHB)_2$	47
Tabela 4.4: Átomos refinados, sua respectiva posição dentro da célula unitária (coordenadas cristalográficas) e sua ocupação.	52
Tabela 4.5: Distâncias e ângulos de ligações selecionados para o complexo $Zn(PAHB)_2$	56
Tabela 4.6: Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares do complexo $Zn(PAHB)_2$	60
Tabela 4.7: Atribuições dos modos vibracionais do ligante PAHB e do complexo $Cu(PAHB)_2$	66
Tabela 4.8: Análise Elementar de CHN do complexo $Cu(PAHB)_2$	68
Tabela 4.9: Dados cristalográficos do complexo $Cu(PAHB)_2$	70
Tabela 4.10: Principais variáveis e valores encontrados no refinamento do material policristalino $Cu(PAHB)_2$ pelo método Rietveld.....	72
Tabela 5.1: Energias obtidas após a otimização das estruturas I, II e III e a diferença energética entre produtos e reagente.	78
Tabela 5.2: Energias obtidas após a otimização das estruturas $Zn(PAHB)_2$ -1D e $Zn(PAHB)_2$ -2D. Diferença energética entre $Zn(PAHB)_2$ -1D e $Zn(PAHB)_2$ -2D.	80
Tabela 5.3: Distâncias e ângulos de ligações selecionados para os complexos $Zn(PAHB)_2$, $Zn(PAHB)_2$ -1D e $Zn(PAHB)_2$ -2D, o primeiro são os dados experimentais e os dois últimos <i>teóricos</i>	83
Tabela 5.4: Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares do complexo $Zn(PAHB)_2$ -2D.	85

Acrônimos

$Cu(PAHB)_2$ – Complexo de cobre zinco com o ligante ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico.

$Cu(PAHB)_2-2D$ – Complexo de cobre com o ligante ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico usado na simulações com a formação de polímero em duas dimensões (2D).

DFT – Teoria do Funcional de Densidade

DRX – Difração de raios X

PAHB – ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico

TG – Análise Termogravimétrica

$Zn(PAHB)_2$ – Complexo de zinco com o ligante ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico.

$Zn(PAHB)_2-1D$ – Complexo de zinco com o ligante ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico usado na simulações com a formação de polímero em duas dimensões (1D).

$Zn(PAHB)_2-2D$ – Complexo de zinco com o ligante ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico usado na simulações com a formação de polímero em duas dimensões (2D).

v – modo de estiramento

δ – Deformação no plano

f – Fraca

m – Média

F – Forte

mF – Muito Forte

R – Coeficiente de correlação

wR – Coeficiente de correlação ponderado

S – Qualidade do ajuste

1D – Unidimensional

2D – Bidimensional

3D – Tridimensional

Resumo

Nesse trabalho foram realizadas elucidações estruturais e investigações eletrônicas de dois novos complexos de coordenação derivados do ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico, nos quais os íons estudados foram: Zn^{2+} e Cu^{2+} . Nessas investigações foram realizados estudos experimentais e teóricos. As técnicas experimentais utilizadas foram: técnicas espectroscópicas (espectroscopia na região do infravermelho, do ultravioleta-visível e de espalhamento Raman), análise termogravimétrica, absorção atômica e técnicas de difração de raios X (por monocristais e policristais). As simulações teóricas foram feitas usando cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com condições periódicas de contorno e conjunto de funções de base expandidas em ondas planas, com aproximação de pseudopotencial ultrasuaves na descrição dos elétrons de caroço e funcional de troca e correlação GGA-PBE. Análise termogravimétrica mostrou a presença de quatro moléculas de água e através da absorção atômica determinou-se quatro cátions por fórmula molecular. Dados espectroscópicos sugeriam uma possível coordenação pelo átomo de oxigênio do grupo carboxilato, devido ao deslocamento do estiramento CO, confirmado posteriormente pela análise de difração de raios X (DRX) por monocristais. Os resultados de DRX por monocristais mostraram que os complexos de Zn^{2+} e Cu^{2+} são isoestruturais. Além da coordenação por um dos átomos de oxigênio do grupo carboxilato, há coordenação pelo átomo de nitrogênio da amina. A esfera de coordenação é completada por uma molécula de água conferindo ao cátion central uma geometria piramidal de base quadrada distorcida. Ainda com a interpretação dos dados de DRX por monocristais observa-se a formação de um polímero 2D ao longo do plano cristalográfico *ac*, tendo as ligações de hidrogênio entre as folhas do polímero 2D (ao longo do eixo cristalográficos *b*) como força estabilizadora de uma estrutura polimérica 3D. Através dos cálculos DFT determinou-se a diferença energética entre as bandas de valência e de condução permitindo a classificação do complexo de Zn^{2+} como isolante e o complexo de Cu^{2+} como um material semi-condutor. Esses resultados teóricos apresentaram um bom acordo com os resultados experimentais (reflectância difusa), mostrando assim, que o uso da teoria pode ser mais uma ferramenta nas interpretações e previsões de resultados experimentais.

Abstract

In this work have been performed structural elucidation and electronic investigations of two new coordination complexes derived from the 4-amino-2-hidroxybenzoic acid, where the studied ions were Zn^{2+} and Cu^{2+} . In these investigations experimental and theoretical studies have been done. The experimental techniques used were: spectroscopic techniques (infrared spectroscopy, electronic spectroscopy and Raman scattering), thermogravimetric analysis, atomic absorption and X ray diffraction techniques (single crystal and powder). Theoretical simulations were performed under Density Functional Theory (DFT) using boundary periodic conditions and basis set expanded in plane waves, within the ultrasoft pseudopotential approximation to describe the inner shell electrons and the GGA-PBE exchange-correlation functional. Themogravimetric analysis showed the presence of four water molecules and through atomic absorption have been determined four cations per molecular formula. Spectroscopic data suggest a possible coordination by the oxygen atom of the carboxylate group, due to the shift of the CO stretching, confirmed by single crystal X ray diffraction (DRX). The single crystal DRX showed that the Zn^{2+} and Cu^{2+} complexes are isostructural. Besides the coordination through the oxygen atom of the carboxylate group, there is also coordination by the nitrogen atom of the amine group. The coordination sphere is fulfilled by a water molecule forming a distorted square base pyramidal geometry in the cation center. It is possible to note through single crystal DRX data the formation of a 2D polymer along the *ac* crystallographic plane, with hydrogen bonds interaction between the 2D polymer sheets (along the *b* crystallographic axis) as stabilizing interaction to form a 3D polymeric structure. Through DFT calculations the energetic difference between the valence and conduction bands were estimated, classifying the Zn^{2+} complex as insulator and the Cu^{2+} complex as semi-conductor. These theoretical results present a good agreement with the experimental ones (diffuse reflectance), showing that the use of theory can be a useful tool in interpretation and prevision of experimental results.

Capítulo 1 : Introdução

Antes mesmo do homem se preocupar com metodologias científicas, a pergunta sempre foi a grande ferramenta na busca pelas explicações das ocorrências observadas. Diferentes áreas da ciência, como por exemplo: catálise, materiais poliméricos, cinética, técnicas espectroscópicas, materiais cerâmicos, química ambiental, química supramolecular entre outras áreas importantes buscam solucionar diferentes desafios da ciência.

Nos últimos anos, a química supramolecular tem se tornado um tema relevante nos estudos de muitos grupos.¹⁻¹² Pode-se considerar esta área como sendo um tipo de sociologia molecular, na qual o comportamento coletivo das espécies resulta da natureza e das relações entre elas. Jean-Marie Lehn, um dos grandes estudiosos sobre o assunto, a define como: “a química supramolecular é a química da ligação intermolecular, referente à estrutura e a função das entidades formadas pela associação de duas ou mais espécies químicas”.^{13,14} Nesse sentido, as buscas por explicações, tais como: especiações químicas, polimorfismos em fármacos, velocidades de reações, atividade imunológica, entre outras traz enormes desafios para químicos, farmacêuticos e físicos moleculares. Para o completo entendimento desses fenômenos é importante o total conhecimento das interações intermoleculares que fornecem as propriedades importantes dos compostos, principalmente no estado sólido.

As principais interações intermoleculares investigadas são as ligações de hidrogênio^{1,2,15,16}, interações por empacotamento π ^{17,18} e interações por transferência de carga.^{4,19,20} Números significativos de trabalhos investigativos têm demonstrados interesses notórios em desvendar qual a relação entre essas interações e as respectivas propriedades físicas e químicas apresentadas pelos mais diversos sistemas estudados. Em uma pesquisa na página de internet *Web of Science* (<http://apps.isiknowledge.com>) com as palavras chave *hydrogen bond* e *pi stacking*, pode-se notar um aumento no número de artigos publicados ao longo dos últimos anos que fazem uso dessas palavras em seus textos, como mostrado na figura 1.1.

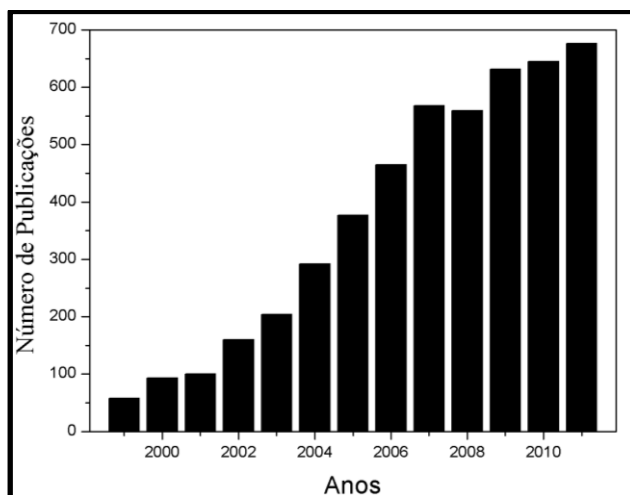


Figura 1.1: Número de artigos publicados ao longo dos últimos 13 anos. Pesquisa essa realizadas na página de internet *Web of Science* com as palavras chave *hydrogen bond* e *pi stacking*. Pesquisa realizada em 01 de março de 2012.

O interesse pelas interações intermoleculares fez com que o ácido 4-amino-2-hidroxidobenzóico (PAHB), representado esquematicamente na figura 1.2, tornasse a espécie alvo desta pesquisa. O PAHB é um dos fármacos de segunda escolha utilizados no tratamento da tuberculose,²¹ esse antibiótico é utilizado no tratamento desde a década de 1940.²² O mesmo tem se mostrado também um fármaco seguro e eficiente no tratamento de doenças inflamatórias do intestino, tais como: colite ulcerativa e doença de *Crohn*.^{23,24} O PAHB combinado com outras substâncias, está sendo empregado na redução dos níveis de Mn no cérebro,²⁵ responsável por sintomas similares aos provocados pela doença de Parkinson. Outra aplicação é o englobamento do PAHB na unidade monomérica de novos materiais poliméricos para uso odontológico, pois a parte do polímero que tem o grupo carboxilato (proveniente do PAHB) coordena-se de maneira mais eficiente que os polímeros convencionais, ajudando assim no processo de calcificação dos ossos.²⁶

Na pesquisa com o PAHB, investigadores têm medido maiores esforços na determinação das atividades desse fármaco combinado com outros compostos químicos frente ao tratamento de diferentes doenças.²³⁻²⁸ Alguns grupos de pesquisas buscam entender um pouco mais como se dá a ocorrência das interações do PAHB com alguns ligantes, compreender um pouco mais a química do sistema em estudo,²⁹⁻³¹ assim elucidam-se e propõem-se diferentes rotas de sínteses para a produção de produtos mais eficazes para inovação tecnológica, com potencial aplicação na área da saúde.

Diferentes técnicas são usadas para se ter maiores informações químicas de sistemas que envolva o PAHB, tais como: análise elementar,^{29,32} espectroscopia na região do ultravioleta/visível,²⁹ espectroscopia na região do infra-vermelho,³² espectroscopia Raman,³⁰ termogravimetria (TG e DTG)³¹ e calorimetria diferencial de varredura (DSC).³¹ No entanto, volumes mais relevantes de informações são obtidos quando se têm informações estruturais do sistema em estudo. A difração de raios X é uma das principais técnicas para elucidações estruturais. O PAHB teve a sua estrutura elucidada por Bertinotti e colaboradores em 1954,³³ em 1978 foi descoberto um polimorfo do PAHB.³⁴ Desde então foram elucidadas mais algumas estruturas que envolvia o PAHB como um dos ligantes no sistema de cristalização.^{22,30,35,36} Alguns complexos do PAHB e cátions, sem a presença de outros ligantes, são relatados na literatura, como os complexos de Ag,^{37,38} Tl,³⁹ Na e K,⁴⁰ Mg, Ca, Sr e Ba.³⁶ Observa-se que dos complexos relatados na literatura (PAHB + cátion) apenas o cátion de prata 1+, dos metais de transição, tem-se dados estruturais publicados. Isso se deve a dificuldade de obtenção de monocristais para uma boa medida de difração de raios X por monocristais. Estudos teóricos desses sistemas é muito pouco expressivo, apenas o estudo *ab initio* do PAHB encontra-se publicado, onde se investiga os aspectos vibracionais do ácido.⁴¹

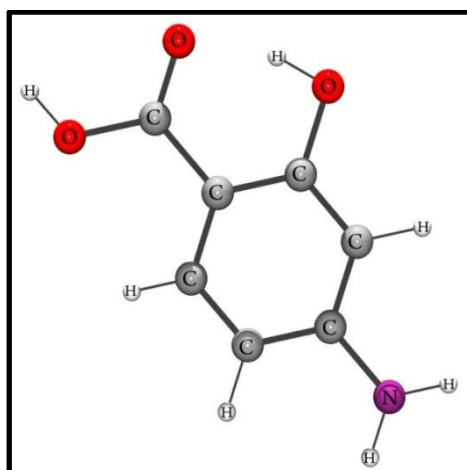


Figura 1.2: Fórmula estrutural do ácido 4-amino-2-hidroxidobenzóico (PAHB).

No intuito de realizar um estudo de como se dá a arquitetura supramolecular de compostos de coordenação no estado sólido, do ponto de vista químico, o PAHB é um ligante interessante e promissor para o estudo de compostos de coordenação, uma vez que sua estrutura apresenta três possíveis sítios de coordenação. Esses compostos de coordenação podem ser entendidos como o produto das reações de auto-organização

entre cátions e ligantes, que por sua vez podem gerar unidades de repetição. Ao se estenderem estes sistemas ocorre a formação dos denominados polímeros de coordenação, formando cadeias unidimensionais (1D), ou redes bidimensionais (2D) ou tridimensionais (3D), figura 1.3.

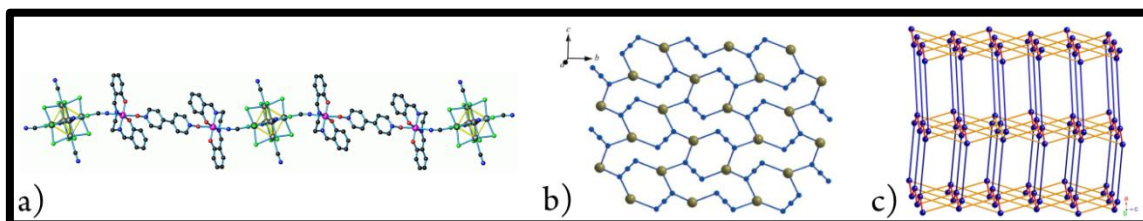


Figura 1.3: Polímeros de coordenação: (a) uni (b) bi (c) tridimensionais.

Na construção de compostos de coordenação, ou seja, durante o processo de auto-organização, existem diferentes maneiras do PAHB se coordenar ao cátion de transição a ser empregado, uma vez que o ligante em questão é polidentado. Possíveis interações cátion-ligante são mostradas na figura 1.4.

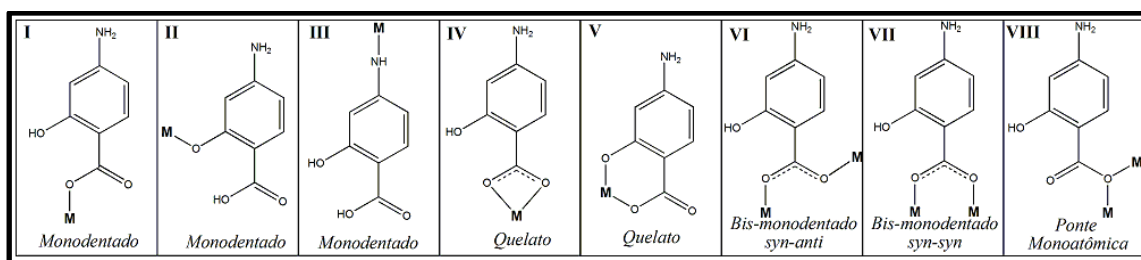


Figura 1.4: Algumas das possíveis formas de coordenação do PAHB. M é um cátion, pertencente aos metais de transição.

Além das ligações covalentes, o PAHB possibilita também o surgimento de diferentes interações intermoleculares, que irão nortear a estabilização do sólido, tais como: ligações de hidrogênio inter e intramoleculares e empacotamento π . A ligação de hidrogênio intermolecular ocorre devido à presença dos grupos amina, fenol e carboxila com moléculas vizinhas ou substâncias que eventualmente estejam presentes no sistema cristalino (por exemplo, moléculas de água). O surgimento de ligações de hidrogênio intramoleculares está relacionado com a proximidade dos grupos carboxila e fenol, em que um hidrogênio que esteja nessa região sofrerá influência do átomo de oxigênio, ao qual ele não esteja ligado covalentemente. Já a interação por empacotamento π está relacionada com as interações dos elétrons π que compõem as ligações dos anéis aromáticos do PAHB.

Entender os tipos de ligações de hidrogênio e o quanto as mesmas estabilizam os sistemas é de extrema relevância, pois é sabido que essa interação desempenha um papel importante, tanto em sistemas químicos quanto biológicos, afetando propriedades físico-químicas das substâncias. Por exemplo, o DNA mantém a sua estrutura de dupla hélice através das ligações de hidrogênio e as mesmas são responsáveis pelo fato de termos a água líquida nas condições atmosféricas normais.⁴²

A interação do tipo ligação de hidrogênio ocorre quando um átomo de hidrogênio está ligado covalentemente a um elemento com elevada eletronegatividade, usualmente N, O ou F. Nesta situação o par de elétrons ligantes é atraído na direção do átomo A, originando um dipolo. Caso exista nas proximidades outro átomo B que possua um par de elétrons não-ligantes, pode haver uma interação entre o átomo $H^{\delta+}$ e esse par de elétrons. Ou seja, o átomo de hidrogênio estará ligado covalentemente ao átomo A e interagindo com o átomo B através de uma interação eletrostática, como se pode observar na figura 1.5-a.⁴²

Outra classificação para as ligações de hidrogênio é dada por intermédio das distâncias interatômica dos átomos que compartilham tal hidrogênio, ou seja, a distância entre A e B. Essas ligações são classificadas como fracas (também chamadas de longas), médias ou fortes (também chamadas de curtas), que está diretamente relacionado com a energia das ligações. Quanto mais forte a atração dos átomos pelo hidrogênio, mais forte será a interação, conseqüentemente menor será a distância A—B. No caso das ligações de hidrogênio fracas e moderadas (figura 1.5-a), o átomo A é doador, ligado covalentemente ao hidrogênio, e o átomo B como receptor da ligação, interação eletrostática. Para as ligações de hidrogênio fortes não faz sentido indicarmos o centro doador e receptor da ligação de hidrogênio, pois o mesmo tende a se localizar de maneira equidistante desses, representado pela figura 1.5-b, assim não se pode distinguir com qual átomo o hidrogênio está ligado covalentemente e com qual ocorre a interação eletrostática. Em sólidos moleculares, normalmente, as ligações de hidrogênio forte são ligações intramoleculares.



Figura 1.5: Ligação de hidrogênio entre os átomos A e B. a) Ligação de hidrogênio fraca ou moderada e b) Ligação de hidrogênio forte.

Existem ainda as chamadas ligações de hidrogênio não convencionais, mostradas por resultados de simulações teóricas e resultados experimentais. Dependendo da conformação adquirida no espaço existem interações intermoleculares mais fracas que podem ser do tipo $X-H\cdots M$, $X-H\cdots\pi$, $C-H\cdots X$ e $X-H\cdots H-M$.^{43,44} Nessas interações os átomos X são elementos eletronegativos como flúor, oxigênio e nitrogênio, M é um metal de transição e π representa os elétrons π .

A figura 1.6 apresenta esquematicamente a aproximação de dois átomos de oxigênio de moléculas vizinhas. Os parâmetros geométricos para as diferentes interações são apresentados: (a) quando o hidrogênio está interagindo por forças de Van der Waals, (b) quando existem ligações de hidrogênio entre moléculas vizinhas e (c) quando já não existe mais nenhum átomo de hidrogênio envolvido entre as moléculas e ocorre uma interação de Van der Waals entre as moléculas. Ligações de hidrogênio envolvendo átomos de oxigênio na qual a distância O – O é da ordem de 2,40-2,50 Å são classificadas como fortes, entre 2,5-2,8 Å como médias, enquanto que aquelas da ordem de 2,8-3,0 Å são denominadas de ligações fracas.^{2,44,45}

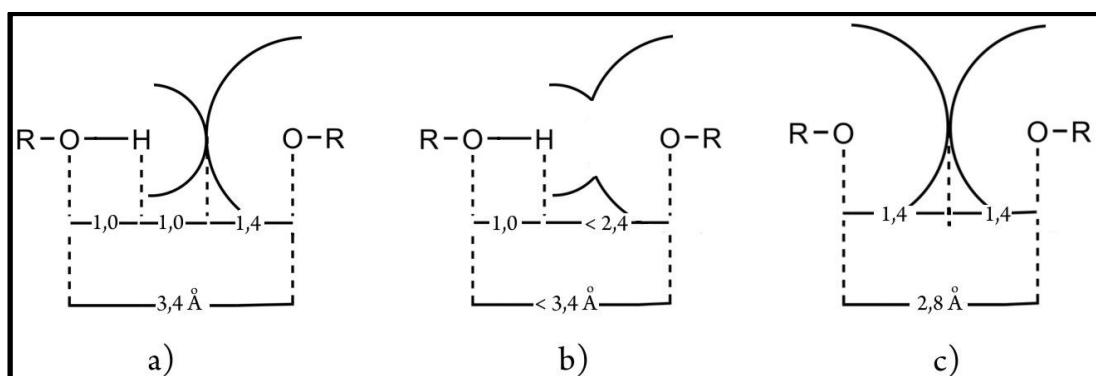


Figura 1.6: Distâncias interatômicas para (a) o caso em que ocorre apenas uma interação de Van der Waals; (b) a ligação de hidrogênio e (c) um contato de Van der Waals sem a presença de um átomo de hidrogênio.⁴⁴

A interação por empacotamento π é tão importante quanto as ligações de hidrogênio na investigação da estrutura supramolecular. Essa interação tem papel relevante na minimização das forças repulsivas de sistemas nos quais elétrons de orbitais π interagem entre si. A interação por empacotamento π é encontrada com maior frequência em compostos que apresentam, em suas estruturas, moléculas cíclicas com relativa deslocalização eletrônica. Dessa forma, esta se caracteriza por uma interação de caráter eletrostático entre as nuvens eletrônicas dos elétrons nos orbitais π entre anéis

adjacentes. Esse tipo de interação também pode ser chamado de interações π - π ou *π -stacking*.⁴⁶

Alguns fatores tornam possível a ocorrência deste tipo de interação, tais como deslocamento horizontal, a distância interplanar e o valor da distância centróide-centróide dos anéis. A caracterização geométrica deste tipo de interação é feita por comparação entre as distâncias de dois planos subsequentes do grafite (figura 1.7), cuja interação entre os elétrons dos orbitais π ajudam a manter os planos de grafenos estáveis.⁴⁶ Considera-se então que exista interação de empacotamento π em anéis cujas distâncias centróide-centróide e de deslocamento horizontal sejam menores que 4,0 e 2,0 Å, respectivamente. Este tipo de interação é muito importante para a estabilidade no estado sólido de sistemas orgânicos, organometálicos e inorgânicos, garantindo um melhor empacotamento.

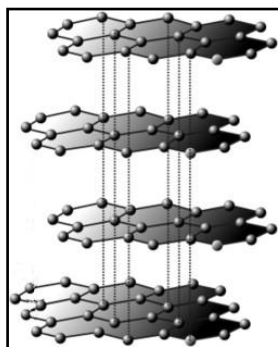


Figura 1.7: Separação interplanar entre planos de grafenos na formação da grafite.

Torna-se importante também ressaltar as interações intermoleculares ocasionadas pela transferência de carga, que podem ser do tipo transferência de densidade eletrônica, como por exemplo, a que ocorre entre um ligante e um cátion central, ou mesmo de transferência de próton entre um ácido de Arrhenius e uma base de Lewis, sendo assim esta última pode ser entendida como uma reação ácido-base.^{4,19}

Nesse contexto, na procura pela compreensão da química supramolecular, a cristalografia vem se destacando, pois a mesma é a ciência que estuda a teoria e as técnicas pelas quais os arranjos atômicos em cristais podem ser estabelecidos.⁴⁴ Determinar a composição atômica no espaço significa conhecer distâncias interatômicas, ângulos de ligações e inúmeros outros aspectos geométricos das moléculas e do sólido como um todo, ou seja, concluir o quão as forças intramoleculares estão a governar a estabilidade dos sistemas investigados. É sob este

ponto de vista que a técnica de difração de raios X destaca-se como uma das técnicas mais proeminentes no referido estudo. Outra técnica utilizada na identificação desses arranjos é a difração de nêutrons, porém essa já é uma técnica mais cara e os monocristais utilizados na medida devem ser maiores, sendo esse fato uma dificuldade experimental. Outras técnicas ainda são empregadas na investigação da supramolecularidade, tais como as espectroscopias vibracionais na região do infravermelho e espalhamento Raman.^{1,2,5} Essas técnicas fornecem informações vibracionais a respeito do comportamento da matéria ao interagir com a radiação eletromagnética.

Além das técnicas experimentais, nos últimos anos, a química teórica tem fornecido um suporte significativo na compreensão e interpretação de resultados experimentais. Com os avanços computacionais dos últimos 30 anos, a química teórica vem tendo um campo de atuação cada vez maior, pois a mesma permite calcular energia de alguns processos químicos com variações de décimos de kcal mol⁻¹. Desde o desenvolvimento do formalismo da mecânica quântica em meados da década de 20 do século XX diversas metodologias vem sendo desenvolvidas, tais como: Hartree-Fock (HF), Interação de Configuração (CI), Métodos Perturbativos (MP2, MP4), *coupled cluster* excitação simples e dupla (CCSD), Teoria do Funcional de Densidade (DFT), entre outros.⁴⁷ O método DFT para sistemas mais complexos, em que uma melhor descrição da correlação eletrônica se faz necessário, vem se destacando,⁴⁸⁻⁵² pois os métodos como o HF a correlação eletrônica é tratada com menor eficiência e métodos Pós-HF (CI, CCSC, MP4,...) tratam o problema da correlação eletrônica com melhor descrição, no entanto, o custo computacional é maior quando comparado à metodologia DFT. Além do mais, a DFT mostra-se eficiente e altamente utilizada nas investigações de sistemas em que a correlação entre os elétrons é relevante para uma boa descrição dos resultados.⁴⁷

Na busca por interpretações de resultados cada vez mais detalhados e com maiores precisões, a combinação da química experimental e teórica parece ser uma excelente estratégia para obtenção de respostas que às vezes não podem ser dadas apenas por análises experimentais ou apenas teóricas. Computadores cada vez melhores, métodos implementados em software mais completos e uso de metodologias na parte experimental que tragam resultados confiáveis são combinações que tendem a alavancar o progresso da ciência, seja ela básica ou tecnológica.

Capítulo 2 : Aspectos Teóricos

Neste capítulo serão abordados aspectos teóricos da principal técnica experimental usada na caracterização estrutural do material trabalhado, a difração de raios X. Em seguida, serão descritos aspectos teóricos de assuntos relevantes envolvidos nas simulações.

2.1 - Cristalografia

A Cristalografia pode ser classificada como um ramo da mineralogia,^{53,54} sendo definida como a ciência exata que compreende a teoria e as técnicas com as quais os arranjos atômicos em cristais podem ser estabelecidos. A mesma é considerada uma ciência multidisciplinar, uma vez que há aproximação de diferentes áreas: matemática, física, biologia, química e engenharias, com o objetivo de fornecer conhecimento de sistemas em escala atômica. Descobertas nessa área do conhecimento trouxe resultados importantes nos aspectos científicos e biomédicos, o que justifica os mais de 20 Prêmios Nobel entregues pela comunidade científica aos investigadores desta área.⁵⁵

2.1.1 - Raios X

Em 1895, em seus estudos sobre raios catódicos, W. C. Röntgen descobriu uma radiação sobre a qual não conseguia compreender a sua natureza. Pela falta de conhecimento de tal radiação a mesma foi denominada de radiação X ou raios X.^{56,57} Foram realizados diferentes estudos que visavam atestar se os raios X poderiam refletir, refratar ou difratar. Em seus estudos, Röntgen colocou a mão de sua esposa em frente a uma placa reveladora e incidiu raios X, fazendo assim a primeira radiografia da história (figura 2.1). Pela descoberta dos raios X, Röntgen foi laureado com o primeiro prêmio Nobel de Física em 1901.

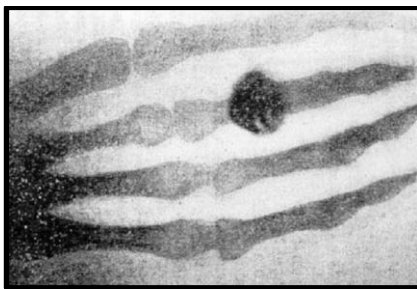


Figura 2.1: Primeira imagem usando raios X: a mão e o anel da esposa de W. C. Röntgen.⁵⁷

O uso de raios X na análise estrutural por difração de raios X é um método empírico poderoso para determinação das geometrias das ligações químicas em pequenas e grandes moléculas.⁵⁸ O primeiro cientista capaz de demonstrar que os raios X quando interagem com cristais são difratados foi Max von Laue em 1912. Ele estava interessado no comportamento da luz quando interagisse com cristais. Laue utilizou o modelo de cristais como sendo pequenos osciladores periódicos espaçados em três dimensões, distanciados de 10^{-8} cm. A partir dos experimentos de Röntgen, sabia-se que o comprimento de onda dos raios X era da ordem de 10^{-8} cm. Ou seja, ele suspeitou que um cristal servisse como uma grade ideal de difração de raios X. Ele criou uma teoria de difração para explicar as suas observações e por essa contribuição ganhou o prêmio Nobel de Física em 1914.⁵⁷

2.1.2 - Lei de Bragg

Após 1912, usando a lei de Bragg, a direção do feixe de difração pode ser bem determinada a partir da orientação dos átomos nos planos cristalográficos e, reciprocamente, a densidade atômica dos planos pôde ser elucidada por intermédio dos pontos de difração.⁵⁷ A geometria de Bragg está ilustrada na figura 2.2.

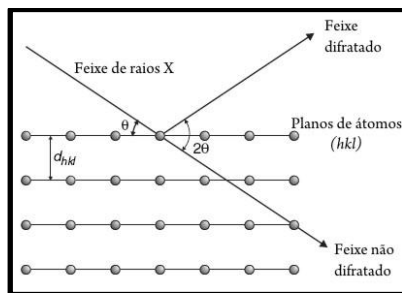


Figura 2.2: Geometria da lei de Bragg para difração de raios X a partir de um conjunto de planos de um cristal, com distância interplanar igual a d_{hkl} .⁵⁹

A existência de interferência construtiva da radiação difratada por planos paralelos de um cristal, separadas por uma distância d_{hkl} , ocorre quando há coincidência no espaço das regiões de máximos (cristas) e mínimos (vales) das ondas difratadas.⁶⁰ Dessa forma, a diferença de caminho percorrido entre as ondas deve ser igual ao número inteiro de comprimentos de ondas, conseqüentemente observa-se o máximo de intensidade no ponto de difração. Essas condições podem ser descritas pela equação 2.1, conhecida como Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad (2.1)$$

em que n representa um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância interplanar e θ_{hkl} é o ângulo de difração.

A associação foi feita por W. L. Bragg e W. H. Bragg os levaram, em 1913, à resolução das primeiras estruturas cristalinas: sulfeto de zinco (ZnS), cloreto de sódio (NaCl) e o diamante (forma alotrópica do carbono, C_{diamante}),⁵⁷ através do uso de um difratômetro que podia medir os ângulos dos feixes difratados com uma dada orientação do cristal. O prêmio Nobel de Física em 1915 foi entregue aos Bragg (pai e filho) em menção a contribuições da Lei de Bragg na determinação estrutural de cristais.

2.1.3 - Difração de Raios X

A região compreendida entre o ultra-violeta e raios γ no espectro eletromagnético é denominada de região de raios X. No entanto, apenas uma faixa estreita da região de raios X tem particular interesse na busca pelo arranjo atômico no espaço, sendo esse comprimento de onda entre 0,4 e 2,5 Å.⁶¹

Os raios X podem interagir com os elétrons e prótons. No entanto, as duas partículas subatômicas afetam de maneira diferente a intensidade da radiação espalhada em uma análise de cristais. A intensidade espalhada é inversamente proporcional ao quadrado da massa do centro espalhador (m), equação 2.2, como a massa do elétron é aproximadamente 1837 vezes menor que a massa do próton, a sua contribuição na intensidade da radiação espalhada é consideravelmente maior que a do próton.⁶¹ Outra partícula subatômica que compõe o átomo é o nêutron, o mesmo não irá interagir com os raios X em virtude de não possuir carga elétrica (e) que possa interagir com o campo elétrico da radiação, sendo assim os nêutrons terão uma força resultante nula no campo elétrico da onda espalhada.⁶² A radiação difratada, cerca de 90%, não sofre alteração na energia, portanto o fenômeno de difração de raios X por monocristal pode ser considerado um espalhamento Thomson

$$I_e = I_i \frac{e^4}{m^2 r^2 c^4} \sin^2 \varphi \quad (2.2)$$

Na equação 2.2, I_e é a intensidade dos raios X espalhados, I_i a intensidade dos raios X incidentes, m a massa, r distância, c a velocidade da luz no vácuo, φ é o ângulo que relaciona a direção de aceleração do elétron e a direção de observação.

As moléculas que estão arranjasdas de maneira periódica em um sólido cristalino podem ser formadas por diferentes tipos de átomos. Os mesmos irão interagir com os raios X incidentes de maneiras distintas, pois possuem diferentes números de elétrons, produzindo uma alteração na intensidade e na fase da onda espalhada. Cada onda espalhada irá combinar-se no espaço com outras ondas para dar origem a um ponto de difração. Ou seja, o fenômeno de difração de raios X por um cristal deve ser entendido como um efeito combinado de espalhamento e interferência.⁴⁴

Ao desvendar como ocorrem os parâmetros de difração produzidos pela interação entre onda e matéria, tem-se o padrão de difração dado pela posição de espalhamento constante no tempo. As posições e orientações dos pontos de difração fornecem informações sobre os parâmetros de rede no espaço recíproco (a^* , b^* , c^*), figura 2.3a, sendo a direção dos feixes difratados construídos com auxílio da chamada *Esfera de Ewald*, figura 2.3b.

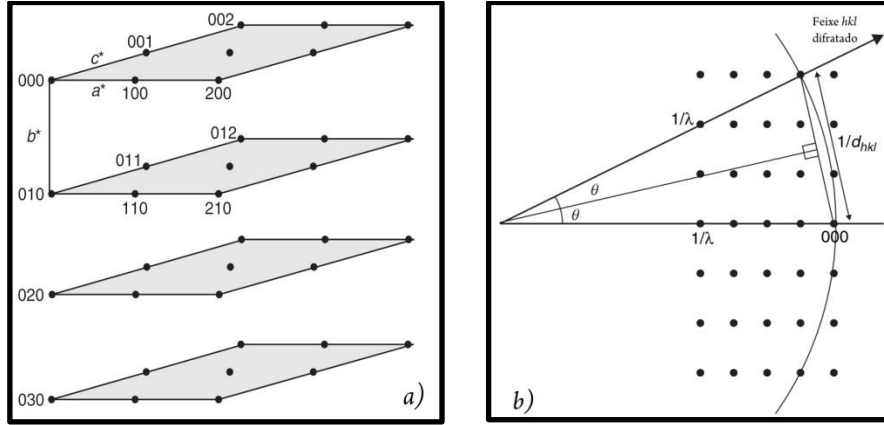


Figura 2.3: (a) Rede recíproca sendo completada pela adição de camadas a partir do primeiro plano. (b) Geometria na construção da Esfera de Ewald, mostrando a identidade com a Lei de Bragg.⁵⁹

Considerando dois centros espalhadores idênticos O e O' (figura 2.4) em um sistema hipotético com objetivo de elucidar as interações de duas ondas espalhadas, as ondas espalhadas por esses pontos terão uma diferença de fase (δ) dada por:

$$\delta = \overline{AO} + \overline{BO} = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r} = 2\pi \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r} \quad (2.3)$$

em que

$$\mathbf{r}^* = \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} = \frac{2 \sin \phi}{\lambda} \quad (2.4)$$

na qual λ é o comprimento de onda da radiação, $\mathbf{s}$ e $\mathbf{s}_0$ são vetores unitários nas direções espalhada e incidente, respectivamente, 2ϕ é o ângulo entre a radiação incidente e a radiação espalhada, $\mathbf{r}^*$ é o vetor de espalhamento no espaço recíproco e $\mathbf{r}$ é o vetor entre os dois centros espalhadores.

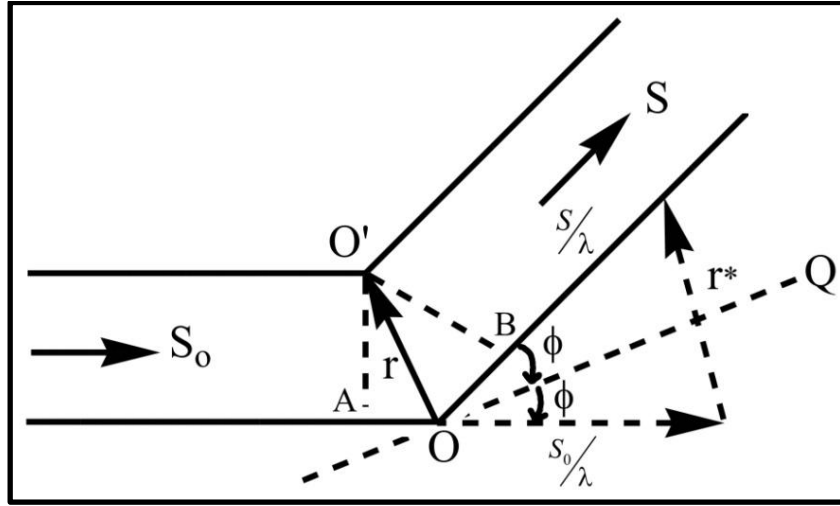


Figura 2.4: Representação esquemática de dois centros espalhadores localizados em O e O', sendo s e s_0 vetores unitários. Portanto $AO = -r \cdot s_0$ e $BO = r \cdot s$.⁶¹

Cada centro espalhador contribui na imagem de difração de um sistema periódico com o seu fator de espalhamento atômico (f), pois nos casos de sistemas químicos formados por átomos, que compõe as moléculas, os elétrons que compõem os átomos são os centros espalhadores. No caso hipotético de dois centros espalhadores têm-se:

$$\begin{aligned} f_O &= f_O e^{2\pi i r^* \cdot r_1} = f_O e^0 \\ f_{O'} &= f_{O'} e^{2\pi i r^* \cdot r_2} = f_{O'} e^{2\pi i r^* \cdot r} \end{aligned} \quad (2.5)$$

em que o f_O e $f_{O'}$ são os fatores de espalhamento atômico dos centros espalhadores O e O', respectivamente. Sendo $r_1 = 0$, centro espalhador O é considerado a origem da rede no espaço recíproco, e $r_2 = r$ é a distância entre O e O'.⁶¹

A soma das duas funções de onda espalhadas dará origem ao fator de estrutura (F), representado pela equação 2.6:

$$F(r^*) = f_O e^0 + f_{O'} e^{2\pi i r^* \cdot r} \quad (2.6)$$

Ao considerar N centros espalhadores, a amplitude da onda espalhada por este conjunto é dada pelo somatório em função da diferença de fase apresentada na combinação das ondas espalhadas ($\delta = 2\pi r^* \cdot r_j$, em que r_j é a distância dos j espalhadores à origem da rede no espaço recíproco) e quanto cada centro espalhador (diferentes números de elétrons, portanto diferente fator de estrutura atômica) corrobora

com a radiação coletada na imagem de difração. Esse somatório pode ser expresso através da equação 2.7:⁶¹

$$F(r^*) = f_1 e^{2\pi i r^* \cdot r_1} + f_2 e^{2\pi i r^* \cdot r_2} + f_3 e^{2\pi i r^* \cdot r_3} + \dots + f_N e^{2\pi i r^* \cdot r_N}$$

$$F(r^*) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i r^* \cdot r_j} \quad (2.7)$$

Através do *Diagrama de Argand*, figura 2.5, as ondas difratadas podem ser representadas de maneira clara e concisa. Pode-se observar que a união da origem do vetor de espalhamento do átomo 1 com a extremidade do vetor de espalhamento N ($N = 7$) tem-se a amplitude do vetor de espalhamento total. O ângulo ϕ_{hkl} é a diferença de fase da radiação, formado entre a direção da radiação incidente (eixo real) e o vetor de espalhamento total. A amplitude final e a diferença de fase ϕ_{hkl} dá origem ao vetor F , já mencionado anteriormente como fator de estrutura.^{53,62}

Com o *Diagrama de Argand* pode-se elucidar como os átomos pesados têm maior influência na intensidade dos pontos difratados da imagem de difração. Átomos pesados possuem uma densidade eletrônica maior frente aos átomos leves. Como os mesmos possuem um maior número de elétrons, irão espalhar os raios X incidentes mais eficientemente, apresentando maiores vetores de espalhamento atômico no diagrama, conseqüentemente, influenciará de forma significativa na fase final (ϕ_{hkl}) do que os demais átomos.⁶² Nesse sentido é que surge o *Método de Partterson*, conhecido também como método do átomo pesado, para resolver o problema de determinação das fases na resolução de estruturas, o qual é conhecido como o problema das fases. O *Método de Partterson* será explorado em um tópico posterior da dissertação.

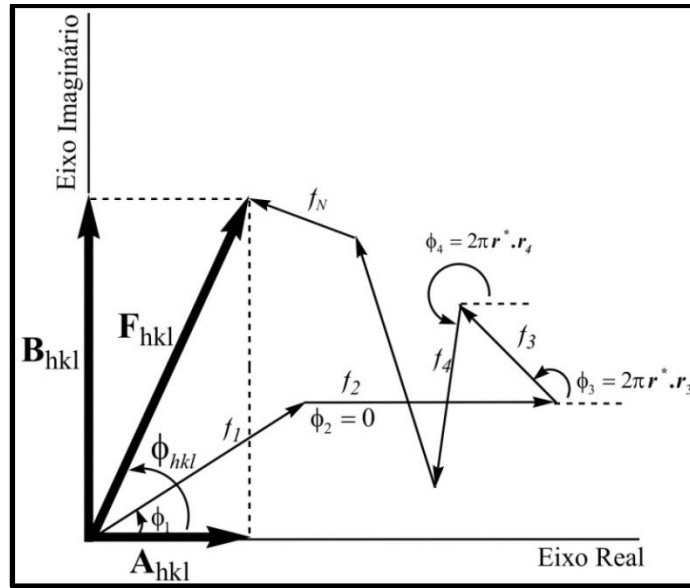


Figura 2.5: Diagrama de Argand com n ($n = 6$) ondas espalhadas por centros espalhadores com seus respectivos fatores de espalhamento atômico (f), o somatório das mesmas dará origem ao fator de estrutura (F).^{53,59}

Analisando mais detalhadamente o *Diagrama de Argand*, percebe-se que o fator de estrutura é constituído por uma parte imaginária e uma real, equação 2.8:

$$\mathbf{F}_{hkl} = \mathbf{A}_{hkl} + i\mathbf{B}_{hkl} \quad (2.8)$$

em que $\mathbf{A}$ e $\mathbf{B}$ são as componentes real e imaginária de $\mathbf{F}$, respectivamente. Como:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} = \mathbf{F} &= |\mathbf{F}| e^{i\phi} = \sum_{j=1}^N f_j \cos \phi_j \\ \mathbf{B} = \mathbf{F}^* &= |\mathbf{F}| e^{-i\phi} = \sum_{j=1}^N f_j \sin \phi_j \end{aligned} \quad (2.9)$$

portanto, a amplitude da radiação espalhada é dado pelo quadrado do fator de estrutura, pois o mesmo é composto por uma parte real e a parte imaginária do mesmo, equação 2.10.

$$|\mathbf{F}|^2 = \mathbf{F}\mathbf{F}^* \quad (2.10)$$

No entanto, a intensidade da radiação espalhada (I_e) não é dada apenas pela igualdade com o quadrado do fator de estrutura ($\mathbf{F}$), deve-se incorporar dois fatores de correção para que se possa chegar à equação de intensidade,⁵³ equação 2.11

$$I_e = K^2 C |\mathbf{F}|^2 \quad (2.11)$$

o fator K é o fator de escala e C é um fator que depende das condições geométricas e físicas do sistemas, tais como correção de absorção e polarização.

Não se pode tratar os centros espalhadores como espalhadores pontuais.⁶⁰ Os elétrons ocupam certa região no espaço em torno do núcleo e essa região é tratada como a de maior probabilidade de encontrar o elétron, descrita pelo quadrado da autofunção da equação de Schrödinger. Portanto, um dado volume definido pelos elétrons como dr , ocupado a partir da posição r_j , definirá a densidade correspondente desse centro espalhador, denominada de $\rho(r)$. A onda espalhada pelo elemento dr é dada por $\rho(r)dr e^{2\pi i r^* \cdot r}$, em que $e^{2\pi i r^* \cdot r}$ está associada à fase da onda e $\rho(r)dr$ a amplitude da onda de cada centro espalhador.⁶² Considerando N centros espalhadores e os centros espalhadores não sendo pontuais, a equação 2.7 passa a ser representada pela equação 2.12:

$$F(r^*) = \int_V \rho(r) e^{2\pi i r^* \cdot r} dr = T[\rho(r)] \quad (2.12)$$

em que a amplitude total da onda espalhada, intensidade do ponto na imagem de difração, será a integral da densidade eletrônica no volume infinitesimal ocupado por cada centro espalhador.

Na equação 2.12, pode-se relacionar a função matemática dada pela transformada de Fourier ($T[\rho(r)]$) com a intensidade da radiação difratada nas imagens de difração que está intimamente ligada com o fator de estrutura ($F(r^*)$). Como a busca no experimento de difração é pela localização dos átomos dentro de uma célula unitária, então, busca-se a densidade eletrônica dos átomos que compõem tal sistema periódico. No experimento tem-se a intensidade dos feixes difratados oriundos de uma proporcionalidade do fator de estrutura. Portanto deve-se obter a transformada de Fourier inversa para a obtenção da densidade eletrônica e tal transformada inversa é possível, pois a função integrante é contínua. A transformada de Fourier inversa, equação 2.13, traz os resultados obtidos no experimento de difração do espaço recíproco para o espaço real, dando assim a localização da densidade eletrônica. Consequentemente é possível relacionar os átomos presentes em determinadas posições dentro da célula unitária com a carga pontual efetiva dos elétrons, ou seja, a amplitude da onda espalhada inequivocamente fornece a densidade eletrônica.

$$\rho(r) = \int_{V^*} F(r^*) e^{-2\pi i r^* \cdot r} dr^* = T^{-1}[F(r^*)] \quad (2.13)$$

Contudo, durante o processo de difração a informação das fases é perdida, ou seja, a relação entre as fases das ondas espalhadas não é obtida pelo experimento. Esse problema é conhecido como *problema das fases*. Na busca por essas fases são propostos dois métodos, sendo eles: Método de Patterson (método do átomo pesado) e Método Direto (método do átomo leve).⁴⁴

2.1.4 - Problema das Fases

A análise estrutural é dificultada pela falta de informação sobre o vetor de fator de estrutura, na experiência de difração de raios X. O módulo do vetor ($|F_{hkl}|$) pode ser obtido pelos dados de intensidade na imagem de difração, porém a fase correspondente (ϕ_{hkl}) não é medida diretamente. A determinação das fases envolve a medida do tempo, que em geral, é uma fração de 2π . Considera-se um tubo de molibdênio usado no experimento, a partir do mesmo é produzido raios X de comprimento de onda de 0,71073 Å. Através da equação 2.14 pode-se determinar que o tempo envolvido é de aproximadamente $10^{-19} s$. A medida desse valor temporal ainda não é conseguida rotineiramente.⁵³ No entanto, para a determinação estrutural faz-se necessário o conhecimento da amplitude da onda e de sua fase.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}{0,71073 \cdot 10^{-10} \text{ m}} \quad \therefore \quad T = \frac{1}{\nu} \simeq 2,4 \cdot 10^{-19} \text{ s} \quad (2.14)$$

2.1.4.1 - Método de Patterson

O método do átomo pesado é um método desenvolvido para a determinação das posições atômicas em estruturas que contém um número limite de átomos pesados.^{55,61} O mesmo consiste no cálculo de uma série de Fourier (equação 2.15), chamada de função de Patterson ($P(u)$), diretamente dos dados de intensidades experimentais.⁴⁴

$$P(u) = T^{-1}[|F(r^*)|^2] = \int_{V^*} |F(r^*)|^2 e^{-2\pi i r^* \cdot u} dr^* = \frac{1}{V} \sum_h |F_h|^2 e^{-2\pi i h \cdot u} \quad (2.15)$$

em que V é o volume de rede (célula unitária), $|F(r^*)|^2$ é o fator proporcional à intensidade experimental. Pode-se escrever a equação 2.15 em função dos índices de Miller (hkl), que são números inteiros e representam os planos de espalhamento dos raios X no cristal, representado pela equação 2.16,⁴⁴

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 e^{-2\pi i(hu + kv + lw)} \quad (2.16)$$

na qual os parâmetros u , v e w do espaço de Patterson estão diretamente relacionados com as posições (x , y , z) dos átomos dentro da célula unitária.

O átomo pesado, com maior densidade eletrônica, tem uma maior relevância no fator de estrutura. Nesse sentido, pode-se separar a contribuição do fator de estrutura em duas partes, aquela proveniente dos átomos pesados (N_k) denominado de $F_c(hkl)$ e a contribuição dos mais leves (N_u) denominado de $F_u(hkl)$, Equação 2.17.⁵³

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N_k} g_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} + \sum_{u=1}^{N_u} g_u e^{2\pi i(hx_u + ky_u + lz_u)} \quad (2.17)$$

$$F(hkl) = F_c(hkl) + F_u(hkl)$$

Analisando o *Diagrama de Argand*, figura 2.6, em que se têm dois átomos pesados (vetores em azul - f_1 e f_2) e seis átomos mais leves (vetores em vermelho) com os seus respectivos fatores de espalhamento atômico e as fases corroborando para o fator de estrutura (F_{hkl}), nota-se a maior influência na fase (ϕ_{hkl}) do fator de estrutura dos átomos pesados. Como uma boa aproximação usa-se a fase dos átomos pesados (ϕ_{hkl}) como sendo a fase verdadeira do fator de estrutura (F_{hkl}) e determina-se um mapa de densidade eletrônica usando as amplitudes observadas com a correspondente fase do átomo pesado. Somente em casos em que a fase das ondas espalhadas pelos átomos (íons) pesados é muito próxima da fase verdadeira consegue-se determinar a estrutura atômica a partir do primeiro mapa eletrônico, caso contrário serão realizados ciclos a partir do modelo inicial, em cada ciclo gera-se um novo mapa de densidade até chegar ao melhor modelo. Porém o melhor modelo poderá ser atingido se a primeira proposta de modelo for correta, caso contrário os mapas eletrônicos conseguidos após os ciclos serão errôneos, consequentemente, não se chegará ao modelo que descreva o sistema real.

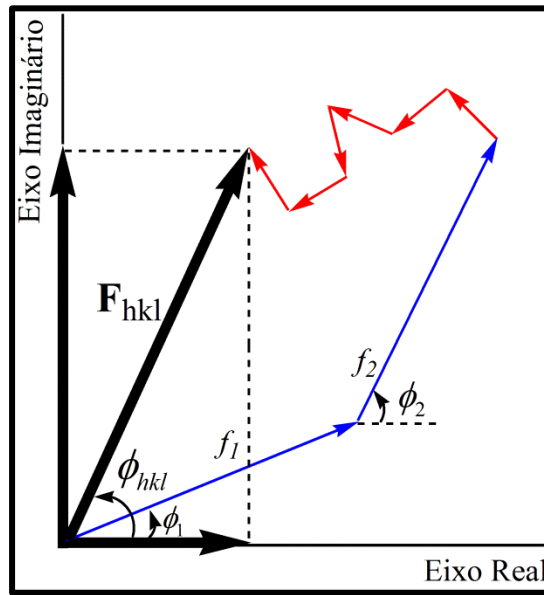


Figura 2.6: Diagrama de Argand com dois átomos pesados (com o fator de espalhamento atômico f_1 e f_2) e seis átomos leves contribuindo ao fator de estrutura (F). Os dois átomos pesados têm maiores relevâncias ao F .⁶¹

Demonstra-se empiricamente que a melhor relação entre o número de átomos pesados e leves em uma célula unitária dado pela equação (2.18), é conseguido quando o valor de $r = 1$;

$$r = \frac{\sum_{j=1}^{N_k} Z_j^2}{\sum_{u=1}^{N_u} Z_u^2} \quad (2.18)$$

em que Z é o número atômico.

Suponha-se que os dados de três estruturas que contenham átomos pesados sejam equivalentemente bons e situações nas quais o $r < 1$, $r = 1$ e $r > 1$. No caso de $r < 1$ será difícil a resolução da estrutura, porém a estrutura refinada será muito precisa, no caso em que $r > 1$ a resolução da estrutura será simples com uma precisão reduzida. Como já mencionado anteriormente, a situação de $r = 1$ é a ideal, pois tem-se facilidade a resolução da estrutura e a mesma terá uma boa precisão.

Portanto o *Método de Patterson*, usado para a determinação de fase, tem que seguir dois princípios básicos para se conseguir a maior eficiência nas determinações estruturais. Primeiramente a relação dada pela equação 2.18 deve ser igual a 1; o segundo ponto trata-se do poder de espalhamento do átomo pesado, o mesmo deve ser

bastante significativo, de forma que o vetor $F_c(hkl)$ aproxima-se do vetor $F(hkl)$. Desta forma obtém-se os melhores tratamento estatísticos durante o refinamento das estruturas, conseqüentemente os modelos propostos ficam mais exatos e as interpretações dadas aos resultados ficam mais fiéis ao que ocorre na natureza.

2.1.4.2 - Métodos Diretos

Os métodos diretos são aqueles que buscam as fases do fator de estrutura diretamente através de relações matemáticas das amplitudes observadas. Historicamente, a primeira relação matemática que foi capaz de fornecer informações sobre as fases foram obtidas por Harker e Kasper em 1948. Mas em 1953, Hauptman e Karle estabeleceram os conceitos básicos e os fundamentos probabilísticos do método direto. Por essa colaboração à ciência, em 1985, Hauptman e Karle receberam o prêmio Nobel de Química.^{59,61}

Métodos diretos têm uma importância significativa devido à determinação de fases do fator de estrutura de monocristais que não contém átomos pesados em sua rede. No método ocorre a substituição de $|F(hkl)|$ por um fator de estrutura normalizado, denominado de $|E(hkl)|$, dado pela equação (2.19).

$$|E_0(hkl)|^2 = \frac{K^2 |F_0(hkl)|^2}{\varepsilon \sum_{j=1}^N f_j^2} \quad (2.19)$$

em que K é o fator de escala e ε o parâmetro de ajuste da curva $|F_0(hkl)|^2$ em função de $2\sin\theta$.⁴⁴

Reflexões de alto ângulo possuem intensidades menores como se pode observar na figura 2.7, na qual se tem um gráfico do fator de espalhamento em função de $\sin\theta/\lambda$, ângulo de espalhamento.

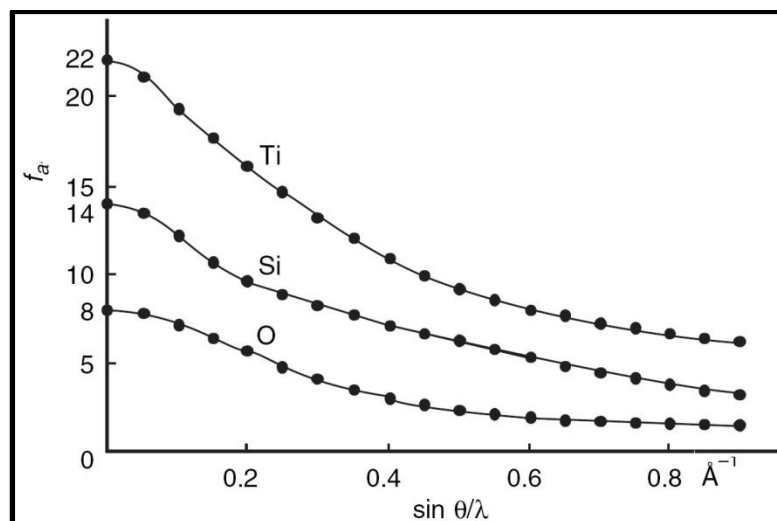


Figura 2.7: Fatores de espalhamento atômico para titânio (Ti), silício (Si) e oxigênio (O) em função de $\sin \theta / \lambda$.⁵⁹

Os valores de E têm comportamentos semelhantes às variações dos valores derivados de F . No entanto, o uso do fator de estrutura normalizado faz com que pontos de difração em maiores ângulos tenham uma relevância no tratamento probabilístico que é de suma importância nos métodos diretos para se resolver o problema das fases, uma vez que se usam pontos de alto ângulo da imagem de difração. Maiores detalhes sobre o método pode ser encontrado em Ladd e Palmer.⁵³

2.2 - Simulações teóricas

Com os avanços computacionais nas últimas décadas a química teórica tem fornecido um suporte significativo na compreensão e interpretação de resultados experimentais. Nessa parte da dissertação serão discutidos aspectos teóricos utilizados para compreensão das simulações realizadas.

2.2.1 - Método Hartree-Fock

Determinar de maneira precisa propriedades de sistemas compostos por partículas interagentes (átomos, moléculas e sólidos) é um objetivo da comunidade científica há décadas. Um dos grandes passos dado nesse intuito foi conseguido com o desenvolvimento da mecânica quântica na década de 1920, que teve Erwin Schrödinger como um dos mentores dessa nova teoria. Como a solução exata, em geral, não é

factível torna-se necessária a utilização de métodos aproximados. Um dos métodos mais conhecidos e difundidos é o *Método de Hartree-Fock* (HF).⁶³ Este método baseia-se na resolução da equação de Schrödinger eletrônica, equação 2.20:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (2.20)$$

em que E_{el} é o autovalor de energia, Ψ_{el} é a autofunção eletrônica e $\hat{H}_{el}$ é o operador hamiltoniano. Em unidades atômicas, distância dada em raios Bohr e energia em Hartree, o $\hat{H}_{el}$ pode ser escrito como mostrado na equação 2.21.

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.21)$$

Na equação 2.21, Z_A é o número atômico do núcleo A , r_{ij} são as distâncias entre os elétrons i e j , e r_{iA} a distância entre o elétron i e o núcleo A ; N e M indicam o número de elétrons e núcleos do sistema, respectivamente.^{47,63}

Na energia eletrônica mostrada anteriormente, foi utilizado a *aproximação Born -Oppenheimer*. Devido a grande diferença entre a massa do núcleo e os elétrons, com pequenas variações dos núcleos é razoável considerar que os elétrons vão se rearranjar instantaneamente às novas posições nucleares. Ou seja, os elétrons estão se movendo em um campo nuclear fixo, assim pode-se desacoplar os movimentos eletrônicos e nucleares, chegando à relação mostrada na equação 2.22.

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN} \quad (2.22)$$

em que $\hat{V}_{NN}$ corresponde à repulsão núcleo-núcleo, expresso pela equação 2.23.

$$\hat{V}_{NN} = \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.23)$$

onde A e B referem-se aos núcleos que podem variar até M e o r_{AB} é a distância intermolecular nuclear entre A e B .

O problema de muitas partículas interagentes passa a ser um estudo de elétrons interagentes que se movem em um campo nuclear fixo, potencial externo. No entanto, a

aproximação de Born–Oppenheimer fornece apenas a resolução exata de sistemas monoelétrônicos, para sistemas polieletrônicos têm-se o tratamento das interações repulsivas entre os elétrons como uma tarefa difícil.⁶⁴ Primeiramente deve-se levar em consideração que os elétrons são férmions, com isso a função de onda descritiva deve ser o produto antissimétrico de orbitais e spin. Cada spin-orbital sendo um produto de um orbital espacial ϕ_i e uma função de spin (α/β).⁴⁷ Na forma de *Determinante de Slater*, equação 2.24, tais considerações exigidas pela função de onda que descreva o comportamento dos elétrons são satisfeitas.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \phi_2(1)\alpha(1) & \cdots & \phi_{N/2}(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \phi_2(2)\alpha(2) & \cdots & \phi_{N/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N)\alpha(N) & \phi_1(N)\beta(N) & \cdots & \cdots & \phi_{N/2}(N)\beta(N) \end{vmatrix} \quad (2.24)$$

em que $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é a constante de normalização.

A energia de Hartree-Fock (E_{HF}) é dada pela Equação 2.25.

$$E = 2 \sum_{i=1}^N h_i - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1}^N (2J_{i,j} - K_{i,j}) \quad (2.25)$$

sendo J_{ij} as integrais de Coulomb que representam a energia de interação entre o elétron 1 e um outro elétron com densidade eletrônica - ϕ_2 . K_{ij} são as integrais de troca, sem um análogo clássico, mas aparece como consequência da antissimetrização da função de onda. h_i é a energia de um átomo hidrogenóide.^{47,65}

No entanto, como no método de HF não contempla a correlação eletrônica, pois os elétrons são tratados de maneira independente, a energia exata (E_{exata}) não pode ser determinada, ou seja, a E_{exata} é dada pela soma entre a energia HF (E_{HF}) e energia de correlação (E_c). Essa última é de extrema complexidade de se determinar, nesse intuito surgiram novos métodos, tais como: Métodos Perturbativos (MP2, MP4), *coupled cluster* excitação simples e dupla (CCSD), Teoria do Funcional de Densidade (DFT), entre outros.

2.2.2 - Teoria do Funcional de Densidade

No início do século XX, surgiram os primeiros esforços de cientistas em tentar utilizar a densidade eletrônica como variável básica na descrição de um sistema eletrônico, entre esses cientistas estavam Thomas e Fermi. Em 1927, Thomas e Fermi através de argumentos estatísticos, partiram do pressuposto que os elétrons estavam dispostos uniformemente no espaço (modelo de gás homogêneo), desenvolveram o funcional de energia, esse funcional ficou conhecido como funcional de Thomas-Fermi (TF). Posteriormente, foi implementado ao funcional de Thomas-Fermi um termo relacionado à troca das partículas do sistema, proposto e desenvolvido por Dirac, ficando esse funcional conhecido como *Funcional de Energia de Thomas-Fermi-Dirac* (TFD).^{63,66-68}

No entanto, o uso da função de onda (Ψ) como variável básica do sistema era unanimidade entre os pesquisadores da época, onde se justifica a modesta importância dada na descrição de sistemas eletrônicos com a densidade como variável básica. Somente cerca de 40 anos após os estudos de Thomas e Fermi, com as publicações dos trabalhos de Hohenberg e Kohn (1964)⁶⁹ e Kohn e Sham (1965)⁷⁰ é que houve o desenvolvimento da *Teoria do Funcional de Densidade* (*Density Functional Theory* – DFT).⁷¹ No trabalho de 1964, Hohenberg e Kohn, publicaram dois teoremas básicos da DFT, apresentados a seguir:

TEOREMA 1: O potencial externo $V_{ext}(r)$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(r)$.

Ou seja, a densidade eletrônica de um sistema determina o potencial externo e o número de elétrons, N , e consequentemente, o hamiltoniano do sistema⁶³, figura 2.8.

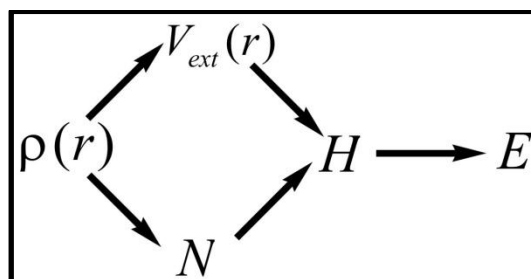


Figura 2.8: Interdependência das variáveis básicas da DFT.⁶³

TEOREMA 2: A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(r)$ exata.

Havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(r)$, de modo que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$, a energia total do sistema será sempre maior ou igual a energia exata, equação 2.26.

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0 \quad (2.26)$$

Com estes dois teoremas a DFT é uma teoria exata, no entanto a forma do funcional universal, $F[\rho]$, é ainda desconhecida. Nesse sentido Kohn-Sham, buscando contornar o problema de determinar a energia cinética exata do sistema, propõem a escrita da repulsão elétron-elétron de Coulomb de forma explícita e definem uma nova função universal $G[\rho]$, alvo do próximo tópico.⁶³

2.2.2.1 - Equações de Kohn-Sham

A energia no estado fundamental pode ser representada pela equação 2.27.

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \right) \quad (2.27)$$

$\int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r}$ é a parte relacionada a atração núcleo elétron na energia minimizada e $F[\rho]$ é o funcional universal que pode ser escrito como:

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \quad (2.28)$$

em que $T[\rho(\vec{r})]$ é o funcional energia cinética, $J[\rho(\vec{r})]$ o funcional da interação coulômbica e o $E_{ncl}[\rho(\vec{r})]$ é o funcional da contribuição não clássica para o funcional universal. Como a interação de coulomb é conhecida, a mesma pode ser escrita de maneira explícita na busca pela menor energia do sistema, mostrado na equação 2.29.⁷²

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \right) \quad (2.29)$$

em que

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc} \quad (2.30)$$

$T_s[\rho]$ é o funcional da energia cinética de um sistema de elétrons não-interagentes e tem a mesma densidade eletrônica de um sistema interativo. Portanto o funcional E_{xc} , chamado de funcional de troca e correlação, além de incluir o termo de interação elétron-elétron não clássica, troca e correlação, deve ainda contemplar o termo da energia cinética residual, $T[\rho] - T_s[\rho]$, em que $T[\rho]$ é a energia cinética exata para o sistema de elétrons interagentes.^{47,63}

Substituindo a equação 2.30 na 2.29, tem-se a equação 2.31.

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(T_s[\rho] + E_{xc} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \right) \quad (2.31)$$

A energia mais próxima da exata exige um excelente potencial de troca-correlação, $V_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$.

O único termo que não tem uma fórmula explícita é o termo da energia relacionada ao funcional E_{xc} ,⁷² tornando esse termo o mais difícil de se determinar, portanto, o gargalo na DFT para obtenção da energia exata do sistema eletrônico interativo. Diferentes aproximações são usadas para se obter o melhor funcional E_{xc} , tópico abordado a seguir.

2.2.2.2 - Potencial de troca-correlação

O processo de resolver a equação de *Kohn-Sham* exige a escolha, *a priori*, do funcional $E_{xc}[\rho]$. Existem várias aproximações para esse termo, entre as mais difundidas estão a Aproximação da Densidade Local (*LDA – Local Density Approximation*) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (*GGA – Generalized Gradient Approximation*).

Na aproximação LDA, a energia de troca-correlação é assumida como energia de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(r)$ no ponto r . Supõe-se ainda que $\rho(r)$ varie suavemente nas proximidades de r . Pode-se escrever o funcional $E_{xc}[\rho]$ como:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^h(\rho(r)) d^3r \quad (2.32)$$

onde ε_{xc}^h é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(r)$. Este termo pode ser escrito como único ou separadamente $\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$.

O funcional E_{xc}^{LDA} apresenta tratamento exato para a energia cinética, e é válido para sistemas em que a densidade de carga varia lentamente em uma escala atômica, mas sofre sérios problemas quando são aplicados a sistemas reais que não se comportam como um gás homogêneo, ou seja, quando a densidade eletrônica não for uniforme.⁶⁶

Assim, tentativas para melhorar a aproximação LDA têm sido feitas introduzindo as correlações não locais. Normalmente utiliza-se no formalismo da DFT expressar o funcional $E_{xc}[\rho]$ em termos do gradiente da densidade total, trata-se da GGA. A fórmula do funcional pode ser vista na equação 2.33.

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho(r), \nabla \rho(r)) d^3r \quad (2.33)$$

Existem várias propostas para os funcionais E_{xc}^{GGA} ; muitos desses funcionais levam as iniciais dos nomes dos seus desenvolvedores, por exemplo: o funcional PBE é um funcional baseado nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof, os funcionais PW foram desenvolvidos por Perdew e Wang, o funcional BLYP construído baseado nos trabalhos de Becke-Lee-Yang-Parr. Nesse trabalho foi empregado a aproximação GGA-PBE.⁷³

2.2.3 – Sistemas periódicos - Base de ondas planas

Em 1912, Max von Laue demonstrou que os cristais são sistemas periódicos, pois os raios X ao interagirem com um cristal produziam um padrão de difração, figura 2.3 a.

Esses pontos de difração observados formam a imagem de difração no espaço recíproco, com os quais pode-se relacionar um volume mínimo descrito por vetores $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ e $\vec{c}^*$, célula unitária recíproca, que se repete ao longo do espaço, figura 2.9 a.

Todos os pontos da rede podem ser localizados por um vetor translação $\vec{T}$, tal que:

$$\vec{T} = v_1 \vec{a}^* + v_2 \vec{b}^* + v_3 \vec{c}^* \quad (2.34)$$

onde, v_i são números inteiros, enquanto $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ e $\vec{c}^*$ são os vetores de rede, neste caso no espaço recíproco, sendo esses vetores não-coplanares. Esses vetores não são escolhidos aleatoriamente, as escolhas dos mesmos dão origem aos sete sistemas cristalinos. Na figura 2.9 b são mostradas três células unitárias, a primeira representa os vetores de rede em duas dimensões ($\vec{a}^*$ e $\vec{b}^*$), e duas outras geradas a partir da célula original por um vetor de translação, a primeira (1) foi gerada pelo vetor de translação $\vec{T} = 2\vec{a}^* + 0\vec{b}^*$ e a segunda (2) pelo vetor $\vec{T} = 1\vec{a}^* - 3\vec{b}^*$.

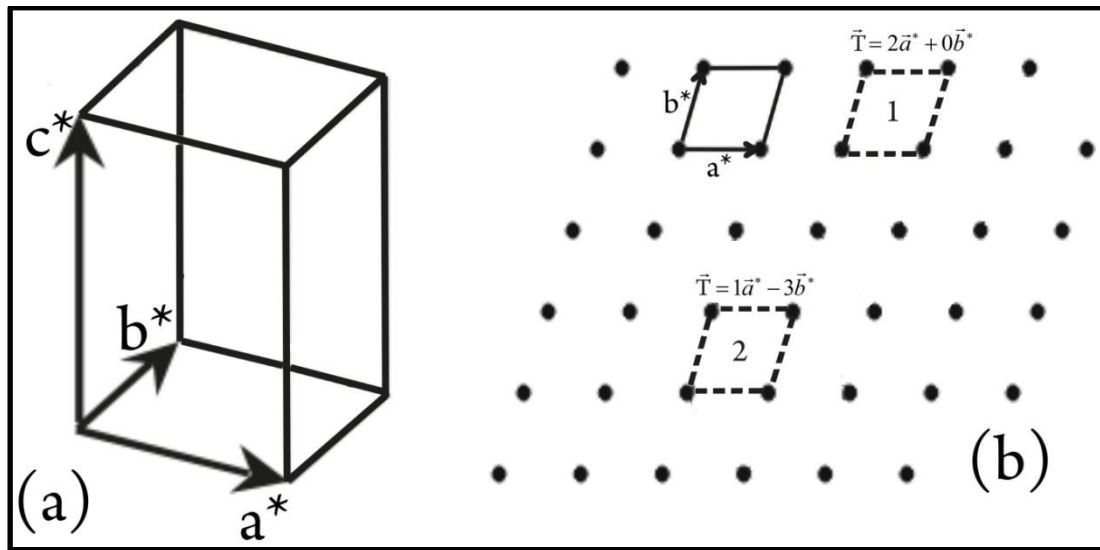


Figura 2.9: (a) Célula unitária hipotética sendo descrita pelos vetores de rede no espaço recíproco e (b) célula unitária em duas dimensões escolhida a partir dos pontos de difração no espaço recíproco com a representação de duas outras células unitárias geradas por vetores de translação $\vec{R}$ a partir da célula original, célula 1 é descrita pelo vetor de translação $\vec{T} = 2\vec{a}^* + 0\vec{b}^*$ e a segunda (2) pelo vetor $\vec{T} = 1\vec{a}^* - 3\vec{b}^*$.

Observando tal característica periódica de materiais cristalinos, o mesmo pode ser descrito a partir do vetor de translação, o físico suíço Felix Bloch escreve:

“Através de uma análise de Fourier elementar, descobri, para a minha satisfação, que a onda diferia de uma onda plana dos elétrons livres em um metal apenas por uma modulação periódica.”

Bloch demonstrou que as soluções das equações de Schrödinger para um potencial periódico devem ser da forma especial

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.35)$$

onde $u_k(\vec{r})$ é uma função que tem a periodicidade da rede cristalina, com $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T})$, onde $\vec{T}$ é um vetor de translação de rede. A equação 2.35 é a expressão matemática do *Teorema de Bloch*.

Teorema de Bloch: *As autofunções da equação de onda para uma partícula submetida a um potencial periódico são o produto de uma onda plana $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ por uma função com a periodicidade da rede cristalina.*⁷⁴

A função $u_k(\vec{r})$ pode ser expandida usando um conjunto de base discreta de ondas planas, cujos vetores de onda são vetores da rede recíproca, equação 2.36.

$$u_k(\vec{r}) = \sum_G C_{k-G} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.36)$$

Como consequência a função de onda para um potencial periódico, equação 2.35, pode ser escrita na forma:

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_G C_{k-G} e^{i(\vec{k}-\vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (2.37)$$

C_{k-G} são os coeficientes de expansão variacional, $\vec{r}$ é um vetor do espaço real enquanto que $\vec{k}$ e $\vec{G}$ são vetores no espaço recíproco.^{64,74}

Pela equação 2.37, são necessários um conjunto infinito de ondas planas para expandir uma função de onda eletrônica. No entanto, os coeficientes C_{k-G} com ondas com energia cinética menores que $\frac{\hbar}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|$ são mais relevantes do que aqueles com energia cinética maiores. Então, pode-se truncar o conjunto de base de ondas planas

para se obter energias cinéticas menores ou iguais a energia em particular, essa energia é conhecida como *energia de corte*. Ou seja, com a *energia de corte* tem-se um conjunto de base finito e discreto.⁶⁴

2.2.4 – Zona de Brillouin

Uma zona de Brillouin é definida como uma célula primitiva de Wigner-Seitz na rede recíproca. Sendo que foi Léon Brillouin quem formulou a condição de difração mais usada na física do estado sólido, descrição da teoria das bandas de energia dos elétrons e de outros tipos de excitações elementares. A zona de Brillouin permite uma interpretação geométrica imediata da condição de difração $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2$, mostrado na equação 2.38.

$$\mathbf{k} \cdot \left(\frac{1}{2}\mathbf{G}\right) = \left(\frac{1}{2}G\right)^2 \quad (2.38)$$

em que $\mathbf{G}$ e $\mathbf{k}$ são os vetores na rede recíproca, como pode ser visto na Figura 2.10.

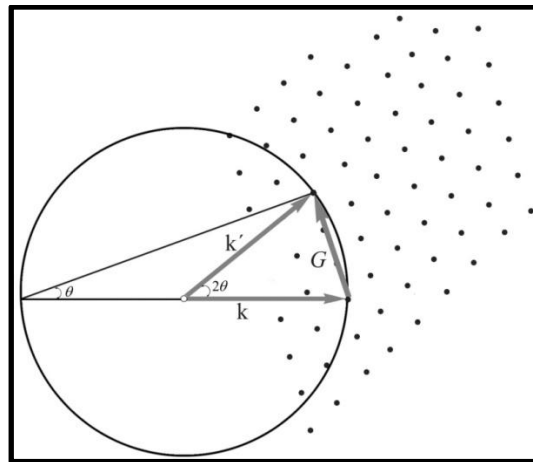


Figura 2.10: Os pontos do lado direito da figura são pontos da rede recíproca do cristal. O vetor $\mathbf{k}$ é traçado na direção do feixe incidente e a origem é escolhida para que o vetor $\mathbf{k}$ termine em um ponto da rede recíproca. Desenha-se uma esfera de raio $k = 2\pi/\lambda$ com o centro na origem. Um feixe difratado será formado se a superfície desta contiver qualquer outro ponto da rede recíproca. A superfície esférica mostrada na figura contém um ponto ligado à extremidade de $\mathbf{k}$ pelo vetor $\mathbf{G}$ da rede recíproca. O feixe é difratado na direção $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$. O ângulo θ é o ângulo de Bragg, proposta pela primeira vez por Ewald, Figura 2.3 b.⁷⁴

Na construção da *Primeira Zona de Brillouin*, escolhe-se um ponto de difração no espaço recíproco para ser a origem, posteriormente trace um vetor $\mathbf{G}$ que ligue a origem a um ponto da rede. Traça-se um plano perpendicular ao vetor $\mathbf{G}$, passando pelo seu ponto médio. Esse plano pertence à superfície de uma zona de Brillouin, como pode ser observado na figura 2.11 a. O feixe de raios X incidente será difratado se o seu vetor de onda $\mathbf{k}$ tiver um módulo e uma direção que satisfaçam a equação 2.38. Assim, a construção da *Primeira Zona de Brillouin* revela todos os vetores de onda $\mathbf{k}$ que podem ser difratados pelo cristal.⁷⁴ No entanto, as funções de onda para pontos $\mathbf{k}$ muito próximos são quase idênticas, o que permite usar uma representação com número finito de pontos $\mathbf{k}$ para calcular o potencial eletrônico e, deste modo determinar a energia total do sólido.⁶⁴

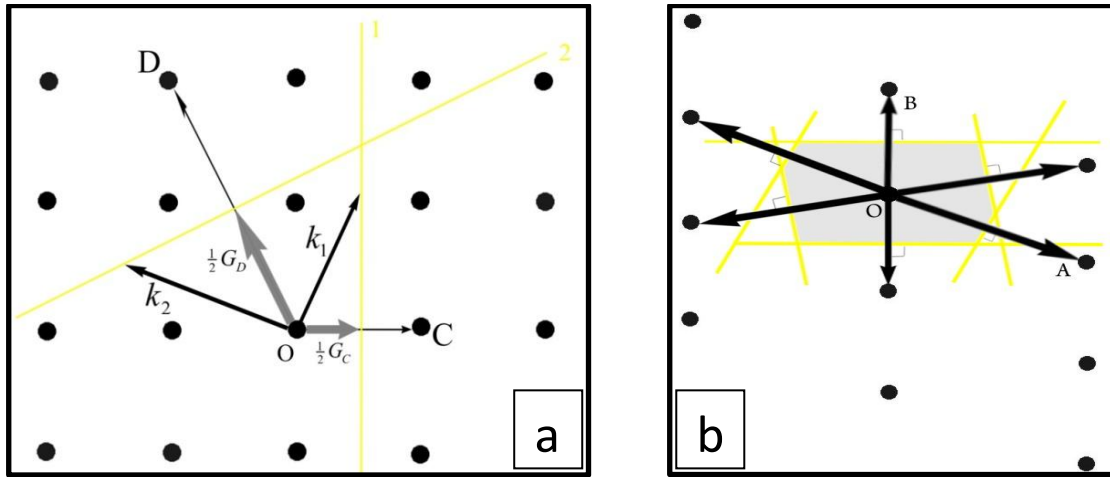


Figura 2.11: (a) Pontos de rede recíproca nas proximidades do ponto O, a origem da rede recíproca. O vetor da rede recíproca $\mathbf{G}_C$ liga o ponto O ao ponto C; o vetor $\mathbf{G}_D$ liga o ponto O ao ponto D. Os planos 1 e 2 são planos bissetores de $\mathbf{G}_C$ e $\mathbf{G}_D$, respectivamente. Qualquer vetor ligando a origem ao plano 1, como $\mathbf{k}_1$, satisfaz a condição de difração $\mathbf{k}_1 \cdot (\frac{1}{2} \mathbf{G}_C) = (\frac{1}{2} \mathbf{G}_C)^2$. Qualquer vetor ligado a origem ao plano 2, como $\mathbf{k}_2$, satisfaz a condição de difração $\mathbf{k}_2 \cdot (\frac{1}{2} \mathbf{G}_D) = (\frac{1}{2} \mathbf{G}_D)^2$. (b) A *Primeira Zona de Brillouin* é o menor volume limitado por planos perpendiculares ao ponto médio de vetores da rede recíproca traçados a partir da origem.⁷⁴

A construção da primeira zona de Brillouin para uma rede oblíqua pode ser vista na figura 2.11 b. Primeiro desenha-se os vetores que ligam a origem O aos pontos próximos da rede recíproca, em seguida traça-se retas perpendiculares (ou planos, no caso tridimensional) passando pelo ponto médio dos vetores. A superfície (ou volume, no caso tridimensional) definida dessa forma é a célula primitiva de Wigner-Seitz,

correspondente a *Primeira Zona de Brillouin*.⁷⁴ Essa célula unitária contém todas as propriedades de simetria da rede.⁶⁶

2.2.5 – Aproximação do Pseudopotencial

O Teorema de Bloch mostra que as funções de ondas eletrônicas dos estados podem ser expandidas em um conjunto discreto de funções de base de ondas planas. No entanto, as ondas planas para estados localizados não se tornam interessantes, pois as mesmas não tratam de maneira diferenciada nenhuma região do espaço. Ou seja, seria necessário um número elevado de funções de ondas para tratar as regiões em que se encontram os elétrons do caroço nos átomos, agregando assim um elevado tempo computacional para se calcular todas as funções de onda.⁷⁵ A *Aproximação do Pseudopotencial* na função de onda eletrônica pode ser expandida usando um número menor de conjunto de funções de bases.

A aproximação baseia-se no fato da maioria das propriedades físicas e químicas serem dependentes dos elétrons de valência e não dos elétrons do caroço. Os elétrons de valência estão diretamente relacionados com a formação das ligações químicas. Desta forma uma boa aproximação é substituir o potencial dos elétrons do caroço por um pseudopotencial, figura 2.12, e utilizar as ondas planas na descrição apenas da camada mais externa que contém os elétrons de valência.⁷⁵ Ou seja, o ponto principal do método do pseudopotencial é que este suaviza as funções de onda de modo a serem bem descritas por uma expansão factível em ondas planas.

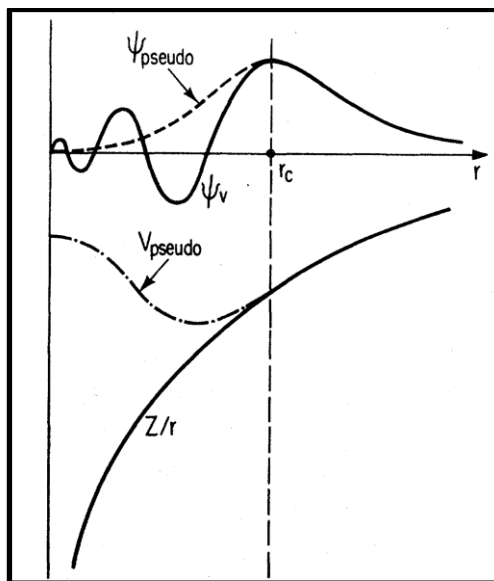


Figura 2.12: Esquema como potencial eletrônico e sua correspondente função de onda para todos os elétrons (linha contínua) e para os pseudoelétrons (linha tracejada). O valor do raio dos elétrons do caroço foi denominado de r_c .⁷⁵

Na literatura, vários métodos para a construção dos pseudopotenciais são propostos. Os mesmos podem ser divididos em dois grandes grupos, (1) pseudopotenciais empíricos e (2) pseudopotenciais *ab initio*. Os pseudopotenciais *ab initio* têm sido mais utilizados, e esses são construídos de maneira que se obtenha a solução da equação de Schrödinger para o caso atômico. No estudo de estados sólidos, os mais conhecidos são os desenvolvidos por Bachelet, Hamann e Shlüter (BHS)⁷⁶, de Troullier-Martins (TM)⁷⁷ e Vanderbilt.⁷⁸

2.2.5.1 – Pseudopotenciais ultrasuaves

O método de pseudopotenciais ultrasuaves (US) utilizado nas resoluções das equações de Kohn-Sham (KS) é um método do caroço congelado, isto é, os elétrons do caroço são pré-calculados num ambiente atômico e mantidos congelados durante o processo autoconsistente, além de se utilizar de uma base de ondas planas para a descrição das funções KS dos elétrons de valência. A proposta do método US foi de Vanderbilt,⁷⁸ em 1990, sendo o mesmo desenvolvido em etapas. A primeira etapa começa com o átomo de referência, em que é realizado um cálculo atômico e obtido um potencial relativo a todos os elétrons, V_{te} . A partir desse, é construído um potencial suave V_{loc} , satisfazendo a condição de que os dois potenciais sejam idênticos para $r > r_c$,

sendo r_c o raio de corte. No entanto, existe uma falta de carga na região abaixo do raio de corte, $r < r_c$, que tem de ser corrigida de alguma forma. Como o próprio pseudopotencial participa do cálculo autoconsistente, melhorando a sua transferência de carga com as mudanças na densidade de descrição do sistema em estudo, pode-se minimizar esse problema.

Capítulo 3 :Parte Experimental e Metodologias

3.1 – Sínteses

Nesta seção serão apresentados os reagentes utilizados e, posteriormente, a rota sintética adotada na síntese dos dois compostos de coordenação com os íons Cu(II) e Zn(II) com o ácido 4-amino-2-hidroxidobenzóico (PAHB).

Todos os reagentes utilizados nas sínteses deste trabalho foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem qualquer tipo de purificação ou tratamento prévio. O PAHB foi adquirido da empresa Aldrich. Para a síntese do complexo de zinco foi utilizado o sal de acetato de zinco di-hidratado ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) da empresa LabSynth enquanto que para a síntese do complexo de cobre foi usado o sal nitrato de cobre tri-hidratado ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) da empresa Vetec. No preparo das soluções 0,1 mol L⁻¹ de ácido acético (CH_3COOH) e acetato de sódio ($CH_3COO^- Na^+$) foram utilizados, substâncias adquiridas da empresa LabSynth, e água destilada. Além da água destilada, foi usado o etanol como solvente, o mesmo foi adquirido da empresa LabSynth.

O esquema das sínteses do complexo de Zinco ($Zn(PAHB)_2$) pode ser visto na figura 3.1 a. Inicialmente solubilizou-se 200 mg do PAHB em 15 mL de etanol à temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionado 0,5 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de CH_3COOH e 0,5 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de $CH_3COO^- Na^+$, ficando a solução com pH próximo a 5, verificado através de fita de pH. Em outro béquer foi adicionado 143 mg de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, essa massa foi solubilizada em água destilada. A proporção utilizada foi de 1:2 de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ e PAHB, respectivamente. Por difusão, a solução aquosa com o centro metálico foi adicionada a solução do ligante. O béquer foi deixado sobre a bancada em repouso e após cinco dias,

a uma temperatura média de 25°C, observou-se a formação de monocristais. Estes monocristais foram separados e levados para realização de medida de difração de raios X.

O esquema das sínteses do complexo de cobre ($\text{Cu}(\text{PAHB})_2$) pode ser visto na figura 3.1 b. O procedimento para obtenção do monocristal foi igual ao procedimento anterior, do complexo de zinco, com apenas a substituição do cátion de zinco (II) por cobre (II). Após dois dias foram obtidos monocristais, os mesmos tinham a terceira dimensão menor que as outras duas, sendo um dos fatores que acarretou em um pior resultado nas coletas dos dados de raios X.

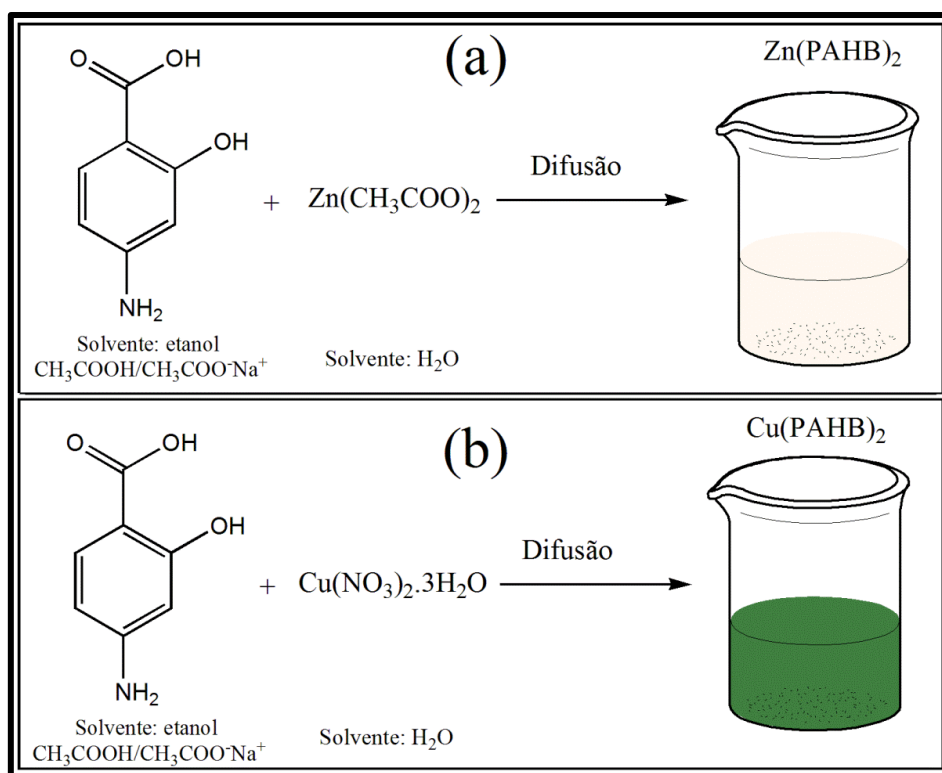


Figura 3.1: Esquema da síntese dos complexos de coordenação com o ligante 4-amino-2-hidroxidobenzóico (PAHB): a) Zinco II (Zn^{2+}) e b) Cobre II (Cu^{2+}).

3.2 – Instrumentação

Neste tópico da dissertação estão organizados os equipamentos que foram utilizados e as características dos mesmos para as diferentes análises dos complexos estudados.

3.2.1 – Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

As determinações dos teores percentuais de C, H e N (CHN) foram realizados nos equipamentos Perkin-Elmer 2400, na central analítica da Universidade de São Paulo.

3.2.2 – Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas (TG) foram determinadas em um equipamento Shimadzu TG-60 do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (DQ-UFMG). As amostras foram acondicionadas em cadinho de alumina, aquecidas a 10 °C / min da temperatura ambiente até 750 °C, em uma atmosfera dinâmica de ar.

3.2.3 – Análise por Espectroscopia Vibracional

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) foram obtidos no equipamento FTIR Perkin Elmer Bx (4000 a 400 cm^{-1}) do DQ-UFMG, em pastilha de KBr à temperatura ambiente.

Os espectros de espalhamento Raman foram realizados utilizando um instrumento Bruker equipado com um laser Nd^{3+} /YAG operando em 1064 nm, no infravermelho próximo, e um detector CCD resfriado com nitrogênio líquido, com uma média de 1000 acumulações e 2 cm^{-1} de resolução espectral. Esse equipamento pertence ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP). Também foi usado o aparelho que pertence a Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), ambos os aparelhos têm as mesmas características, no entanto, no aparelho da UFJF as medidas foram feitas com 512 acumulações e 4 cm^{-1} de resolução espectral.

3.2.4 – Análise por Espectroscopia Eletrônica

Os espectros na região do ultravioleta e visível (UV/Vis) foram realizadas no estado sólido em pastilha de KBr por refletância difusa, em um Espectrofotômetro

Hitachi U-2010, em que a região de leitura foi de 190 - 900 nm. Tal equipamento pertence ao DQ-UFMG.

3.2.5 – Espectrometria de Absorção Atômica

O teor de zinco na amostra $\text{Zn}(\text{PAHB})_2$ foi determinado no espectrômetro modelo Hitachi-Z8200 acoplado a um forno de grafite Hitachi, o mesmo pertence ao DQ-UFMG.

3.2.6 - Difração de Raios X - Monocristais

Os dados de difração de raios X por monocristais dos dois compostos $\text{Zn}(\text{PAHB})_2$ e $\text{Cu}(\text{PAHB})_2$ foram obtidos em um difratômetro Oxford GEMINI A - Ultra com detector CCD pertencente ao Laboratório de Cristalografia (LabCri), localizado no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. Utilizou-se para as medidas a radiação $\text{K}\alpha\text{Cu}$ ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), à temperatura ambiente (298 K). Para a coleta dos dados, redução e refinamento das células unitárias, utilizou-se o programa CrysAlis RED, Oxford diffraction Ltda – Version 1.171.34.34 (CrysAlisPro). As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando-se o pacote de programas SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997). O parâmetro empírico x de correção de extinção isotrópica foi refinado de acordo com o método descrito por Larson (LARSON, 1970). Foi aplicada a correção de absorção multiscan (BLESSING, 1995). Foram atribuídos os parâmetros de deslocamento anisotrópico a todos os átomos não-hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram localizados a partir dos mapas de diferença de Fourier e os parâmetros de deslocamento isotrópico foram refinados em grupo ou fixados. As estruturas foram desenhadas utilizando-se os programas POV-Ray, ORTEP-3 for Windows (FARRUGIA, 1997) e MERCURY (MACRAE, 2006).

3.2.7 - Difração de Raios X - Policristais

O composto $\text{Cu}(\text{PAHB})_2$ foi analisado à temperatura ambiente em um difratômetro Rigaku – Geiger Flex, com tubo de cobre ($\text{K}\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$),

monocromador de grafite e geometria de Bragg-Brentano, no Laboratório de Cristalografia da UFMG, localizado no Departamento de Física. As fendas utilizadas em todas as medidas foram $DS = 1^\circ$, $SS = 1^\circ$, $RS = 0,6^\circ$ e $RSm = 0,8^\circ$. A tensão aplicada foi de 40 kV e a corrente de 30 mA. As medidas foram realizadas na região de 4 a 70° em 2θ , com passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 5 segundos por passo angular.

3.3 – Metodologia de Cálculo

Todos os cálculos teóricos presentes neste trabalho foram realizados com o código computacional *QUANTUM ESPRESSO* (GIANNOZZI, 2009). Este pacote computacional é um software livre distribuído sob a licença pública geral GNU GPL (General Public Licence), em que se pode obter resultados de energia total, densidade de carga e estrutura eletrônica de moléculas e sólidos com condições de contorno periódicas. Este código é baseado na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), usando pseudopotenciais e bases de ondas planas.

Para a otimização dos sistemas periódicos foram utilizados o funcional de troca e correlação desenvolvido por Perdew, Burke e Ernzerhof, o funcional GGA-PBE⁷³ e a função de onda expandida em bases de ondas planas com energia cinética máxima avaliada em 60 Ry. O uso dessa energia de corte foi baseado na pequena variação da energia total (menor que $1 \text{ mRy} = 0,31375 \text{ cal mol}^{-1}$), quando se adotava energia de corte mais elevadas. Foram utilizados pseudopotenciais ultrasuaves de acordo com o método de Vanderbilt⁷⁸ para todos os átomos do sistema (Zn, O, N, C e H).

A densidade eletrônica foi obtida em uma amostragem de pontos k igual a $3 \times 3 \times 3$ na primeira *Zona de Brillouin*.⁷⁴ Nos testes realizados para obter qual a melhor amostragem de pontos k na primeira Zona de Brillouin, optou-se pelo ponto $3 \times 3 \times 3$, visto que a variação na energia em uma amostragem de pontos k maiores não se observa melhoras na descrição da energia total. O critério de convergência de minimização da energia foi de 10^{-9} Ry .

Capítulo 4: Resultados Experimentais e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações realizadas, assim como as discussões a respeito dos dados obtidos para os dois complexos inéditos sintetizados, um com o cátion central de zinco II, denominado $Zn(PAHB)_2$, o outro com o cátion central de cobre II, denominado $Cu(PAHB)_2$, a síntese foi descrita no capítulo III. Os complexos foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e de espalhamento Raman, análise elementar de CHN, por análise termogravimétrica, espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UV/Vis) e a porcentagem de zinco no complexo $Zn(PAHB)_2$ foi determinada através de espectroscopia de absorção atômica. Nos dois casos utilizou-se a difração de raios X por monocristal para a determinação estrutural, no entanto, os resultados obtidos após o refinamento estrutural do $Cu(PAHB)_2$ não foram satisfatoriamente confiáveis, como tentativa de elucidar a estrutura foi realizado difração de raios X por policristais, para uma possível comparação com a estrutura do complexo de zinco.

4.1 – Complexo $Zn(PAHB)_2$

Nas figuras 4.1 e 4.2 estão os espectros na região do infravermelho e os espectros de espalhamento Raman para o ligante livre PAHB e o complexo de coordenação com o íon zinco de número de oxidação 2+, respectivamente.

No espectro de infravermelho do complexo $Zn(PAHB)_2$ nota-se a presença de uma banda com início em 3500 cm^{-1} e vai até 2000 cm^{-1} , denominada de banda envelope. Essa banda indica a presença de moléculas de água na rede cristalina, sejam as mesmas de hidratação ou de coordenação, sugerindo também possíveis ligações de hidrogênio intermoleculares, sendo ligações que podem ser classificadas como fracas e moderadas.⁴⁴ Outra banda envelope pode ser observada da região de $1800\text{ a }900\text{ cm}^{-1}$, a

mesma nos indica possíveis ligações de hidrogênio intramoleculares, caracterizadas como ligações fortes.⁴⁴

Observa-se o estiramento da carbonila em 1644 cm^{-1} para o ligante PAHB, no complexo $\text{Zn}(\text{PAHB})_2$. Este modo vibracional aparece em maiores números de onda, ou seja, um aumento na constante de força da ligação da mesma, o que sugere fortemente uma coordenação por um dos átomos de oxigênio do grupo carboxila da função ácido carboxílico do PAHB.

Outra alteração considerável se dá nos modos vibracionais relacionados com o estiramento assimétrico e simétrico N-H do grupamento NH_2 , os mesmos são notados, respectivamente, em 3494 cm^{-1} e 3388 cm^{-1} no PAHB; o modo $\nu_{\text{ass}}(\text{NH}_2)$ é encontrado em 3468 cm^{-1} e o $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ em 3348 cm^{-1} no $\text{Zn}(\text{PAHB})_2$. Uma vez que a presença de ligações de hidrogênio intermoleculares ocasiona variações no ambiente químico da ligação N-H, pode levar a uma pequena variação no número de onda atribuído ao modo de estiramento da mesma. No entanto, tem-se uma variação considerável nos estiramentos assimétricos (28 cm^{-1}) e simétrico (40 cm^{-1}), por tais deslocamentos sugere uma possível coordenação pelo átomo de nitrogênio do grupo amina da molécula.

Para os compostos com hidroxila livre, não envolvidas em ligações de hidrogênio intramoleculares, os modos de estiramento dos grupos OH são observados na região de $3200\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$. No complexo é observado o aparecimento de uma banda em 3154 cm^{-1} , podendo ser atribuído ao modo $\nu(\text{OH})$ surgindo que a hidroxila esteja livre ou fazendo ligações de hidrogênio intermoleculares.

Nos espectros de espalhamento Raman o estiramento na região da carbonila apresenta-se como um modo ativo. O modo $\nu(\text{C=O})$ deva ter sido observado no espectro, pois esta banda é observada no espectro da região de infravermelho. Outra evidência da carbonila foi observada nos dados de difração de raios X por monocristais, pois umas das ligações CO do carboxilato tem característica de dupla ligação, maiores detalhes podem ser encontrados nesse subtópico quando se discute os dados de difração de raios X do sólido $\text{Zn}(\text{PAHB})_2$. Outros problemas da medida do espectro de espalhamento Raman, tais como: o aumento na intensidade de bandas em certas regiões que não foi possível fazer uma atribuição tentativa, juntamente com a observação de

pontos pretos na amostra após ser submetida à análise por espalhamento Raman. As características do espectro e a observação feita no momento da análise leva a acreditar que a amostra está se decompondo com a incidência do laser, ou seja, o espectro vibracional não está reportando a amostra $Zn(PAHB)_2$. Na tabela 4.1 estão relacionados os números de onda e as atribuições tentativas dos modos vibracionais para o ligante PAHB e para o complexo $Zn(PAHB)_2$.

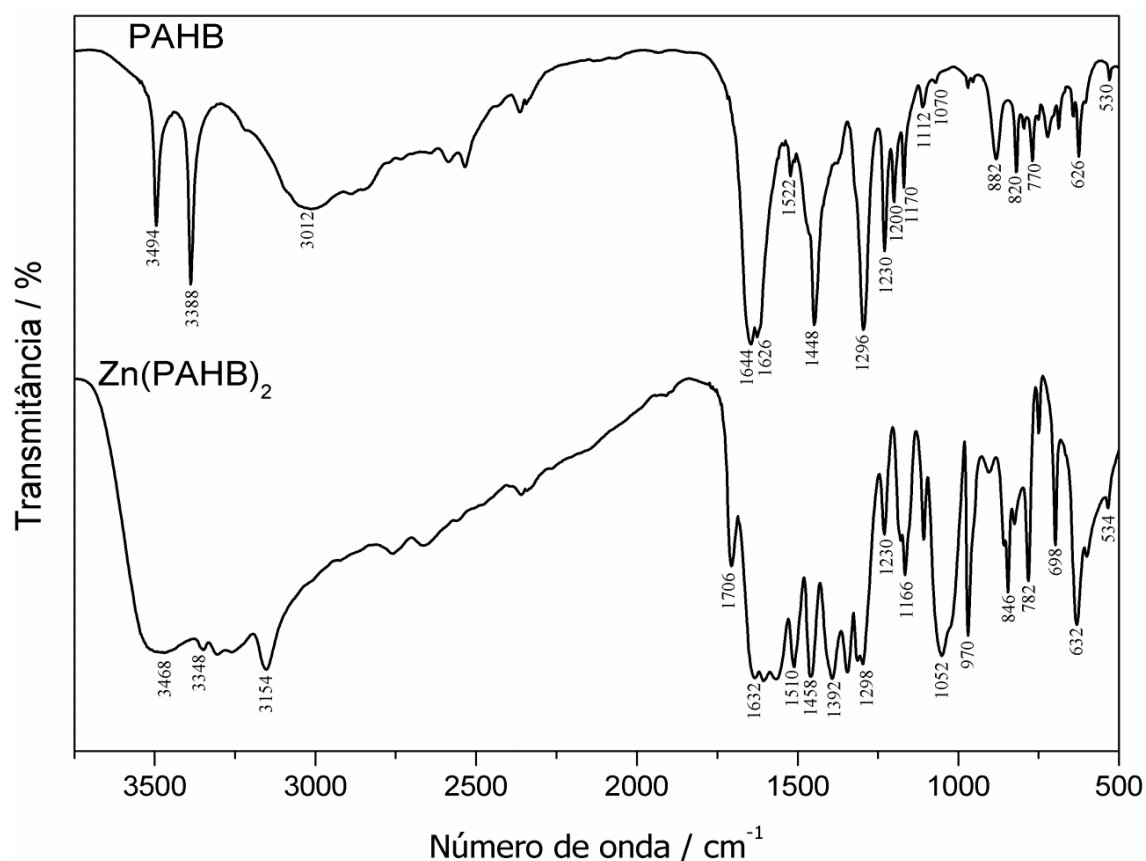


Figura 4.1: Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante PAHB e do complexo $Zn(PAHB)_2$.

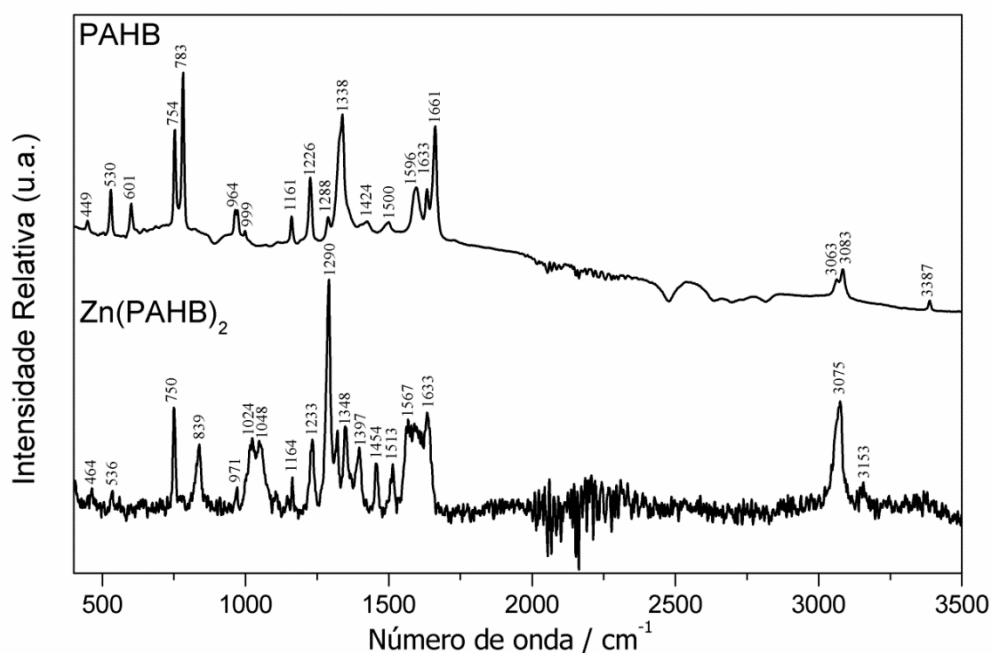


Figura 4.2: Espectro Raman do ligante PAHB e do complexo $Zn(PAHB)_2$.

Tabela 4.1: Atribuições dos modos vibracionais do ligante PAHB e o complexo $Zn(PAHB)_2$.

PAHB		Zn(PAHB) ₂	Atribuições
IV / cm ⁻¹	Raman / cm ⁻¹	IV / cm ⁻¹	
3494m		3468mf	$\nu_{\text{ass}}(\text{NH}_2)$
3388mF	3387mf	3348mf	$\nu_s(\text{NH}_2)$
	3083f	3154F	$\nu(\text{OH})$
3012mf	3063mf		$\nu(\text{CH})$
1644mF	1661F	1706m	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1626mF	1633m	1632mF	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}}$
	1596m		$\delta(\text{NH}_2)$
1448mF		1458F	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}}$
	1338F		$\nu(\text{CC})$
1230m		1230m	$\nu(\text{CO})_{\text{fen}}$
1112mf		1052mF	$\nu(\text{CN})$
530mf	530f	534mf	$\delta(\text{OH})_{\text{fen}}$

Os dados da análise elementar de CHN para o complexo $Zn(PAHB)_2$ estão contidos na tabela 4.2, com os valores obtidos experimentalmente, calculados e os desvios relativos entre o real (experimental) e proposto (calculado). Os valores calculados foram baseados na proposta da estequiometria da reação 1:2, um cátion com carga +2 para dois ânions do PAHB com carga -1, garantindo assim a neutralidade do sólido. Como no espectro na região do infravermelho sugeria a presença de água na rede cristalográfica foram propostas mais quatro moléculas de água para obtenção do menor desvio das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Sendo a fórmula molecular proposta: $C_{14}H_{20}N_2O_{10}Zn$. Para verificar a presença e o número de moles de água por mol do complexo foi realizada a análise termogravimétrica, figura 4.3.

Tabela 4.2: Resultados de análise elementar de CHN do complexo $Zn(PAHB)_2$.

	C (%)	H (%)	N (%)
Experimental	38,10	4,65	6,35
Calculado	38,07	4,56	6,34
Desvio relativo / %	0,07	1,97	0,15

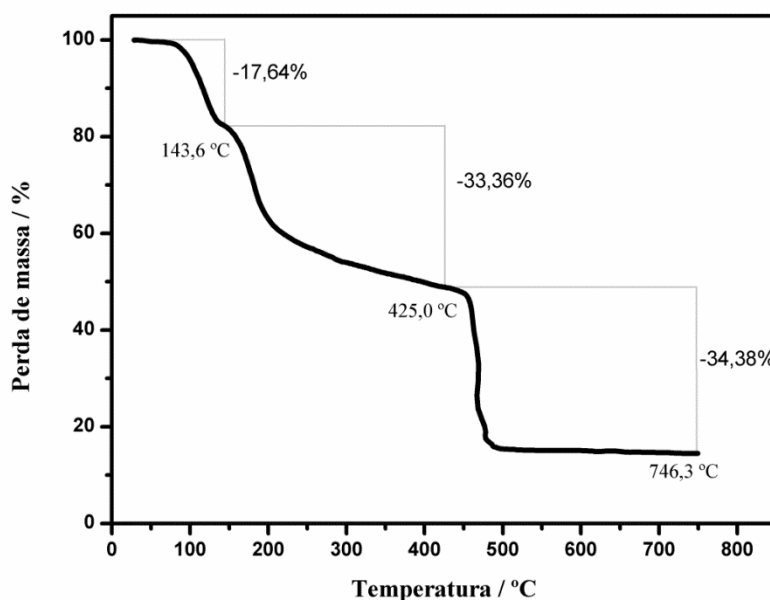


Figura 4.3: Análise termogravimétrica do complexo $Zn(PAHB)_2$.

Na análise termogravimétrica realizada no complexo $Zn(PAHB)_2$ observam-se três perdas de massa. A primeira perda de massa ocorre até 143,6 °C, correspondente a 17,64% da massa total, sendo relativo à saída de quatro moléculas de água. A segunda e

terceira perda de massa, 33,36% e 34,38% respectivamente, refere-se à termod decomposição do PAHB. No resíduo final tem-se uma massa relativa de 14,61 %, tal porcentagem corresponde à massa do elemento zinco (massa calculada de 64,5 g, massa molar do zinco é de $65,409 \text{ g mol}^{-1}$). Esperava-se encontrar no resíduo óxido de zinco, pois a análise termogravimétrica foi realizada em atmosfera de oxigênio e a temperatura de fusão de tal óxido é de $1975 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Desta forma, através da análise termogravimétrica pode-se concluir que há quatro moléculas de água na composição molecular do retículo cristalino e que as mesmas podem ser de hidratação (desprende da estrutura sólida em menores temperaturas por estarem apenas preenchendo espaços no sólido, sem fazer uma ligação química efetiva, normalmente tem-se apenas interações químicas que são mais fracas, tais como: ligações de hidrogênio) ou de coordenação (desprende em maiores temperaturas por realizarem ligações efetivas no material, normalmente coordenadas aos cátions), pois a variação da temperatura na perda de moléculas de água é ampla, $68 \text{ }^{\circ}\text{C}$. À temperatura inicial ($75 \text{ }^{\circ}\text{C}$) têm-se as saídas das primeiras moléculas de água de hidratação e em temperaturas mais elevadas (até $143 \text{ }^{\circ}\text{C}$) ocorrem às saídas das moléculas de águas coordenadas.

Como mencionado no capítulo anterior, através da síntese por difusão obteve-se monocristais. Um dos mesmos foi escolhido para a realização da medida de difração de raios X por monocristais. O cristal escolhido pode ser visto na figura 4.4. Nota-se que o monocristal do complexo $\text{Zn}(\text{PAHB})_2$ é translúcido (figura 4.4 (a)) e apresenta um tamanho mais expressivo ao longo dos eixos *a* e *c* quando se compara ao longo do eixo *b* (figura 4.4 (b) e (c), respectivamente).

Na tabela 4.3, estão presentes os dados cristalográficos do composto $\text{Zn}(\text{PAHB})_2$. O mesmo é classificado dentro do sistema cristalino ortorrômbico, e devido à imposição gerada pela simetria do sólido, os eixos cristalográficos apresentam todos tamanhos diferentes entre si, $a = 18,3300(3)$, $b = 13,2990(2)$ e $c = 6,8229(1) \text{ \AA}$, sendo que o ângulo formado entre os eixos cristalográficos $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$, e grupo espacial Pbam.

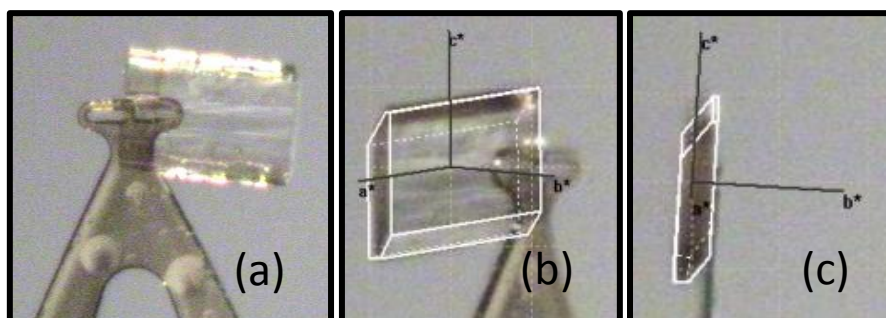


Figura 4.4: (a) Monocristal do complexo de $Zn(PAHB)_2$ fixado ao *loop* que é preso a cabeça goniométrica durante a medida de raios X por monocristais. (b) e (c) Observam-se duas perspectivas do monocristal com suas faces indexadas e os vetores de rede no espaço recíproco.

Tabela 4.3: Dados cristalográficos do complexo $Zn(PAHB)_2$.

Fórmula molecular	$C_{14}H_{20}N_2O_{10}Zn$
Massa molecular	441,69 g mol ⁻¹
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	Pbam
Z	4
$a / \text{\AA}$	18,3300(3)
$b / \text{\AA}$	13,2990(2)
$c / \text{\AA}$	6,8229(1)
α, β e $\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{\AA}^3$	1664,71(4)
Tamanho do cristal / mm	$0,28 \times 0,19 \times 0,04$
$d_{\text{calcd}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,726
Coeficiente de absorção (μ) / mm ⁻¹	2,631
Fator de transmissão min / max	0,697 / 1,000
Reflexões medidas / únicas	17429 / 1583
R(int) / R(sigma)	0,035 / 0,010
Reflexões observadas [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	1465
No. de parâmetros refinados	167
R	0,064
wR	0,151
S	1,198
rms / e ⁻ Å ⁻³	0,076
rms min / max	-0,492 / 0,522

Os principais valores observados para se julgar a confiabilidade dos resultados são: fator de correlação (R), fator de correlação ponderado (wR) e qualidade de ajuste (S), dados pelas equações (4.1), (4.2) e (4.3), respectivamente.

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad (4.1)$$

$$wR = \left(\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w(F_o^2)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

$$S = \left(\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

em que F_o é o fator de estrutura observado e F_c o fator de estrutura calculado, relacionados aos átomos constituintes da estrutura. w é o peso dado para as reflexões; n é o número de reflexões utilizadas no refinamento e p é o número de parâmetros refinados. Os melhores refinamentos são alcançados quando se tem o valor de R menor que 5 %, wR menor que 10 % e S se aproxima de 1.

Como observado na tabela 4.3 os valores de R , wR e S são 6,4%, 15,1% e 1,198, respectivamente. Portanto o melhor refinamento não foi conseguido, tal fato pode ser explicado quando são analisadas as imagens da reconstituição dos pontos difratados no espaço recíproco (figura 4.5). Nas figuras 4.5 (a), (b) e (c), visão das imagens ao longo do eixo cristalográfico a , percebe-se que os pontos de difração que irão determinar a célula unitária no espaço recíproco estão todos bem definidos, com a exceção de certas regiões da figura 4.5 (b) (regiões essas demarcadas com um retângulo). Nessa imagem existem regiões que são contínuas entre os pontos difratados, ou seja, raios X que estão sendo difratados nessa região não obedecem à lei de Bragg e não deveriam aparecer nas imagens de difração. Esta observação pode ser indício de duas possíveis ocorrências: i) o cristal está decompondo devido à incidência de raios X e o material está ficando amorfo ou ii) existem átomos desordenados na rede cristalina. Tais regiões contínuas são contabilizadas ao longo do eixo cristalográfico b . Com essa observação foram obtidas as imagens com visualização ao longo do eixo cristalográfico b , figuras 4.5 (d),

(e) e (f). Nessas três imagens podem-se perceber as regiões de continuidade entre os pontos de difração se repetindo de maneira sistemática.

O primeiro fato justificável dessas regiões contínuas entre os pontos de difração ao longo do eixo cristalográfico b é o fato de o monocristal ter o menor tamanho (0,04 mm) nessa direção, cerca de cinco vezes menor que o vetor de rede intermediário (0,19 mm) e sete vezes menor que o maior vetor de rede (0,28 mm). Ou seja, nessa direção o sólido tem um menor grau de organização fazendo com que o monocristal tenha um menor crescimento e seja um cristal não ideal, identificado na medida de raios X por monocristais.

Além disso, as regiões contínuas mostram intensidades que foram observadas no experimento e as mesmas devem ser indexadas, trata-se de intensidades relevantes, a não indexação das mesmas acarretarão comprometimento da exatidão dos vetores de rede da célula unitária, dificultando a determinação do grupo espacial do sistema cristalino. Como consequência os dados obtidos pelos tratamentos dos mínimos quadrados, usados em muitos softwares de refinamento, terão resultados estatísticos ruins, pois pontos de difração com intensidades relevantes não estão sendo contemplados no modelo proposto, distante do que se observa na natureza, comprometendo os fatores de correlações. Por último, outro fato que pode corroborar para as regiões continua é a desordem em um dos átomos de oxigênio do grupo carboxilato determinado durante o refinamento da estrutura.

Diante da situação observada nas imagens de difração, figura 4.5, e as justificativas dadas nas discussões dessas imagens, os resultados dos parâmetros de refinamento não estão distantes dos valores almejados, podendo, assim, serem considerados resultados de boa qualidade, confiáveis e apropriados para as interpretações do arranjo estrutural do sistema cristalino.

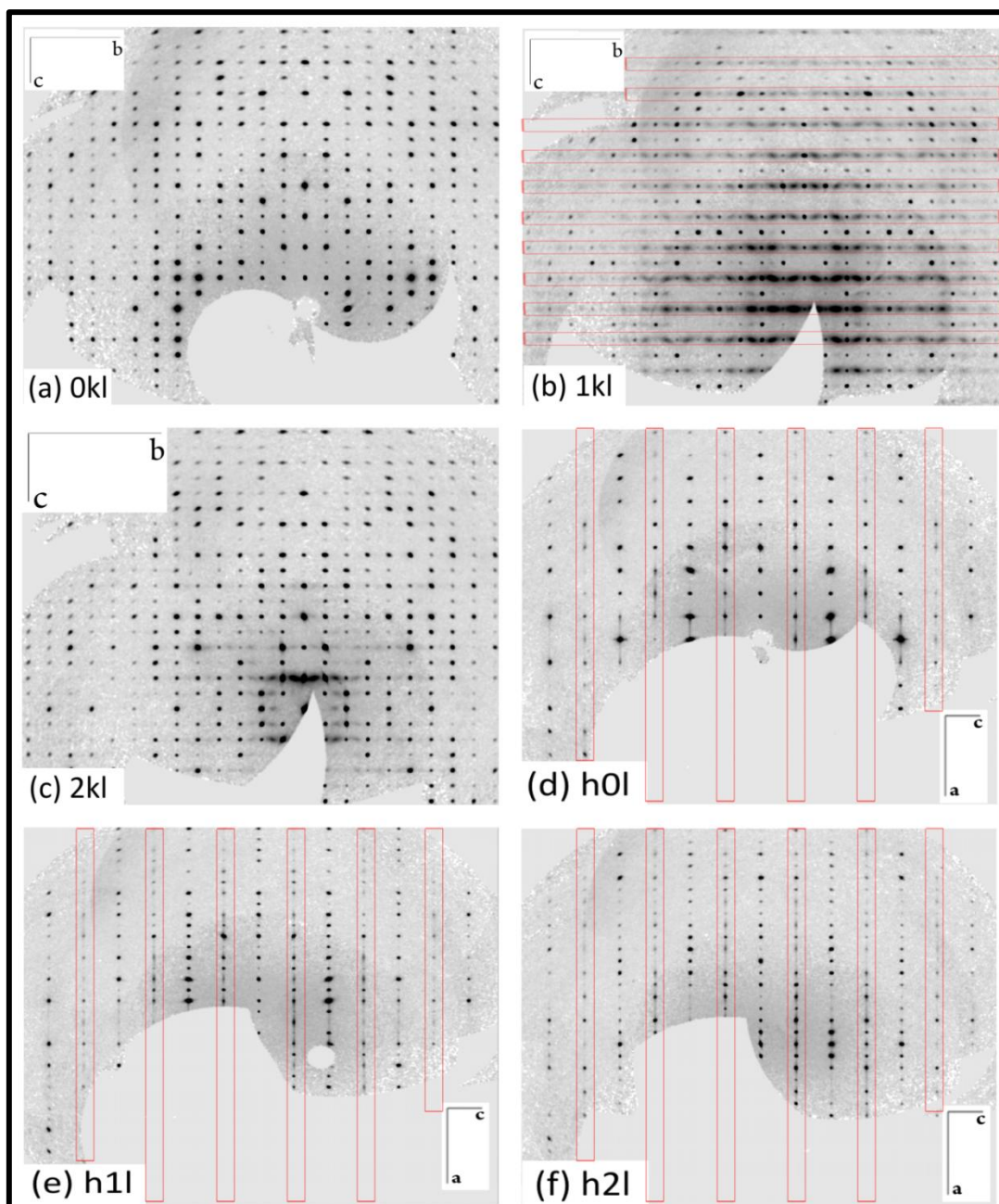


Figura 4.5: Imagem da difração de raios X do complexo $Zn(PAHB)_2$ em diferentes planos do cristal (indicados pelos índices de Miller em frente a letra das imagens). Os pontos de rede no espaço recíproco, tais pontos irão determinar a célula unitária. (a), (b) e (c) visão das imagens ao longo do eixo cristalográfico a e (d), (e) e (f) visão das imagens ao longo do eixo cristalográfico b . (a), (d), (e) e (f) regiões demarcadas com retângulos vermelhos existem intensidades observadas entre os pontos de difração, denominada no texto de regiões contínuas.

Na fórmula molecular do complexo, tabela 4.3, a estequiometria da reação inicial é observada na formação do complexo de coordenação - (1:2) - um cátion (Zn^{2+}) para dois ligantes (PAHB) - para completar a fórmula molecular quatro moléculas de água são observadas. Confirmando assim os dados já obtidos pela análise elementar

(CHN) e análise termogravimétrica. Na figura 4.6 está a representação da célula unitária do complexo de coordenação, a figura mostra uma representação de oito átomos de zinco (esferas maiores – alaranjadas) por célula unitária. No entanto, esse aspecto visual da célula unitária em relação ao número de centros cátions por célula unitária não concordam com os demais resultados experimentais obtidos. Tal fato pode ser explicado com o uso dos dados encontrados nas posições e ocupações dos átomos refinados, tabela 4.4, e analisando as tabelas internacionais de cristalografia.⁷⁹ O grupo espacial do complexo $Zn(PAHB)_2$ é o Pbam, número 55 dos 230 grupos espaciais descritos na tabela internacional de cristalografia, e algumas informações desse grupo são mostradas na figura 4.7, tais como: posições que são geradas por equivalências, multiplicidades dessas posições e simetrias que levam às posições equivalentes. O zinco está em uma posição na célula unitária em que sua localização genérica gera outras sete, dando um total de oito posições equivalentes na cela unitária. No entanto, a ocupação do átomo de Zn é meio (0,5) para uma posição genérica, e quando estas oito posições equivalentes simetricamente são multiplicadas pela ocupação de meio tem-se o valor de quatro, ou seja, um total de quatro átomos de zinco por célula unitária. A estrutura refinada mostra a média de todas as células unitárias que estão no monocristal medido, e como a ocupação foi de meio para o zinco, significa que em 50 % das células unitárias apenas quatro dos oito sítios mostrados na figura 4.6 estão ocupados pelos átomos de Zn e os outros quatro são vacâncias, nas outras 50 % ocorre à inversão, onde estavam os átomos de Zn tornam-se vacâncias e os quatro átomos de Zn ocupam as posições que eram vacâncias nas outras células. Assim sendo, no refinamento percebem-se oito sítios que o zinco ocupa, porém a ocupação é alternada entre as células unitária que compõe o sólido.

Análise de absorção atômica de zinco foi realizada para uma melhor elucidação do número de átomos de zinco na fórmula molecular. A análise apresentou uma porcentagem de massa molar de 16,93, representando uma massa de 74,78 g (considerando a massa molar de 441,71 g mol⁻¹) representando 1,14 mol de zinco. Corroborando com os resultados mostrados pela difração de raios X por monocristal.

Além desse fato, a desordem estática observada no átomo de oxigênio do grupo carboxilato pode ser justificada pela ocupação cristalográfica do zinco em cada célula unitária. Assim como mencionada anteriormente, a estrutura refinada mostra a média de todas as células unitárias, como em cada célula unitária o zinco encontra-se em uma

dada posição, o átomo de oxigênio que está coordenado ao mesmo terá a sua posição variando dentro da célula, causando a desordem observada durante o refinamento.

Tabela 4.4: Átomos refinados, sua respectiva posição dentro da célula unitária (coordenadas cristalográficas) e sua ocupação.

Átomo refinado	Posição dentro da célula unitária			Ocupação
	x	y	z	
ZN1	0,068466	0,242112	10,250000	0,50000
O1	-0,340237	0,268290	0,571852	0,50000
O2	-0,315066	0,431241	0,500000	0,50000
O3	-0,184521	0,488195	0,500000	0,50000
O4	-0,025230	0,248342	0,077395	0,50000
O5	-0,040270	0,413462	0,000000	0,50000
O6	-0,131146	0,129072	0,000000	0,50000
O7	0,063635	0,060989	0,239884	1,00000
O8	0,084328	0,404020	0,252958	1,00000
N1	0,006573	0,245382	0,500000	0,50000
N2	-0,372267	0,269347	0,000000	0,50000
C1	-0,069620	0,267432	0,500000	0,50000
C2	-0,091623	0,366574	0,500000	0,50000
C3	-0,164741	0,390231	0,500000	0,50000
C4	-0,217907	0,313879	0,500000	0,50000
C5	-0,194042	0,214577	0,500000	0,50000
C6	-0,120568	0,191035	0,500000	0,50000
C7	-0,295945	0,339298	0,500000	0,50000
C8	-0,144875	0,309226	0,000000	0,50000
C9	-0,174069	0,212825	0,000000	0,50000
C10	-0,249726	0,199271	0,000000	0,50000
C11	-0,294939	0,281803	0,000000	0,50000
C12	-0,265261	0,378793	0,000000	0,50000
C13	-0,191580	0,390550	0,000000	0,50000
C14	-0,065202	0,326610	0,000000	0,50000

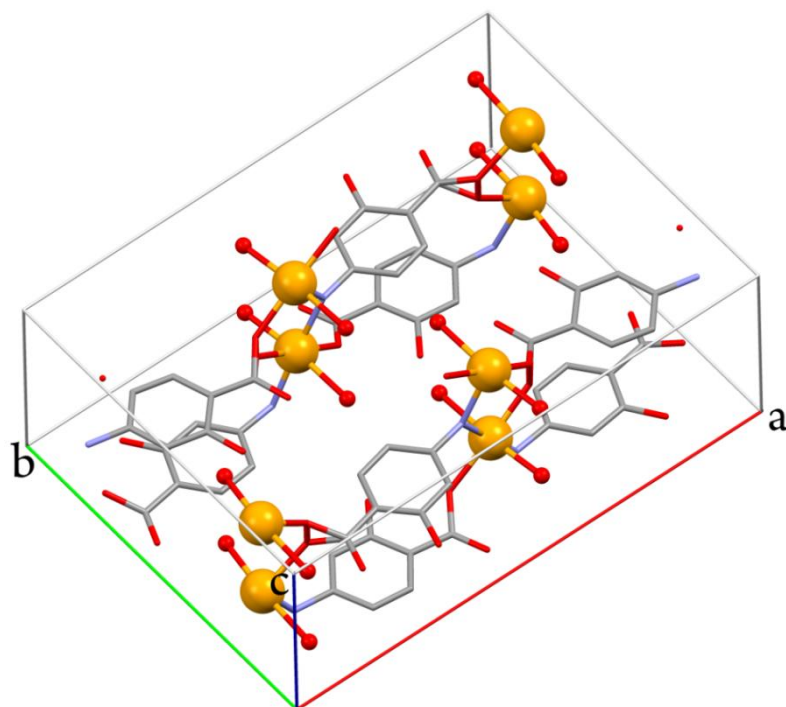


Figura 4.6: Célula unitária do complexo $Zn(PAHB)_2$. Esferas maiores representam os cátion (Zn^{2+}) – alaranjado – esferas menores representam moléculas de água – vermelho.

Positions		Coordinates			
Multiplicity,	Wyckoff letter,				
Site symmetry					
8	<i>i</i> 1	(1) x, y, z (5) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(2) $\bar{x}, \bar{y}, z$ (6) $x, y, \bar{z}$	(3) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$ (7) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z$	(4) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z}$ (8) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$
4	<i>h</i> $\dots m$	$x, y, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
4	<i>g</i> $\dots m$	$x, y, 0$	$\bar{x}, \bar{y}, 0$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, 0$	$x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, 0$
4	<i>f</i> $\dots 2$	$0, \frac{1}{2}, z$	$\frac{1}{2}, 0, \bar{z}$	$0, \frac{1}{2}, \bar{z}$	$\frac{1}{2}, 0, z$
4	<i>e</i> $\dots 2$	$0, 0, z$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}$	$0, 0, \bar{z}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$
2	<i>d</i> $\dots 2/m$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$		
2	<i>c</i> $\dots 2/m$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, 0, 0$		
2	<i>b</i> $\dots 2/m$	$0, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		
2	<i>a</i> $\dots 2/m$	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$		

Figura 4.7: Tabela Internacional de cristalografia, volume A, Simetria de grupo espacial, 5ª edição, editado por Theo Hahn, pag. 283 – grupo espacial $Pbam$.⁷⁹

O ligante PAHB coordena-se tanto pelo átomo de nitrogênio quanto pelo de oxigênio, figura 4.8. Usando a definição de espécies duras e moles pode-se justificar a complexação tanto pelo nitrogênio e o oxigênio.⁸⁰ Espécies duras, tanto ácidos como bases, tendem a ser espécies pequenas, pouco polarizáveis e que os ácidos e bases moles tendem a ser grandes e mais polarizáveis. Para simplificar, Pearson sugeriu uma regra simples para a predição da estabilidade de complexos formados entre ácidos e bases:

- ácidos duros preferem se ligar a bases duras,
- ácidos moles preferem se ligar a bases moles,

ou seja, esta afirmativa não é uma explicação nem uma teoria, mas uma simples regra prática que nos permite predizer qualitativamente a estabilidade relativa das interações das espécies químicas.

Segundo a teoria de espécies duras e moles não existe uma linha divisória nítida na classificação das espécies, que ilustra a parte das espécies intermediárias, bases e ácidos intermediários. O Zn^{2+} é classificado como um ácido intermediário, e o ligante RNH_2 e RO^- são classificados como bases duras. Segundo a regra sugerida por Pearson a interação Zn^{2+} e os RNH_2 e RO^- seria susceptível a ocorrência, pois não se trata de um centro metálico classificado como ácido duro. Análise das distâncias entre o cátion e os átomos coordenados ao mesmo, tabela 4.1, percebe-se que as distâncias das ligações zinco-nitrogênio são menores que as distâncias zinco-oxigênio do ligante PAHB. Como nitrogênio e oxigênio são classificados como bases moles, tal diferença pode ser dada pela presença do outro átomo de oxigênio no grupo carboxilato causando algum tipo de impedimento estérico, consequentemente, uma sobreposição menos efetivas dos orbitais atômicos na formação do sítio de coordenação e uma distância maior zinco-oxigênio.

Na figura 4.8, está ilustrada a geometria do sítio de coordenação do complexo $\text{Zn}(\text{PAHB})_2$. O zinco está coordenado a quatro ligantes 4-aminosalicílico, em dois desses a coordenação ocorre pelos átomos de oxigênio do grupo carboxilato de forma monodentada. Nos outros dois se dá pelo átomo de nitrogênio do grupo amino. Para completar a esfera de coordenação têm-se duas moléculas de água, conferindo-lhe um arranjo octaédrico.

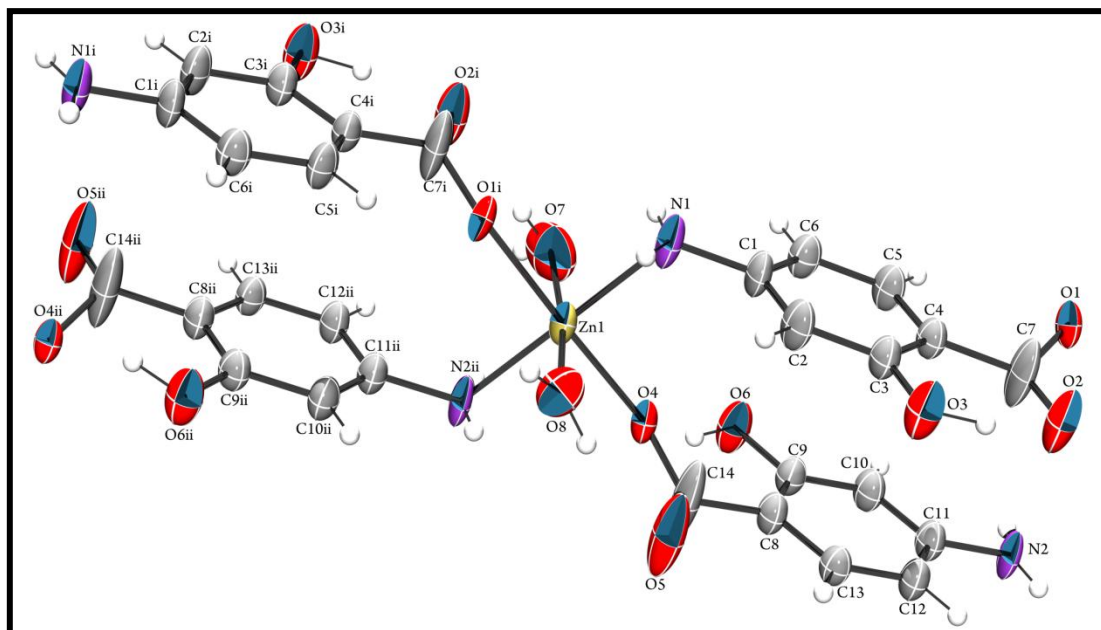


Figura 4.8: Sítio de coordenação do complexo $Zn(PAHB)_2$. Operação de simetria $i(x+1/2, -y+1/2, 1-z)$, $ii(x+1/2, -y+1/2, -z)$.

Na tabela 4.5 estão contidas algumas distâncias e ângulos. A distância de uma das moléculas de água (denominado de O7) ao centro de coordenação (metal) apresenta uma distância consideravelmente maior que a outra molécula de água (denominado de O8), aproximadamente 0,24 Å. A distância de Zn1-O7 é de 2,411 Å, evidencia a menor superposição efetiva entre os orbitais atômicos dos átomos O7 e Zn1 envolvidos na coordenação, assim, sugerindo fortemente a não coordenação da molécula de água ao Zn. Ao traçar um plano entre os átomos N1, O4, O1i e N2ii (*i* e *ii* são operações de simetria, sendo: $i(x+1/2, -y+1/2, 1-z)$, $ii(x+1/2, -y+1/2, -z)$) nota-se que tais átomos pertencem ao mesmo plano, levando a classificação da geometria assumida pelo cátion central de pirâmide de base quadrada,⁸¹⁻⁸⁴ figura 4.9. No entanto, a mesma não é uma geometria piramidal quadrática perfeita, pois quando se analisa os ângulos formados entre a molécula de água, cátion e um dos átomos de nitrogênio do PAHB coordenado que está no plano, O8-Zn1-N1, o valor é de 92,6 ° podendo ser a geometria assumida pelo cátion denominada de geometria piramidal quadrática distorcida. Os demais ângulos relatados na tabela 4.5, confirmam a distorção na geometria dada na formação do complexo.

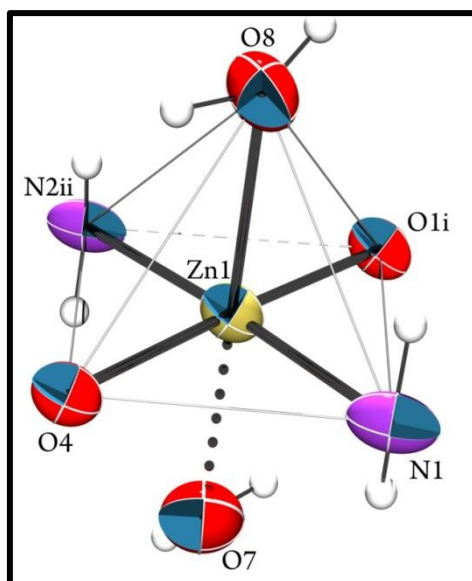


Figura 4.9: Geometria assumida pelo cátion central: pirâmide de base quadrada distorcida.⁸¹⁻⁸⁴ Operação de simetria $i(x+1/2, -y+1/2, 1-z)$, $ii(x+1/2, -y+1/2, -z)$.

Tabela 4.5: Distâncias e ângulos de ligações selecionados para o complexo $Zn(PAHB)_2$.

Átomos	Distância / Å	Átomos	Distância / Å
C-C _{anel}	1,393(8)	C9-O6	1,364(7)
C1-N1	1,427(7)	Zn1-O1 ⁱ	2,074(5)
C11-N2	1,427(7)	Zn1-O4	2,085(5)
C7-O1	1,339(7)	Zn1-O7	2,411(4)
C7-O2	1,272(8)	Zn1-O8	2,173(3)
C14-O4	1,378(8)	Zn1-N1	2,050(3)
C14-O5	1,242(8)	Zn1-N2 ⁱⁱ	2,029(2)
C3-O3	1,352(7)		
Átomos	Ângulo / °	Átomos	Ângulo / °
O4-Zn1-O7	89,6(2)	O7-Zn1-N2 ⁱⁱ	85,4(2)
O4-Zn1-O8	94,4(2)	O8-Zn1-N1	92,6(2)
O4-Zn1-N1	90,8(2)	O8-Zn1-N2 ⁱⁱ	90,6(2)
O4-Zn1-N2 ⁱⁱ	88,2(2)	N1-Zn1-N2 ⁱⁱ	176,7(2)
O7-Zn1-O8	174,3(1)	O1 ⁱ -Zn1-O4	177,8(2)
O7-Zn1-N1	91,4(2)		

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

Analisando ainda a tabela 4.5, percebe-se que a distância média CC do anel aromático é de 1,393(8) Å, sendo este valor intermediário entre a ligação CC simples

(1,54 Å) e dupla (1,35 Å), ou seja, mesmo com a complexação do ligante ao zinco existe a deslocalização eletrônica no anel aromático.

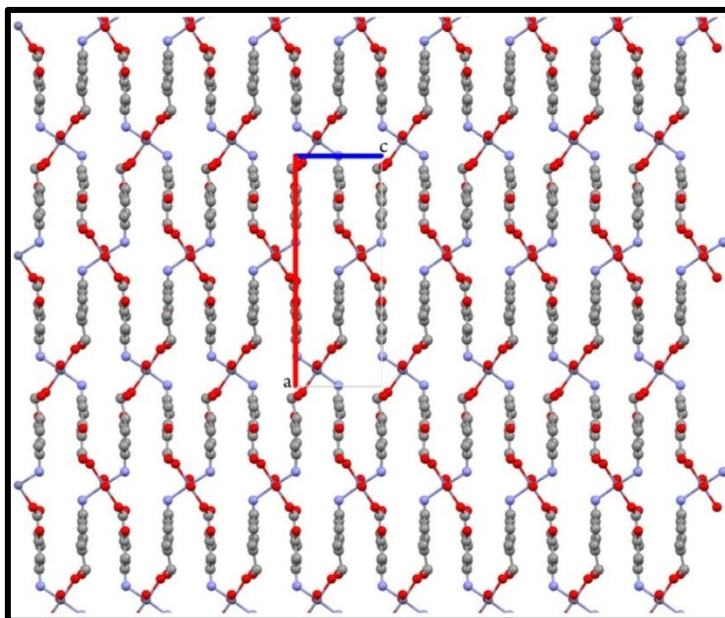
No refinamento existem duas moléculas do PAHB, portanto as mesmas são cristalograficamente independentes, e observam-se quatro valores distintos nas distâncias de ligações CO, tabela 4.5. As diferenças nas ligações CO do mesmo carboxilato faz com que a deslocalização eletrônica não se estenda até o mesmo, ou seja, o grupo carboxilato não está em ressonância com anel benzênico. Pelo grupo carboxila a coordenação ocorre de forma monodentada, ou seja, em um dos átomos de oxigênio há a sobreposição dos orbitais atômicos com o cátion central e o outro está apenas fazendo ligações de hidrogênio com moléculas de água, formando interações mais fracas. Os átomos de oxigênio que se coordenam ao zinco têm uma distância de ligação CO de 1,34 Å e 1,38 Å, respectivamente, C7-O1 e C14-O4, evidenciando um caráter de ligação simples CO. Os átomos de oxigênio do grupo carboxilato que não se coordenam estão interagindo com outras moléculas por interações mais fracas, tais átomos estão em grupos CO com ligações menores, 1,27 Å (C7-O2) e 1,24 Å (C14-O5), sugerindo o caráter de ligação dupla.

O deslocamento do estiramento da carbonila para maiores números de onda nos dados de espectroscopia da região do infravermelho do sólido $\text{Zn}(\text{PAHB})_2$ é confirmada pelos dados de raios X por monocristais. A distância de ligação encontrada no refinamento para o grupo carboxilato, tabela 4.5, mostra formação das duas ligações CO com diferenças significativas: uma com caráter de ligação simples e a outra com caráter de dupla.

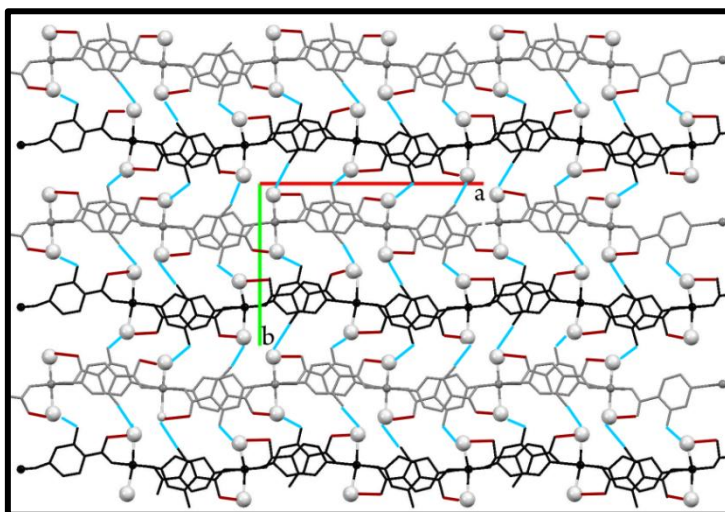
No espectro na região infravermelho do ligante o número de onda do estiramento da carbonila está em 1644 cm^{-1} (tabela 4.1) e este mesmo estiramento no espectro do complexo está em 1706 cm^{-1} (tabela 4.1). O deslocamento para maiores números de onda evidencia o aumento da força da ligação C=O, justificado pelas menores distâncias observadas nos dados de raios X nas ligações CO do carboxilato que não estão coordenados ao zinco, tendo um caráter de dupla ligação corroborando com a existência da carbonila.

Uma vez que o ligante se coordena por um dos átomos de oxigênio do grupo carboxilato e pelo de nitrogênio do grupo amino, observa-se a formação de um polímero de duas dimensões (Polímero 2D), figura 4.10 (a). Esta estrutura polimérica 2D interage

com a folha polimérica vizinha através de ligações de hidrogênio intermoleculares das moléculas de água, figura 4.10 (b), seja esta água de coordenação ou hidratação. Nesse sentido, pode-se dizer que o sólido é uma estrutura polimérica em que a rede polimérica se estende à terceira dimensão por interações mais fracas do que as ligações convencionais, sendo essas ligações de hidrogênio intermoleculares.



(a)



(b)

Figura 4.10: (a) Polímero 2D, vista ao longo do eixo *b*. (b) Arranjo polimérico 3D conseguido por ligações de hidrogênio intermoleculares (linhas vermelhas e azuis) das moléculas de água (representado pelas esferas em cinza). Nas duas figuras foram excluídos os átomos de hidrogênios e em (a) foram excluídas as moléculas de água presente na região central, para melhor visualização.

No polímero 2D formado existem espaços vazios, formando poros nas estruturas, sendo que um desses poros foi destacado através da cor preta na figura 4.11. A topologia é denominada de topologia 4,4, ou seja, o espaço vazio é delimitado por quatro cátions e quatro ligantes PABH. A maior dimensão do espaço vazio está ao longo do eixo cristalográfico *a* e o valor é de 18,33 Å, distância entre dois centros metais. A menor dimensão está na direção do eixo cristalográfico *c* e o valor é de 3,42 Å, distância essa dada pela diferença entre o plano que passa pelos anéis aromáticos mais próximos. O sólido poderia ser usado para inclusão (armazenamento) de gases por existir tais vazios vistos ao longo do eixo cristalográfico *b*, figura 4.11. Ainda podendo ser empregado como peneira molecular.

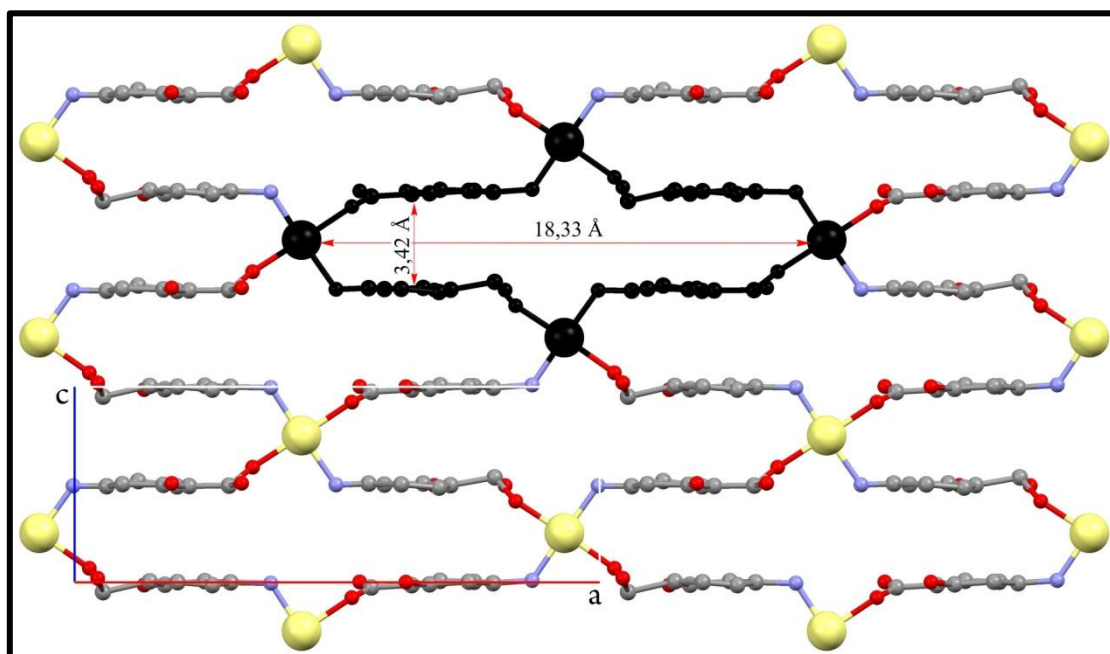


Figura 4.11: Topologia do polímero 2D. Espaços vazios na rede polimérica destacado em preto. Círculos maiores em amarelo estão representados os cátions, moléculas de água de hidratação e de coordenação, assim como os átomos de hidrogênio foram excluídos para melhor visualização.

Na tabela 4.6 são reportadas as distâncias dos átomos envolvidos nas ligações de hidrogênio. Existe um consenso entre os cristalógrafos que uma ligação de hidrogênio é caracterizada pela distância entre os átomos de maiores massas envolvidos na mesma.⁴⁴ Isto porque o hidrogênio é o pior centro espalhador, quando se analisa a tabela periódica, consequentemente a posição do mesmo é a de maior dificuldade e de menor precisão durante o refinamento da estrutura cristalina (medida convencional) sendo o último elemento a ser determinado na rede do sólido. Nesse trabalho os átomos de

hidrogênio envolvidos nas ligações de hidrogênios estão ligados covalentemente a átomos de oxigênio (denominado de átomo A na tabela 4.6) e a interação eletrostática também ocorre com átomos de oxigênio (denominado de átomo B na tabela 4.6). Como já mencionado na introdução desse trabalho, as ligações podem ser classificadas como fracas (longas), médias e fortes (curtas). No caso de ligações de hidrogênio envolvendo átomos de oxigênio na qual a distância O – O (distância $A \cdots B$ na tabela 4.6) é da ordem de 2,40-2,50 Å são classificadas como fortes, entre 2,5-2,8 Å como médias, enquanto que aquelas da ordem de 2,8-3,0 Å são denominadas de ligações fracas.⁴² Portanto pela tabela 4.6 nota-se que as ligações de hidrogênio que governam a estabilidade do sólido $Zn(PAHB)_2$ são as ligações fracas e médias.

Tabela 4.6: Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares do complexo $Zn(PAHB)_2$.

Nomes dos átomos			$A-H / \text{Å}$	$H \cdots B / \text{Å}$	$A \cdots B / \text{Å}$
A	H	B			
O3	H3E	O2	0,9800	1,5800	2,511(5)
O6	H6E	O4	1,0000	1,5900	2,561(7)
O7	H7C	O6	0,7900	2,4700	3,257(5)
O7	H7D	O2	0,8400	2,0100	2,848(5)
O8	H8C	O3	0,8300	2,0600	2,876(4)
O8	H8D	O5	0,9100	1,9700	2,867(4)

As ligações de hidrogênio médias observadas no sólido $Zn(PAHB)_2$ são as do tipo intramolecular, mostradas na figura 4.11 (a) e (b), em que se observam dois valores diferentes para as moléculas que são cristalograficamente independentes (tabela 4.6). A ligação de hidrogênio ocorre entre o grupo hidroxila do fenol e um dos átomos de oxigênio do grupo carboxilato. Em uma das moléculas, o átomo de hidrogênio interage eletrostaticamente com o orbital do par de elétrons livre (nuvem eletrônica) do átomo de oxigênio do carboxilato que não se encontra coordenado ao zinco (O2). Essa interação é mais eficiente e a distância observada entre os átomos de oxigênio é de 2,51 Å, potencialmente classificada com uma ligação de hidrogênio curta, pois a distância nesse caso deveria ser menor que 2,50 Å. No caso da outra molécula do PAHB, na qual o átomo de hidrogênio interage eletrostaticamente com o de oxigênio do carboxilato que está se coordenando ao zinco (O4) a interação é menos eficiente, justificando a maior distância entre os átomos de oxigênio, 2,56 Å, portanto cristalograficamente a classificação dada seria: ligação de hidrogênio intramolecular média.

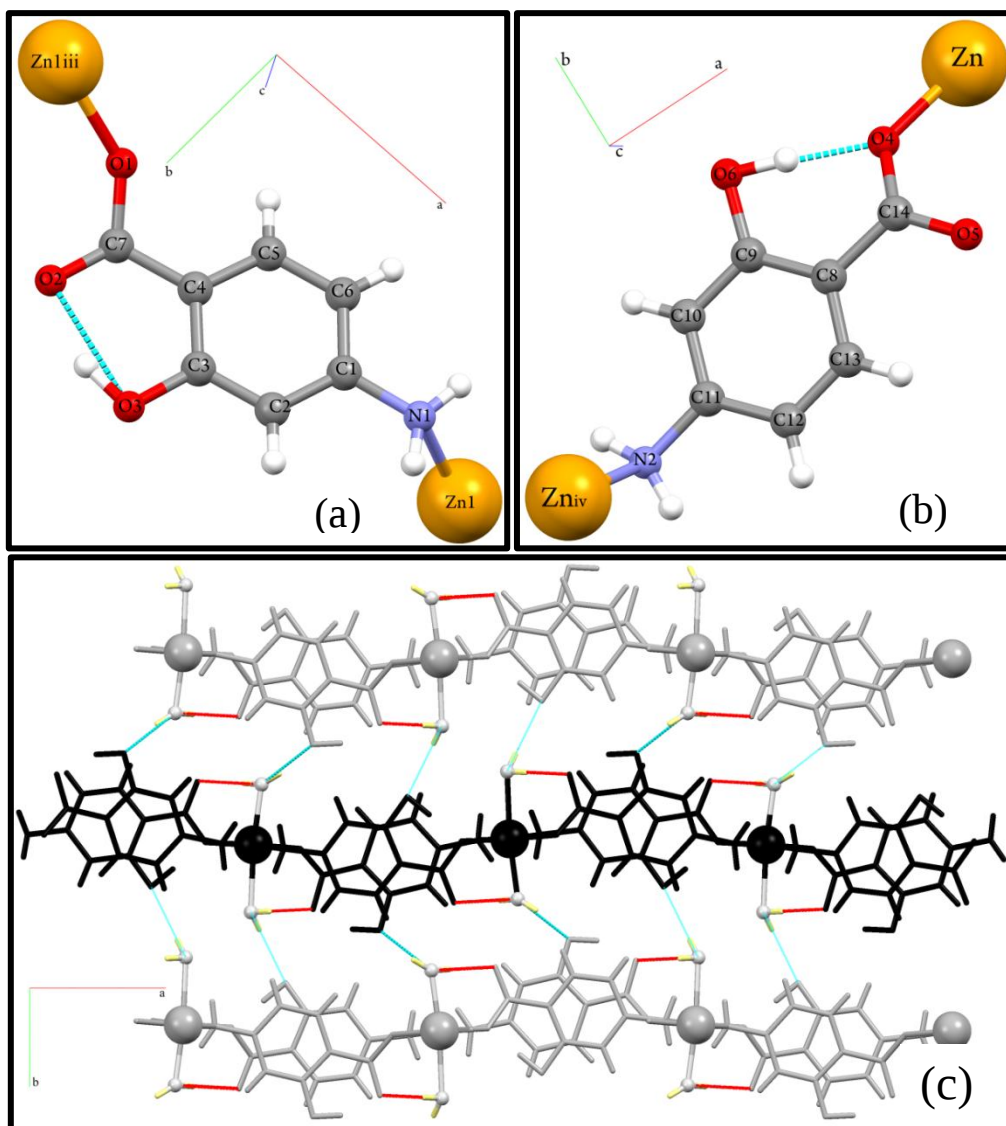


Figura 4.12: (a) e (b) está sendo mostrado a ligação de hidrogênio intramolecular, representado pelo pontilhado azul, de moléculas cristalograficamente independentes. As moléculas que completam o sítio de coordenação foram retiradas para melhor visualização dessa interação, a célula unitária representa apenas a direção dos eixos cristalográficos. (c) Ligações de hidrogênio intermolecular (linhas vermelhas e azuis), interligando os polímeros 2D e criando uma rede polimérica em três dimensões, os cátions são representados pelas maiores circunferências, os átomos de hidrogênio das moléculas de água envolvidos nas ligações de hidrogênios estão mostrados pelas cores amarelas. Operação de simetria: $iii(x-1/2, -y+1/2, 1-z)$ e $iv(x-1/2, -y+1/2, -z)$.

As ligações de hidrogênios fracas são do tipo intermolecular, figura 4.11 (c), as mesmas ocorrem entre os átomos de hidrogênio das moléculas de água e o de oxigênio da hidroxila do grupo fenol ou dos átomos de hidrogênio das moléculas de água e os de oxigênio do grupo carboxilato do polímero 2D. A interação eletrostática do átomo de

hidrogênio que compõe a molécula de água com o par de elétrons livre de um dos átomos de oxigênio do carboxilato é mais forte visto as menores distâncias mostradas na tabela 4.6 (H7D $\cdots$ O2 e H8D $\cdots$ O5), isto ocorre porque essa ligação de hidrogênio foi observada entre as moléculas de água e o grupo carboxilato do polímero 2D de mesma folha, ligações representadas em vermelho na figura 4.12 (c).

As maiores distâncias das ligações de hidrogênio ocorrem entre os átomos de hidrogênio e a função hidroxila do PAHB (H7C $\cdots$ O6 e H8C $\cdots$ O3), tabela 4.6, ligações representadas em azul na figura 4.12 (c).

As ligações de hidrogênio têm forças de coesão menores que as ligações covalentes, iônicas e metálicas, sendo chamadas de interações químicas. Apesar de serem interações mais fracas, as mesmas são fundamentais na formação e estabilidade da rede polimérica na terceira dimensão. As ligações de hidrogênio fracas são observadas ao longo do eixo cristalográfico *b*, corroborando com a observação macroscópica, figura 4.4, de que uma das dimensões do sólido é bem menor frente às outras duas dimensões. Nas outras duas dimensões ha formação do polímero bidimensional - 2D (direção do eixo cristalográfico *a* e *c*), em que nesse plano as ligações que governam a polimerização são ligações químicas energeticamente mais estável, proporcionando um crescimento e uma melhor ordenação do sólido.

Responsáveis também por uma maior estabilidade e a formação do polímero 2D ao longo do plano cristalográfico *ac*, estão as interações por empacotamento π , também chamadas de interações π - π ou π -stacking. Este tipo de interação é observada na estrutura do grafite, portanto tem-se como referência estrutrais as características observadas no mesmo. No grafite a distância centroide-centroide dos anéis aromáticos dos planos de grafeno vizinhos que compõe o material grafite estão a uma distância 4 Å e um deslocamento horizontal de até 2 Å. Na figura 4.13, tem-se a representação da distância centroide-centroide de anéis vizinhos de 3,70(1) Å (em preto), a distância entre os planos que são coincidentes aos átomos de carbono do anel aromático é de 3,42 Å (em cinza claro), confere aos anéis um deslocamento horizontal de 1,41 Å. Desta forma, a interação por empacotamento π se mostra um interação efetiva de suma importância para na formação do polímero 2D que se estende ao longo dos eixos cristalográficos *ac* e na estabilidade da estrutura do cristal.

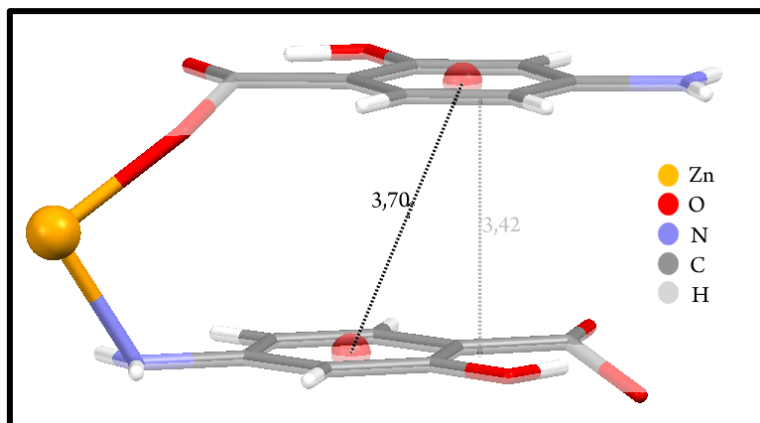


Figura 4.13: Distâncias centroide-centroide e interplanar de anéis vizinhos do PAHB apos a cristalização.

Foram realizadas medidas na região do ultravioleta-visível na busca pela energia de excitação dos elétrons na banda de valência para a banda de condução, também conhecida de energia de *gap* (E_g). Com o objetivo de determinar a E_g foram feitas medidas de reflectância difusa, medida essa realizada em estado sólido. Na literatura dois métodos têm sido relatados para a determinação da E_g : o método de Kumbella-Munk e o de Khan et al.^{85,86}

No método de Kumbella-Munk, através de uma equação que relaciona absorvância com a variação da energia irradiada, equação 4.4, faz-se a distribuição de cada valor de energia com a respectiva absorvância obtendo-se um gráfico. Extrapolando a zona linear deste gráfico para zero, designado por gráfico de Tauc, obtém-se a energia de excitação do material, E_g .

$$kh\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (4.4)$$

em que k é o coeficiente de absorção, λ o comprimento de onda da radiação incidente, h a constante de Planck e ν é a frequência da radiação, A é uma constante e n pode assumir dois valores: $n = 2$ para transições indiretas (entre pontos k da zona de Brillouin diferentes) e $n = \frac{1}{2}$ para transições diretas (entre o mesmo ponto k).⁸⁷

Khan e colaboradores propõe a determinação do E_g através da extrapolação de uma reta que passe pela região de maior inclinação do espectro de reflectância difusa e atinja o eixo da abscissa, coordenada onde são encontrados os comprimentos de onda da radiação incidente. Através da equação de Planck de energia ($E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$) pode-se

chegar ao valor energético relacionado com o dado comprimento de onda. O método proposto por Khan foi utilizado para a determinação do E_g do material estudado, $Zn(PAHB)_2$.

Na figura 4.14 tem-se o espectro de reflectância difusa na região do UV/Vis do $Zn(PAHB)_2$. A linha pontilhada em vermelho mostra a extrapolação de uma reta na região em que ocorrem as maiores absorbâncias nos respectivos números de onda (maior inclinação) para se determinar o valor do E_g no $Zn(PAHB)_2$. O comprimento de onda encontrado foi de 377 nm, o que corresponde a uma energia de transição de 3,29 eV. Considerando que o silício é um semicondutor e seu E_g é de 1,1 eV, o material em estudo pode ser considerado um isolante.

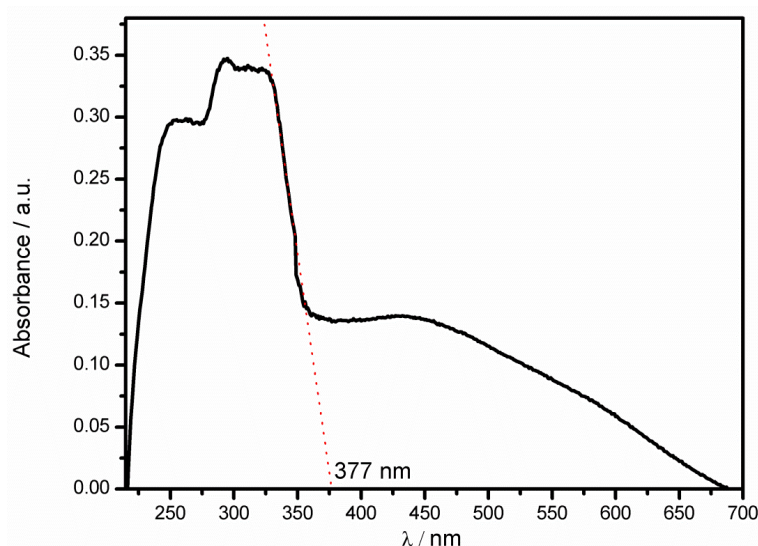


Figura 4.14: Espectro na região do UV/Vis do $Zn(PAHB)_2$ no estado sólido.

4.2 – Complexo $Cu(PAHB)_2$

Os espectros na região do infravermelho e os espectros de espalhamento Raman para o ligante livre PAHB e o complexo de coordenação com o íon cobre +2, respectivamente, estão sendo mostrados na figura 4.15 e 4.16.

Características já observadas e relatadas no espectro de infravermelho do complexo $Zn(PAHB)_2$ também podem ser destacadas no $Cu(PAHB)_2$. O aparecimento de uma banda com início em 3500 cm^{-1} e vai até 2000 cm^{-1} , banda envelope, sugere a presença de moléculas de água na rede cristalina, indicando possíveis

ligações de hidrogênio intermoleculares, ligações fracas e moderadas, como forças estabilizadoras do retículo cristalino. A banda envelope observada na região de 1800 a 900 cm^{-1} , é indicio de ligações de hidrogênio intramoleculares, e consideradas ligações fortes.⁴⁴

Observa-se o estiramento da carbonila em 1644 cm^{-1} para o ligante PAHB, no complexo $\text{Cu}(\text{PAHB})_2$ a banda associada a este modo vibracional aparece em maiores números de onda, 1700 cm^{-1} , ou seja, um aumento na constante de força da ligação sugerindo fortemente uma coordenação por um dos átomos de oxigênio do grupo carboxila da função ácido carboxílico do PAHB.

Outra alteração que pode ser notada dos modos vibracionais está relacionada com o estiramento assimétrico e simétrico N-H do grupamento NH_2 , os mesmos são notados, respectivamente, em 3494 cm^{-1} e 3388 cm^{-1} no PAHB; o modo $\nu_{\text{ass}}(\text{NH}_2)$ é encontrado em 3528 cm^{-1} e o $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ em 3258 cm^{-1} no $\text{Cu}(\text{PAHB})_2$. Uma vez que a presença de ligações de hidrogênio intermoleculares ocasiona variações no ambiente químico da ligação N-H, pode levar a uma pequena variação no número de onda atribuído ao modo de estiramento da mesma. No entanto, tem-se uma variação considerável no estiramento assimétrico para maiores números de onda (34 cm^{-1}) e no estiramento simétrico menores números de onda (130 cm^{-1}). O deslocamento em sentidos opostos dos modos $\nu_{\text{ass}}(\text{NH}_2)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ não seria esperado, mas tais variações indicam uma alteração considerável no ambiente químico aos quais os átomos de nitrogênio do grupo amina estão envolvidos, ou seja, uma possível coordenação do átomo de nitrogênio ao cátion +2 de cobre.

Os modos de estiramento do grupo OH são observados na região de 3200-3100 cm^{-1} e são atribuídos aos compostos com hidroxila livres, não envolvidas em ligações de hidrogênio intramoleculares. No complexo $\text{Cu}(\text{PAHB})_2$ há uma banda centrada 3134 cm^{-1} , sugerindo a presença da função hidroxila, esteja à mesma livre ou fazendo ligações de hidrogênio intermoleculares.

Como já mencionada no caso do $\text{Zn}(\text{PAHB})_2$, o espectro de espalhamento Raman, figura 4.16, possivelmente não está reportando a amostra $\text{Cu}(\text{PAHB})_2$. Pois o aumento na intensidade e a ausência de bandas em certas regiões, juntamente com a

observação de pontos pretos na amostra após ser submetida à análise por espalhamento Raman, conclui-se que está havendo uma possível decomposição da amostra.

Alguns números de onda com a tentativa de atribuição dos modos vibracionais, tanto do ligante PAHB quanto do complexo $Zn(PAHB)_2$, são encontrados na tabela 4.7.

Tabela 4.7: Atribuições dos modos vibracionais do ligante PAHB e do complexo $Cu(PAHB)_2$.

PAHB		Cu(PAHB) ₂	Atribuições
IV / cm ⁻¹	Raman / cm ⁻¹	IV / cm ⁻¹	
3494m		3528mf	$\nu_{\text{ass}}(\text{NH}_2)$
3388mF	3387mf	3348mf	$\nu_s(\text{NH}_2)$
	3083f	3134F	$\nu(\text{OH})$
3012mf	3063mf		$\nu(\text{CH})$
1644mF	1661F	1700m	$\nu(\text{C=O})$
1626mF	1633m	1610mF	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}}$
	1596m		$\delta(\text{NH}_2)$
1448mF		1458F	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}}$
	1338F		$\nu(\text{CC})$
1230m		1228f	$\nu(\text{CO})_{\text{fen}}$
1112mf		1092mF	$\nu(\text{CN})$
530mf	530f	510mf	$\delta(\text{OH})_{\text{fen}}$

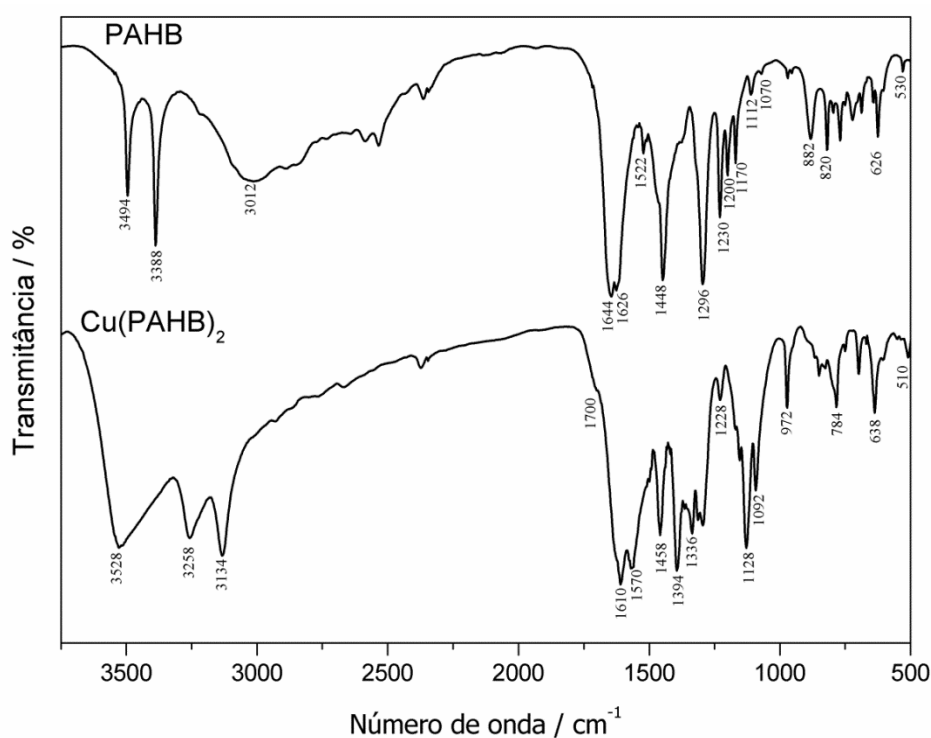


Figura 4.15: Espectro na região do infravermelho do ligante PAHB e do complexo Cu(PAHB)_2 .

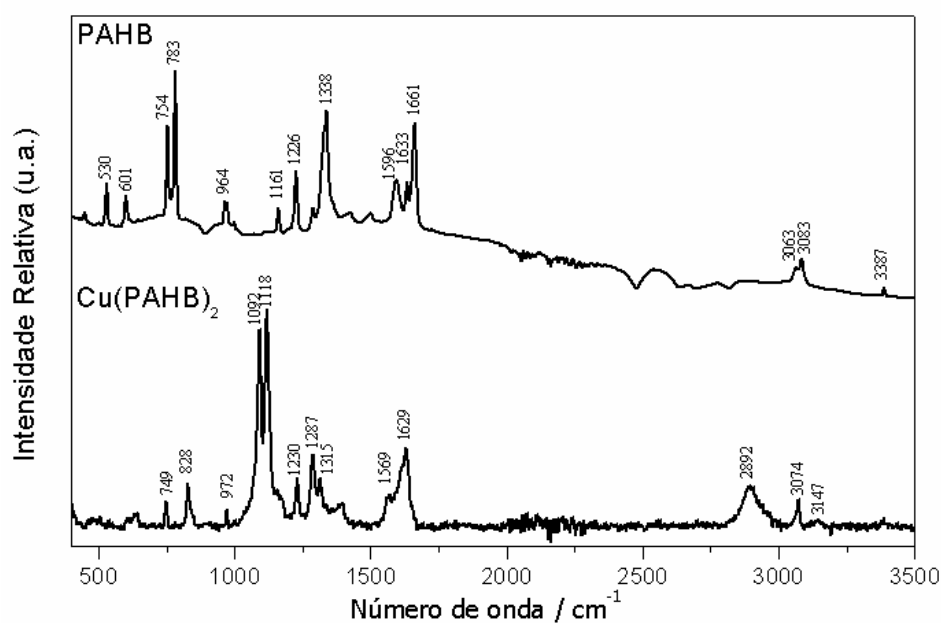


Figura 4.16: Espectro Raman do ligante PAHB e do complexo Cu(PAHB)_2 .

Os dados da análise elementar de CHN para o complexo Cu(PAHB)_2 estão contidos na tabela 4.8, com os valores obtidos experimentalmente, calculados e os desvios relativos entre o real (experimental) e proposta (calculado). Assim como observado na síntese do Zn(PAHB)_2 , a estequiometria da reação 1:2 dos reagentes, um

cátion com carga +2 para dois ânions do PAHB com carga -1, garantindo assim a neutralidade do sólido, foi observada no sólido. Como no espectro na região do infravermelho sugeria a presença de água na rede cristalina foram propostas mais quatro moléculas de água para obtenção do menor desvio das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Sendo a fórmula molecular proposta: $C_{14}H_{20}N_2O_{10}Cu$. Para verificar a presença e o número de moles de água foi realizada a análise termogravimétrica, figura 4.17.

Tabela 4.8: Análise Elementar de CHN do complexo $Cu(PAHB)_2$.

	C (%)	H (%)	N (%)
Experimental	38,25	4,36	6,40
Calculado	38,23	4,58	6,37
Desvio relativo / %	0,05	5,05	0,47

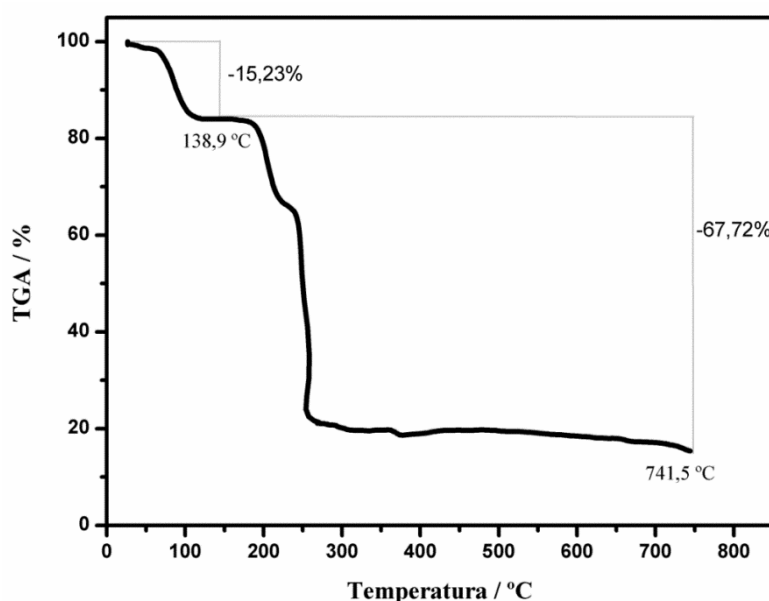


Figura 4.17: Análise termogravimétrica do complexo $Cu(PAHB)_2$.

Na análise termogravimétrica realizada no complexo $Cu(PAHB)_2$ observam-se duas perdas de massa. A primeira perda de massa ocorre até 138,9 °C, correspondente a 15,23 % da massa total, sendo relativo à saída de quatro moléculas de água. A segunda perda de massa, 67,72 %, é referente à termodecomposição do PAHB. No resíduo final tem-se uma massa relativa de 17,05 %, tal porcentagem corresponde à massa do óxido de cobre II (massa calculada de 74,98 g, massa molar do óxido de cobre II é de 79,54 g

mol^{-1}). A análise termogravimétrica foi realizada em atmosfera de oxigênio e a temperatura atingida na análise foi de $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, a proposta de CuO como resíduo está em comum acordo com o observado no gráfico pois a temperatura de fusão do CuO é de $1231\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Desta forma, através da análise termogravimétrica pode-se concluir que há quatro moléculas de água por mol do complexo de coordenação e que as mesmas podem ser de hidratação ou de coordenação. A temperatura inicial ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$) tem-se a saída das primeiras moléculas de água de hidratação, enquanto que a temperatura final ($138\text{ }^{\circ}\text{C}$) observa-se a saída das últimas moléculas de águas coordenadas.

Através de síntese por difusão obteve-se monocristais do composto $\text{Cu}(\text{PAHB})_2$. Um dos mesmos foi escolhido para a medida de difração de raios X por monocristais. O cristal escolhido pode ser visto na figura 4.18. Nota-se que o monocristal do complexo $\text{Cu}(\text{PAHB})_2$ é translúcido (figura 4.18 (a)) e apresenta um tamanho mais expressivo ao longo dos eixos a e c , figura 4.18 (b), quando comparado ao eixo b , figura 4.18 (c). Os cristais de $\text{Cu}(\text{PAHB})_2$ apresentavam dimensões ainda menores que aqueles obtidos na síntese do $\text{Zn}(\text{PAHB})_2$, sendo este, um dos possíveis fatores que contribuíram para uma medida de pior qualidade.

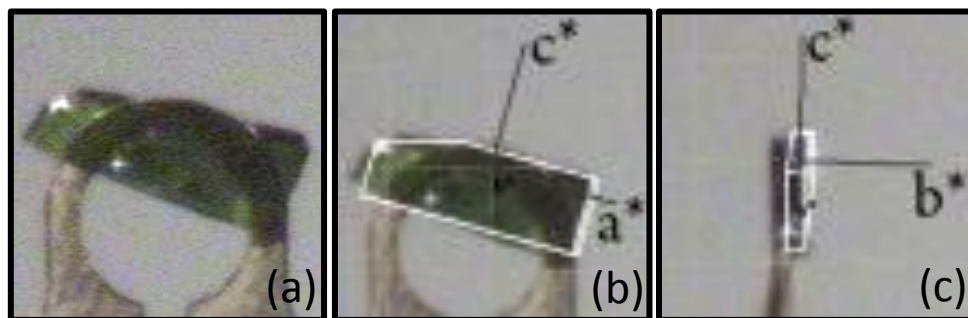


Figura 4.18: (a) Monocristal do complexo de $\text{Cu}(\text{PAHB})_2$ fixado ao *loop* que é preso à cabeça goniométrica durante a medida. (b) e (c) Observam-se duas perspectivas do monocristal com suas faces indexadas e os vetores de rede do espaço recíproco.

Na tabela 4.9, são apresentados os dados cristalográficos do composto $\text{Cu}(\text{PAHB})_2$, que é classificado dentro do sistema cristalino ortorrômbico, e devido à imposição gerada pela simetria do sólido, os eixos cristalográficos apresentam todos tamanhos diferentes entre si, $a = 18,0288(5)$, $b = 13,5875(5)$ e $c = 6,8560(3)\text{ \AA}$, sendo o ângulo formado entre os eixos cristalográficos $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$, pois se trata de um

sistema ortorrômbico. Nota-se que os compostos $Cu(PAHB)_2$ e $Zn(PAHB)_2$ no estado sólido são isoestruturais, possuem os mesmos parâmetros de rede e o mesmo grupo de simetria – Pbam. A descrição dos elementos de simetria que compõem o grupo espacial é o Pbam (número 55 na tabela internacional de cristalografia)⁷⁹ podem ser encontrados no tópico anterior desse capítulo quando é determinado o grupo de simetria do $Zn(PAHB)_2$.

Como já mencionado, os principais parâmetros no julgamento da confiabilidade dos dados encontrados são: fator de correlação (R), fator de correlação ponderado (wR) e qualidade de ajuste (S), dados pelas equações (4.1), (4.2) e (4.3), respectivamente.

Tabela 4.9: Dados cristalográficos do complexo $Cu(PAHB)_2$.

Fórmula molecular	$C_{14}H_{20}N_2O_{10}Cu$
Massa molecular	439,82 g mol ⁻¹
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	Pbam
Z	4
a / Å	18,0288(5)
b / Å	13,5875(5)
c / Å	6,8560(3)
α, β e γ / °	90
V / Å ³	1663,50(4)
Tamanho do cristal/mm	0,205 × 0,076 × 0,018
$d_{\text{calcd}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,756
Reflexões medidas / únicas	17756/1596
Reflexões observadas [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	1355
No. de parâmetros refinados	166
R	0,134
wR	0,309
S	1,153
rms (e ⁻ Å ⁻³)	0,166

No entanto, quando se analisa a tabela 4.9 têm-se os valores de R, wR e S, respectivamente, 13,4%, 30,9% e 1,153. Ou seja, com esses parâmetros de refinamento a publicação em periódicos com objetivos de discussão estrutural ficaria comprometida. Mas tal fato pode ser justificado pelo pior ordenamento do sólido na direção *b* do eixo cristalográfico, observado na figura 4.18 (c). A dimensão desse lado do cristal é de

18 μm , mais de quatro vezes menores que o lado intermediário do sólido e, aproximadamente, onze vezes menor que o lado maior do sólido, comprometendo assim significativamente para uma boa medida de difração de raios X por monocristal. Além do mais, como o composto é isoestrutural ao $\text{Zn}(\text{PAHB})_2$, existem átomos desordenados na rede cristalina possivelmente comprometendo as imagens de difração, como mostrado na figura 4.5.

Na busca por resultados estruturais mais confiáveis, e uma melhor descrição entre o modelo teórico proposto e observado experimentalmente, o sólido $\text{Cu}(\text{PAHB})_2$ foi submetido a análise por difração de raios X por policristais para posterior comparação com os resultados para o complexo de zinco. O difratograma obtido pode se visto na figura 4.19.

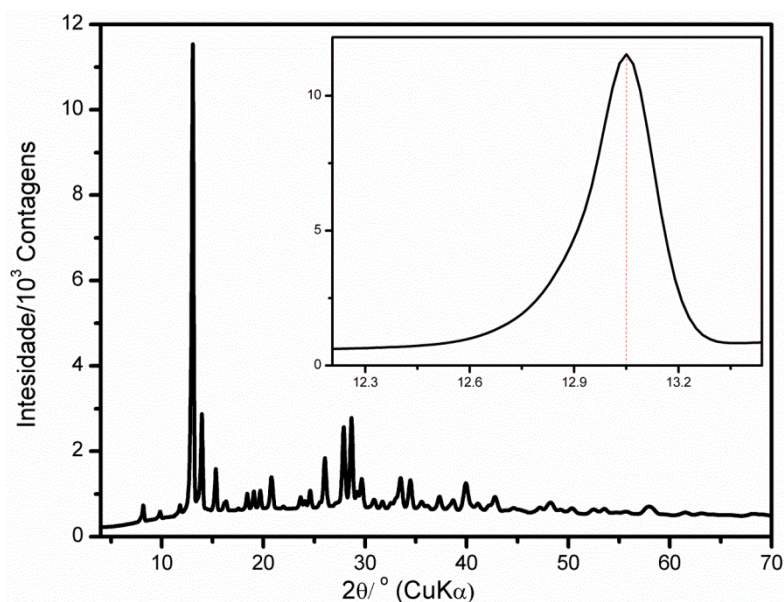


Figura 4.19: Difratograma do $\text{Cu}(\text{PAHB})_2$. Em destaque está o pico de maior intensidade, o mesmo está centrado em 13,15° em 2θ sendo assimétrico.

No difratograma observam-se picos de difração significativos de 7 a 45° em 2θ, em que se observa um elevado número de reflexões de Bragg. O pico difratado de maior intensidade está centrado em $2\theta = 13,15^\circ$, o mesmo é um pico assimétrico indicando uma reflexão de Bragg próximo ao mesmo, como pode ser visto o pico em destaque na figura 4.19.

Através da difração de raios X por monocristais pode-se concluir que o sólido $\text{Cu}(\text{PAHB})_2$ é isoestrutural ao $\text{Zn}(\text{PAHB})_2$. Foi feito um refinamento Rietveld,^{88,89}

método matemático que permite o refinamento de estrutura cristalina a partir dos dados de difração de raios X do material policristalino, ou seja, de posse do difratograma.

Os dados obtidos a partir do refinamento de Rietveld podem ser vistos na tabela 4.10, assim como o difratograma ajustado ao difratograma observado, os picos de Bragg e a diferença do difratograma ajustado e o difratograma observado, figura 4.20.

Tabela 4.10: Principais variáveis e valores encontrados no refinamento do material policristalino Cu(PAHB)2 pelo método Rietveld.

Variáveis	Valores
$a / \text{\AA}$	18,04239
$b / \text{\AA}$	13,59072
$c / \text{\AA}$	6,84623
R_{wp}	28,8
χ^2	8,63

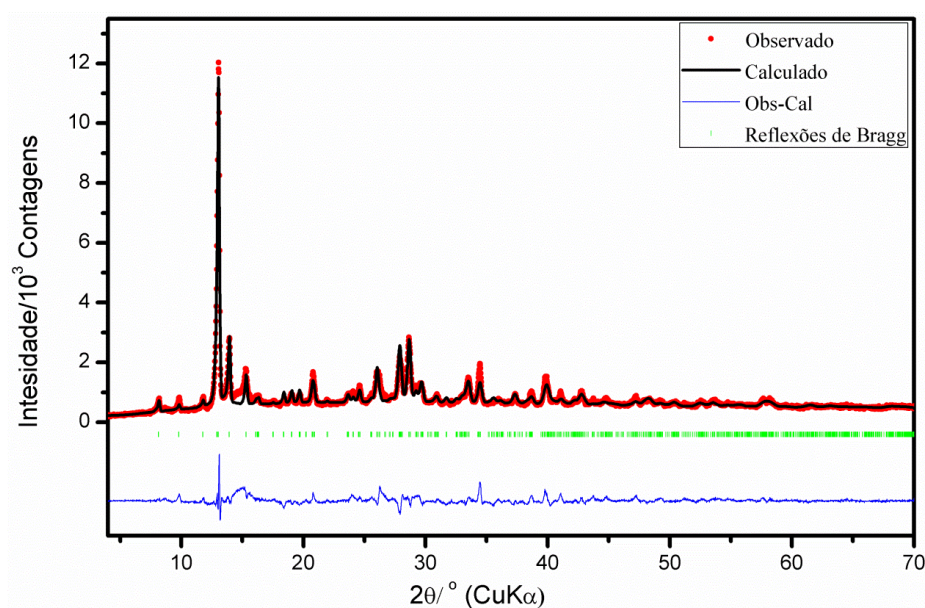


Figura 4.20: Difratograma ajustado (em preto - calculado) ao obtido experimentalmente (em vermelho - observado), picos de Bragg (em verde) e a diferença entre os difratogramas calculado e experimental (em azul).

Os parâmetros de rede após o refinamento sofrerem pequenas alterações quando comparados aos obtidos pela difração de raios X por monocristal, o eixo cristalográfico a diminuiu 0,29 Å, os eixos b e c aumentaram 0,30 Å e 0,02 Å, respectivamente. O

volume da célula unitária passa a ser maior $18 \text{ \AA}^3$. Os picos de Bragg, em verde na figura 4.20, mostram as regiões que devem ser observadas as intensidades difratadas e o difratograma calculado mostra um bom ajuste com os picos observados. Em certos picos as intensidades calculadas não contemplam totalmente os picos observados, isso pode ser atribuído ao fato das hidroxilas após o refinamento adquirem posições quimicamente não aceitáveis, em um caso a mesma apresenta-se muito próximo do anel aromático e em outro muito distante, figura 4.21.

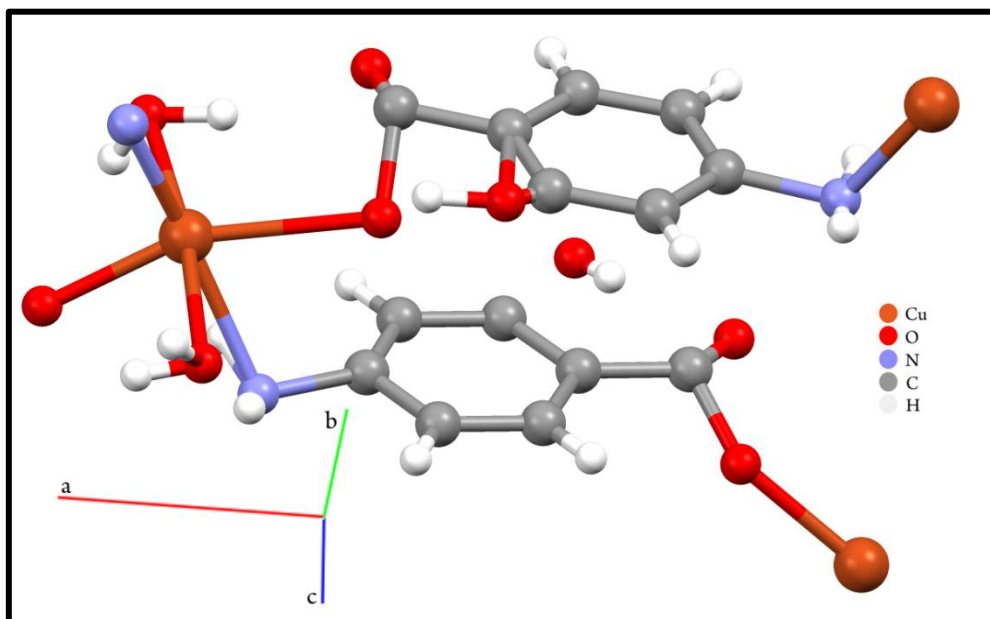


Figura 4.21: Complexo de $\text{Cu}(\text{PAHB})_2$ após o refinamento do material policristalino pelo modelo de Rietveld.

O refinamento chega ao final quando os parâmetros de refinamento R ponderado (R_{wp}) e a qualidade de ajuste (χ^2) não variam mais ao final de cada ciclo do refinamento. Os bons resultados ocorrem quando a qualidade de ajuste se aproxima de 1, e o valor alcançado nesse parâmetro foi de 8,63, mostrando que o modelo proposto teoricamente não está em perfeito acordo com o observado. O resultado distante de 1 pode ser justificado pelas menores intensidades do difratograma calculado frente ao observado. Essa diferença pode ser observada pela linha em azul, na mesma existem algumas oscilações, ou seja, as posições atômicas contempladas dentro das células não estão em pleno acordo com o que ocorre na natureza.

A maior dificuldade do refinamento é dada pelo difratograma com número elevado de picos de difração, apesar de constituído de uma única fase, pois existe a possibilidade de picos caírem na mesma região o que dificultaria um pouco mais o

refinamento do sistema. Além do mais, o método de Rietveld é empregado com melhor eficiência em sistemas menores, tais como óxidos básicos e anfóteros, onde o número de átomos por célula unitária é bastante reduzido. O refinamento foi realizado em uma célula unitária com 188 átomos e com uma simetria $P6_3/m$, em óxidos geralmente as simetrias são mais elevadas e um menor número de átomos são tratados no refinamento.

Foram realizadas medidas na região do ultravioleta/visível na busca pela energia de excitação dos elétrons na banda de valência para a banda de condução, também conhecida de energia de *gap* (E_g). Com o objetivo de determinar a E_g foram feitas medidas de reflectância difusão, medida essa realizada em estado sólido. Assim como no caso do $Zn(PAHB)_2$, optou-se pelo método de Khan et al^{85,86} para a determinação da E_g .

Na figura 4.22 tem-se o espectro de reflectância difusa na região do UV/Vis do $Cu(PAHB)_2$. A linha pontilhada em vermelho mostra a extrapolação de uma reta na região em que ocorrem as maiores absorbâncias nos respectivos números de onda (maior inclinação) para se determinar o valor do E_g no $Cu(PAHB)_2$. O comprimento de onda encontrado foi de 557 nm, o que corresponde a uma energia de transição de 2,23 eV. Uma segunda linha pontilhada em verde mostra uma segunda inclinação e a extrapolação dessa linha fornece um segundo valor de energia de GAP, sendo o comprimento de onda associado à extrapolação da reta verde de 864 nm, o que corresponde a uma energia de transição de 1,44 eV. Esse aparecimento de uma segunda E_g possivelmente se dá pelo fato do subnível atômico *d* do cobre ser incompleto. Na busca por explicações mais detalhadas foi realizado o estudo eletrônico teórico do sistema, sendo abordado no próximo capítulo.

Considerando que o silício é um semicondutor e o E_g é de 1,1 eV, e o material em estudo pode ser considerado um semicondutor caso o estudo teóricos mostre que a transição eletrônica ocorre com 1,44 eV, ou ser um material isolante se a transição para a banda de condução se dê com 2,23 eV.

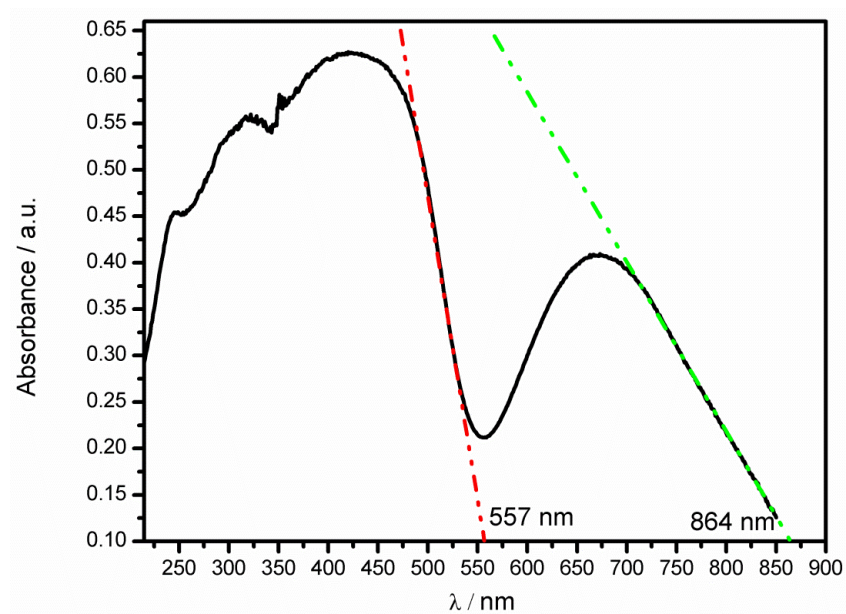


Figura 4.22: Espectro na região do UV/Vis do Cu(PAHB)_2 no estado sólido.

Capítulo 5 : Resultados Teóricos e Discussão

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos através do código computacional *QUANTUM ESPRESSO* baseado na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), para os complexos $Zn(PAHB)_2$ e $Cu(PAHB)_2$. Foram realizadas simulações de otimização estrutural e estudos de estrutura eletrônica (densidade de estados e estrutura de bandas), tais dados serão discutidos no decorrer deste capítulo.

5.1 – Complexo $Zn(PAHB)_2$

Foram realizadas simulações utilizando condições periódica de contorno dos sólidos cristalinos $Zn(PAHB)_2$ e $Cu(PAHB)_2$. Como ponto de partida para as simulações utilizou-se os resultados estruturais obtidos na difração de raios X por monocristal, ou seja, posições atômicas da célula unitária na construção do *bulk*.

A precisão dos cálculos DFT, depende da escolha de alguns parâmetros, tais como: (a) energia do corte da energia cinética, pois ela controla o número de ondas planas incluídas na base, (b) da escolha do funcional de troca-correlação e (c) e com amostragem de pontos k .

O efeito de troca e correlação foi incluído com o funcional desenvolvido por Perdew, Burke e Ernzerhof, o funcional GGA-PBE.⁷³ Os elétrons do caroço de cada átomo foram descritos por pseudopotenciais ultrasuaves propostos por Vanderbilt⁷⁸ sendo que as seguintes configurações de valência foram adotadas: Zn ($3d^{10} 4s^0$), Cu ($3d^{10} 4s^1 4p^0$), C ($2s^2 2p^2$), N ($2s^2 2p^3$), O ($2s^2 2p^4$), H ($1s^1$). Os estados de valência foram expandidos em ondas planas com um raio de corte de 60 Ry na energia cinética. Foi realizado um estudo para se obter a melhor combinação de amostragem de pontos k e energia do raio de corte, estes podem ser observados nas figuras 5.1 e 5.2, respectivamente.

Nesse trabalho a amostragem de pontos k $3 \times 3 \times 3$ foi a escolhida, região em destaque na figura 5.1. O critério adotado na escolha foi: menor energia encontrada após otimização dada pelo *scf* (self consistent field) e que a variação da energia da próxima amostragem k fosse menor que 10^{-3} Ry (5.10^{-4} Hartree) e não aumentasse significativamente o tempo de cálculo. A energia de corte de 60 Ry foi a escolhida, em destaque na figura 5.2. Optou-se por este valor pois, visto que os resultados obtidos com energia de corte maiores apresentava uma variação mínima em relação a energia de 60 Ry.

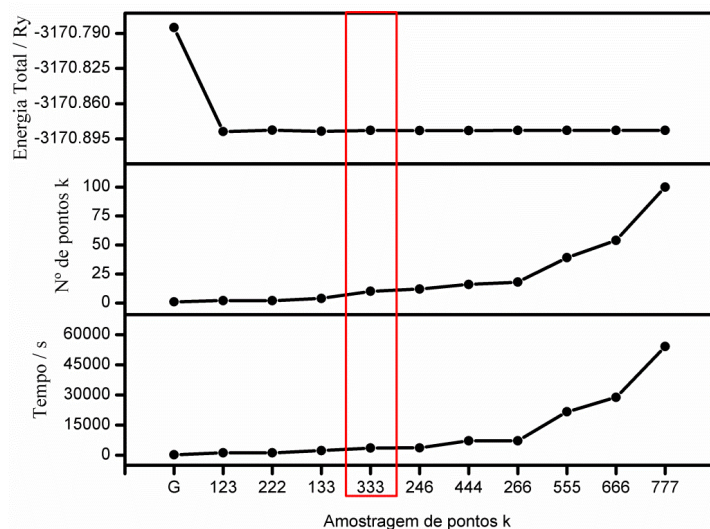


Figura 5.1: Variação da amostragem de pontos k , baseado no tempo de processamento de um ciclo *scf*, número de pontos k e a menor energia do sistema $Zn(PAHB)_2$.

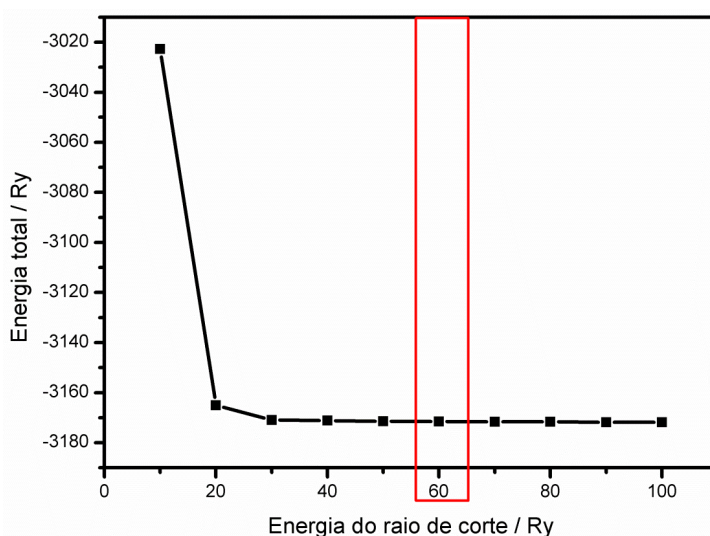


Figura 5.2: Variação da energia do raio de corte da energia cinética para uma mesma malha de pontos k para o sistema $Zn(PAHB)_2$. A energia do raio de corte escolhido foi de 60 Ry.

Antes da elucidação e completa resolução da estrutura cristalina obtida experimentalmente através da difração de raios X por monocristal, não havia o consenso do número de moléculas de água do sólido $Zn(PAHB)_2$. Para esclarecer esta questão realizou-se o estudo da reação esquematizada na figura 5.3.

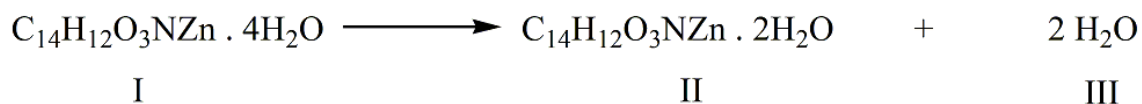


Figura 5.3: **Reação de desidratação do $Zn(PAHB)_2$.**

As simulações das três substâncias foram realizadas mantendo-se as dimensões dos vetores de rede constante, otimizando-se apenas posições atômicas em um volume fixo da célula unitária. As posições atômicas iniciais foram retiradas dos dados experimentais de raios X por monocristais. A estrutura **II** da figura 5.3 foi construída a partir da estrutura **I** retirando-se as águas de hidratação e mantendo-se o restante da estrutura. Na estrutura **III** foram retiradas todas as moléculas de PAHB, átomos de zinco e as moléculas de água coordenadas, mantendo-se apenas as moléculas de água de hidratação. Os valores das energias obtidos após o processo de otimização podem ser vistos na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Energias obtidas após a otimização das estruturas I, II e III e a diferença energética entre produtos e reagente.

Estrutura	Energia / Ry	Energia / kcal mol ⁻¹
I	-2682,23513207	-841936,2
II	-2406,24225903	-755303,8
III	-275,63447124	-86519,9
(II + III) – I	0,3584018	112,5

Os resultados contidos na tabela 5.1 mostram que o reagente (estrutura **I**) é mais estável que o produto, sendo que o composto **I** é 112,5 kcal mol⁻¹ energeticamente mais estável do que os produtos. Este resultado confirma que o sólido $Zn(PAHB)_2$ tem em sua fórmula molecular quatro moléculas de água. Posterior análise termogravimétrica, como

já discutido no capítulo 4, confirmou a presença de quatro moléculas de água por unidade molecular.

Um segundo problema encontrado estava relacionado com o número de átomos de zinco por célula unitária. Esse resultado era de extrema relevância para que se pudesse avançar com as interpretações estruturais e eletrônicas do sistema sólido simulado. No refinamento estrutural obtido experimentalmente observa-se oito possíveis sítios nos quais se pode encontrar o átomo de zinco. Através do refinamento pode-se explicar que existem apenas quatro átomos de zinco por célula unitária, pois as oito posições em que são encontrados estes átomos são refinadas com uma ocupação de meio. Maiores detalhes sobre o assunto pode ser encontrado no capítulo 4 (subtópico 4.1) dessa dissertação.

Os oito possíveis sítios cristalográficos ocupados pelo Zn^{2+} podem ser vistos pela difração de raios X, no entanto, existem apenas quatro átomos de zinco por célula unitária. A descoberta da célula unitária mais estável energeticamente com quatro átomos de zinco tornou-se o desafio a ser respondido pela química teórica. Para resolver o problema de quais seriam os quatro possíveis sítios ocupados pelo átomo de zinco, foram criadas duas células unitárias com diferentes ocupações dadas pelo átomo de zinco.

Como primeira proposta as posições denotadas aos quatro átomos de zinco, dos oito possíveis de serem ocupados, levaram à formação da estrutura ilustrada na figura 5.4 (a). Nota-se a formação de um anel, denominado de anel A, e uma interação por ligação covalentes ao longo do eixo cristalográfico a , ou seja, um polímero unidimensional (1D). No texto esta proposta estrutural será denominada de $\text{Zn}(\text{PAHB})_2$ -1D.

Na segunda proposta, outras posições foram escolhidas para o átomo de zinco, em que a estrutura periódica pode ser visualizada na figura 5.4 (b). Assim como na figura 5.4 (a) pode-se observar a formação de um anel, denominado de anel B, sendo esse maior que o anel A. Tem-se ainda a formação de um polímero a partir das posições dos átomos de zinco na segunda proposta, no entanto esse polímero não mais é unidimensional e sim bidimensional (2D), propaga-se ao longo do plano ac . No texto esta proposta estrutural será denominada de $\text{Zn}(\text{PAHB})_2$ -2D.

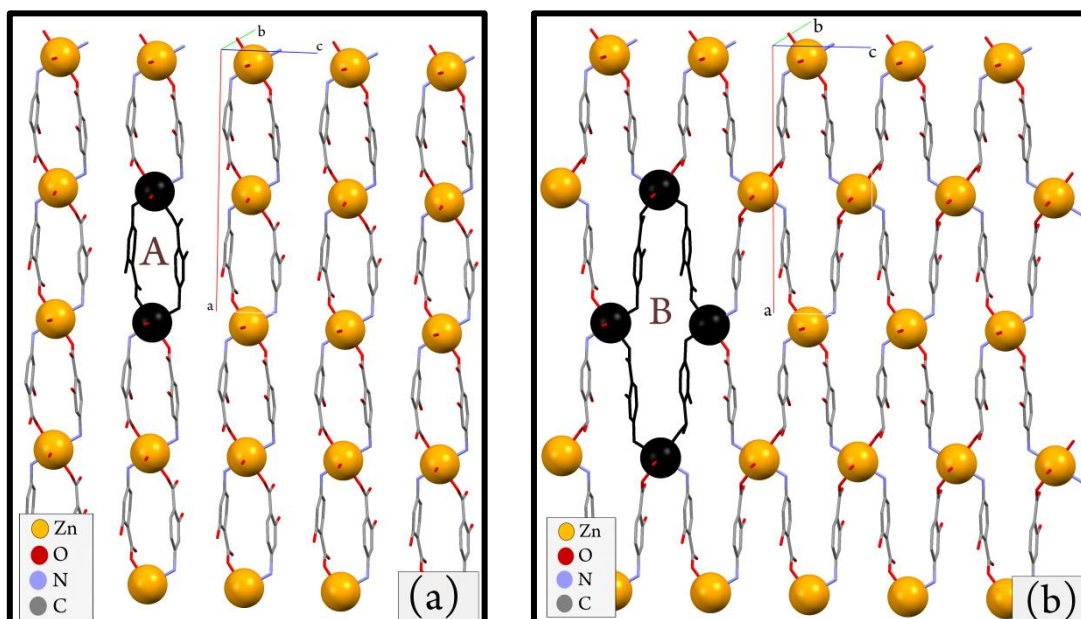


Figura 5.4: (a) Estrutura polimérica em uma dimensão do sólido $Zn(PAHB)_2$ - $Zn(PAHB)_2$ -1D. (b) Estrutura polimérica em duas dimensões do sólido $Zn(PAHB)_2$ - $Zn(PAHB)_2$ -2D. Átomos de hidrogênio e as moléculas de águas de hidratação foram omitidos para melhor visualização.

As energias das estruturas otimizadas estão contidas na tabela 5.2. A estrutura $Zn(PAHB)_2$ -1D apresentou energia eletrônica menor que $Zn(PAHB)_2$ -2D, sendo mais estável cerca de $5,9 \text{ kcal mol}^{-1}$. Estes dados sugerem que as posições atômicas escolhidas para os átomos de zinco na célula unitária da primeira proposta ($Zn(PAHB)_2$ -1D) dariam ao sólido uma maior estabilidade, consequentemente a maior porcentagem de células unitárias do retículo cristalino $Zn(PAHB)_2$ deveriam ser equivalentes ao obtido na otimização do $Zn(PAHB)_2$ -1D.

Tabela 5.2: Energias obtidas após a otimização das estruturas $Zn(PAHB)_2$ -1D e $Zn(PAHB)_2$ -2D. Diferença energética entre $Zn(PAHB)_2$ -1D e $Zn(PAHB)_2$ -2D.

Estrutura	Energia / Ry	Energia / kcal mol^{-1}
$Zn(PAHB)_2$ -1D	- 2682,25421557	-829265,9
$Zn(PAHB)_2$ -2D	- 2682,23513208	-829260,0
$[Zn(PAHB)_2$ -1D] - $[Zn(PAHB)_2$ -2D]	- 0,01908349	- 5,9

Mesmo com a identificação da estrutura mais estável, foi feito o estudo dos resultados estruturais das duas propostas. Nesse estudo optou-se pelo avanço da

simulação de propriedades eletrônicas da espécie $Zn(PAHB)_2$ -2D. A maior semelhança estrutural do $Zn(PAHB)_2$ -2D com os dados experimentais, foi o fator crucial na escolha de se estudar as propriedades eletrônicas desta estrutura, visto que a diferença energética entre as estruturas otimizadas não é considerável para a inexistência da forma menos estável.

Visualmente, através da figura 5.5, pode-se começar a entender o porquê das diferenças ou semelhanças estruturais das duas propostas frente aos dados experimentais. Na figura 5.5 (a), (b) e (c) são observados dois planos, vermelho e azul, que são coincidentes com os átomos de carbono dos anéis aromáticos do PAHB. A figura 5.5 (a) e (c), respectivamente, célula unitária do $Zn(PAHB)_2$ e $Zn(PAHB)_2$ -2D, mostram que os planos vermelho e azul são quase paralelos.

Na célula unitária do $Zn(PAHB)_2$ -1D, figura 5.5 (b), os planos não são paralelos. Os ligantes PAHB que estão na metade do vetor de rede c , plano ab , adquirem uma conformação no espaço fazendo com que a simetria da célula unitária seja perdida, e os planos que passam pelos anéis não sejam coincidentes. Os elementos de simetria, observados e usados como ferramentas facilitadoras do refinamento estrutural, não foram impostos as posições atômicas do arquivo de entrada para otimização. Nesse arquivo, todos os átomos dentro da célula unitária são computados nas suas coordenadas cristalográficas, ou seja, nenhum átomo dentro da célula unitária é gerado por simetria. Através das condições de periodicidade impostas pelo *Teorema de Bloch*,⁷⁴ consideram-se os elementos translacionais da rede, dando assim origem a simulação do sistema periódico, sólido cristalino.

As não imposições dos elementos de simetria na célula unitária nos cálculos podem levar as estruturas teóricas inconsistente com as observadas experimentalmente. Na tabela 5.3 estão contidos alguns valores de distâncias de ligações e ângulos. Os dados encontrados na tabela vêm para corroborar com o aspecto visual da figura 5.5.

Os dados estruturais da proposta $Zn(PAHB)_2$ -2D estão em maior acordo com os observados experimentalmente. Tal fato pode ser justificado pela menor flexibilidade nas posições atômicas na estrutura, visto que na formação de um polímero 2D, figura 5.4 (b), os átomos interagem por ligações químicas convencionais. O polímero 1D formado pela proposta $Zn(PAHB)_2$ -2D têm as interações entre suas redes poliméricas dadas por interações químicas fracas, forças de van der Waals. Essas

interações menos efetivas causam uma menor rigidez nas posições atômicas levando a energias menores. No entanto, os dados estruturais apresentam-se mais desconexos quando comparados aos obtidos pela otimização do $Zn(PAHB)_2$ -2D, justificando assim a escolha da proposta 2 para os estudos das propriedades eletrônicas.

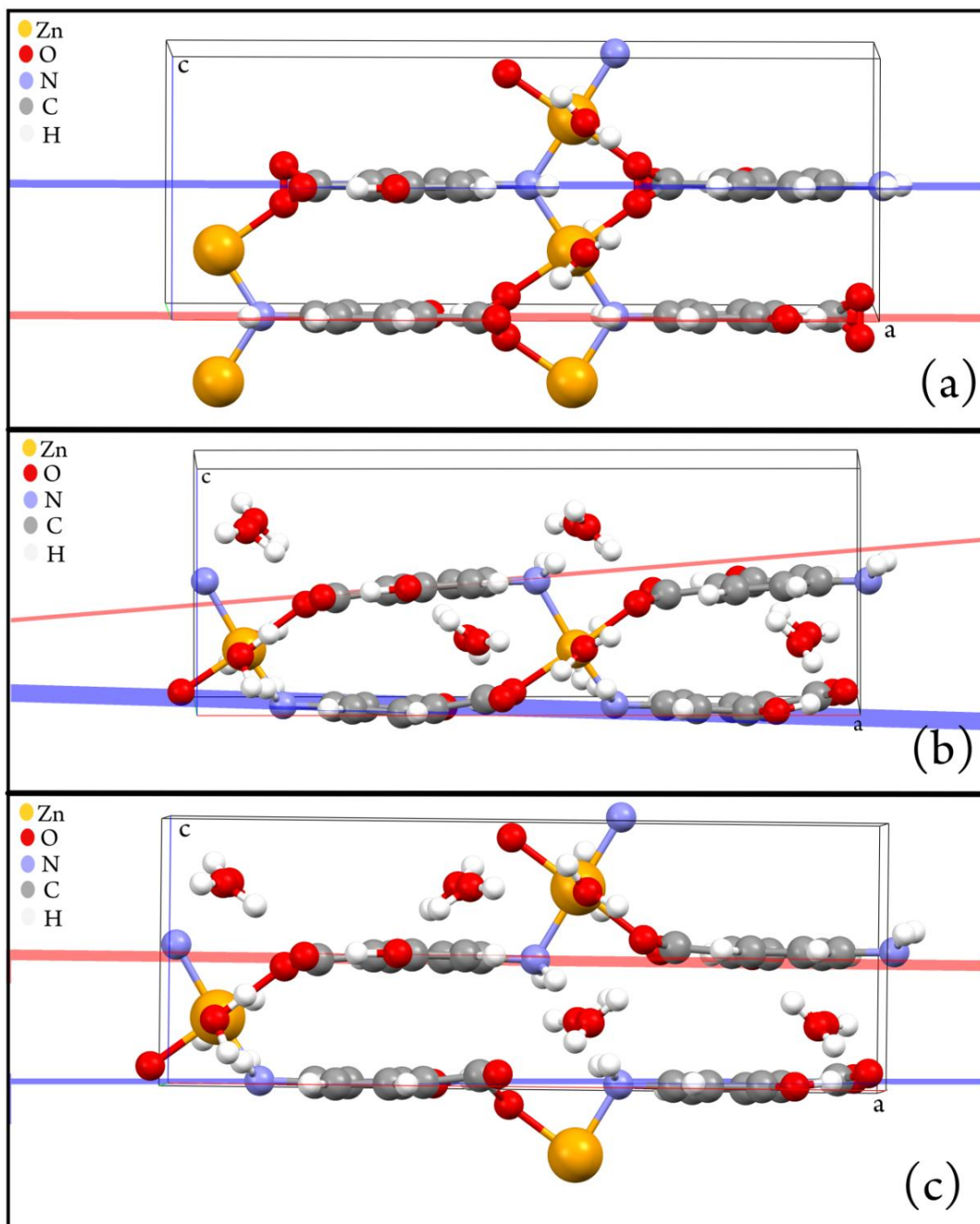


Figura 5.5: Células unitárias: (a) após o refinamento dos dados experimentais, (b) após a otimização teórica da estrutura $Zn(PAHB)_2$ -1D e (c) após a otimização teórica da estrutura $Zn(PAHB)_2$ -2D.

Tabela 5.3: Distâncias e ângulos de ligações selecionados para os complexos $Zn(PAHB)_2$, $Zn(PAHB)_2-1D$ e $Zn(PAHB)_2-2D$, o primeiro são os dados experimentais e os dois últimos *teóricos*.

Átomos	$Zn(PAHB)_2$ Distância / Å	Átomos	$Zn(PAHB)_2-1D$ Distância / Å	$Zn(PAHB)_2-2D$ Distância / Å
Zn1-O1 ⁱ	2,074(5)	Zn-O _{COO}	2,11	2,12
Zn1-O4	2,085(5)	Zn-O _{COO}	2,11	2,14
Zn1-O7	2,411(4)	Zn-O _{H₂O}	2,36	2,43
Zn1-O8	2,173(3)	Zn-O _{H₂O}	2,09	2,11
Zn1-N1	2,050(3)	Zn-N	1,89	1,95
Zn1-N2 ⁱⁱ	2,029(2)	Zn-N	2,18	2,14
C-C _{anel}	1,393(8)	C-C _{anel}	1,40	1,40
C1-N1	1,427(7)	C-N	1,42	1,42
C7-O1	1,339(7)	C-O _{COO}	1,38	1,31
C7-O2	1,272(8)	C-O _{COO}	1,28	1,26
C3-O3	1,352(7)	C-O _{OH}	1,36	1,35
Átomos	Ângulo / °	Átomos	Ângulo / °	
O4-Zn1-O7	89,6(2)	O _{COO} -Zn-O _{H₂O}	90,6	87,1
O4-Zn1-O8	94,4(2)	O _{COO} -Zn-O _{H₂O}	95,7	96,1
O4-Zn1-N1	90,8(2)	O _{COO} -Zn-N	86,7	87,4
N1-Zn1-N2 ⁱⁱ	176,7(2)	N-Zn-N	173,7	174,4
O7-Zn1-O8	174,3(1)	O _{H₂O} -Zn-O _{H₂O}	176,8	176,7
O1 ⁱ -Zn1-O4	177,8(2)	O _{COO} -Zn-O _{COO}	176,8	176,0

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

A maior similaridade entre os valores de distâncias de ligações e ângulos da proposta $Zn(PAHB)_2-2D$ e experimental levam à discussão de resultados estruturais muito semelhantes aos apresentados no capítulo 4, subtópico 4.1.

A primeira semelhança está na geometria assumida pelo átomo de zinco no $Zn(PAHB)_2-2D$. Como no arranjo octaédrico umas das moléculas de água encontra-se 0,32 Å mais distante do sítio de coordenação, a geometria encontrada é a piramidal de base quadrada,⁸¹⁻⁸⁴ figura 5.6. Como os valores entre os ângulos são diferentes de 90° e 180°, tabela 5.3, a geometria do complexo é distorcida, portanto, sendo classificada como piramidal de base quadrada distorcida.

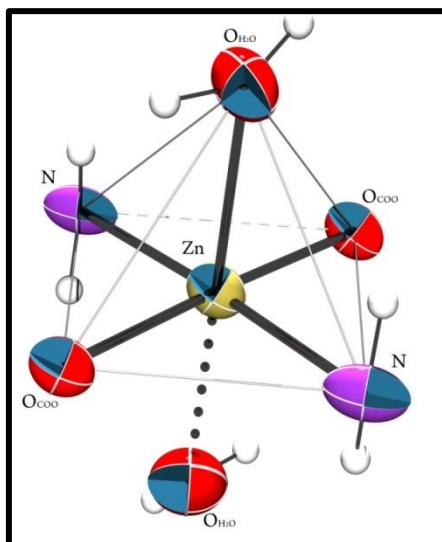


Figura 5.6: Geometria assumida pelo cátion central na proposta $Zn(PAHB)_2 \cdot 2D$ é piramidal quadrática distorcida.

Outra semelhança está nas ligações de hidrogênio que estabilizam as folhas vizinhas do polímero 2D, figura 5.7 (a), que são ligações de hidrogênio intermoleculares. As moléculas de água de hidratação e de coordenação presentes entre as folhas poliméricas têm seus átomos de hidrogênio interagindo com os pares de elétrons livres dos átomos de oxigênio do PAHB. Os pares de elétrons livres dos átomos de oxigênio interagentes pertencem tanto ao oxigênio da hidroxila quanto do grupo carboxilato. Essas ligações de hidrogênio são classificadas como fracas, pois os valores encontrados (tabela 5.4) são maiores que 2,8 Å entre os dois átomos mais pesados envolvidos nessas interações.⁴²

A ligação de hidrogênio intramolecular observada entre a hidroxila e o carboxilato é classificada como ligação de hidrogênio moderada, visto que o valor observado entre $O_{OH}-O_{COO}$, tabela 5.4, está entre 2,6 e 2,8 Å.⁴² Essa interação, mostrada em cor preta na figura 5.7 (b), é bastante estável visto a formação de uma anel de seis membros.

Outras características estruturais já discutidas na parte experimental podem ainda ser citadas, tais como: deslocalização eletrônica no anel aromático (ligações CC do anel têm valores intermediários a ligação CC simples (1,54 Å) e dupla (1,35 Å)), a não ressonância no grupo carboxilato (distâncias CO distintas caracterizando uma dupla ligação e uma simples no carboxilato).

Tabela 5.4: Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares do complexo $ZN(PAHB)_2 \cdot 2D$.

Nomes dos átomos			$A-H / \text{\AA}$	$H \cdots B / \text{\AA}$	$A \cdots \cdots B / \text{\AA}$
A	H	B			
O _{OH}	H	O _{COO}	1,02	1,50	2,52
O _{H₂O}	H	O _{OH}	0,99	1,89	2,88
O _{H₂O}	H	O _{COO}	0,98	2,04	3,02
O _{H₂O}	H	O _{COO}	0,99	1,83	2,82
O _{H₂O}	H	N	1,04	2,01	3,05

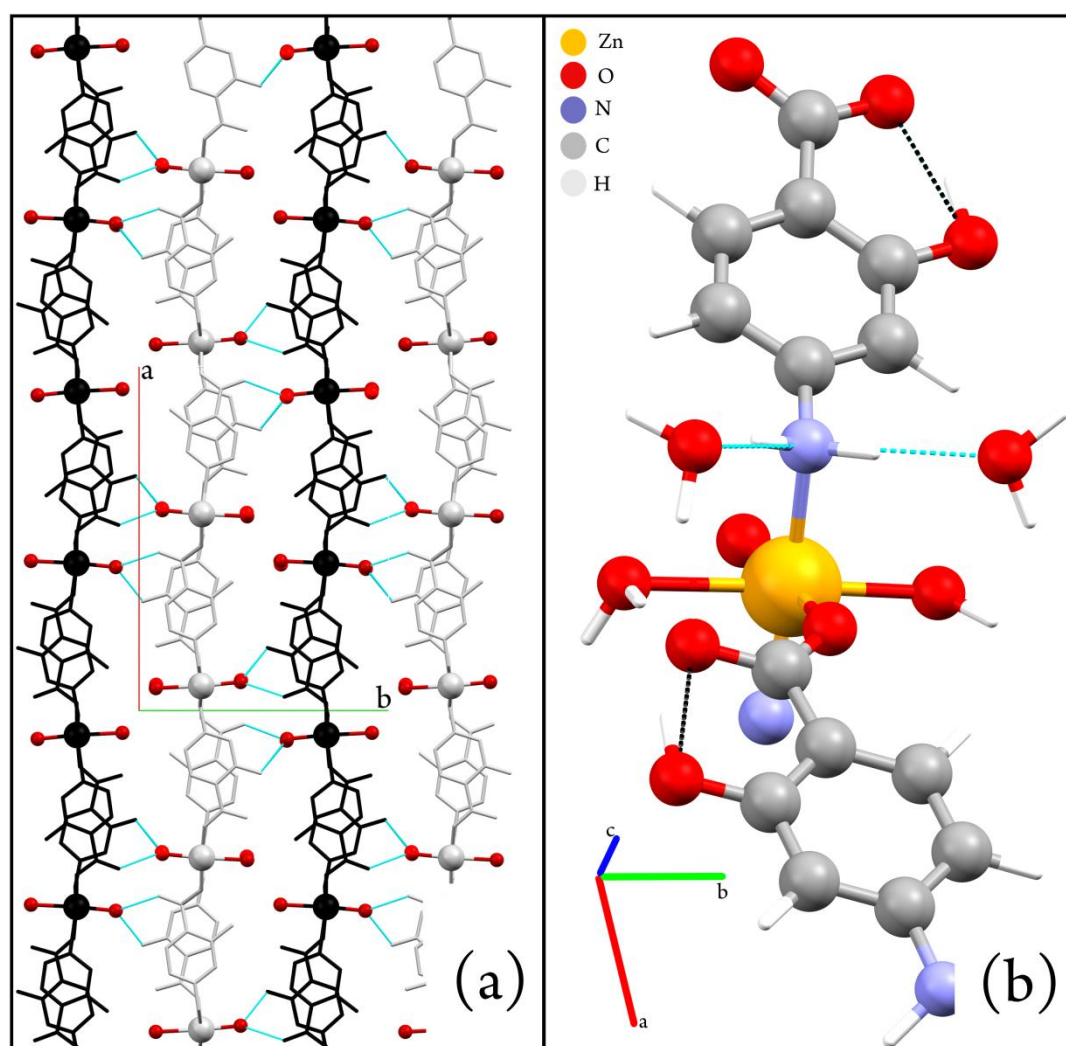


Figura 5.7: (a) Ligações de hidrogênio intramoleculares fracas, representadas pelo pontilhado azul, interligando as folhas do polímero 2D. (b) Ligações de hidrogênio intermoleculares moderadas (pontilhado preto) formando um anel de seis membros. Em azul estão representadas as ligações de hidrogênio fracas entre os átomos de hidrogênio da amina e o de oxigênio da molécula de água de hidratação.

Uma diferença observada na estrutura está nas posições dos átomos de hidrogênio do grupo amina no PAHB. No refinamento experimental, por imposição de simetria, os átomos de hidrogênio desse grupo estão no mesmo plano cristalográfico dos de carbono do anel aromático e do de nitrogênio aos quais esses átomos de hidrogênio estão ligados quimicamente. No processo de otimização os átomos de hidrogênio saem desse plano e interagem com as moléculas de água de hidratação através de ligações de hidrogênios fracas, ligação em azul na figura 5.7 (b). Essa força corrobora para a posição cristalográfica em que se encontram as moléculas de água.

O estudo da estrutura eletrônica do sistema periódico $Zn(PAHB)_2 \cdot 2D$ foi realizado através de dois métodos: densidade de estados (DOS) e estrutura de bandas. Primeiramente serão apresentados e discutidos os resultados do DOS e posteriormente a estrutura de bandas.

Na figura 5.8 são mostradas a densidade de estados total (DOS) e as densidades de estados projetados (PDOS). O DOS demonstra a contribuição de todos os orbitais atômicos em um determinado estado, já o PDOS indica quais são os orbitais atômicos que mais estão contribuindo em um específico estado, nível de energia.

Na figura 5.8 pode-se notar que o nível de Fermi foi deslocado para 0 eV, estabelecendo em tal energia o limite da banda de valência (BV). Valores inferiores a 0 eV são os estados ocupados pelos elétrons quando o sistema está em seu estado fundamental. Estados ocupados acima de 0 eV remetem a estados excitados ocupados pelos elétrons.

Através do PDOS percebe-se que os elétrons dos orbitais atômicos dos átomos de carbono estão envolvidos diretamente com a transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução (BC). O primeiro estado ocupado na banda de condução se dá em 2,131 eV, ou seja, gasta-se 2,131 eV para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução. Esse valor é conhecido como energia de gap, denominado no capítulo 4 de E_g .

Através da técnica de reflectância difusa foi possível determinar experimentalmente o valor do E_g (capítulo 4). O valor determinado foi de 3,29 eV. Apesar da aparente discrepância do resultado simulado e o experimental, é relatado na literatura que os funcionais utilizados nos cálculos DFT subestimam em até 40% os

valores da energia de gap.⁷⁵ O valor simulado é subestimado em 35% do valor experimental, ficando dentro dos até 40% de subestimação considerados aceitáveis em simulações com o uso da teoria do funcional de densidade.

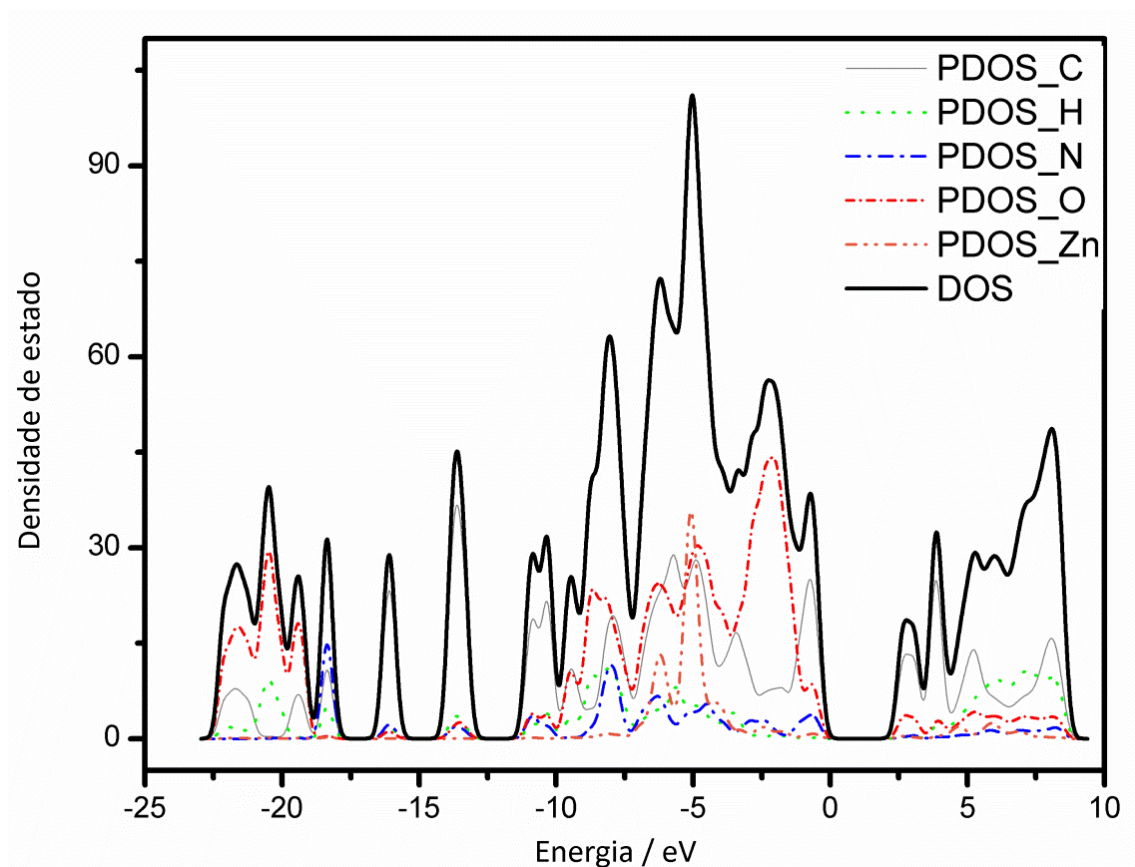


Figura 5.8: Densidade de estado total e projetado do $\text{Zn(PAHB)}_2\text{-2D}$.

A estrutura de banda de um sistema periódico é equivalente a um diagrama de níveis de energia em um sistema finito. Na primeira zona de Brillouin está representada toda a região que contém os pontos equivalentes à simetria em que o sistema está sendo simulado, nesse caso o sistema estudado foi o ortorrômbico simples. A primeira zona de Brillouin do sistema ortorrômbico simples com os respectivos pontos de alta simetria pode ser vista na figura 5.9. Na construção da estrutura de bandas devem-se percorrer os pontos de alta simetria e nesse trabalho o caminho escolhido foi: $\text{Z} (0; 0; 0,5) \rightarrow \Gamma (0; 0; 0) \rightarrow \text{X} (0,5; 0; 0) \rightarrow \text{S} (0,5; 0,5; 0) \rightarrow \text{Y} (0; 0,5; 0) \rightarrow \Gamma (0; 0; 0) \rightarrow \text{R} (0,5; 0,5; 0,5)$.

Na figura 5.10 (a) pode-se visualizar a estrutura de banda do sistema periódico estudado $\text{Zn(PAHB)}_2\text{-2D}$.

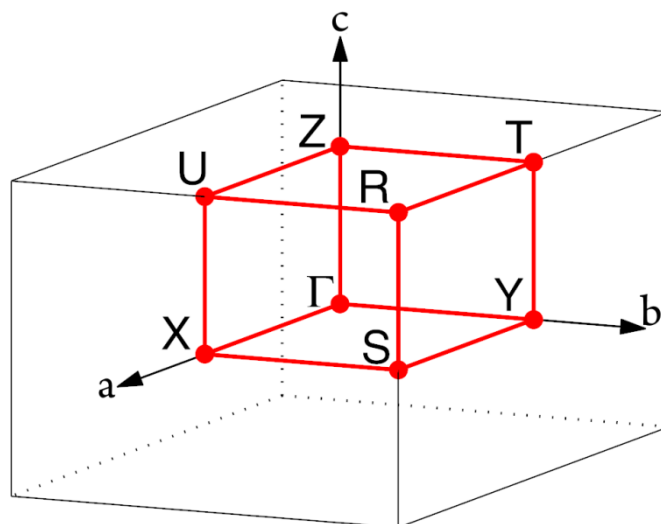


Figura 5.9: Primeira zona de Brillouin com a descrição dos pontos de alta simetria no espaço recíproco: Γ (0; 0; 0), X (0,5; 0; 0), Y (0; 0,5; 0), Z (0; 0; 0,5), S (0,5; 0,5; 0), U (0,5; 0; 0,5), T (0; 0,5; 0,5), R (0,5; 0,5; 0,5).

Na figura 5.10 (b) é mostrada a ampliação de uma região da figura 5.10 (a). Com essa ampliação visualiza-se com maior nitidez a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Percebe-se que a transição eletrônica da BV para BC ocorre com um gasto energético de 2,85 eV e a transição acontece em mesmo ponto k da zona de Brillouin, esse ponto k é o gama (Γ).

Em particular existem dois tipos de E_g : a direta e a indireta. A direta é aquele em que a transição eletrônica ocorre no mesmo ponto k da zona de Brillouin, ou seja, o máximo da BV coincide no espaço com o mínimo da BC, figura 5.11 (a). A indireta ocorre quando a transição eletrônica ocorre entre ponto k da zona de Brillouin distintos, ou seja, o máximo da BV não se encontra na mesma região do espaço que o mínimo da BC, figura 5.11 (b).

Como a transição eletrônica ocorre no mesmo ponto k , tal transição é classificada como transição direta. O valor encontrado na simulação da E_g na estrutura de banda é subestima em apenas 13% em relação ao valor experimental (3,29 eV), mostrando uma melhor acordo na descrição do sistema eletrônico quando comparado com os resultados encontrados pela simulação da densidade de estado.

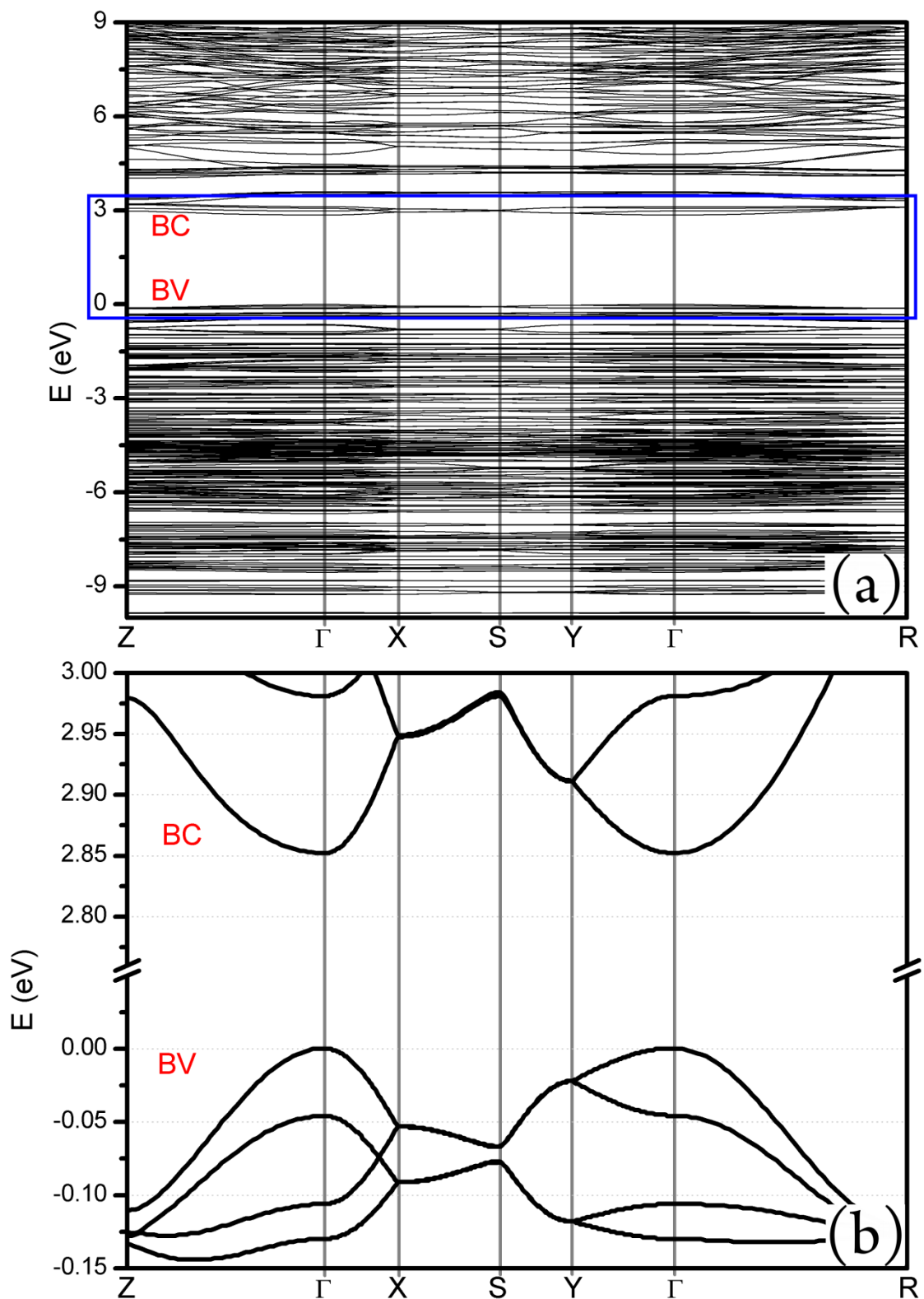


Figura 5.10: (a) Estrutura de banda do Zn(PAHB)-2D, retângulo em azul mostra a região ampliada mostrada na figura (b). (b) Estrutura de banda ampliada para uma melhor visualização da região de energia de gap (E_g). BV assinala a banda de valência e BC a banda de condução.

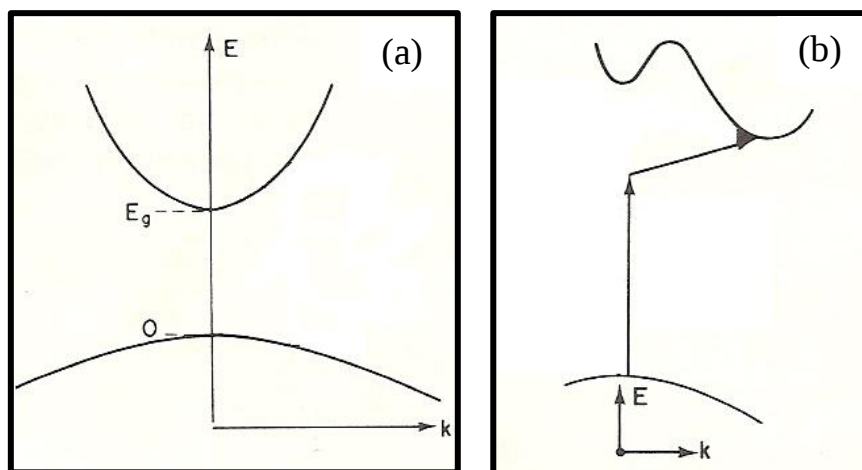


Figura 5.11: Transição eletrônica: (a) direta e (b) indireta.⁸⁷

5.2 – Complexo $\text{Cu}(\text{PAHB})_2$

Como os dados de difração de raios X por monocristais fornecem parâmetros de rede para o sólido $\text{Cu}(\text{PAHB})_2$ iguais aos obtidos no $\text{Zn}(\text{PAHB})_2$, têm-se sistemas isoestruturais. Partindo dessa evidência experimental utilizou-se as posições cristalográficas dos átomos, obtidas experimentalmente pelo refinamento do complexo de $\text{Zn}(\text{PAHB})_2$, como modelo inicial para a simulação com o metal cobre. Os sítios ocupados pelos cátions de zinco +2 foram substituídos pelos cátions de cobre +2, em que a estrutura simulada passou a ser denominada de $\text{Cu}(\text{PAHB})_2\text{-2D}$.

Para as simulações para o sistema periódico $\text{Cu}(\text{PAHB})_2\text{-2D}$, utilizou-se o mesmo código computacional, *QUANTUM ESPRESSO*, utilizado no sistema $\text{Zn}(\text{PAHB})_2\text{-2D}$. O efeito de troca e correlação foi incluído com o funcional GGA-PBE.⁷³ Os pseudopotenciais utilizados foram os obtidos pelo método ultrasuaves de Vanderbilt.⁷⁸ A função de onda é expandida em bases de ondas planas.

Nesse sistema foi utilizada a amostragem de pontos $\vec{k}$ $2 \times 2 \times 2$. O critério adotado na escolha foi: a energia estava comparável às malhas de pontos $\vec{k}$ maiores combinado a isso ter-se-ia o ganho de tempo em máquina, consequentemente, utilizou-se uma menor amostragem de pontos $\vec{k}$.

A energia de corte de 60 Ry foi escolhida. Optou-se por este valor visto que os resultados obtidos com energia de corte maiores apresentava uma variação mínima em energia em relação aos valores obtidos por 60 Ry.

Como o Cu^{2+} é d^9 existem elétrons desemparelhados, deve-se estar atento para inclusão de tal característica do sistema no arquivo de entrada para simulações. Foi computado um magneto de Bohr para cada elétron desemparelhado. No caso do cátion de cobre +2 tem-se apenas um elétron desemparelhando, no entanto, na célula unitária têm-se quatro cátions Cu^{2+} gerando assim uma magnetização total de quatro magnetos de Bohr.

Em sistemas com elétrons desemparelhados os mesmos são tratados separadamente. Por isso na simulação de densidade de estados (DOS) do sistema, figura 5.12, têm-se as densidade de estados (DOS) para os elétrons de spin *up*, denominado na figura de *up*, e de spin *down*, denominado na figura de *down*. Essas terminologias de *up* e *down* estão relacionadas com os números quânticos magnéticos de spin.

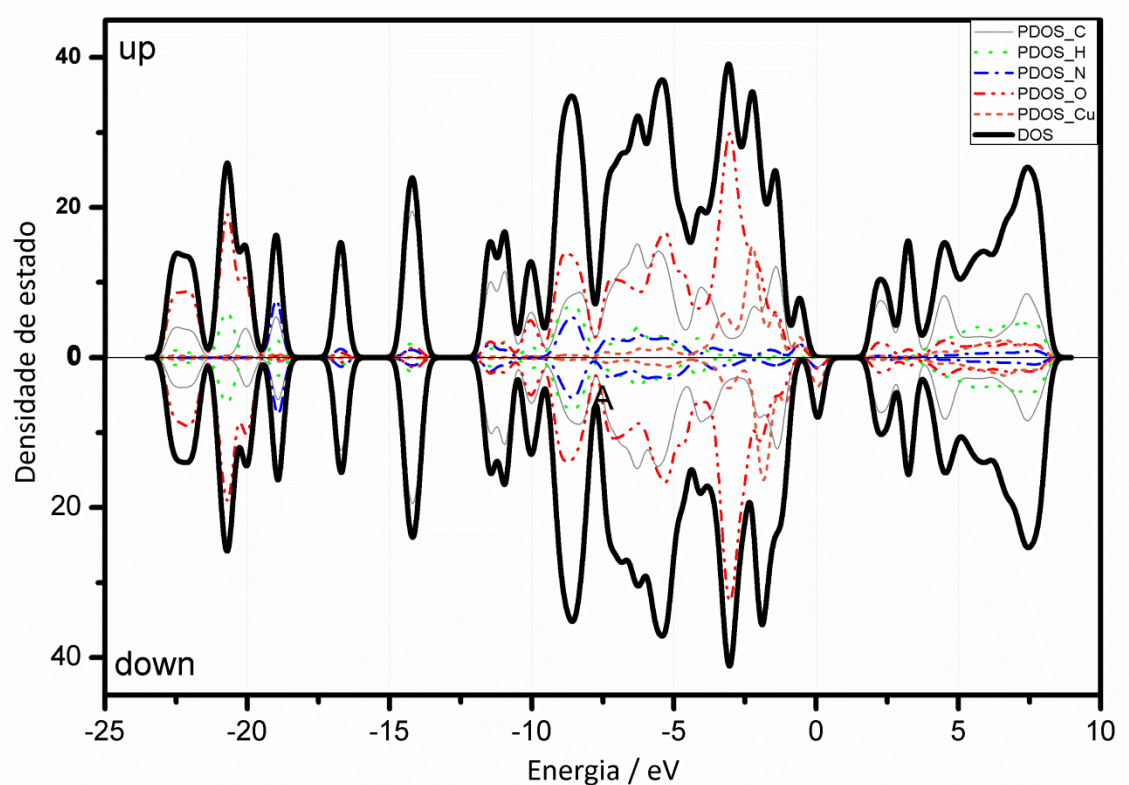


Figura 5.12: Densidade de estado total e projetado do $\text{Cu(PAHB)}_2\text{-2D}$, com os respectivos estados dos elétrons: spin *up* e spin *down*.

Os últimos quatro elétrons, dos 628 elétrons do sistema, estão com o número quântico magnético de spin denominado de *up*. Na figura 5.12, o nível de Fermi está em 0 eV, e pela densidade de estados projetados (PDOS) percebe-se que na banda de valência está havendo contribuição de quase todos os orbitais atômicos dos átomos envolvidos no sólido, como exceção do de hidrogênio.

A transição de menor energia ocorre entre o último nível ocupado do elétron *up* para o primeiro estado desocupado do elétron *down*. O gasto energético para a primeira excitação é de 1,03 eV. Na segunda transição despende-se 1,93 eV para promover o elétron da banda de valência para a de condução. Experimentalmente, através da técnica de reflectância difusa, observam-se as duas transições, ou seja, dados simulados corroboram com os experimentais. A transição de menor gasto energético é de 1,44 eV e na segunda transição o gasto é de 2,23 eV.

O cálculo subestima em 28,5 % o valor da primeira transição. Na segunda transição tem seu valor subestima em 23,5 %. Considerando uma subestimação de até 40 %, nos cálculos DFT,⁷⁵ os resultados obtidos nas simulações apresentam um comum acordo com os determinados experimentalmente. Uma tentativa para uma melhor descrição da parte eletrônica do complexo de coordenação com cátion de cobre +2, poderia se dar pela não imposição de um magneto de Bohr para cada cátion de cobre durante a otimização.

Na construção da estrutura de bandas o caminho percorrido nos pontos de alta simetria escolhidos para o $Cu(PAHB)_2-2D$ foram os mesmos do $Zn(PAHB)_2-2D$, são eles: $Z (0; 0; 0,5) \rightarrow \Gamma (0; 0; 0) \rightarrow X (0,5; 0; 0) \rightarrow S (0,5; 0,5; 0) \rightarrow Y (0; 0,5; 0) \rightarrow \Gamma (0; 0; 0) \rightarrow R (0,5; 0,5; 0,5)$.

Na figura 5.13 (a) pode-se visualizar a estrutura de banda do sistema periódico estudado $Cu(PAHB)_2-2D$. Na figura 5.13 (b) é mostrada a ampliação de uma região da figura 5.13 (a), região da banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Com essa ampliação, visualiza-se com maior nitidez a BV e a BC.

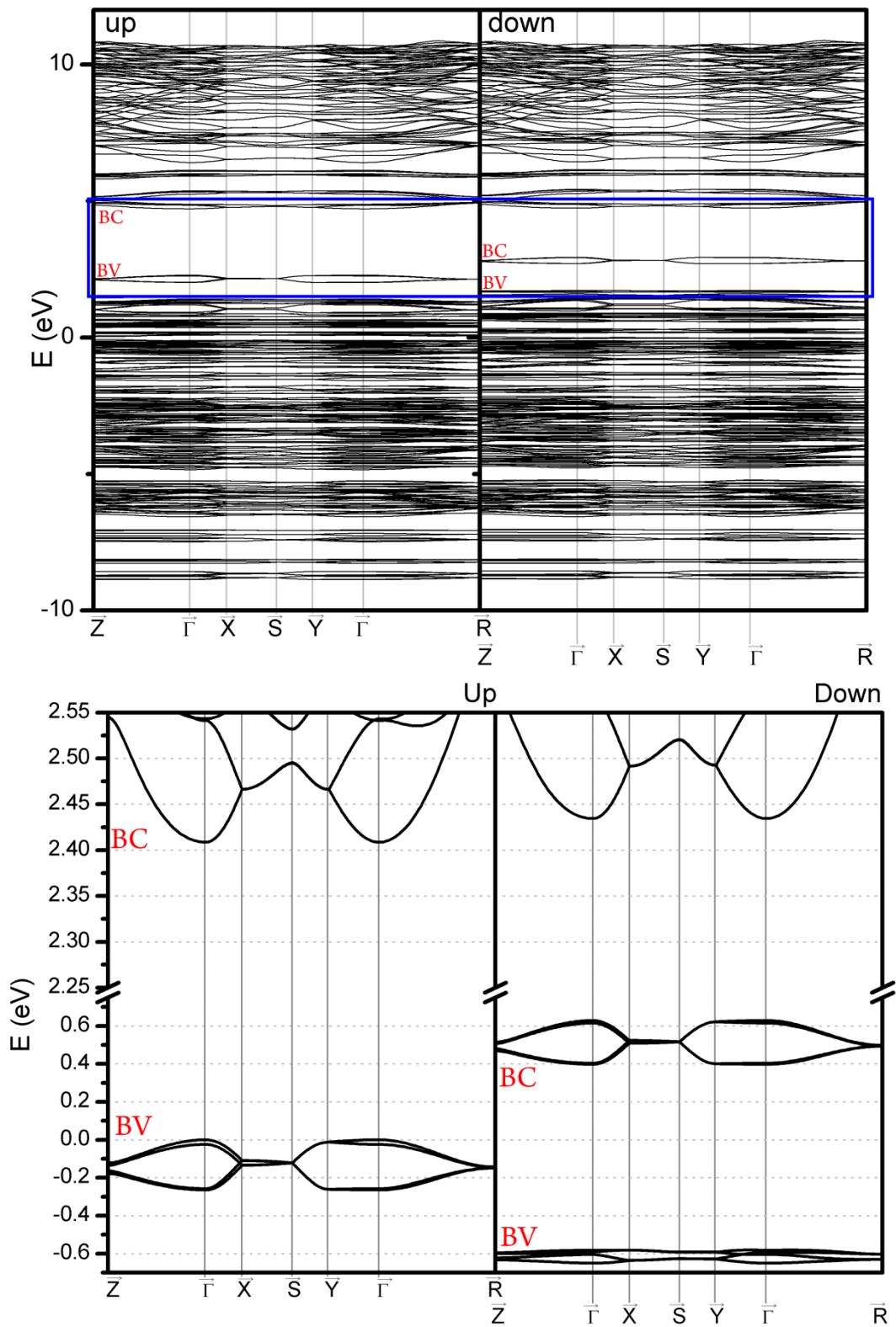


Figura 5.13: (a) Estrutura de banda do Cu(PAHB)-2D , retângulo em azul mostra a região ampliada mostrada na figura (b), lembrando que os elétrons são tratados de acordo com o seu número quântico magnético de spin: spin *up* e spin *down*. (b) Estrutura de banda ampliada para uma melhor visualização da região de energia de gap (E_g). BV assinala a banda de valência e BC a banda de condução.

Na figura 5.13 (a), observa-se que o elétron que ocupa o nível de Fermi tem o número quântico magnético de spin denominado de *up*. Os elétrons denominados de *down* encontram-se nos níveis energéticos inferiores ao nível de Fermi. A banda de condução de menor energia está relacionada com os elétrons *down*. No entanto, a transição eletrônica entre estados com diferentes números quânticos magnéticos de spin não é permitido, regra de seleção,⁹⁰ pois altera-se a multiplicidade do sistema sendo portanto classificada como uma transição proibida. Percebe-se que a primeira E_g é de 1,04 eV e a transição ocorre no mesmo ponto $\vec{k}$ da zona de Brillouin, esse ponto $\vec{k}$ é o gama (Γ), portando o gap é direto. Portanto a transição eletrônica de menor energia se dá entre os elétrons de números quânticos magnéticos de spin denominados de *down*. A segunda excitação ocorre também em um mesmo ponto $\vec{k}$ da zona de Brillouin (gap direto) e essa transição eletrônica ocorre com os elétrons denominados de *up*, com valor energético de 2,40 eV para a E_g . O cálculo subestima em 27,8 % o valor da primeira transição. Na segunda transição o valor superestimado é de 7,6 %.

A segunda energia de transição, tanto na simulação por densidade de estados (DOS) quanto por estrutura de bandas, apresentou valor mais consistente comparado ao encontrado através do UV/Vis. A E_g mais próxima do experimental foi dada pela simulação da estrutura de bandas, assim como já observado nas simulações do $Zn(PAHB)_2$ -2D. Os melhores resultados obtidos na descrição eletrônica por estrutura de bandas sugere a mesma como uma ferramenta importante em previsões de transições eletrônicas, assim como a classificação dos sistemas em estudos como: condutor, semicondutor ou isolante. No entanto, a superestimação energética em transição eletrônica em simulações usando a Teoria do Funcional de Densidade não são comuns, esperava-se uma subestimação de até 40%⁷⁵ do valor experimental nos resultados.

Capítulo 6 : Conclusões

O objetivo do trabalho foi realizar o estudo estrutural de complexos de coordenação derivados do ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico. Dois complexos inéditos foram sintetizados, em que os cátions são: Zn^{2+} e Cu^{2+} e, denominados ao longo da dissertação de $\text{Zn}(\text{PAHB})_2$ e $\text{Cu}(\text{PAHB})_2$, respectivamente.

Nessa investigação foram realizados estudos experimentais e teóricos. Como técnicas experimentais foram utilizadas: técnicas espectroscópicas (espectroscopia na região do infravermelho, na região do ultravioleta-visível e de espalhamento Raman), análise termogravimétrica, absorção atômica e técnicas de raios X (difração de raios X por monocristais e policristais). Simulações teóricas foram feitas usando cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com condições periódicas de contorno e conjunto de funções de base expandidas em ondas planas, com aproximação de pseudopotencial ultrasuaves na descrição dos elétrons de caroço e funcional de troca e correlação GGA-PBE.

No sólido $\text{Zn}(\text{PAHB})_2$ as técnicas termogravimétricas e de absorção atômica auxiliaram na elucidação do número de moléculas de água e cátions, respectivamente. Por fórmula molecular, determinou-se a presença de quatro moléculas de água e um cátion Zn^{2+} .

Através da espectroscopia na região do infravermelho, observou-se o deslocamento do estiramento CO para maiores números de ondas, o que implica em um aumento da força de ligação CO do grupo carboxilato. Esse deslocamento sugeriu uma possível coordenação por um dos átomos de oxigênio do grupo carboxilato que foi confirmado pelos dados de difração de raios X (DRX) por monocristal. Além da coordenação por um dos átomos de oxigênio do grupo carboxilato, há coordenação pelo átomo de nitrogênio da amina. A esfera de coordenação é completada por uma molécula de água conferindo ao cátion central uma geometria pirâmide de base quadrada distorcida. As posições atômicas foram conseguidas através do refinamento dos dados por DRX por monocristal, em que o sólido se cristaliza em um sistema ortorrômbico e obedece aos elementos de simetria dado pelo grupo espacial Pbam .

Ainda com a interpretação dos dados de DRX por monocristais observa-se a formação de um polímero 2D, ao longo do plano cristalográfico *ac*. Tem-se uma estrutura polimérica 3D através de ligações de hidrogênio entre moléculas de água e os grupos carboxilato e hidroxila que compõe a folha do polímero 2D. As ligações de hidrogênio ocorrem ao longo do eixo cristalográfico *b*, sendo interações mais fracas que as ligações covalentes, iônicas e metálicas (chamadas de interações clássicas), justificando um menor crescimento de uma das dimensões do monocristal. Outra interação não clássica observada por DRX foi o empacotamento π . Dados estruturais simulados apresentam bons acordos com aqueles obtidos por DRX por monocristais.

Através do espectro de reflectância difusa foi possível estimar a energia de transição eletrônica da banda de valência e da banda de condução, E_g , valor de 3,29 eV. Dados de simulação de densidade de estados e estrutura de banda mostram o valor de E_g de 2,13 eV e 2,85 eV, respectivamente. Os valores determinados pelas simulações apresentam um bom acordo com o experimental, pois há relatos na literatura da subestimação em até 40% dos cálculos de DFT na diferença energética HOMO-LUMO. Com esse valor o sólido $Zn(PAHB)_2$ é classificado como isolante.

No sólido $Cu(PAHB)_2$ os resultados de DRX por monocristais mostram que os tamanhos dos vetores e os ângulos entre os mesmos são iguais aos encontrados para o complexo $Zn(PAHB)_2$, além disso, o grupo espacial é o mesmo. Ou seja, trata-se de compostos isoestruturais. No entanto, os dados estatísticos finais obtidos não foram satisfatórios segundo os critérios exigidos pela comunidade de cristalografia. Uma segunda tentativa para determinação estrutural foi feita através da medida de DRX por policristais e com o refinamento Rietveld buscou-se dados mais criteriosos como os exigidos pela união internacional de cristalografia. Mesmo assim esses resultados não apresentaram os valores estatísticos exigidos em um bom refinamento.

Nas simulações das propriedades eletrônicas utilizaram-se as posições atômicas obtidas no refinamento do $Zn(PAHB)_2$ substituindo a posição do zinco por cobre. Tanto experimentalmente quando por simulação observam-se duas energias de transição para o composto de $Cu(PAHB)_2$. Experimentalmente os valores são 1,44 eV e 2,23 eV. Os valores simulados por densidade de estado são 1,03 eV e 1,93 eV, já para a estrutura de banda os valores são: 1,04 eV e 2,40 eV.

As energias de transição eletrônica encontradas apresentam um bom acordo com os resultados experimentais. A transição eletrônica menos energética ocorre entre os elétrons *down*, sendo a mais energética entre os elétrons *up*.

Com relação aos resultados obtidos nesse trabalho pode-se afirmar que a difração de raios X por monocristal é uma ferramenta poderosa na determinação estrutural de sistemas periódicos. A simulação teórica é uma ferramenta de grande valia para estudo de sistemas em que a barreira pela busca de resultados experimentais seja praticamente intransponível, visto a compatibilidade dos resultados teóricos e experimentais obtidos nesse trabalho. Em algumas etapas do trabalho a simulação forneceu o norte para o desenvolvimento do trabalho corroborando com a resolução de percalços da parte experimental.

Capítulo 7 : Referências Bibliográficas

- (1) Faria, L. F. O.; Soares, A. L., Jr.; Diniz, R.; Yoshida, M. I.; Edwards, H. G. M.; de Oliveira, L. F. C. *Inorganica Chimica Acta* **2010**, 363, 49.
- (2) De Abreu, H. A.; Junior, A. L. S.; Leitao, A. A.; De Sa, L. R. V.; Ribeiro, M. C. C.; Diniz, R.; de Oliveira, L. F. C. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, 113, 6446.
- (3) Yuan, R. X.; Xiong, R. G.; Xie, Y. L.; You, X. Z.; Peng, S. M.; Lee, G. H. *Inorganic Chemistry Communications* **2001**, 4, 384.
- (4) Correa, C. C.; Diniz, R.; Chagas, L. H.; Rodrigues, B. L.; Yoshida, M. I.; Teles, W. M.; Machado, F. C.; de Oliveira, L. F. C. *Polyhedron* **2007**, 26, 989.
- (5) Castro, L. F.; Almeida, T. C.; Soares, A. L., Jr.; Yoshida, M. I.; Machado, F. C.; Diniz, R.; de Oliveira, L. F. C. *Vibrational Spectroscopy* **2010**, 54, 112.
- (6) Isaacs, L. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2012**, 64, 763.
- (7) Zhu, Q. Y.; Han, Q. H.; Shao, M. Y.; Gu, J.; Shi, Z.; Dai, J. *Journal of Physical Chemistry B* **2012**, 116, 4239.
- (8) Marrot, J.; Pilette, M. A.; Haouas, M.; Floquet, S.; Taulelle, F.; Lopez, X.; Poblet, J. M.; Cadot, E. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 1724.
- (9) Wan, P. B.; Eric, H. H.; Zhang, X. *Prog. Chem.* **2012**, 24, 1.
- (10) Schindler, A.; Heindl, C.; Balazs, G.; Groger, C.; Virovets, A. V.; Peresyphkina, E. V.; Scheer, M. *Chemistry-a European Journal* **2012**, 18, 829.
- (11) Ferancova, A.; Labuda, J.; Barek, J.; Zima, J. *Chem. Listy* **2002**, 96, 856.
- (12) Gogoi, P. K.; Bordoloi, S. *Proc. Nat. Acad. Sci. India A* **2008**, 78A, 179.
- (13) Lehn, J.-M. *Química Supramolecular: Conceitos e perspectivas*, 2007.
- (14) Armstrong, G.; Buggy, M. *Journal of Materials Science* **2005**, 40, 547.
- (15) Bacchi, A.; Carcelli, M.; Pelagatti, P.; Rispoli, G.; Rogolino, D. *Crystal Growth & Design* **2012**, 12, 387.
- (16) Yu, L.; Wang, Y.; Huang, Z.; Wang, H.; Dai, Y. *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, 112, 1514.
- (17) Braga, D.; Maini, L.; Grepioni, F. *Chemistry-a European Journal* **2002**, 8, 1804.
- (18) Karabiyik, H.; Karabiyik, H.; Iskeleli, N. O. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **2012**, 68, 71.
- (19) Braga, D.; D'Oria, E.; Grepioni, F.; Mota, F.; Novoa, J. J.; Rovira, C. *Chemistry-a European Journal* **2002**, 8, 1173.

- (20) Tsuji, Y.; Staykov, A.; Yoshizawa, K. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 2575.
- (21) de Souza, M. V. N.; Vasconcelos, T. R. A. *Quimica Nova* **2005**, *28*, 678.
- (22) Andre, V.; Braga, D.; Grepioni, F.; Duarte, M. T. *Crystal Growth & Design* **2009**, *9*, 5108.
- (23) Dhaneshwar, S. S.; Chail, M.; Patil, M.; Naqvi, S.; Vadnerkar, G. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2009**, *44*, 131.
- (24) Bailey, M. A.; Ingram, M. J.; Naughton, D. P.; Rutt, K. J.; Dodd, H. T. *Transition Metal Chemistry* **2008**, *33*, 195.
- (25) Zheng, W.; Jiang, Y.-M.; Zhang, Y.; Jiang, W.; Wang, X.; Cowan, D. M. *Neurotoxicology* **2009**, *30*, 240.
- (26) Rivas, B. L.; Moreno-Villoslada, I.; Elvira, C.; San Roman, J. *Journal of Membrane Science* **2001**, *192*, 187.
- (27) Bakola-Christianopoulou, M.; Valla, V.; Akrivos, P.; Tsipis, C.; Tsavdarides, D. *Eur. J. Cancer* **2002**, *38*, S135.
- (28) Ajinomoto Kk (Ajin).
- (29) Tas, M.; Camur, S.; Kilic, Y. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2011**, *103*, 995.
- (30) Garcia, H. C.; Diniz, R.; de Oliveira, L. F. C. *Crystengcomm* **2012**, *14*, 1812.
- (31) Rotich, M. K.; Brown, M. E.; Glass, B. D. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2003**, *73*, 499.
- (32) Khadikar, P. V.; Ali, S. M.; Farooqui, M. A.; Dasheda, B. *Thermochimica Acta* **1985**, *91*, 159.
- (33) Bertinotti, F.; Giacomello, G.; Liquori, A. M. *Acta Crystallographica* **1954**, *7*, 808.
- (34) Lin, C. T.; Siew, P. Y.; Byrn, S. R. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* **1978**, 957.
- (35) Liu, B.; Yang, B.-S. *Chinese Journal of Chemistry* **2007**, *25*, 1802.
- (36) Arlin, J.-B.; Florence, A. J.; Johnston, A.; Kennedy, A. R.; Miller, G. J.; Patterson, K. *Crystal Growth & Design* **2011**, *11*, 1318.
- (37) Wang, R. H.; Hong, M. C.; Zhao, Y. J.; Weng, J. B.; Cao, R. *Inorganic Chemistry Communications* **2002**, *5*, 487.
- (38) Braga, D.; Grepioni, F.; Andre, V.; Duarte, M. T. *Crystengcomm* **2009**, *11*, 2618.
- (39) Kristiansson, O. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, 2355.

- (40) Rzaczyńska, Z.; Mrozek-Lyszczyk, R.; Glowiak, T. *Journal of Coordination Chemistry* **2004**, 57, 1405.
- (41) Akkaya, Y.; Akyuz, S. *Vibrational Spectroscopy* **2006**, 42, 292.
- (42) BARROS, H. L. C. *FISS Forças Intermoleculares Sólidos Soluções*; 2 ed. ed., 2000.
- (43) de Godoy Netto, A. V.; Galvao Frem, R. C.; Mauro, A. E. *Quimica Nova* **2008**, 31, 1208.
- (44) Diniz, R. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2003.
- (45) Chagas, L. H.; Janczak, J.; Gomes, F. S.; Fernandes, N. G.; de Oliveira, L. F. C.; Diniz, R. *Journal of Molecular Structure* **2008**, 892, 305.
- (46) Braga, D.; Bazzi, C.; Grepioni, F.; Novoa, J. J. *New Journal of Chemistry* **1999**, 23, 577.
- (47) Abreu, H. A. D. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.
- (48) Baerends, E. J.; Gritsenko, O. V. *Journal of Physical Chemistry A* **1997**, 101, 5383.
- (49) Burke, K. *J. Chem. Phys.* **2012**, 136.
- (50) Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A. *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, 110, 2801.
- (51) Korlyukov, A. A.; Antipin, M. Y. *Russ. Chem. Rev.* **2012**, 81, 105.
- (52) Sun, Y.; Zhang, W.; Hu, X.; Li, H. *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, 114, 4862.
- (53) Ladd, M. F. C. P., R. A. *Structure Determination by X-ray Crystallography* New York, 2003.
- (54) Chagas, L. H. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2010.
- (55) Luft, J. R.; Furlani, N. M.; NeMoyer, R. E.; Penna, E. J.; Wolfley, J. R.; Snell, M. E.; Potter, S. A.; Snell, E. H. *Journal of Applied Crystallography* **2010**, 43, 1189.
- (56) Chassot, A. *QUÍMICA NOVA NA ESCOLA* **1995**, 2, 19
- (57) Hodeau, J. L.; Guinebretiere, R. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2007**, 89, 813.
- (58) Pett, V. B. *Journal of Applied Crystallography* **2010**, 43, 1139.
- (59) Tilley, R. J. D. *Crystals and Crystal Structures*, 2006.
- (60) Souza, M. C. d. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2011.

- (61) C. Giacovazzo, H. L. M., D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti *Fundamentals of Crystallography* New York - US, 1992.
- (62) Freitas, M. C. R. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2011.
- (63) Hélio Anderson Duarte, W. R. R.; Física, E. L. d., Ed. 2007.
- (64) Vaiss, V. d. S. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2011.
- (65) Costa, D. G. d. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2007.
- (66) José David M. Vianna, A. F. a. S. C. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos* 2004.
- (67) Duarte, H. A. *Quimica Nova* **2001**, 24, 501.
- (68) Morgon, N. H.; Custodio, R. *Quimica Nova* **1995**, 18, 44.
- (69) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review B* **1964**, 136, B864.
- (70) Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review* **1965**, 140, 1133.
- (71) Kohn, W. *Reviews of Modern Physics* **1999**, 71, 1253.
- (72) Holthausen, W. K. a. M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2001.
- (73) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Physical Review Letters* **1996**, 77, 3865.
- (74) Kittel, C. *Introdução a Física do Estado sólido*; 8ª edição ed. Rio de Janeiro, 2006.
- (75) Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. *Reviews of Modern Physics* **1992**, 64, 1045.
- (76) Bachelet, G. B.; Hamann, D. R.; Schluter, M. *Physical Review B* **1982**, 26, 4199.
- (77) Troullier, N.; Martins, J. L. *Physical Review B* **1991**, 43, 1993.
- (78) Vanderbilt, D. *Physical Review B* **1990**, 41, 7892.
- (79) Hahn, T. *Internacional Tables for Crystallography*, 2005; Vol. A : Space-Group symmetry.
- (80) Pearson, R. G. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, 85, 3533.
- (81) Sosatorres, M. E.; Ugaldesaldivar, V. M.; Rosaleshoz, M. J.; Toscano, R. A. *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **1993**, 49, 796.
- (82) Lopez-Torres, E.; Mendiola, M. A.; Pastor, C. J.; Perez, B. S. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5222.

- (83) Seená, E. B.; Kurup, M. R. P. *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **2008**, 69, 726.
- (84) Tan, K. W.; Seng, H. L.; Lim, F. S.; Cheah, S. C.; Ng, C. H.; Koo, K. S.; Mustafa, M. R.; Ng, S. W.; Maah, M. J. *Polyhedron* **2012**, 38, 275.
- (85) Murphy, A. B. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, 91, 1326.
- (86) Khan, S. U. M.; Al-Shahry, M.; Ingler, W. B. *Science* **2002**, 297, 2243.
- (87) Pankove, J. I. *OPTICAL PROCESSES IN SEMICONDUCTORES*, 1975.
- (88) Rietveld, H. M. *Acta Crystallographica* **1967**, 22, 151.
- (89) Rietveld, H. M. *Journal of Applied Crystallography* **1969**, 2, 65.
- (90) McQuarrie, D. A. *Quantum Chemistry*, 2008.

Apêndice

Participações nos congressos: XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica em novembro de 2011 e 35ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química em maio de 2012. Em ambos os congressos, o trabalho foi exposto na forma de painel. Neste último, o trabalho desenvolvido foi premiado como o destaque na Divisão de Química Estrutural.

