

UFRRJ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**Cálculos teóricos envolvendo sistemas magnéticos
de baixa dimensionalidade**

Henrique de Castro Silva Junior

2016



UFRRJ

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
QUÍMICA INORGÂNICA

Cálculos teóricos envolvendo sistemas magnéticos de baixa dimensionalidade

HENRIQUE DE CASTRO SILVA JUNIOR

Sob a orientação do professor

Dr. Guilherme Pereira Guedes

Dissertação submetida como
requisito para obtenção do grau de
Mestre em Química, no Programa
de Pós-Graduação em Química,
Área de Concentração em Química
Inorgânica

Seropédica, RJ

Julho de 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

HENRIQUE DE CASTRO SILVA JUNIOR

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências** no Curso de Pós-Graduação em Química, área de Concentração em Química Inorgânica.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM ___/___/___

Prof. Dr. Guilherme P. Guedes - UFRRJ
(Orientador)

Prof. Dr. Antônio S. Florêncio – IFRJ

Prof^a. Dr^a. Clarissa O. da Silva - UFRRJ

Prof^a. Dr^a. Amanda P. Neves - UFRRJ

Prof. Dr. Rafael Alves A. Cassaro - UFRJ

540
S586c
T

Silva Junior, Henrique de Castro, 1979-
Cálculos teóricos envolvendo sistemas
magnéticos de baixa dimensionalidade /
Henrique de Castro Silva Junior - 2016.
147 f.: il.

Orientador: Guilherme Pereira Guedes.
Dissertação (mestrado) - Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de
Pós-Graduação em Química.
Bibliografia: f. 124-137.

1. Química - Teses. 2. Química -
Propriedades magnéticas - Teses. 3.
Polímeros - Teses. 4. Magnetismo - Teses.
I. Guedes, Guilherme Pereira, 1985-. II.
Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Química.
III. Título.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Guilherme Pereira Guedes, por sintetizar numa só pessoa um professor paciente, incansável, dedicado, solícito e inteligente. Mesmo diante de tanto trabalho sempre foi capaz de inventar algum tempo a mais para dar atenção a todas as minhas dúvidas, (mesmo as mais óbvias).

Aos colegas da síntese, Cassiano, Isac, Carol e Iuri: obrigado pelas peças do quebra-cabeças que me possibilitaram trabalhar e aprender tanto.

Aos colegas de curso, Patrícia e Henrique Arruda, pela companhia nas horas mais difíceis (seminários, provas, trabalhos, reclamações e choramingos).

Ao inestimável apoio de Paulo César com as impressões do trabalho e meu chefe Alex Sandro por perdoar minhas ausências em nome da ciência.

À minha família, pela torcida em cada etapa do caminho.

Resumo

Neste trabalho estudaram-se as propriedades magnéticas de sete novos compostos de coordenação através da Teoria do Funcional de Densidade. A fim de se obter descrições mais acuradas das topologias de spin e das constantes de acoplamento, realizou-se uma extensiva revisão dos níveis de teoria propostos em literatura, o que permitiu estabelecer que a combinação PBE/Def2-TZVP//Def2-SVP e TPSS/Def2-TZVP//Def2-SVP levava a resultados de nível qualitativo para as constantes de acoplamento (J_{AB}) obtidas pela técnica de *Broken-symmetry*. Todas as estruturas moleculares foram resolvidas por difração de raios X por monocristal e os parâmetros estruturais foram utilizados para a realização de cálculos. Nos sistemas monoméricos $[CuCl_2(L1)_2]$ e $[Fe(L2)_2(OH_2)_4]$, o processo FPBU foi utilizado para se avaliar as principais distâncias entre os centros metálicos que seriam importantes para o acoplamento magnético. Com estes resultados foi possível mostrar que o complexo de cobre comporta-se como um cadeia magnética supramolecular, enquanto que um comportamento paramagnético foi observado para o compostos de ferro(II). Os estudos das propriedades magnéticas por DFT de polímeros isoestruturais de fórmula $^{1\infty}[M(L3)_2(bipy)(H_2O)_2]$ ($M = Cu^{II}$ ou Co^{II}) permitiu comparar como os acoplamentos magnéticos de uma molécula são influenciados pela troca dos centros metálicos revelando a importância da componente anisotrópica do cobalto(II). Os sistemas poliméricos contendo pontes carboxilato levaram a estruturas cujos cálculos previram identidades magnéticas completamente diferentes: o $^{1\infty}[Cu_2(L3)_4(phen)_2]$ formando um sistema dimérico ferromagnético, com J acima de 200 cm^{-1} e o $^{2\infty}[Cu(L3)_4]$ que forma a popular estrutura do tipo *paddle-wheel* antiferromagnética. Uma cautelosa análise da correlação magnetoestrutural para os polímeros contendo pontes carboxilato permitiu compreender a magnitude dos acoplamentos magnéticos esperados bem como a confirmação, por valores disponíveis em literatura, de que os valores calculados são consistentes. A complicada rede de acoplamentos magnéticos no sistema hexamérico do $[Cu(OMe)(fta)]_6$ foi racionalizada com base em parâmetros geométricos, mostrando que todo o sistema poderia ser representado como a combinação de três sistemas diméricos individuais e uma posterior comparação com valores da literatura e dados experimentais corroboram que acoplamentos magnéticos da mesma ordem dos acoplamentos calculados são esperados.

Palavras-chave: Magnetismo molecular, Teoria do Funcional de Densidade, Correlação magnetoestrutural

Abstract

This study has evaluated the magnetic properties of seven novel coordination compounds by using Density Functional Theory as a tool. In order to obtain a more accurate description of spin topologies and coupling constants (J_{AB}), an extensive review of theory levels proposed by available literature was held and allowed to establish that the combination PBE/TZVP/Def2 Def2-SVP and TPSS/Def2-TZVP//Def2-SVP led to better, qualitative, results by the Broken-symmetry technique. All molecular structures were solved by X-ray diffraction by single-crystal and structural parameters used for the calculations. In the monomeric systems $[\text{CuCl}_2(\text{L}1)_2]$ and $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$, the FPBU approach was used to evaluate the main distances between metal centers that could be important for the magnetic coupling. With these results it was possible to show that the copper(II)-based compound behave like a supramolecular magnetic chain, while a paramagnetic behavior was observed for the iron(II) containing complex. DFT Studies of the magnetic properties of two isostructural polymers with the formula ${}^1\infty[\text{M}(\text{L}3)_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}^{\text{II}}$ or Co^{II}) made it possible to compare how magnetic couplings of a molecule are influenced by a change in metal centers, revealing the importance of the anisotropic component in cobalt(II) ions. Also, polymeric systems containing carboxylate bridges led to structures whose calculations predicted entirely different magnetic identities: ${}^1\infty[\text{Cu}_2(\text{L}3)_4(\text{phen})_2]$ is predicted to form a dimeric ferromagnetic system, with $J_{(AB)}$ above 200 cm^{-1} and ${}^2\infty[\text{Cu}(\text{L}3)_4]$ with the antiferromagnetic paddle-wheel structure. A careful analysis of the magnetostructural correlation for the polymers containing carboxylate bridges allowed to understand the magnitude of the magnetic couplings expected as well as the confirmation by results found in literature, that the calculated values are consistent. The complicated network of magnetic couplings in the hexamer $[\text{Cu}(\text{OMe})(\text{fta})]_6$ was streamlined based on geometric parameters, showing that the entire system could be represented as a combination of three individual dimeric systems. A subsequent comparison with the literature and experimental data confirmed that the assumptions made to decompose the hexameric system in three smaller dimeric systems where correct.

Keywords: Molecular magnetism, Density Functional Theory, Magnetostructural correlation

Lista de figuras

Figura 1 – Cadeia com o radical TCNE e sua topologia magnética (esq.). Estrutura baseada no radical nitronil-nitróxido sintetizada por Kinoshita (dir.).	22
Figura 2 - Magneto molecular baseado nos trabalhos com azul da Prússia	22
Figura 3 - Estrutura do $Mn_{12}Ac$: verde = Mn(IV), laranja = Mn(III).	24
Figura 4 - Resultados do Google Ngram Viewer, listando as ocorrências do termo "Computational Chemistry" em publicações de língua inglesa.	24
Figura 5 - Ocorrência das palavras-chave "DFT" e "Hartree-Fock" nas obras publicadas entre 1945 e 2008. FONTE: Google Ngram Viewer.	30
Figura 6 - Escada de Jacó para os funcionais de troca, de acordo com (PERDEW e SCHMIDT, 2001).	31
Figura 7 - Estrutura do $Mn_2III O_2 NH_3 82^+$. As coordenadas iniciais da estrutura foram otimizadas com UKS e B3LYP/6-31+G*.	33
Figura 8 - Esquema ilustrando o fenômeno de broken-symmetry genérico numa ponte Cu-O-Cu: se a sobreposição entre os orbitais magnéticos dos centros metálicos for favorável, um dos centros metálicos poderá inverter espontaneamente o sentido de seu momento de spin caso o resultado seja energeticamente favorável, tornando o sistema antiferromagnético.	38
Figura 9 – Primeiro passo do FPBU: algumas distâncias de interação são descartadas; outras são consideradas.	43
Figura 10 - Comparação estrutural: (a) Composto de coordenação com estrutura resolvida por DRX de monocristal; (b) Otimização geométrica por DFT; (c) Sobreposição de (a) e (b). RMSD = 0.6377	47
Figura 11 - a) Representação 2D do pré-ligante $C_{13}H_{15}N_3O_3$ (L1) b) Composto de coordenação $[CuCl_2(L1)_2]$.	49
Figura 12 - Representação da ligação hidrogênio intramolecular presente no ligante L (em roxo). Demais átomos de hidrogênios foram omitidos por maior clareza.	51
• Figura 13 - Distribuição de carga sobre a molécula de L1.	51
Figura 14 - Representação da unidade assimétrica do $[CuCl_2(L1)_2]$.	52
Figura 15 - Distâncias selecionadas para os pares de monômeros do $[CuCl_2(L1)_2]$.	54

Figura 16 – Constantes de acoplamento mais fortes em 9,5 Å formam um sistema magnético supramolecular 1D.....	56
Figura 17 - Fragmentos de duas cadeias $d_{2(9,5 \text{ \AA})}$: o acoplamento antiferromagnético predominante define a propriedade macroscópica do composto de coordenação.	57
Figura 18 - Singly Occupied Molecular Orbital (SOMO) do $[\text{CuCl}_2(\text{L1})_2]$. Azul representa as regiões em que a função de onda tem sinal positivo e cinza as regiões em que o sinal é negativo. O valor de corte para a isosurface é de 0.020.....	58
Figura 19 - Representação da densidade de spin do $[\text{CuCl}_2(\text{L1})_2]$ no estado broken-symmetry: amarelo representa a região de spin com sinal positivo e vermelho a região de spin com sinal negativo. O valor de corte da isosurface é 0.009.	58
Figura 20 - Principais índices de contribuição na formação do SOMO: Somatório das contribuições dos orbitais d no Cu (d) e dos orbitais p em Cl(p). Os N do ligante também têm uma pequena contribuição em N (p).	59
Figura 21 - Orbital magnético (DOMO) resultante da sobreposição dos SOMOs no dímero $[\text{CuCl}_2(\text{L1})_2]$	60
Figura 22 - Ligação hidrogênio intermolecular entre o H da amina primária e o Cl ligado ao Cu adjacente.	61
Figura 23 - a) Representação do orbital magnético no estado broken-symmetry. O valor de corte da isosurface é de 0.02. b) Representação do orbital magnético no estado Broken-Symmetry com exageração do volume: isosurface 0,0029.	62
Figura 24 - Análise por RDG na distância de 9,5 Å.....	62
Figura 25 - Plotagem da relação Dureza Absoluta x J_{AB} : halogênios mais polarizáveis (menor dureza absoluta) produzem acoplamentos antiferromagnéticos mais intensos.65	65
Figura 26 - O caminho mais provável de interação magnética entre os monômeros do $[\text{CuCl}_2(\text{L1})_2]$ (destacado em vermelho) inclui uma ligação hidrogênio entre o Cl e a amina primária do ligante.....	66
Figura 27 - a) Pré-ligante 5-amino-1-(1,3-benzotiazol-2-il)-1H-pirazol-4-carboxilato. b) Complexo $[\text{Fe}(\text{L2})_2(\text{OH}_2)_4]$	68
Figura 28 - - Distribuição de cargas sobre o pré-ligante L2.....	69
Figura 29 - Mapa de suscetibilidade eletrofílica obtido pelo método DFT. Azul representa maior densidade eletrônica.	69

Figura 30 - Representação da unidade assimétrica do $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$	70
Figura 31 - O centro metálico assume uma geometria octaédrica distorcida (representado como as setas amarelas). Ligações hidrogênio (em azul) tensionam a estrutura.	71
Figura 32 - Espectros IV do $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$: experimental (preto), calculado com PBE/Def2-TZVP//Def2-SVP (vermelho), ajustado em -80 cm^{-1} para uma maior coincidência. Padrões semelhantes estão assinalados por setas azuis.	72
Figura 33 - À esquerda, o estado de spin alto contém quatro elétrons desemparelhados e à direita, o estado de spin baixo não contém elétrons desemparelhados.	73
Figura 34 - Representação dos quatro orbitais SOMO no $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$ (de (a) até (d)) e a densidade de spin (em amarelo). Todas as isosurfaces têm um valor de corte de 0,03.	75
Figura 35 - Distâncias selecionadas para os pares de monômeros do $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$	76
Figura 36 – Ligações de hidrogênio intermoleculares envolvendo as moléculas de água coordenadas ao íon ferro(II) e as de cristalização. A distância entre os centros metálicos é de $6,7 \text{ \AA}$	77
Figura 37 - Comparação entre os resultados obtidos pelos funcionais PBE e TPSS para todas as distâncias investigadas no $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$	78
Figura 38 - Comparação das densidades de spin sobre os íons ferro(II) para (a) $d(6,7 \text{ \AA})$ com e sem água: o sistema com água tem um menor espalhamento da densidade de spin e, por isso, maior localização sobre os centros metálicos.	79
Figura 39 - Acoplamentos magnéticos diméricos e ocorrem na distância de 6.7 \AA	80
Figura 40 - Representação dos pré-ligantes bipy, L3 e do composto de coordenação $^1_{\infty}[\text{M}(\text{L}3)_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$	82
Figura 41 - Distribuição de cargas sobre L3.....	83
Figura 42 – 4,4'-bipy é especialmente útil como um grupo espaçador	84
Figura 43 - Unidade assimétrica do $^1_{\infty}[\text{M}(\text{L}3)_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$, onde $\text{M} = \text{Co}$ ou Cu . Hidrogênios n'ao polares foram omitidos para maior clareza.....	85
Figura 44 - Representação de uma distorção tetragonal para composto de coordenação octaédrico.....	86

Figura 45 - Exemplo de separação entre microestados no ZFS para $S = 1$ até $S = 5/2$ (BOČA, 2004).	87
Figura 46 – Fragmento da estrutura polimérica. O centro metálico M pode ser Co^{II} ou Cu^{II}	88
Figura 47 - Comparações entre os orbitais SOMO dos polímeros de coordenação. Cu à esquerda e Co à direita. O valor de corte da isosurface é 0,02.	89
Figura 48 - Densidades de spin: a) $1^{\infty}[\text{Cu}(\text{L3})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$; b) $1^{\infty}[\text{Co}(\text{L3})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$	90
Figura 49 - Representação das componentes anisotrópicas do $1^{\infty}[\text{Co}(\text{L3})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$. Eixo X = verde; eixo Z = amarelo.	91
Figura 50 - Modos de coordenação do grupo carboxilato. Preto = R, cinza = C, vermelho = O, marrom = M.	94
Figura 51 - a) Pré-ligantes L3, b) fenantrolina, c) Polímero $1^{\infty}[\text{Cu}_2(\text{L3})_4(\text{phen})_2]$	96
Figura 52 - Representação da unidade assimétrica do $1^{\infty}[\text{Cu}_2(\text{L3})_4(\text{phen})_2]$	97
Figura 53 - Fragmento da cadeia do complexo do $[\text{Cu}_2(\text{L3})_2(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$	97
Figura 54 - Ligações hidrogênio (em amarelo) presentes no $1^{\infty}[\text{Cu}_2(\text{L3})_4(\text{phen})_2]$	98
Figura 55 - Empilhamentos π , representados por linhas tracejadas em azul	98
Figura 56 - Regra de Goodenough-Kanamori: (a) orbitais não ortogonais favorecem o acoplamento antiferromagnético; (b) orbitais ortogonais favorecem o acoplamento ferromagnético.	99
Figura 57 - Fragmento do sistema polimérico selecionado para realização dos cálculos DFT.	100
Figura 58 - Orbitais magnéticos (a) SOMO e (b) SOMO-1. Em (c) é representado SOMO + SOMO-1. As regiões em cinza são de sinal positivo e azul de sinal negativo. O valor de corte da isosurface é de 0,03.	102
Figura 59 - Densidade de spin: Amarelo são as regiões de spin com sinal negativo e vermelho as regiões de spin positivo. A isosurface é de 0,01.	103
Figura 60 - Padrão em ziguezague adotado pelos dímeros com acoplamento ferromagnético.	103
Figura 61 – Ângulos diedros das pontes carboxilato.....	104
Figura 62 - Possíveis acoplamentos magnéticos na estrutura polimérica.....	104
Figura 63 - Estrutura do tipo paddle-wheel lembra a roda de pás dos barcos à vapor	106

Figura 64 – Estrutura do polímero $^{2\infty}[\text{Cu}(\text{L}3)_4]$. Pontos de expansão do polímero representados como bolas. Hidrogênios apolares omitidos por maior clareza.	106
Figura 65 - Topologia: à esquerda o padrão formado pelo crescimento de um plano, à direita um empilhamento de planos. As esferas azuis representam íons Cu^{II}	107
Figura 66 - Regra de Goodenough-Kanamori: acoplamento antiferromagnético mais forte com a formação de mais pontes entre centros metálicos.	108
Figura 67 - À esquerda, as quatro pontes carboxilato representadas por cores: verde, vermelho, azul e amarelo. À direita, planos formados pelas pontes carboxilato.	108
Figura 68 - Representação do orbital magnético (DOMO). O valor de corte da isosurface é de 0,02.	109
Figura 69 - Densidade de spin. O valor de corte da isosurface é de 0,015.....	110
Figura 70 - Pré-ligantes: (a) FTA.....	111
Figura 71 - Unidade assimétrica (esq.) e unidade molecular (dir.) do $[\text{Cu}(\text{OMe})(\text{fta})]_6$	112
Figura 72 - Possíveis acoplamentos entre os centros magnéticos.	113
Figura 73 – (a), (b) ângulos e (c) comprimentos de ligação (Å) do $[\text{Cu}(\text{OMe})(\text{fta})]_6$	114
Figura 74 - Acoplamentos magnéticos classificados por semelhança.	115
Figura 75 - Dímeros de cobre(II) cujas constantes de acoplamento melhor descrevem a estrutura em escada. Hidrogênios foram omitidos para maior clareza.....	117
Figura 76 - Regressão linear da relação $\theta(^{\circ}) \times J(\text{cm}^{-1})$ a partir dos dados compilados por (HANDA, KOGA e KIDA, 1988) e (MERZ e HAASE, 1980).	118
Figura 77 - Densidades de spin para as subestruturas J1, J2 e J3 e representação de da topologia de spins total no $[\text{Cu}(\text{OMe})(\text{fta})]_6$	119
Figura 78 - Três orbitais magnéticos (DOMO) presentes na estrutura em escada.	122
Figura 79 - Acoplamento ferromagnético	139
Figura 80 - Acoplamento ferrimagnético	139
Figura 81 - Acoplamento antiferromagnético	139
Figura 82 - Frustração de spin: é impossível para os sistemas se alinharem antiferromagneticamente (AHAB MAURER, 2003).	Erro! Indicador não definido.
Figura 83 - Curvas de Brillouin para paramagnetos ideais com vários valores de S. A magnetização normalizada para a magnetização de saturação é plotada contra H/T.	

Sistemas com grandes valores de S saturam mais rapidamente em resposta ao aumento do campo magnético do que aqueles com valores baixos de S (AHAB MAURER, 2003).

..... 141

Figura 84 - Suscetibilidade magnética em função da temperatura para materiais paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos (AHAB MAURER, 2003). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 85 - Um gráfico típico para $(\chi T \times T)$ para materiais paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos (AHAB MAURER, 2003). 143

Figura 86 - Um gráfico de susceptibilidade inversa em função da temperatura para um paramagneto, um ferromagneto e um antiferromagneto. As linhas pontilhadas indicam o desvio dos dados de alta temperatura do caso paramagnético (AHAB MAURER, 2003).

..... 144

Figura 87 - Curva de histerese típica para um material com um momento magnético macroscópico. A estrutura de domínio para o material é indicada em vários pontos ao longo da curva, onde os domínios cinzentos estão alinhados uns com os outros e com o campo magnético e os domínios brancos são alinhados aleatoriamente (AHAB MAURER, 2003). **Erro! Indicador não definido.**

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Benchmark: Constantes de acoplamento calculadas pelo ORCA utilizando Broken-Symmetry. A coluna “Base” quando apresenta mais que uma base indica que uma base maior foi usada para o centro metálico e uma base menor para os demais átomos. A coluna “J (cm ⁻¹)” apresenta três valores de J correspondentes às equações J1, J2 e J3 apresentadas no capítulo 1.2.....	34
Tabela 2 - Valores dos acoplamentos J _{AB} calculados com a técnica de Broken-Symmetry pelo método DFT.....	55
Tabela 3 - Comprimentos de ligação CuX ₂ onde X é um halogênio e o cobre tem simetria D _{4h}	63
Tabela 4 - Energias de ionização (I) e afinidades eletrônicas (A) utilizados para o cálculo da Dureza Absoluta (η), segundo a teoria HSAB de Pearson (MIESSLER, FISCHER e TARR, 2014) (PEARSON, 1963) (PEARSON, 1968) comparados aos valores de J _{AB} .	64
Tabela 5 - Alguns números de onda e vibrações selecionados do [Fe(L ₂) ₂ (OH ₂) ₄].....	72
Tabela 6 - Diferenças entre as entalpias para os estados Spin Alto (HS) e Spin Baixo (LS) do [Fe(L ₂) ₂ (OH ₂) ₄].....	74
Tabela 7 - Constantes de acoplamento para as distâncias selecionadas.....	78
Tabela 8 - Comprimentos da ligação metal-ligante no ¹ ∞[M(L ₃) ₂ (bipy)(H ₂ O) ₂].....	85
Tabela 9 - Constantes de acoplamento calculadas pelo método DFT para ¹ ∞[M(L ₃) ₂ (bipy)(H ₂ O) ₂].....	88
Tabela 10 - Constantes de acoplamento. F = ferromagnético; AF = antiferromagnético.	120

Lista de abreviaturas e símbolos

$c_{i\mu}$ – Coeficiente de contribuição de um orbital atômico na formação de um orbital molecular

μ_B – Magneton de Bohr

η – Dureza absoluta

χ – Suscetibilidade magnética

χ_m – Suscetibilidade magnética molar

χ_μ – Probabilidade de se encontrar um elétron desemparelhado em outro átomo da molécula

τ_4 – Índice geométrico para um centro de coordenação de quatro ligações

τ_5 – Índice geométrico para um centro de coordenação de cinco ligações

Θ – Theta de Weiss

1D – Estrutura de dimensionalidade 1

2D – Estrutura de dimensionalidade 2

A – Afinidade eletrônica

AF – Antiferromagnético

B3LYP - Becke, 3 parâmetros, Lee-Yang-Parr

BP86 - Becke-1988, Perdew-1986

BS - Broken-Symmetry

$B_s(\mathbf{y})$ – Função de Brillouin

CASSCF – Complete Active Space Self Consistent Field

CI – Configuration Interaction

cm^{-1} – Centímetro recíproco

D – Componente anisotrópica axial

Def2-SVP - Definition 2 Single Valence Polarized

Def2-TZVP - Definition 2 Triple Zeta Valence Polarized

DFT - Density Functiona Theory

DOMO - Doubly Occupied Molecular Orbital

DZP - Double Zeta Polarized

E – Componente anisotrópica transversa (rômbica)

Eh - Hartree

F – Ferromagnético

FPBU - First-principles Bottom-up

FTA - 2-furoiltrifluoroacetato

G – Gauss

g – Fator de Landé

H – Campo magnético aplicado

H_c - Campo coercitivo

HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital

HS - High Spin (Spin Alto)

I – Energia de ionização

J_{AB} - Constante de acoplamento entre o centro magnético A e o centro magnético B

K – Constante de Boltzman

Kcal/mol - Quilocalorias por mol

L3M-UFRRJ - Laboratório de Materiais Magnéticos Multifuncionais - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

LDA - Local Density Approximation

LS - Low Spin (Spin Baixo)

M – Magnetização

M_r – Magnetização remanescente

N – Constante de Avogadro

OA – Orbital atômico

PBE - Perdew-Burke-Ernzerhof

RDG – Reduced Density Gradient

SCF – Self Consistent Field

SCO – Spincrossover

SMM – Single Molecular Magnet

SOMO - Singly Occupied Molecular Orbital

SQUID - Superconducting Quantum Interference Device

TCNE - Tetracianoetlano

TPSS - Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria

TZP - Triple Zeta Polarized

ZFS – Zero Field Splitting

Sumário

Introdução	20
Objetivos gerais	28
Objetivos específicos.....	28
1. METODOLOGIA.....	29
1.1. Busca pelos funcionais de densidade e bases adequados	30
1.2. Broken-Symmetry	38
1.3. First-Principles Bottom-Up (FPBU)	42
1.4. Software e sensibilidade dos cálculos	45
1.5. Estruturas e idealizações dos sistemas.....	46
2. RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
2.1. Monômeros.....	48
2.1.1. $[\text{CuCl}_2(\text{L1})_2]$	49
2.1.1.1. Descrição estrutural.....	49
2.1.1.2. Estudo das propriedades magnéticas.....	53
2.1.2. $[\text{Fe}(\text{L2})_2(\text{OH}_2)_4]$	68
2.1.2.1. Descrição estrutural.....	69
2.1.2.2. Estudo das propriedades magnéticas.....	73
2.2. Polímeros	81
2.2.1. $^1_\infty[\text{M}(\text{L3})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$	82
2.2.1.1. Descrição estrutural.....	83
2.2.1.2. Estudo das propriedades magnéticas.....	85
2.2.2. Compostos de coordenação contendo pontes carboxilato.....	94
2.2.2.1. $^1_\infty[\text{Cu}_2(\text{L3})_4(\text{phen})_2]$	95
2.2.2.1.1. Descrição estrutural	95
2.2.2.1.2. Estudo das propriedades magnéticas	99

2.2.2.2. $2\infty[\text{Cu}(\text{L3})_4]$	105
2.2.2.2.1 Descrição estrutural	105
2.2.2.2.2 Estudo das propriedades magnéticas	107
2.3. $[\text{Cu}(\text{OMe})(\text{fta})]_6$	111
2.3.1. Descrição estrutural	112
2.3.2. Estudo das propriedades magnéticas	113
CONCLUSÕES	123
BIBLIOGRAFIA	124
ANEXOS	138

Introdução¹

O magnetismo vem fascinando a humanidade por tempos imemoriais. Não se sabe desde quando imãs são conhecidos pelas pessoas, mas há milênios já se pensava que magnetos naturais, como a magnetita, continham uma alma (ARISTÓTELES, c. 350 A. C.) devido à possibilidade de “ação à distância”. No começo do século XIX já se iniciava uma área do conhecimento chamada magnetoquímica, embora primitiva, que, a princípio, se ocupava de experimentos de natureza puramente empírica onde diversas reações químicas e fenômenos biológicos eram estudados mediante a influência de imãs. A magnetoquímica evoluiu ao longo dos séculos XIX e XX, conforme o avanço das técnicas experimentais, permitindo uma análise mais rebuscada dos compostos. Entretanto o foco dessa ciência era voltado a medir propriedades magnéticas e determinar a quantidade de elétrons desemparelhados de determinada amostra.

O Magnetismo Molecular, como o conhecemos, hoje é uma disciplina diferente e relativamente nova, iniciando por volta dos anos 1980 quando químicos e físicos começaram a colaborar de maneira mais próxima na intenção de desenhar, sintetizar e avaliar as propriedades magnéticas de novos materiais de caráter molecular (BENELLI e GATTESCHI, 2015).

A ideia central dessa nova área era utilizar moléculas como “blocos de construção” para novas estruturas em busca de propriedades magnéticas cuidadosamente engenhadas em vez de usar os já conhecidos “*bulk magnets*”, baseados em óxidos ou ligas metálicas preparadas por meio de processos metalúrgicos. Entretanto, para que o conceito de Magnetismo Molecular fosse possível era necessário que o conhecimento científico disponível sobre a delicada interação entre centros magnéticos em uma mesma molécula avançasse. Tal avanço ocorreu com a publicação dos trabalhos de Roald Hoffmann (HAY, THIBEAULT e HOFFMANN, 1975) e Olivier Kahn (KAHN e BRIAT, 1976) que descreveram a interação, em nível molecular, entre os elétrons desemparelhados das estruturas utilizando uma linguagem simples o suficiente para que

¹ Uma revisão da terminologia e conceitos fundamentais do magnetismo está disponível no ANEXO A.

pudesse ser usada como ferramenta por químicos interessados na síntese de novos magnetos. Sistemas magnéticos simples como dímeros antiferromagnéticos de cobre, ferromagnéticos de cobre-vanadil e ferrimagnéticos de pares cobre-ferro começaram a ser sintetizados com o propósito de validar os modelos de interação propostos por Hoffmann e Kahn (KAHN, GALY, *et al.*, 1982).

A interação entre químicos e físicos, que estavam interessados em estudar as propriedades das moléculas, foi o que marcou, oficialmente, o nascimento do Magnetismo Molecular, durante um encontro ocorrido na Itália em 1983 e que, daria origem ao livro *Structural-Magnetic Correlations in Exchange Coupled Systems* (WILLET, GATTESCHI e KAHN, 1983). Neste evento os químicos estavam especialmente interessados em espécies simples, dinucleares ou oligonucleares, enquanto os físicos estavam interessados em sistemas infinitos, de topologia 1D. O encontro entre químicos e físicos iniciou os esforços conjuntos das duas comunidades em utilizar uma linguagem comum, estimulando químicos a considerar materiais mais complexos e levando físicos a considerar novos tipos de fenômenos magnéticos tendo moléculas como objetos de estudo.

De 1983 em diante, o desenvolvimento do Magnetismo Molecular ocorreu rapidamente, com o alcance de diversos marcos para a área, como o primeiro exemplo de um ferrimagneto molecular baseado em cobre(II)-manganês(II) por Kahn, Pei e Verdaguer (KAHN, PEI, *et al.*, 1988); um dos primeiros exemplos de ferromagnetos moleculares contendo blocos orgânicos como o TCNE² por Miller e Epstein (MILLER, CALABRESE, *et al.*, 1987) e um dos marcos mais importantes, a descoberta por Kinoshita de que compostos puramente orgânicos baseados no radical nitronil-nitróxido (Figura 1) podem ordenar-se ferromagneticamente a baixas temperaturas (o que se acreditava não ser possível) (TAMURA, NAKAZAWA, *et al.*, 1991).

² Tetracianoetileno

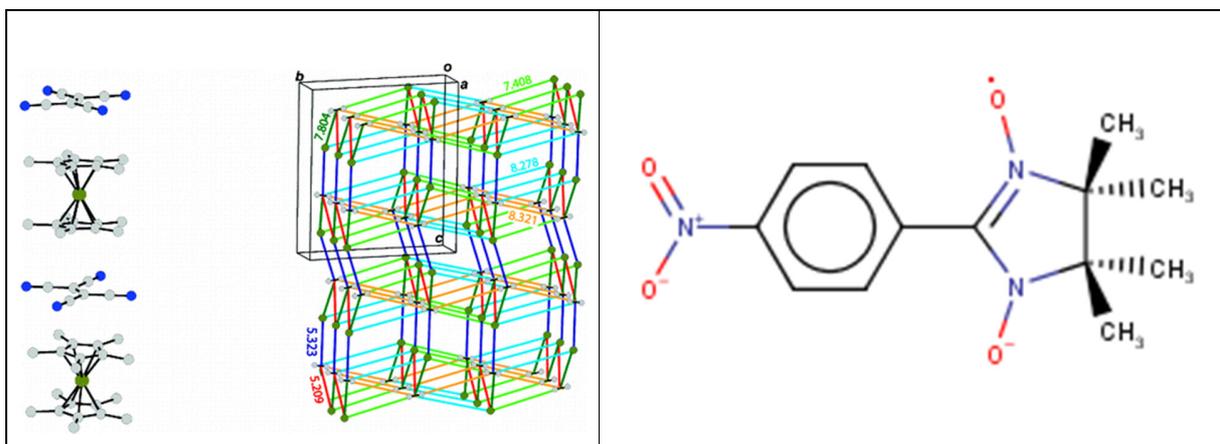


Figura 1 – Cadeia com o radical TCNE e sua topologia magnética (esq.). Estrutura baseada no radical nitronil-nitróxido sintetizada por Kinoshita (dir.).

Posteriormente, os trabalhos de Rassat (RASSAT, CHIARELLI, *et al.*, 1993), Wudl (WUDL, ALLEMAND, *et al.*, 1991) e Rawson e Palacio (PALACIO, BANISTER, *et al.*, 1996) provaram que comportamentos magnéticos relevantes poderiam ser obtidos em temperaturas críticas relativamente altas (de até 35 K). Estas descobertas iniciaram uma corrida em busca de magnetos moleculares à temperatura ambiente. Miller e Epstein, novamente, foram pioneiros mostrando que o $V(\text{TCNE})_n$ se comporta como um ferromagneto acima da temperatura ambiente (EPSTEIN, MILLER, *et al.*, 1991). Depois disso, Verdagner iniciou seus trabalhos baseados no azul da Prússia, sintetizando ferrimagnetos de cromo(III), vanádio(II) e vanádio(III) acima da temperatura ambiente (VERDAGUER, FERLAY, *et al.*, 1995). De fato, outros grupos, inspirados pelos trabalhos de Verdagner com azul da Prússia foram capazes de obter magnetos moleculares mesmo acima da temperatura de ebulição da água (HOLMES e GIROLAMI, 1999).

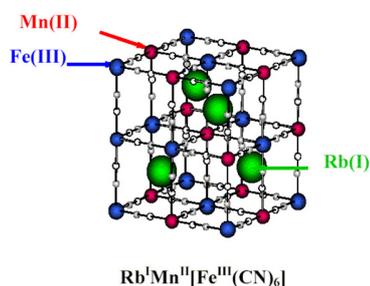


Figura 2 - Magneto molecular baseado nos trabalhos com azul da Prússia

O Magnetismo Molecular, já maduro, diversificou seus caminhos: embora a busca por magnetos moleculares potentes e com capacidade de manter a memória magnética

por longos períodos de tempo continue sendo um dos principais objetivos, a forte noção de que muito mais pode ser obtido neste campo vem atraindo os pesquisadores: baixa densidade, biocompatibilidade, transparência, aplicações em superfícies, reciclabilidade e multifuncionalidade tornaram-se outros objetivos. A ideia de que seria possível usar a incidência de luz (ou outros estímulos) para modificar as propriedades de um composto, alterando seus estados de spin, não é nova, mas recebeu um novo vigor no campo do Magnetismo Molecular, impulsionando os estudos de *Spincrossover* (GÜTLICH, GARCIA e WOIKE, 2001) e o potencial para toda uma nova série de sensores baseados em magnetos moleculares.

Atualmente, num mundo em que a tecnologia se tornou o centro das atenções, a área de magnetismo molecular está em voga, visto que compostos magnéticos moleculares podem ser vistos com interessantes candidatos para aplicações em dispositivos de armazenamento de informações: a possibilidade de se armazenar 1 bit de informação em uma molécula tornou-se o *Santo Graal* para químicos e físicos. Com esse intuito, estudos dos chamados *Single Molecular Magnets* (SMMs) tem despertado muita atenção pois, enquanto os dispositivos de armazenamentos baseados em *bulk magnets* estão alcançando o limite físico de capacidade, as esperanças de se sintetizar magnetos de uma molécula tornam-se cada vez mais promissoras. Desde que o primeiro SMM foi reportado por (LIS, 1980) e (SESSOLI, GATTESCHI, *et al.*, 1993), com a síntese e caracterização do famoso $Mn_{12}Ac$, um aglomerado de íons manganês III e IV com momento angular total de spin 10 que poderia permanecer magnetizado por meses em temperaturas da ordem de 2 K, iniciou-se uma incansável busca por compostos magnéticos de uma molécula com alto número de spin e temperaturas de bloqueio mais altas. Em 2007, o recorde de temperatura de bloqueio foi quebrado por (MILIOS, VINSLAVA, *et al.*, 2007), atingindo 4,3 K e a quantidade de pesquisas envolvendo lantanídeos na intenção de produzir novos SMMs com alto momento de spin e altas temperaturas de bloqueio vem crescendo de forma notável (BENELLI e GATTESCHI, 2015).

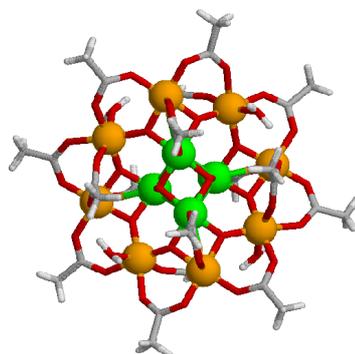


Figura 3 - Estrutura do $Mn_{12}Ac$: verde = $Mn(IV)$, laranja = $Mn(III)$.

Já que as propriedades magnéticas são associadas à presença de elétrons desemparelhados e a efeitos do campo cristalino, diversas técnicas devem ser utilizadas para elucidação e interpretação das propriedades dos sistemas. Dentre estas técnicas pode-se citar: magnetometria SQUID, difração de raios-X e nêutrons e técnicas espectroscópicas. Entretanto, pelo fato de as propriedades magnéticas serem, muitas vezes, fracas, havia a necessidade de técnicas de medidas muito sensíveis. A explosão de popularidade de Química Computacional, coincidentemente no início da década de 1980 (Figura 4), veio prover uma das últimas peças para a consolidação do Magnetismo Molecular.

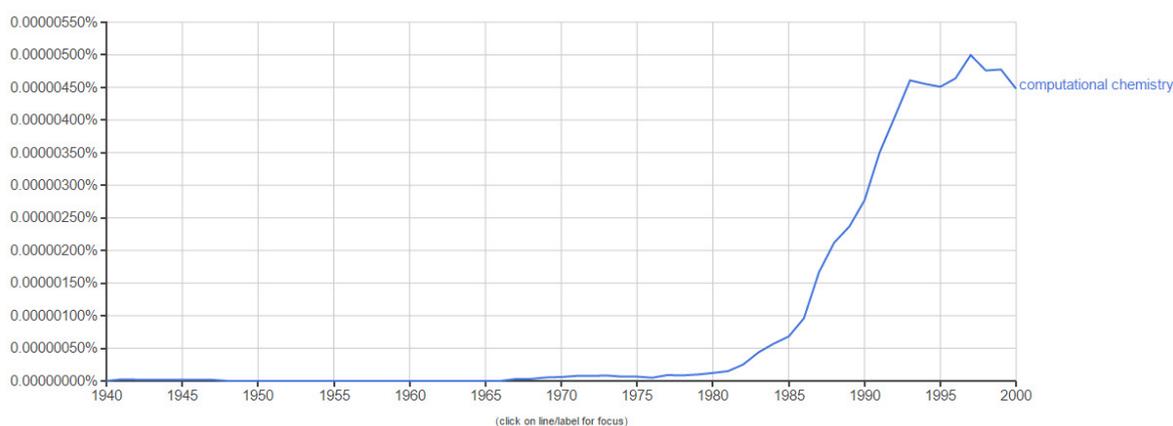


Figura 4 - Resultados do Google Ngram Viewer, listando as ocorrências do termo "Computational Chemistry" em publicações de língua inglesa.

O uso de técnicas computacionais, como o Método DFT, revolucionou os estudos sobre magnetismo molecular, permitindo aos químicos acesso a resultados que seriam de difícil interpretação. (BUTCHER, NOVOA, *et al.*, 2009), por exemplo, reportaram uma

interação antiferromagnética incomumente forte que ocorre pelo espaço para o brometo de (2,5-dimetilpirazina)cobre(II) ($J = -162,6 \text{ cm}^{-1}$, quando o esperado para este tipo de sistema seria entre $-0,35$ e $-13,9 \text{ cm}^{-1}$). Dados experimentais foram capazes de confirmar o forte comportamento antiferromagnético e a análise da estrutura cristalina permitiu que os arranjos das estruturas moleculares fossem elucidados, entretanto, neste ponto, chegou-se a um impasse: os dados experimentais obtidos não contêm a elucidação da topologia magnética. O uso do método DFT é uma ferramenta importante na área para a avaliação e discernimento da topologia de spin de um determinado sistema.

Dentre as abordagens mais populares para cálculo de propriedades magnéticas, encontram-se a CI³, que é um método computacional pós Hartree-Fock baseado em transições eletrônicas: muito preciso, mas muito custoso computacionalmente, o CASSCF⁴, onde cálculos envolvendo apenas transições entre os orbitais magnéticos (ativos) são levados em conta e o *Broken-Symmetry*, esta última, aliás, é a técnica utilizada neste trabalho por permitir a obtenção de resultados muito precisos com um baixo custo computacional, mesmo para sistemas grandes.

A síntese de compostos magnéticos pelo L3M-UFRRJ permitiu a criação de sistemas muito variados estrutural e magneticamente através do desenvolvimento de ligantes versáteis, capazes de apresentar diferentes modos de coordenação. Sistemas monoméricos, poliméricos e hexanucleares puderam ser obtidos, cada um desses necessitando um estudo específico de correlação estrutura cristalina – propriedades magnéticas. Estas propriedades são afetadas por parâmetros estruturais tais como ângulos de ligação, distâncias intra- e intermoleculares. Os íons magnéticos utilizados

³ Em mecânica quântica, a interação de configurações (CI) é um método pós-Hartree-Fock para resolver a equação de Schrödinger não relativística, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, para sistemas multieletrônicos. Se cada configuração eletrônica se expressa um determinante de Slater, a interação entre configurações eletrônicas se expressa como combinação entre esses determinantes. Em geral, se trata de um método computacionalmente muito mais custoso que Hartree-Fock e que se faz inviável a partir de sistemas de tamanho médio (da ordem de dezenas de partículas) (CRAMER, 2002).

⁴ Uma abordagem *Multi Configurational Self Consistent Field* particularmente importante é o método *Complete Active Space SCF* (CASSCF), onde a combinação linear de *Configuration State Functions* inclui todos os que surgem a partir de um determinado número de elétrons em um número determinado de orbitais. Por exemplo, pode-se definir CASSCF(11,8) para a molécula, onde os 11 elétrons de Valência são distribuídos entre todas as configurações que podem ser construídas a partir de 8 orbitais moleculares (JENSEN, 2007).

neste trabalho são representantes da primeira série dos metais de transição: Fe^{II}, Co^{II} e Cu^{II}. Cada um deles traz características ímpares: o ferro(II) pode estar sujeito ao fenômeno de *Spincrossover* (SCO) onde uma transição eletrônica entre o estado de spin baixo e o de spin alto significa uma mudança do estado paramagnético para o diamagnético. O método DFT, então, foi utilizado para comparar as diferenças energéticas de cada estado associadas à geometria do complexo e determinar não apenas a energia necessária para a transição LS \leftarrow HS, mas, também, qual o seu estado fundamental. O cobalto(II), por outro lado, também apresenta uma componente anisotrópica de magnetismo que lhe confere um “eixo de magnetização preferencial” que foi obtido por meio de uma simulação de ZFS.

Sistemas magnéticos de compostos monoméricos (estudados no capítulo 2) são especialmente interessantes porque cada uma das moléculas do vasto sistema cristalino é um carreador de seu próprio momento magnético. Isso significa que uma rede intrincada de interações magnéticas pode se formar para dar origem à propriedade magnética macroscópica apresentada pelo sistema. O método DFT é uma ferramenta importante racionalizar este sistema e dividi-lo em partes menores, mais fáceis de calcular (uma técnica chamada *First-principles Bottom-up*). Quando a técnica de *broken-symmetry* é aplicada, suas constantes de acoplamento podem ser usadas para determinar a topologia magnética, já que a maior constante de acoplamento prevalecerá sobre as demais.

Em sistemas poliméricos, geralmente, sabe-se que as interações magnéticas mais fortes são intramoleculares, nesse caso, as distâncias entre os centros magnéticos a serem avaliadas são únicas, mas os acoplamentos são extremamente dependentes de parâmetros estruturais: a distância intracadeia será importante, mas a geometria assumida na coordenação metal-ligante é decisiva para que a posição assumida pelos orbitais magnéticos favoreça (ou não) a ortogonalidade e, conseqüentemente, o tipo de acoplamento magnético. Os estudos com polímeros deste trabalho não apenas utilizaram o método DFT para calcular as constantes de acoplamento entre íons metálicos, mas uma extensiva análise dos orbitais magnéticos e sua relação com a geometria dos diferentes grupos de coordenação também foi realizada para cada um dos polímeros

sintetizados. Casos em que o carboxilato foi o grupo de coordenação confirmaram o quanto este grupo funcional pode ser versátil (capítulo 2.2.2) com o mesmo ligante dando origem a acoplamentos ferromagnéticos num polímero de topologia 1D e a acoplamentos antiferromagnéticos em outro polímero de topologia 2D.

Além dos casos anteriores, também são apresentados os resultados de um novo composto de coordenação hexanuclear de íons cobre(II) com uma estrutura em escada onde dímeros de Cu^{II} estão ligados por pontes metóxido e o acoplamento total é racionalizado a partir de fragmentos desta “escada” baseados em diferenças geométricas.

Objetivos gerais

Descrever as propriedades magnéticas de compostos de coordenação de diferentes nuclearidades e dimensionalidades utilizando o método DFT.

Objetivos específicos

- Determinação da constante de acoplamento (J_{AB}) entre núcleos magnéticos
- Verificação da densidade de spin sobre os compostos de coordenação
- Estudar a distribuição dos orbitais magnéticos
- Caracterização da topologia magnética
- Estudar a correlação magnetoestrutural

1. METODOLOGIA

1.1. Busca pelos funcionais de densidade e bases adequados

O Magnetismo Molecular envolve, muitas vezes, propriedades que estão no limiar da detecção experimental. A unidade mais comumente utilizada na representação dos acoplamentos magnéticos (cm^{-1}) é uma unidade que expressa quantidades, geralmente, pequenas de energia ($1 \text{ cm}^{-1} = 2,86 \times 10^{-3} \text{ Kcal/mol}$) que são adequadas para a melhor expressão das delicadas componentes energéticas envolvidas nos acoplamentos magnéticos.

O advento e a popularização dos computadores vieram trazer aos químicos uma ferramenta que é capaz de preencher a lacuna existente entre as limitações de se trabalhar com uma ciência que está sempre no limiar das capacidades experimentais (algo comum no Magnetismo Molecular) e a necessidade de se trabalhar com o "muito tênue". De meados da década de 1960 (o ano mais aceito para o início da Teoria do Funcional de Densidade como a conhecemos é 1964 (CRAMER e TRUHLAR, 2009)) em diante, o desenvolvimento do Método DFT ocasionou uma explosão no uso de métodos computacionais (ver Figura 5). A redução do custo computacional ocasionado pela revolução do Método DFT permitiu sua aplicação em sistemas muito mais complexos do que aqueles, até então, tratados pelo Método Hartree-Fock.



Figura 5 - Ocorrência das palavras-chave "DFT" e "Hartree-Fock" nas obras publicadas entre 1945 e 2008. FONTE: Google Ngran Viewer.

Enquanto o Método DFT cresceu em popularidade, iniciou-se uma corrida em busca de funcionais que permitissem resultados cada vez mais precisos. De fato, a busca por funcionais que permitissem resultados cada vez mais próximos dos experimentais sem, no entanto, aplicar quaisquer tipos de ajustes empíricos, deu origem ao termo “escalando a escada de Jacó” (PERDEW e SCHMIDT, 2001).

Segundo a mitologia bíblica, Jacó sonhou com uma longa escada que era usada pelos anjos para descerem dos céus à Terra. Enquanto os pés da escada tocavam com firmeza o mundo dos homens, seu topo alcançava o paraíso. O termo, cunhado e popularizado pelo Professor John Perdew na Química Computacional, refere-se a uma escalada gradual na complexidade e acurácia dos funcionais utilizados pelo método DFT até alcançar um topo teórico, de acurácia perfeita, porém, com um enorme grau de complexidade (Figura 6).



Figura 6 - Escada de Jacó para os funcionais de troca, de acordo com (PERDEW e SCHMIDT, 2001).

A existência da “Escada de Jacó” nos dá a entender que quaisquer resultados obtidos pelo método DFT são dependentes das componentes de troca dos funcionais escolhidos para o trabalho (PERDEW e SCHMIDT, 2001) e que, proporcionalmente,

funcionais de troca mais complexos na busca por melhores resultados podem significar cálculos inalcançáveis para os computadores mais modestos.

Mais do que isso, após 52 anos de desenvolvimento, o método DFT ainda não foi capaz de solucionar alguns problemas que, a rigor, tornam a técnica um alvo de críticas e ressalvas; por exemplo, o fato de que não existe um funcional que seja adequado para todas as situações (BECKE, 2014). A ausência de um “funcional universal” levou à criação de uma biblioteca extensa de funcionais (a mais completa é a LibXC, com mais de 500 funcionais (MARQUES, OLIVEIRA e BURNUS, 2012)) onde alguns são adequados para situações muito específicas como otimizações geométricas de gases (BP86 (BECKE, 1988), (PERDEW, 1986)) ou termodinâmica (B3LYP (STEPHENS, DEVLIN, *et al.*, 1994)).

Com o Magnetismo Molecular não é diferente: a busca por funcionais de densidade adequados à descrição de propriedades magnéticas tem seus próprios desafios por se tratar de uma propriedade física que obedece a princípios rebuscados e interdisciplinares.

Os primeiros cálculos para este trabalho foram baseados em configurações semelhantes a uma vasta gama de publicações sobre Magnetismo Molecular [(BENCINI e TOTTI, 2009), (BARONE, BENCINI, *et al.*, 2002), (VELA, DEUMAL, *et al.*, 2013), (JORNET-SOMOZA, DEUMAL, *et al.*, 2010), (DE CAMPOS, RIBEIRO, *et al.*, 2016)] em que o funcional clássico B3LYP em conjunto com as bases Ahlrichs' VTZ (ou DZP) para os centros metálicos e 6-31+G* para os demais átomos foram testados.

Os primeiros resultados obtidos com o nível de teoria proposto pela literatura (B3LYP/DZP//6-31+G*) foram totalmente discordantes do esperado. Comparações com dados experimentais medidos pelo L3M-UFRRJ divergiram em todas as comparações e mesmo o aumento gradativo das bases, passando de DZP para VTZ e, sequencialmente, de 6-31+G* para 6-31++G**, 6-311++G** e 6-311++G(2d,2p) não apresentou melhoras.

A obtenção de resultados sistematicamente ruins com o nível de teoria proposto pela literatura levou-nos a organizar um *benchmark* e averiguar quais funcionais seriam capazes de, sistematicamente, apresentar-nos melhores resultados.

A fim de executar uma quantidade grande de *trials*⁵, selecionamos uma estrutura que fosse pequena, permitindo um curto tempo de execução dos cálculos, e que também possuísse um valor experimental de constante de acoplamento (J_{exp}) bem documentado. Escolhemos, portanto, o $[\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}_2(\text{NH}_3)_8]^{2+}$ (Figura 7), cujo J_{exp} é $-186,5 \text{ cm}^{-1}$ e foi reportado por (BARONE, BENCINI, *et al.*, 2002).

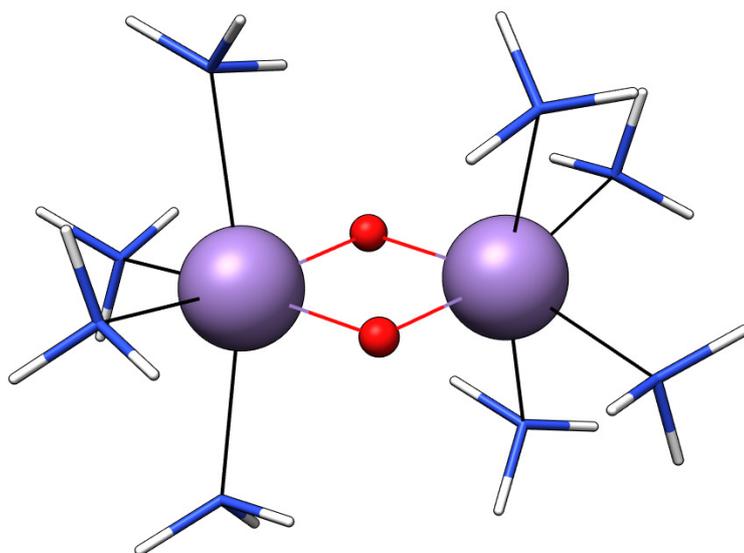


Figura 7 - Estrutura do $[\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}_2(\text{NH}_3)_8]^{2+}$. As coordenadas iniciais da estrutura foram otimizadas com UKS e B3LYP/6-31+G*.

As constantes de acoplamento (J) foram calculadas de acordo com o capítulo *Broken-symmetry* (1.2) apresentado neste trabalho e a extensa lista de resultados está sumarizada na Tabela 1:

⁵ Trial: cada uma das tentativas de cálculos para um mesmo sistema onde apenas algumas das configurações variam.

Tabela 1 - Benchmark: Constantes de acoplamento calculadas pelo ORCA utilizando Broken-Symmetry. A coluna "Base" quando apresenta mais que uma base indica que uma base maior foi usada para o centro metálico e uma base menor para os demais átomos. A coluna "J (cm⁻¹)" apresenta três valores de J correspondentes às equações J1, J2 e J3 apresentadas no capítulo 1.2.

[Mn^(III)₂O₂(NH₃)₈]²⁺ (J_{exp} = -186,5 cm⁻¹)				
XC	Base	Acoplamento	J (cm⁻¹)	Desvio do experimental (%)
PBE	3-21G	1981,844	-123,87	33,58
			-99,09	46,87
			-122,72	34,20
PBE	6-31+G*	2385,934	-149,12	20,04
			-119,3	36,03
			-147,04	21,16
PBE	6-31+G* DZP	2282,374	-142,65	23,51
			-114,12	38,81
			-140,78	24,51
PBE	Def2-SVP Def2-TZVP	2382,571	-148,91	20,16
			-119,13	36,12
			-146,83	21,27
PBE	Def2-SVP Def2-TZVPP	2354,918	-147,18	21,08
			-117,75	36,86
			-145,17	22,16
B3LYP/G	3-21G	1316,884	-82,31	55,87
			-65,84	64,70
			-82,09	55,98
B3LYP/G	6-31+G*	1434,885	-89,68	51,91
			-71,74	61,53
			-89,38	52,08
B3LYP/G	6-31+G* DZP	1388,365	-86,77	53,47
			-69,42	62,78
			-86,49	53,62
B3LYP/G	Def2-SVP Def2-TZVP	1448,051	-90,5	51,47
			-72,4	61,18
			-90,2	51,64
B3LYP/G	Def2-SVP Def2-TZVPP	1430,999	-89,44	52,04
			-71,55	61,64
			-89,14	52,20
M06	3-21G	1010,534	-63,16	66,13
			-50,53	72,91
			-62,93	66,26
M06	6-31+G*	1249,15	-78,07	58,14
			-62,46	66,51
			-77,79	58,29
M06	6-31+G* DZP	1208,679	-75,54	59,50
			-60,43	67,60
			-75,28	59,64
M06	Def2-SVP Def2-TZVP	1304,956	-81,56	56,27
			-65,25	65,01
			-81,27	56,42

XC	Base	Acoplamento	J (cm⁻¹)	Desvio do experimental (%)
M06	Def2-SVP Def2-TZVPP	1289,089	-80,57	56,80
			-64,45	65,44
			-80,29	56,95
PBE0	3-21G	1144,79	-71,55	61,64
			-57,24	69,31
			-71,41	61,71
PBE0	6-31+G*	1232,583	-77,04	58,69
			-61,63	66,95
			-76,87	58,78
PBE0	6-31+G* DZP	1191,475	-74,47	60,07
			-59,57	68,06
			-74,31	60,16
PBE0	Def2-SVP Def2-TZVP	1254,646	-78,42	57,95
			-62,73	66,36
			-78,25	58,04
PBE0	Def2-SVP Def2-TZVP	1238,325	-77,4	58,50
			-61,92	66,80
			-77,23	58,59
LDA	Def2-SVP Def2-TZVP	2857,143	-178,57	4,25
			-142,86	23,40
			-175,15	6,09
BP86	Def2-SVP Def2-TZVP	2339,879	-146,24	21,59
			-116,99	37,27
			-144,27	22,64
PW91	Def2-SVP Def2-TZVP	2368,179	-148,01	20,64
			-118,41	36,51
			-145,96	21,74
RPBE	Def2-SVP Def2-TZVP	2211,999	-138,25	25,87
			-110,6	40,70
			-136,55	26,78
REVPBE	Def2-SVP Def2-TZVP	2246,687	-140,42	24,71
			-112,33	39,77
			-138,65	25,66
BLYP	Def2-SVP Def2-TZVP	2568,43	-160,53	13,92
			-128,42	31,14
			-158,03	15,27
TPSS	Def2-SVP Def2-TZVP	2114,992	-132,19	29,12
			-105,75	43,30
			-130,72	29,91
HF	6-31+G*	611,026	-38,19	79,52
			-30,55	83,62
			-38,22	79,51
MP2	6-31+G*	611,032	-38,19	79,52
			-30,55	83,62
			-38,22	79,51

Os resultados do *Benchmark* indicam que funcionais nos degraus mais baixos da Escada de Jacó idealizada pelo Professor John Perdew tiveram performance melhor, mesmo quando comparados a funcionais mais modernos como o M06 ou métodos perturbacionais pós Hartree-Fock como o Møller-Plesset de Segunda Ordem (MP2) (que está num dos degraus mais altos).

Os resultados estão de acordo com um breve estudo realizado por (HERMANN e SCHWERDTFEGER, 2006) onde demonstra-se que funcionais híbridos que usam alguma porcentagem de contribuição Hartree-Fock apresentam performances ruins na descrição de propriedades magnéticas.

Apesar do *benchmark* ter atribuído ao funcional LDA um desvio menor que 10% do experimental, este resultado foi recebido com cautela, já que LDA está entre os funcionais mais simples, no primeiro degrau da Escada de Jacó. Os bons resultados obtidos neste benchmark pelo LDA podem ser atribuídos ao cancelamento coincidente de erros e, de fato, cálculos posteriores em que o funcional LDA foi testado para os compostos de coordenação desde trabalho mostraram-se altamente discrepantes.

O funcional PBE, por sua vez, mostrou-se sistematicamente adequado. Testes posteriores em que este funcional foi utilizado para cálculos dos complexos sintetizados pelo L3M-UFRRJ foram adequados, mostrando, contudo, alguns resultados superestimados em situações específicas, como a do complexo $[\text{CuCl}_2(\text{L})_2]$, em que o J_{AB} calculado foi superestimado em 828% com o nível de teoria PBE/Def2-TZVP//Def2-SVP.

A busca por um “meio termo” nos casos em que o funcional PBE superestima os resultados obteve frutos com o funcional TPSS (que se saiu moderadamente bem no *benchmark*). De fato, testes adicionais com o TPSS nos compostos de coordenação deste trabalho mostraram resultados bons ou excelentes, com resultados muito próximos dos experimentais.

Os bons resultados obtidos pelo TPSS não são sem precedente, conforme confirmado por (RUIZ, ALVAREZ, *et al.*, 2005) (SESSOLI, CORNIA, *et al.*, 2010): o artigo original (TAO, PERDEW, *et al.*, 2003) explica que este funcional foi especificamente

concebido para corrigir resultados de propriedades calculadas em sólidos e superfícies (e essas condições se enquadram nas necessidades deste trabalho, em que todas as medidas são realizadas a partir de monocristais).

Com base nos resultados do benchmark e testes posteriores com as estruturas de compostos de coordenação do L3M-UFRRJ, os melhores resultados foram obtidos com os funcionais PBE e TPSS. De fato, a consideração de que em certas situações PBE pode superestimar os resultados, leva à adoção do procedimento de que cada uma das propriedades dos complexos aqui estudados é sempre calculada com ambos os funcionais (PBE e TPSS) e que o melhor resultado é levado à posterior discussão.

A seleção de bases para completar o nível de teoria também sofreu cautelosa revisão. Embora a literatura use extensivamente as antigas bases de Ahlrichs DZP e VTZ (SCHÄFER, HORN e AHLRICHS, 1992) em conjunto com as bases de Pople (6-31+G* e variantes), em revisões recentes de seu trabalho, o Doutor Ahlrichs recomenda o abandono de suas antigas bases em favor das novas Def2-* (WEIGEND e AHLRICHS, 2005). Segundo resultados apresentados no artigo de 2005, mesmo as bases mais simples do novo conjunto revisado (Def2-SVP) são mais precisas e apresentam melhores resultados que as bases maiores (VTZ) dos conjuntos de bases publicados em 1992.

Com todas as avaliações feitas até este momento, juntaram-se dados o suficiente para selecionar para este trabalho um nível de teoria que é completo às necessidades computacionais das propriedades magnéticas e que está de acordo com uma literatura que é atualizada e concisa. É com base nisso que se optou por utilizar PBE/Def2-TZVP//Def2-SVP e TPSS/Def2-TZVP//Def2-SVP como níveis de teoria em todos os cálculos e discussões posteriores.

1.2. Broken-Symmetry

Em magnetismo molecular, os acoplamentos entre os centros magnéticos podem ser classificados como ferromagnéticos ou antiferromagnéticos. Em meados do ano de 1979, A. P. Ginsberg propôs que dois centros metálicos paramagnéticos poderiam interagir, desde que houvessem condições favoráveis à sobreposição de seus orbitais magnéticos⁶ e que, neste caso, um dos centros magnéticos poderia responder espontaneamente, invertendo o sentido do spin em seus elétrons desemparelhados, caso o resultado fosse energeticamente favorável. Essa proposição, chamada *broken-symmetry*, foi posteriormente publicada no começo do ano de 1980 no seminal artigo “*Magnetic exchange in transition metal complexes. 12. Calculation of cluster exchange coupling constants with the X.alpha.-scattered wave method*” (GINSBERG, 1980).

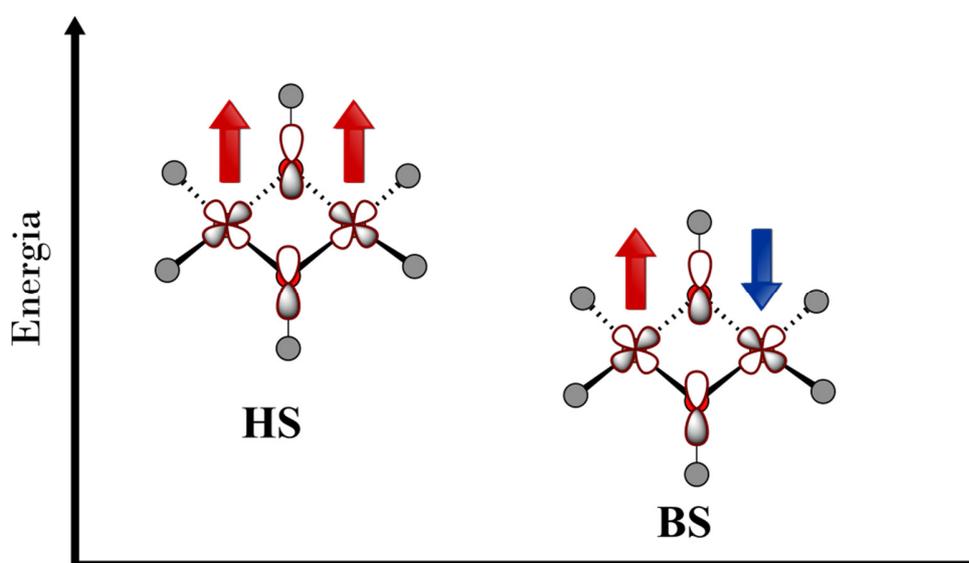


Figura 8 - Esquema ilustrando o fenômeno de broken-symmetry genérico numa ponte Cu-O-Cu: se a sobreposição entre os orbitais magnéticos dos centros metálicos for favorável, um dos centros metálicos poderá inverter espontaneamente o sentido de seu momento de spin caso o resultado seja energeticamente favorável, tornando o sistema antiferromagnético.

⁶ Considera-se como Orbital Magnético os orbitais moleculares portadores de elétrons desemparelhados ou, aqueles que, no caso de uma sobreposição de orbitais moleculares após o Broken-symmetry passem a formar os DOMOs.

O *broken-symmetry* calculado pelo ORCA é baseado no Hamiltoniano de Spin de Heisenberg-Dirac-van-Vleck (HDvV), conforme a Equação (1):

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_A\hat{S}_B \quad (1)$$

Onde \hat{S}_A e \hat{S}_B são os operadores do momento angular de spin nos carreadores de spin A e B e J é a integral de troca efetiva. Para um sistema com dois centros magnéticos, cada um contendo um elétron desemparelhado, os estados eletrônicos de menor energia são o simpleto ($S = 0$) e o tripleto ($S = 1$). O tipo de acoplamento pode ser obtido diretamente das diferenças de energia dos autoestados de spin:

$$E^T - E^S = -2J \quad (2)$$

A convenção adotada neste trabalho mantém que um valor positivo de J indica um acoplamento ferromagnético e um valor negativo de J indica um acoplamento antiferromagnético.

O estado de *broken-symmetry*, conforme proposto por (GINSBERG, 1980) e discutido posteriormente nos trabalhos de (BENCINI e GATTESCHI, 1986), (NOODLEMAN, 1981), (NOODLEMAN e DAVIDSON, 1986), (YAMAGUCHI, TAKAHARA e FUENO, 1986) e (SODA, KITAGAWA, *et al.*, 2000), entretanto, não é um puro autoestado do Hamiltoniano, mas uma mescla proporcional dos estados simpleto e tripleto (para o caso de um elétron desemparelhado em cada um dos centros metálicos), ou seja, é preciso levar em conta a sobreposição dos orbitais magnéticos e, em abordagens mais completas, como a de Yamaguchi, a contaminação de spin⁷.

Não existe, de fato um consenso sobre qual fórmula descreve de forma mais acurada a constante de acoplamento J_{AB} em um *broken-symmetry* e as mais aceitas e referenciadas são as seguintes:

⁷ A contaminação de spin ocorre quando existe a mistura artificial de diferentes estados de spin. Em cálculos irrestritos (unrestricted) as funções de onda são baseadas em orbitais onde tanto os elétrons α quanto os elétrons β são representados, cada um, por seu próprio conjunto de orbitais cujas energias são permitidas diferir. Funções de onda com um alto grau de contaminação não são autofunções do operador $\langle \hat{S}^2 \rangle$ e desvios desse valor ideal representam contaminações originárias de outros estados de spin. A inovação na fórmula de (YAMAGUCHI, TAKAHARA e FUENO, 1986) está em aproveitar a contaminação de spin como uma forma de levar em conta as interações (contaminações) entre os estados HS e BS.

* A. Bencini D. Gatteschi J. Am. Chem. Soc. 108 (1986), 5763

$$-\frac{(E_{HS} - E_{BS})}{S_{MAX}^2} \quad (J1)$$

* A.P. Ginsberg J. Am. Chem. Soc. 102 (1980), 111

$$-\frac{(E_{HS} - E_{BS}^S)}{(S_A + S_B)(S_A + S_B + 1)} \quad (J2)$$

* K. Yamaguchi Y. Takahara T. Fueno in: V.H. Smith (Ed.) Applied Quantum Chemistry. Reidel, Dordrecht (1986), pp 155

$$-\frac{(E_{HS} - E_{BS})}{\langle S_{HS}^2 \rangle - \langle S_{BS}^2 \rangle} \quad (J3)$$

Onde E_{HS} é a energia (single point) do estado de spin alto, E_{BS} é a energia (single point) do estado *broken-symmetry*, S_{MAX}^2 é a máxima multiplicidade^{8,9} do sistema elevada ao quadrado, $\langle S_{HS}^2 \rangle$ é a contaminação de spin do estado de spin alto e $\langle S_{BS}^2 \rangle$ é a contaminação de spin do estado *broken-symmetry*.

Computacionalmente, é importante frisar, o estado de *broken-symmetry* não pode ser alcançado simplesmente calculando-se as diferenças de energia entre os estados HS e BS, uma vez que este tipo de abordagem perde a informação de quanto de cada estado está “permeado” no outro. Uma solução *broken-symmetry* só pode ser alcançada ao se calcular a energia de um estado em particular (HS, por exemplo) e, partindo-se desse conjunto de orbitais tentar uma convergência para o estado BS.

Neste trabalho, utiliza-se, preferencialmente, a fórmula (J2) de (GINSBERG, 1980) para interações que ocorrem pelo espaço e a fórmula (J3) de (YAMAGUCHI, TAKAHARA e FUENO, 1986) para interações intramoleculares, seguindo as evidências fornecidas

⁸ Em espectroscopia e química quântica, a multiplicidade de uma configuração eletrônica ou de um nível energético é definida como:

$$2S + 1$$

Onde S é o Momento Angular de Spin total. A multiplicidade é, geralmente, igual ao número total de orientações possíveis do momento angular orbital total (L) e, portanto, ao número de níveis *quasi*-degenerados que diferem somente nas energias de interação spin-órbita (LEVINE, 2014).

⁹ Momento angular de spin, ou simplesmente “spin” eletrônico (S) é um momento angular intrínseco aos elétrons que é caracterizado pelo número quântico $\frac{1}{2}$. Cada um dos elétrons desemparelhados de um sistema eletrônico contribui com $s = \frac{1}{2}$ para o momento angular de spin (total) S, ou seja:

$$S = \sum s$$

Portanto, um sistema contendo dois elétrons desemparelhados possui $S = 1$ e multiplicidade 3 (triplete) (DAS, 2013).

pelos benchmarks publicados por (CABALLOL, CASTELL, *et al.*, 1997) e (POLO, ALBEROLA, *et al.*, 2008).

1.3. First-Principles Bottom-Up (FPBU)

Diante da infinidade de moléculas em uma estrutura cristalina real, torna-se necessário abordar o problema da correlação magnetoestrutural de uma forma prática e metódica, ou a tarefa tornar-se-ia impraticável. É por isto que o uso de química computacional se apresenta como um recurso tão valioso: a rápida expansão de métodos como o DFT, com funcionais modernos, bases especializadas e computadores relativamente rápidos e baratos acaba configurando a ferramenta ideal quando há necessidade de se experimentar com o universo microscópico. Então, de posse de métodos computacionais, mesmo problemas muito complexos podem ser abordados de uma forma prática e metodológica através de *First-principles Bottom-up*.

A técnica *First-principles Bottom-up* é uma metodologia para resolução de problemas que é usada por químicos, físicos e matemáticos e leva em conta duas abordagens fundamentais:

- **First-principles:** (ou *Ab initio*) significa que a abordagem teórica começa utilizando técnicas *Ab initio*¹⁰ de um campo de conhecimento específico, sem empirismos ou ajustes.
- **Bottom-up:** Um problema mais complexo é destrinchado em problemas menores e de resolução mais simples que, combinados ao final, são uma boa representação do cenário mais complexo.

A aplicação do *First-principles Bottom-up* (FPBU) na correlação magnetoestrutural consiste numa racionalização, em quatro etapas, das propriedades dos compostos.

A abordagem FPBU, então, organiza-se da seguinte forma:

1. **Identificação de todas as distâncias relevantes entre os pares entre pares de centros magnéticos:** Uma análise extensiva da estrutura cristalina permite a identificação de distâncias consideradas plausíveis para interações entre os centros magnéticos, isto é: levando-se em conta a possibilidade de acoplamentos

¹⁰ Um cálculo é dito ser *Ab initio* (ou de Primeiros Princípios) quando se baseia em leis básicas e estabelecidas da natureza, sem premissas adicionais ou modelos especiais.

unicamente pelo espaço e acoplamentos intermediados por interações intermoleculares, selecionam-se as configurações que tenham maior potencial de apresentar alguma interação apreciável a partir de um pivô em torno do qual íons magnéticos adjacentes são avaliados. Distâncias muito longas, com pouca probabilidade de interação, normalmente descartadas (Figura 9).

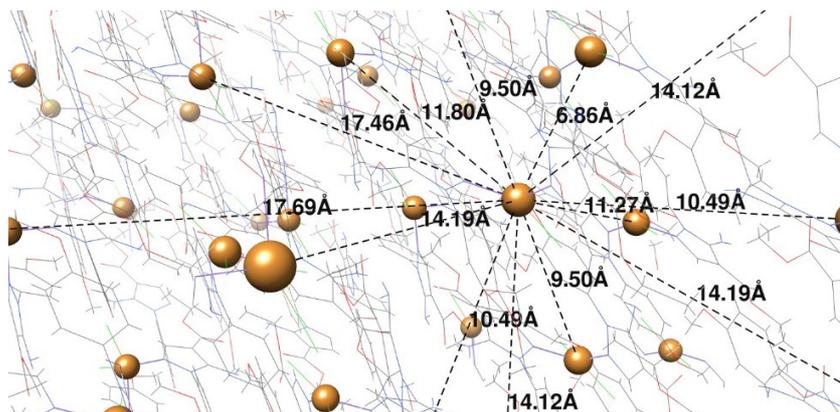


Figura 9 – Primeiro passo do FPBU: algumas distâncias de interação são descartadas; outras são consideradas.

- Cálculo das interações magnéticas (J_{AB}) entre os pares de centros magnéticos selecionados no item 1:** Utilizando o método DFT, o valor do acoplamento magnético entre os pares de centros magnéticos é calculado através da abordagem *broken-symmetry*, como proposto por (NOODLEMAN e DAVIDSON, 1986), (GINSBERG, 1980) e (BENELLI e GATTESCHI, 2015), em que a diferença energética entre dois estados (triplete [HS] e simpleto [BS]) pode ser usada para aproximar o valor de J_{AB} através da Equação 1 (GINSBERG, 1980):

	$J_{AB} = -\frac{(E^T - E_{BS}^S)}{[S_{MAX}(S_{MAX} + 1)]}$	(J2)
--	---	------

Onde E^T é a energia calculada do tripleto, E_{BS}^S é a energia do simpleto *open-shell* calculada com a técnica de *broken-symmetry* e S_{MAX} é o spin máximo do sistema ($S_{MAX} = 1$).

3. **Cálculo e determinação da topologia magnética:** Resultados obtidos na etapa 2 são analisados de modo a compreender quais acoplamentos são relevantes e representativos das propriedades magnéticas macroscópicas do sistema. Interações entre os pares de centros magnéticos são tratadas como dímeros (VELA, DEUMAL, *et al.*, 2013) (VELA, DEUMAL, *et al.*, 2013).
4. **Comparação com as propriedades macroscópicas do sistema magnético:** Valores experimentais e teóricos são confrontados e racionalizados. A abordagem FPBU do problema pressupõe que, embora o sistema real seja por demais complexo para ser calculado, se os problemas mais simples em que ele se desmembra forem corretamente abordados, a soma dos resultados há de convergir (JORNET-SOMOZA, DEUMAL, *et al.*, 2010).

1.4. Software e sensibilidade dos cálculos

Todos os cálculos realizados neste trabalho utilizaram o software ORCA (NEESE, 2012) com *unrestricted* Kohn-Sham (UKS) para permitir os elétrons desemparelhados e a contaminação de spin necessária ao procedimento de *broken-symmetry*, conforme discutido anteriormente. O nível de tolerância ajustado para o SCF foi fixado em $1,000 \cdot 10^{-8}$ Eh, o que permite uma sensibilidade de $0,0022 \text{ cm}^{-1}$ para os cálculos da constante de acoplamento J_{AB} , entretanto, seguindo critérios práticos, consideram-se quaisquer constantes de acoplamento menores que $|0,01| \text{ cm}^{-1}$ como sendo desprezíveis.

1.5. Estruturas e idealizações dos sistemas

Todas as estruturas apresentadas ao longo deste trabalho foram elucidadas por difração de raios-X por monocristal em temperatura ambiente (aproximadamente 300 K). O uso desta técnica permite um alto grau de precisão para a elucidação de características estruturais e é usado amplamente no campo do magnetismo molecular. Os sistemas obtidos a partir de dados cristalográficos são idealizados em uma representação no estado gasoso que seja capaz de representar quimicamente o sistema original.

Analisadas isoladamente no estado gasoso idealizado, as estruturas obtidas por difração de raios-X por monocristal são consideradas estados de transição, com diversas frequências imaginárias observáveis no espectro vibracional; contudo, é preciso lembrar que embora as estruturas no sistema gasoso relaxem para configurações mais estáveis, a estrutura cristalina original apresenta diversas interações estabilizantes oriundas do empacotamento cristalino (PFENNIG, 2015) e que acabam omitidas por simplificação computacional.

Metodologicamente, estruturas resolvidas por difração de raios-X não passaram por uma fase de otimização geométrica durante os procedimentos envolvendo os cálculos das constantes de acoplamento (J_{AB}) visando representar com maior fidedignidade o sistema estudado no estado sólido. Goodenough e Kanamori explicam que as propriedades magnéticas são intrinsecamente dependentes de parâmetros estruturais como comprimentos e ângulos de ligação (KANAMORI, 1959) (GOODENOUGH, 1963) fazendo, portanto, com que as propriedades magnéticas de estruturas geometricamente otimizadas sejam diferentes daquelas medidas no monocristal. Uma comparação estrutural entre um composto de coordenação otimizado e não otimizado (Figura 10) revela que podem ocorrer drásticas alterações estruturais, com valores de RMSD¹¹ expressivos. De fato, testes iniciais com estruturas otimizadas para este trabalho mostraram alterações de até 800% entre as constantes de acoplamento de estruturas geometricamente otimizadas e não otimizadas.

¹¹ **Root-mean-square deviation** (of atomic positions) é uma técnica de comparação estrutural baseada nos deslocamentos médios das distâncias atômicas de dois modelos sobrepostos.

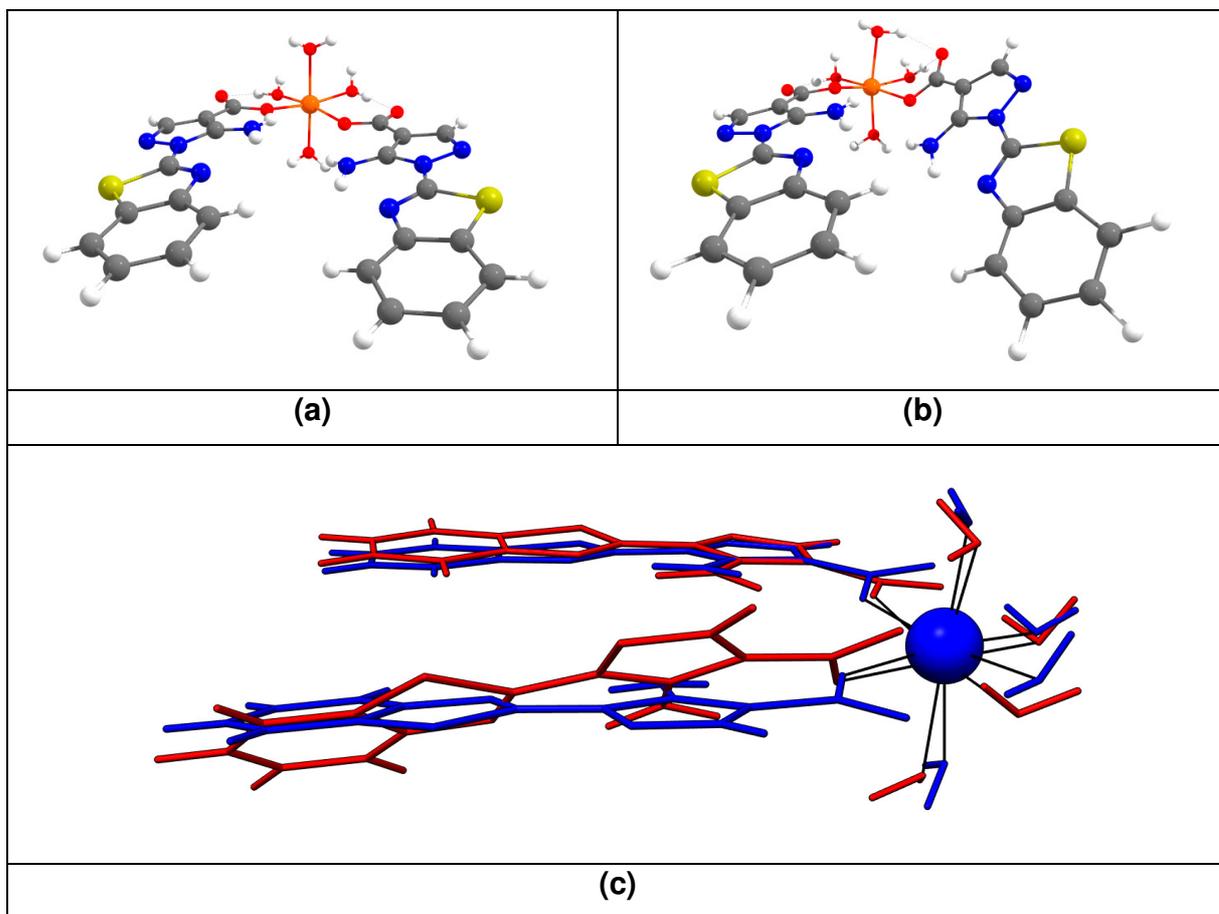


Figura 10 - Comparação estrutural: **(a)** Composto de coordenação com estrutura resolvida por DRX de monocristal; **(b)** Otimização geométrica por DFT; **(c)** Sobreposição de (a) e (b). RMSD = 0.6377

2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.1. Monômeros

2.1.1. [CuCl₂(L1)₂]

Este novo composto de coordenação monomérico baseado em um ligante pirazólico com centro metálico de Cu^{II} tem fórmula molecular [CuCl₂(L1)₂], onde L1 é o 5-amino-1-(p-metoxifenil)-1*H*-pirazol-4-carboxilato de etila.

Utilizando uma variedade de métodos e análises computacionais, foi realizada um extensivo estudo das propriedades magneto-estruturais do [CuCl₂(L1)₂] e propõe-se um modelo que melhor explique as propriedades magnéticas observadas pelas medidas experimentais.

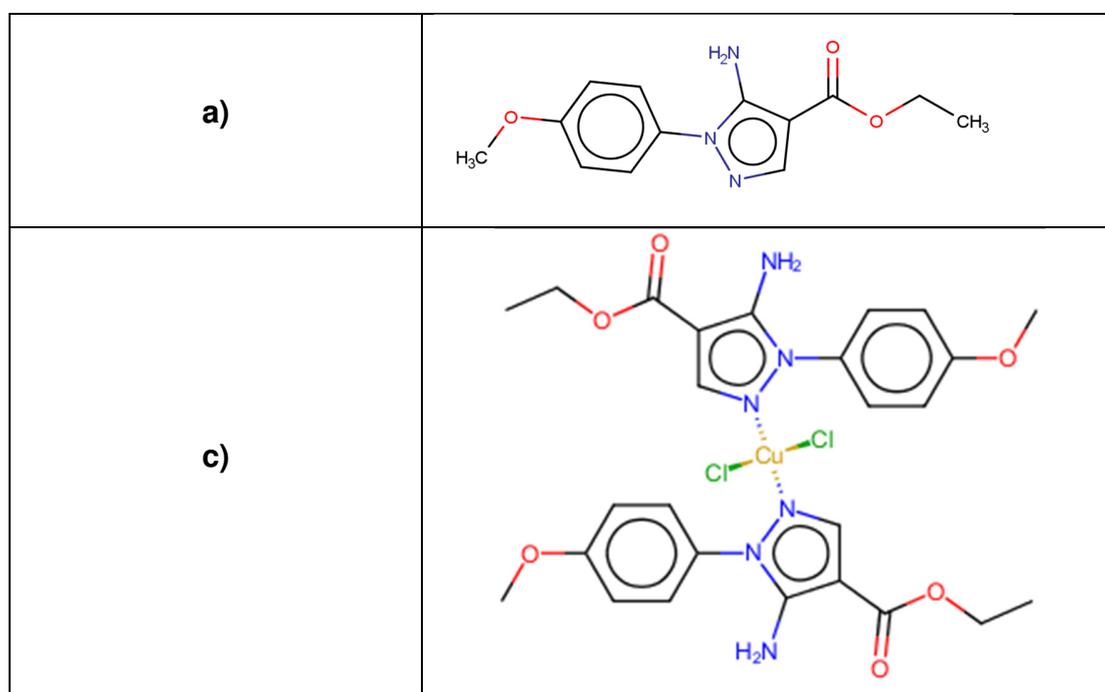


Figura 11 - a) Representação 2D do pré-ligante C₁₃H₁₅N₃O₃ (L1) b) Composto de coordenação [CuCl₂(L1)₂]

2.1.1.1. Descrição estrutural

O pré-ligante 5-amino-1-(p-metoxifenil)-1*H*-pirazol-4-carboxilato de etila (L1) foi obtido a partir de uma colaboração entre o Laboratório de Materiais Magnéticos Multifuncionais da UFRRJ e a professora Alice Maria Rolim, da Universidade Federal Fluminense (UFF). O anel pirazólico que está presente em L1 (Figura 11a), tem uma química rica, devido à grande quantidade de modos de coordenação. (HALCROW, 2009)

descreve para o ânion pirazolato mais de vinte modos de coordenação conhecidos e, do ponto de vista da deslocalização de elétrons, há que se imaginar que a capacidade de conjugação do anel pirazólico também o transforme numa interessante via para a deslocalização eletrônica. Então, durante o *design* de um pré-ligante contendo anéis pirazólicos, torna-se claro que a correta escolha dos substituintes no anel podem dar origem a interessantes compostos com diversas arquiteturas moleculares. L1 possui, pelo menos, três sítios de coordenação presumíveis (dois oxigênios ricos em densidade eletrônica, com -0,25 e -0,28 unidades de carga¹² e o N na posição 2 do anel pirazólico (-0,31 unidades de carga), conforme ilustrado na Figura 13), mas se comporta como um ligante monodentado cujo sítio de coordenação está sobre o N2 do anel pirazólico. Esta preferência pelo N pirazólico como sítio de coordenação pode ser racionalizada por três fatores importantes:

- Utilizando o algoritmo de análise estrutural do software UCSF Chimera (PETTERSEN, GODDARD, *et al.*, 2004) detectou-se que há uma ligação hidrogênio intramolecular no ligante L1, com ângulo de 119,201(7)° e 2,4562(2) Å¹³ (Figura 12) entre o oxigênio carbonílico e a amina primária adjacente. A presença dessa ligação hidrogênio compromete a disponibilidade dos pares de elétrons do oxigênio carbonílico e dificulta reações de coordenação nesse sítio.

¹² Resultados obtidos pelo algoritmo de distribuição de carga do software Marvin Sketch

¹³ Levando-se em conta as incertezas nas posições dos H em estruturas resolvidas por difração de raios-X também é usual a medida da distância entre os átomos doador e receptor em ligações hidrogênio que, neste caso, é 2,9726(2) Å entre o N da amina e o O do éster.

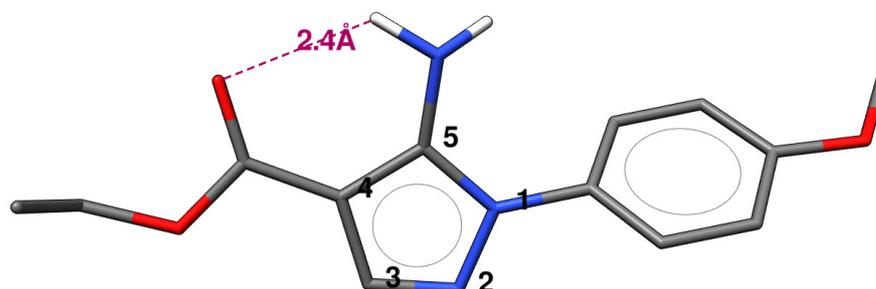
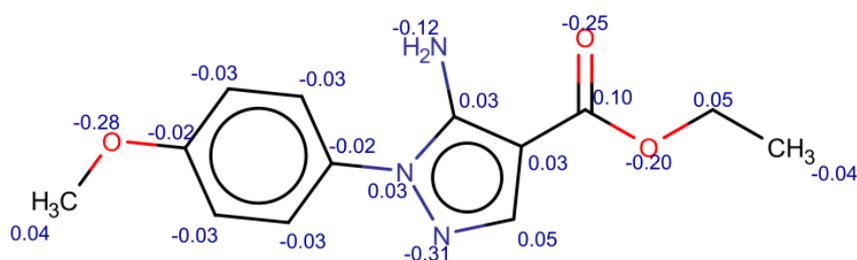


Figura 12 - Representação da ligação hidrogênio intramolecular presente no ligante L (em roxo). Demais átomos de hidrogênios foram omitidos por maior clareza.

- Empobrecimento da densidade eletrônica disponível no oxigênio carbonílico pela presença de um oxigênio α à carbonila
- Maior localização, por ressonância, de considerável densidade eletrônica sobre o N na posição 2 do anel pirazólico (Figura 13)



- Figura 13 - Distribuição de carga sobre a molécula de L1.

A estrutura do complexo $[\text{CuCl}_2(\text{L1})_2]$, foi determinada por difração de raios-X por monocristal e cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P 2_1/c$ e parâmetros de célula unitária $a = 9.5046(6) \text{ \AA}$, $b = 23.2192(15) \text{ \AA}$, $c = 14.8496(9) \text{ \AA}$, $\beta = 90.445(3)^\circ$ e $V = 3277,05(36) \text{ \AA}^3$. A unidade assimétrica está representada na Figura 14. O íon cobre(II) está coordenado a dois ligantes L1 pelo N2 do anel pirazólico e a dois Cl em posição *cis*.

Ao coordenar-se, o centro metálico assume uma geometria que é intermediária entre um quadrado planar e um tetraedro (Td)¹⁴.

Apesar da versatilidade dos ligantes pirazólicos e de seus bem conhecidos modos de coordenação a metais de transição, complexos contendo ligantes pirazólicos substituídos na posição 1 do anel são reportados como formando, majoritariamente, compostos mononucleares (F. SANTOS, P. GUEDES, *et al.*, 2012) assim como no [CuCl₂(L1)₂].

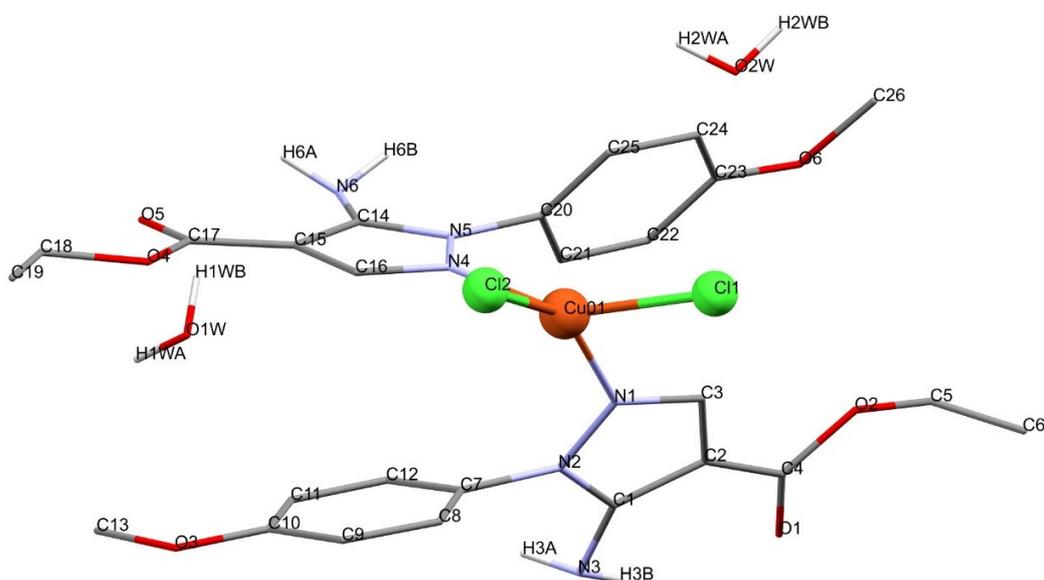


Figura 14 - Representação da unidade assimétrica do [CuCl₂(L1)₂].

¹⁴ (YANG, POWELL e HOUSER, 2007) derivaram um índice geométrico para complexos com quatro ligantes (τ_4). Este índice geométrico, que pode ser obtido pela equação seguinte, permite determinar quão perto um composto de coordenação está da geometria de um quadrado planar ou de um tetraedro perfeitos:

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$$

α e β são os dois maiores ângulos formados pelo centro metálico e os quatro ligantes. Um índice igual a 1 representa um tetraedro perfeito e um índice igual a 0 um quadrado planar perfeito.

No [CuCl₂(L1)₂], os ângulos α e β foram, respectivamente, 151,0(1)° e 151,9(1)°, o que fornece um $\tau_4 = 0,406$, ou seja, intermediária entre um tetraedro e um quadrado planar.

2.1.1.2. Estudo das propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas do $[\text{CuCl}_2(\text{L1})_2]$ são oriundas de um elétron desemparelhado resultante do estado de oxidação 2+, cuja configuração eletrônica é $[\text{Ar}] 3d^9$.

Medidas experimentais das propriedades magnéticas do monocrystal obtido para este complexo revelaram um comportamento fracamente antiferromagnético, com constante de acoplamento de, aproximadamente, -4 cm^{-1} . Em baixas temperaturas, os dados experimentais mostram que também surge um fraco e inesperado acoplamento ferromagnético.

Uma vez que este composto de coordenação forma monômeros, suas propriedades magnéticas são resultado da interação entre diversos monômeros organizados no empacotamento cristalino (TURNBULL, SHORTSLEEVES, *et al.*).

Embora os dados experimentais obtidos para o $[\text{CuCl}_2(\text{L1})_2]$ sejam importantes para compreender seu comportamento magnético, elucidar de modo detalhado as interações magnéticas entre os centros metálicos na estrutura cristalina é uma tarefa muito mais complexa. O fato de que cada molécula neste composto de coordenação é um monômero portador de momento magnético de spin implica considerar que intrincadas interações entre íons de cobre(II) adjacentes são possíveis, então, diante dessa tarefa, uma abordagem *First-Principles Bottom-Up* (conforme descrito na metodologia, capítulo 1.3) foi utilizada na determinação da topologia magnética. Moléculas de água de cristalização foram omitidas para simplificação dos cálculos.

Uma inspeção criteriosa da estrutura cristalina do $[\text{CuCl}_2(\text{L1})_2]$ foi realizada com a finalidade de identificar quaisquer pares de monômeros que pudessem apresentar um J_{AB} expressivo. O critério de seleção dos pares foi a distância existente entre os centros magnéticos, ou seja: a distância entre os íons cobre para cada dímero em potencial com possível acoplamento magnético inteiramente pelo espaço ou intermediado por interações intermoleculares importantes como empilhamentos π , ligações hidrogênio e interações halogênio (se existirem). Com isso levado em consideração, foram encontradas seis distâncias de interesse (ver Figura 15):

- 6,9 Å, sem interações intermoleculares, mas com a menor distância entre os íons cobre;
- 9,5, 10,5 e 14,5 Å, com ligações hidrogênio intermoleculares envolvendo, respectivamente a amina substituída no anel pirazólico e o cloreto; a amina e o oxigênio carbonílico e um par de ligações hidrogênio em ponte entre aminas e oxigênios carbonílicos,
- 11,8 Å, uma distância intermediária;
- 12,2 Å, com um empilhamento π (de distância média de 3,5 Å entre os centroides) envolvendo os anéis pirazólicos e benzênicos (Figura 15 d5).

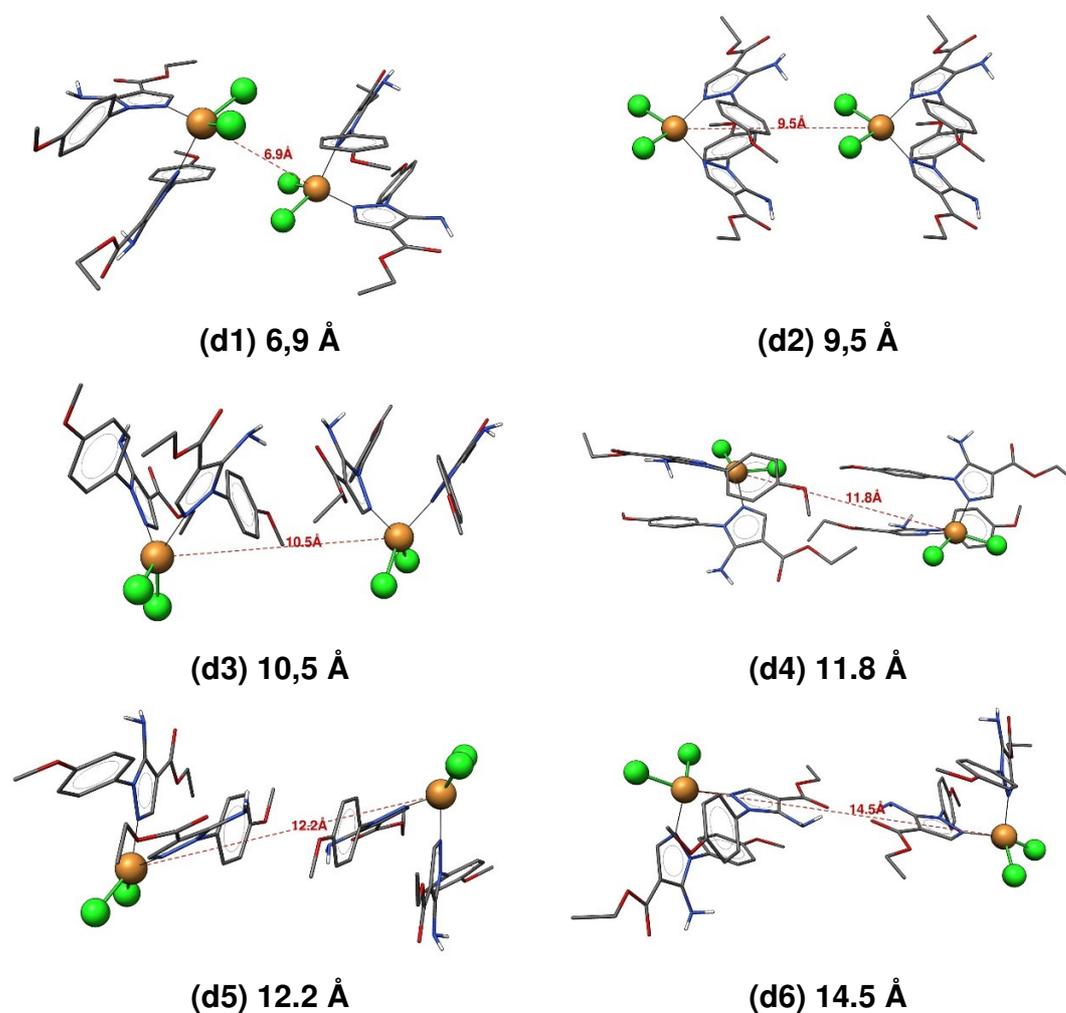


Figura 15 - Distâncias selecionadas para os pares de monômeros do $[CuCl_2(L1)_2]$.

A técnica de *Broken-Symmetry* (ver o capítulo 1.2) foi utilizada para calcular o tipo de interação (ferromagnética ou antiferromagnética) e a constante de acoplamento magnético (J_{AB}) entre os pares de monômeros do $[\text{CuCl}_2(\text{L1})_2]$ nas distâncias selecionadas durante o procedimento FPBU. Todos os cálculos foram executados de acordo com a metodologia especificada no Capítulo 1.

Os melhores resultados foram obtidos pelo funcional TPSS (TAO, PERDEW, *et al.*, 2003) em conjunto com as bases Def2-TZVP para os átomos de cobre e Def2-SVP (WEIGEND e AHLRICHS, 2005) para os demais átomos. Levando-se em conta as seis distâncias investigadas, somente duas apresentaram constantes de acoplamento fortes o suficiente para serem representativas, enquanto que as demais distâncias chegaram a resultados tão próximos do limiar de sensibilidade dos cálculos que não se pode, com certeza, distinguir se o acoplamento resultante é de natureza ferromagnética (F) ou antiferromagnética (AF) (daí a representação dos pequenos valores como “aproximadamente 0” e de não ser possível atribuir um tipo de acoplamento AF ou F):

Tabela 2 - Valores dos acoplamentos J_{AB} calculados com a técnica de *Broken-Symmetry* pelo método DFT.

$[\text{CuCl}_2(\text{L1})_2]$ – UKS TPSS/Def2-TZVP//Def2-SVP			
Distância (Å)	$E_{\text{HS}}-E_{\text{BS}}$ (cm^{-1})	J (cm^{-1})	Acoplamento
6,9	-0,014	0,01	F
9,5	15,09	-7,54	AF
10,5	≈ 0	0	-
11,8	≈ 0	0	-
12,3	≈ 0	0	-
14,5	≈ 0	0	-

F = ferromagnético; AF = antiferromagnético

O método DFT permitiu estimar quais seriam os “caminhos” de interação responsáveis pelas propriedades magnéticas do $[\text{CuCl}_2(\text{L1})_2]$ e indica que, das seis distâncias verificadas, somente duas apresentam interações magnéticas não negligenciáveis ($J_{AB} \geq \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$), como visto na Tabela 2. Em acordo com as evidências experimentais, observa-se que existem interações muito fracas, sendo $d_{2(9,5 \text{ \AA})}$ a que mostra constante de acoplamento relativamente mais forte: $-7,54 \text{ cm}^{-1}$ e $d_{1(6,9 \text{ \AA})}$ com um

acoplamento ferromagnético de apenas $0,01 \text{ cm}^{-1}$. As interações na distância de $9,5 \text{ \AA}$ estão ao longo do eixo cristalográfico **a** gerando um sistema magnético supramolecular 1D que corre paralelamente a este eixo (Figura 16).

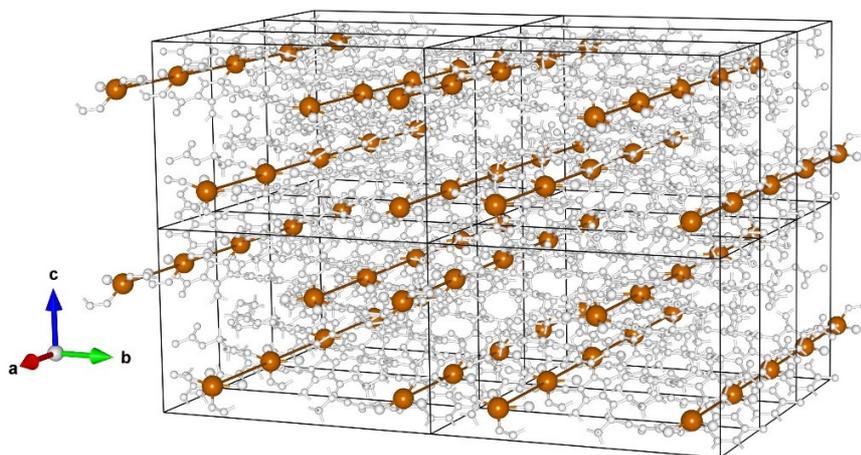


Figura 16 – Constantes de acoplamento mais fortes em $9,5 \text{ \AA}$ formam um sistema magnético supramolecular 1D.

Comparativamente a $d_{1(6,9 \text{ \AA})}$, o acoplamento antiferromagnético e a constante de acoplamento J_{AB} em $9,5 \text{ \AA}$ (d_2) é predominante (cerca de 754 vezes maior em valores absolutos) (Figura 17), o que está em acordo com as medidas magnéticas experimentais, que sugerem um acoplamento majoritariamente antiferromagnético com constante de acoplamento $\approx -4 \text{ cm}^{-1}$ e a ocorrência de um acoplamento ferromagnético muito fraco que se torna evidente a baixas temperaturas. Resultados semelhantes foram obtidos por (GUEDES, FARIAS, *et al.*, 2011) que analisaram as propriedades magnéticas de um sistema baseado em estruturas do tipo $[\text{CuX}_2(\text{L})_2]$. Assim como os resultados encontrados aqui, Santos e Guedes observaram que o sistema formado por monômeros de íons cobre(II) em geometria de quadrado planar apresentava um fraco acoplamento antiferromagnético predominante e que, em baixas temperaturas, um inesperado e muito fraco acoplamento ferromagnético tornava-se evidente. Os resultados obtidos pelos autores alinham-se com os dados experimentais obtidos para o $[\text{CuCl}_2(\text{L}1)_2]$ neste trabalho e corroboram, também os valores teóricos listados na Tabela 2.

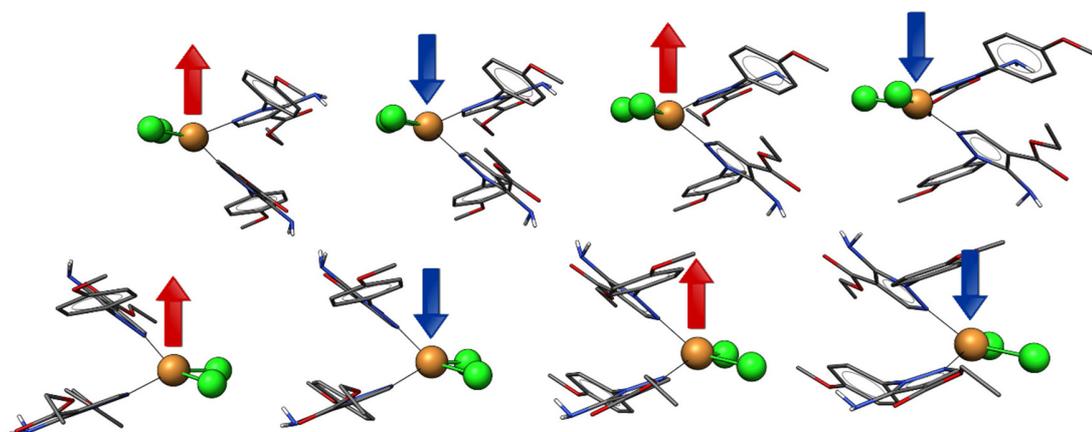


Figura 17 - Fragmentos de duas cadeias $d_{2(9,5 \text{ \AA})}$; o acoplamento antiferromagnético predominante define a propriedade macroscópica do composto de coordenação.

Apesar da densidade de spin estar altamente localizada sobre os íons cobre, o método DFT mostra que há um espalhamento para os Cl e N ligados diretamente ao centro metálico (Figura 19). Esta observação está de acordo com o esperado já que o *Singly Occupied Molecular Orbital* (SOMO, Figura 18), mesmo sendo formado a partir de uma contribuição predominante do orbital d do metal, também conta com uma contribuição substancial de orbitais atômicos (OA) dos ligantes, especialmente dos átomos doadores e, dessa forma, conforme indicado pela literatura disponível, a probabilidade de se encontrar o elétron desemparelhado em um orbital atômico em particular ($\chi_{i\mu}$) está relacionada com o quadrado do coeficiente $c_{i\mu}$ com o qual cada orbital atômico participa na formação do SOMO (RUIZ, CIRERA e ALVAREZ, 2005).

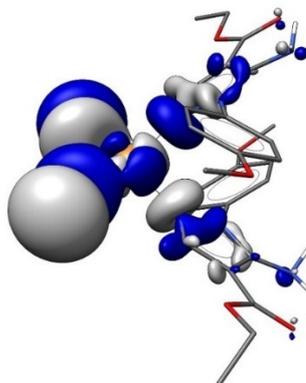


Figura 18 - Singly Occupied Molecular Orbital (SOMO) do $[\text{CuCl}_2(\text{L1})_2]$. Azul representa as regiões em que a função de onda tem sinal positivo e cinza as regiões em que o sinal é negativo. O valor de corte para a isosurface é de 0.020.

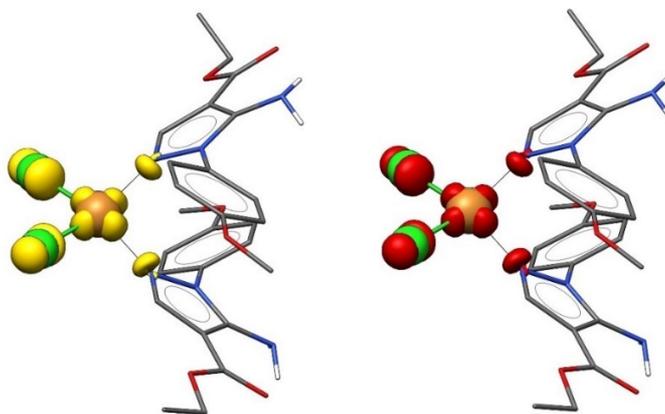


Figura 19 - Representação da densidade de spin do $[\text{CuCl}_2(\text{L1})_2]$ no estado broken-symmetry: amarelo representa a região de spin com sinal positivo e vermelho a região de spin com sinal negativo. O valor de corte da isosurface é 0.009.

Os resultados dos cálculos permitem uma análise detalhada do espalhamento da densidade de spin de acordo com a contribuição de cada orbital atômico para a constituição do SOMO. A densidade representada na Figura 19 está de acordo com os índices de contribuição para formação do SOMO¹⁵ ilustrados na Figura 20, portanto, um espalhamento da densidade de spin proporcional a estes índices de contribuição é o esperado:

¹⁵ Uma tabela completa com os índices de contribuição para a formação do SOMO pode ser vista nos Anexos: Item B.

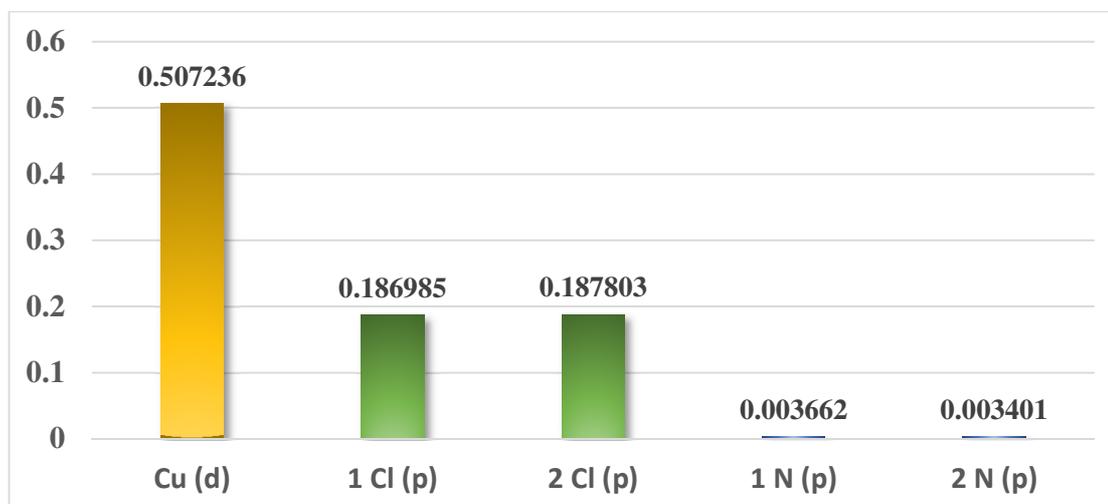


Figura 20 - Principais índices de contribuição na formação do SOMO: Somatório das contribuições dos orbitais d no Cu (d) e dos orbitais p em Cl(p). Os N do ligante também têm uma pequena contribuição em N (p).

Dos resultados listados na Tabela 2 advém a interessante observação de que a menor distância entre os centros metálicos não é o fator determinante na intensidade dos acoplamentos magnéticos: ao contrário do que se pode esperar, a interação magnética mais forte ocorre em 9,5 Å, em vez de 6,9 Å e, assim sendo, se a distância entre centros metálicos não é fator determinante, torna-se necessário verificar quais outras interações intermoleculares possuem importância para este acoplamento magnético em particular.

Uma vez que já estabelecemos que a interação predominante ocorre em 9,5 Å, cujo acoplamento é antiferromagnético, a tarefa de entender as interações intermoleculares torna-se mais simples: o acoplamento antiferromagnético é indicativo de que a sobreposição entre os SOMOs de cada monômero é efetiva o suficiente para criar um novo orbital molecular (DOMO) (*Doubly Occupied Molecular Orbital*), agora populado por dois elétrons, semelhante a um HOMO, mas que se estende pelo par de monômeros.

Dentre as informações geradas pelos resultados dos cálculos, uma estimativa do “grau” de sobreposição entre os SOMOs, pode ser verificada através de valores dos produtos escalares entre os orbitais, que são automaticamente plotados: orbitais ortogonais, que não se sobrepõem, obtêm valores de produto escalar iguais ou muito próximos a 1, mas se a solução converge para um estado de *broken-symmetry*, com orbitais não ortogonais, os valores para os orbitais magnéticos serão muito menores que

1. Para o DOMO do $[\text{CuCl}_2(\text{L1})_2]$ este valor é de 0,14474, que é o bastante para caracterizar uma favorável sobreposição entre os SOMOs de cada monômero.

O orbital magnético (agora um DOMO), emergente da sobreposição entre os SOMOs, como o esperado, espalha-se pelos dois monômeros, mesmo que de forma desigual, já que a sobreposição não é perfeita (Figura 21):

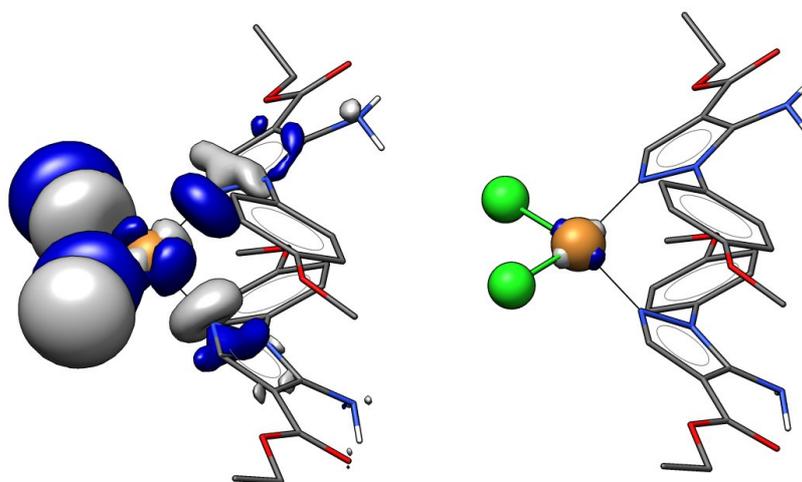


Figura 21 - Orbital magnético (DOMO) resultante da sobreposição dos SOMOs no dímero $[\text{CuCl}_2(\text{L1})_2]$.

Apesar de, a este ponto, já se ter estabelecido que o acoplamento antiferromagnético entre os monômeros em $d_{2(9,5 \text{ \AA})}$ é majoritário e está em acordo com as medidas experimentais, o fato de que sua constante de acoplamento ($J_{AB} = -7,54 \text{ cm}^{-1}$) é maior do que aquela experimentada em $d_{1(6,9 \text{ \AA})}$, onde os íons cobre estão mais próximos, é um forte indicativo de que interações intermoleculares desempenham um papel decisivo como caminho na interação magnética.

Analisando-se $d_{2(9,5 \text{ \AA})}$ de forma criteriosa, observa-se que, pela definição de ligação hidrogênio¹⁶, há possibilidade de que esta interação intermolecular se forme entre

¹⁶ Para que uma ligação hidrogênio ocorra é preciso que existam ambos, um doador e um receptor. O doador em uma ligação H é um átomo ao qual o hidrogênio esteja covalentemente ligado e é, usualmente, fortemente eletronegativo (N, O, F..). O receptor é um íon ou molécula adjacente e deve possuir, pelo menos, um par de elétrons livres para que a ligação se forme.

o N-H da amina substituída no anel pirazólico e um dos Cl do monômero adjacente (Figura 22).

A ligação hidrogênio N-H---Cl foi avaliada como possuindo um comprimento de 3,046(1) Å e ângulo N-H-Cl de 151,4° (3,824(5) Å entre átomo doador e receptor). (STEINER, 1998) elaborou um extensivo banco de dados para as ligações hidrogênio envolvendo haletos em que mede a distância média das ligações hidrogênio envolvendo $-N_{(sp^2)}H---Cl$ como sendo 3,299(6) Å. (JEFFREY, 1997), por sua vez, categoriza ligações hidrogênio com distâncias entre 2,2 e 2,5 Å como “fortes, majoritariamente covalentes”, entre 2,5 e 3,2 Å como “moderadas, majoritariamente eletrostáticas” e entre 3,2 e 4,0 Å como “fracas, eletrostáticas”; ou seja: a ligação hidrogênio intermolecular entre monômeros de $[CuCl_2(L1)_2]$ pode ser classificada como de força moderada.

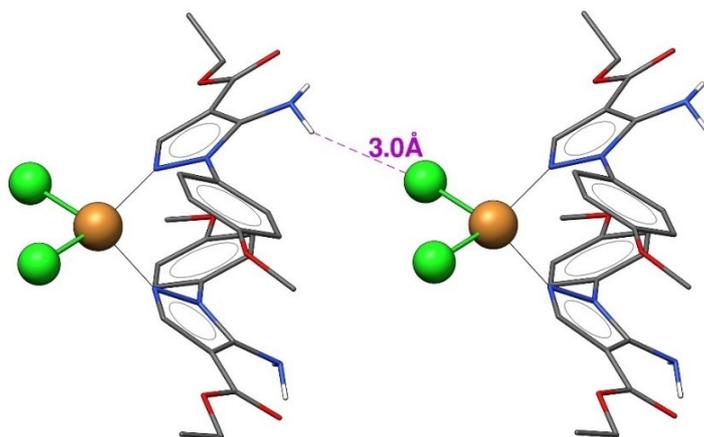


Figura 22 - Ligação hidrogênio intermolecular entre o H da amina primária e o Cl ligado ao Cu adjacente.

Com a confirmação de que ocorre uma ligação hidrogênio intermolecular é possível empregar alguns artifícios a fim de verificar qual a importância desta ligação no acoplamento magnético e na formação do provável “caminho” de interação entre os monômeros do $[CuCl_2(L1)_2]$ no estado Broken-Symmetry. À primeira vista o orbital DOMO formado pela sobreposição dos dois SOMOs parece trazer apenas algumas informações pouco relevantes sobre o caminho (Figura 23a), como:

- Há um espalhamento do orbital molecular sobre os dois monômeros
- É possível visualizar a “mistura” dos orbitais atômicos do Cl e do Cu

Mas, ao se reduzir o valor de corte da *isosurface*, permitindo-se um exagero na representação dos volumes do orbital molecular, uma “via” por onde ocorre a mescla entre os orbitais de cada monômero torna-se aparente (Figura 23b) e corrobora que a interação entre N-H—Cl é importante para a sobreposição dos orbitais magnéticos:

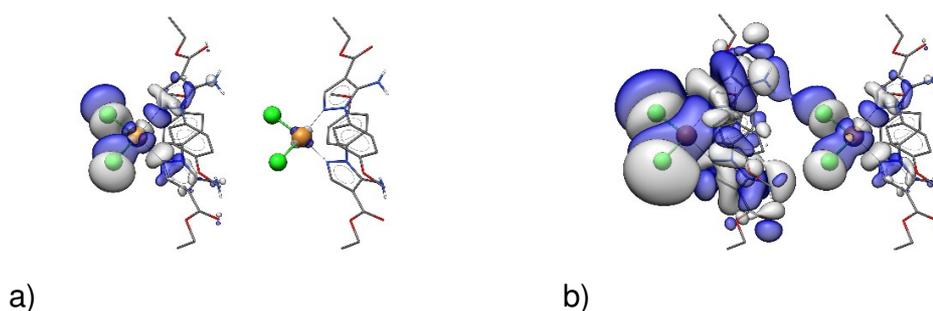


Figura 23 - a) Representação do orbital magnético no estado broken-symmetry. O valor de corte da isosurface é de 0.02. b) Representação do orbital magnético no estado Broken-Symmetry com exageração do volume: isosurface 0,0029.

O contato entre unidades monoméricas é confirmado também por uma análise de RDG¹⁷, conforme pode ser observado na Figura 24, onde a plotagem de uma pequena área amarela evidencia a ocorrência de uma interação não covalente entre o Cl envolvido na ligação hidrogênio com a amina primária.

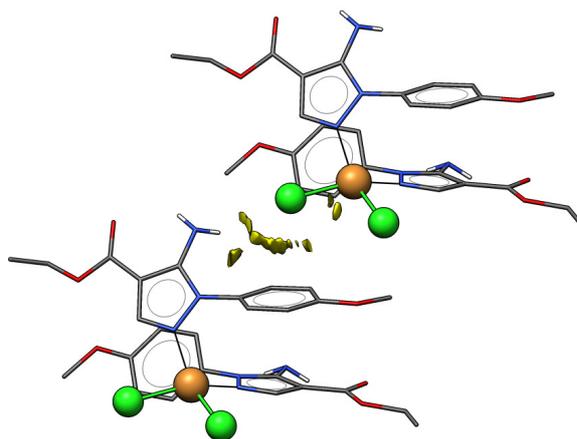


Figura 24 - Análise por RDG na distância de 9,5 Å.

¹⁷ Reduced Density Gradient, é um método eficiente de visualizar interações intermoleculares, mesmo as de natureza fraca em interações não covalentes a partir da densidade eletrônica e seu gradiente. (WU, CHAUDRET, *et al.*, 2013)

Cálculos adicionais para avaliar a importância da interação entre o hidrogênio da amina primária e o Cl adjacente no acoplamento magnético consistem em modificar os cloretos por diferentes halogênios, comparando o efeito que esta alteração tem na constante de acoplamento J_{AB} . Por esta razão foi calculado o *broken-symmetry* para o composto de coordenação $[CuX_2(L1)_2]$, onde X é F, Br e I, comparados com os resultados já obtidos para o Cl.

Os comprimentos de ligação CuX_2 foram revisados para garantir o máximo possível de fidelidade dos dados a valores experimentais disponíveis em literatura (Tabela 3) e a estrutura do complexo $[CuX_2(L1)_2]$ contendo diferentes halogênios foi editada de acordo:

Tabela 3 - Comprimentos de ligação CuX_2 onde X é um halogênio e o cobre tem simetria D_{4h}

Ligação	Comp. Lig. (Å)
Cu-F	1,9114(25) [59]
Cu-Cl	2,2316(15) [a]
Cu-Br	2,4322(2) [59]
Cu-I	2,62 [b]

[a] = Difração de Raios-X medida neste trabalho [b] = Instável: medidas calculadas por método Ab initio

A base para esse experimento é a própria natureza das ligações hidrogênio:

“Uma ligação hidrogênio é um tipo de força fraca que forma uma categoria especial de interação dipolo-dipolo que ocorre quando um átomo de hidrogênio ligado a um átomo fortemente eletronegativo existe nas proximidades de outro átomo eletronegativo com um par de elétrons não ligantes.” (CHANG, 2003)

Então, variando a polarizabilidade do halogênio ligado ao cobre, também se espera variar a disponibilidade do par de elétrons livres para a formação de uma ligação hidrogênio, conseqüentemente afetando a capacidade de interação entre os monômeros: facilitando o acoplamento magnético quando mais polarizável e dificultando quando menos polarizável. Nenhum parâmetro dos cálculos foi modificado em comparação ao $[CuCl_2(L1)_2]$, mantendo o nível de teoria para cada um dos ensaios teóricos.

Os resultados obtidos nestes cálculos mostraram-se consistentes com a tendência de que o acoplamento antiferromagnético aumenta à medida que a polarizabilidade dos halogênios também aumenta, ou seja:

$$J_{AB}F < J_{AB}Cl < J_{AB}Br < J_{AB}I$$

Uma relação entre a constante de acoplamento J_{AB} e a dureza absoluta (η) da Teoria de Dureza e Moleza de Ácidos e Bases de Pearson¹⁸ permite visualizar como a interação magnética varia com a polarizabilidade dos diferentes halogênios (ver Tabela 4 e Figura 25):

Tabela 4 - Energias de ionização (I) e afinidades eletrônicas (A) utilizados para o cálculo da Dureza Absoluta (η), segundo a teoria HSAB de Pearson (MIESSLER, FISCHER e TARR, 2014) (PEARSON, 1963) (PEARSON, 1968) comparados aos valores de J_{AB} .

	I (kJ)	A (kJ)	Dureza absoluta (η) (kJ)	J (cm ⁻¹)
F	1681	-328	1004,5	0,01
Cl	1251	-349	800	-7,54
Br	1140	-325	732,5	-18,79
I	1008	-295	651,5	-89,58

¹⁸ Em seu trabalho, Pearson foi capaz de executar uma abordagem quantitativa da dureza e moleza das espécies, através do conceito de “Dureza absoluta” (η), uma forma de determinar acidez e basicidade a partir da polarizabilidade das espécies, com equações simples:

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (\text{Dureza absoluta})$$

Onde “I” é a energia de ionização e “A” é a afinidade eletrônica.

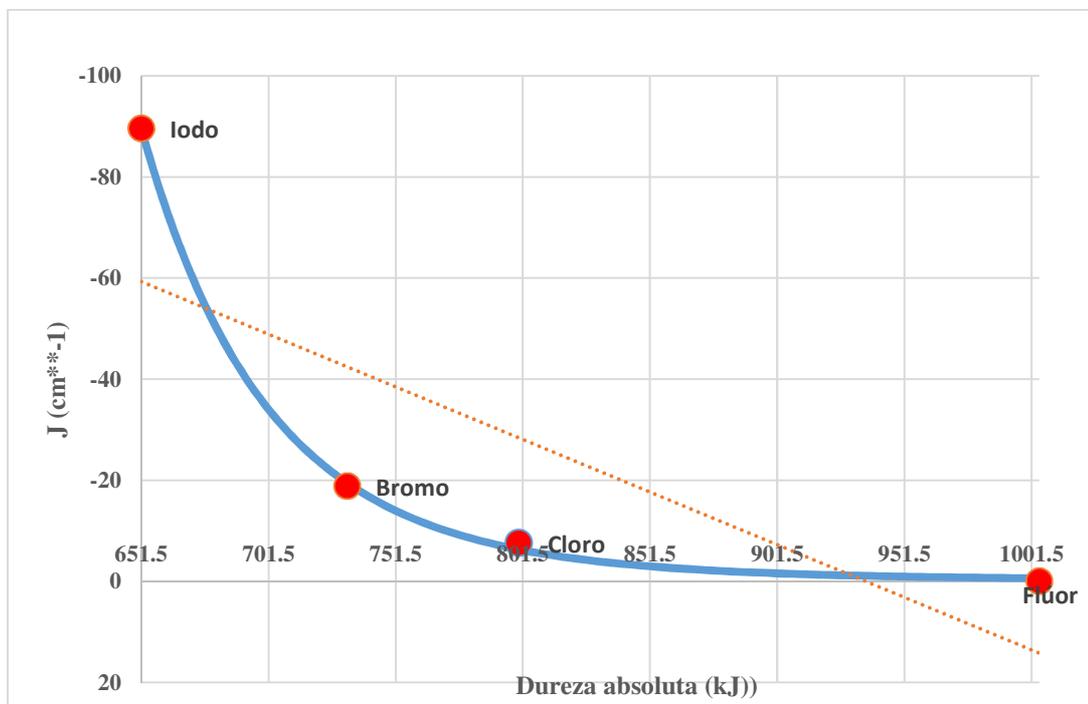


Figura 25 - Plotagem da relação Dureza Absoluta \times J_{AB} : halogênios mais polarizáveis (menor dureza absoluta) produzem acoplamentos antiferromagnéticos mais intensos.

Uma análise estatística da relação Dureza Absoluta (η) \times Constante de Acoplamento (J_{AB}) mostra que a relação entre essas duas propriedades não é linear (a reta de melhor ajuste possível, representada por uma linha pontilhada na Figura 25, tem um R^2 de apenas 0,584). O melhor ajuste revelou, entretanto, que o comportamento da relação $\eta \times J_{AB}$ corresponde a uma relação sigmoidal¹⁹ onde o Coeficiente de Determinação (R^2) obtido foi de 0,9995 (linha sólida azul na Figura 25).

É evidente, então, que os dados obtidos mostram que a relação $J = f(\eta)$ não é linear, mas, ainda assim, os resultados indicam que a troca dos halogênios no

¹⁹ Uma curva sigmoidal, (ou função sigmoide), é dada por uma função matemática cuja plotagem tem o feitiço de um "S" que tende a assíntotas nos domínios positivo e negativo. Neste trabalho, mais especificamente, o melhor ajuste para a relação $\eta \times J_{AB}$ foi obtida por uma sigmóide simétrica dada pela função

$$y = d + \frac{a - d}{1 + \left(\frac{x}{c}\right)^b}$$

Onde $a = -130.055.273,4$; $b = 13.1$; $c = 221,5$, e $d = -0.3$

[CuCl₂(L1)₂], quando mais polarizáveis, favorecem a interação magnética via ligação hidrogênio com a amina ou desativa a interação magnética quando menos polarizável.

É possível, portanto, considerar que o acoplamento predominantemente antiferromagnético observado na medida experimental é o que ocorre em $d_{2(9,5 \text{ \AA})}$, onde um valor muito próximo foi encontrado através do método DFT: $J_{\text{exp}} \approx -4 \text{ cm}^{-1}$ e $J_{\text{AB}(9,5 \text{ \AA})} = -7,54 \text{ cm}^{-1}$. O caminho de interação entre os íons cobre envolve uma ligação hidrogênio intermolecular entre o N-H da amina primária substituinte no anel pirazólico e o Cl do monômero adjacente (Figura 26):

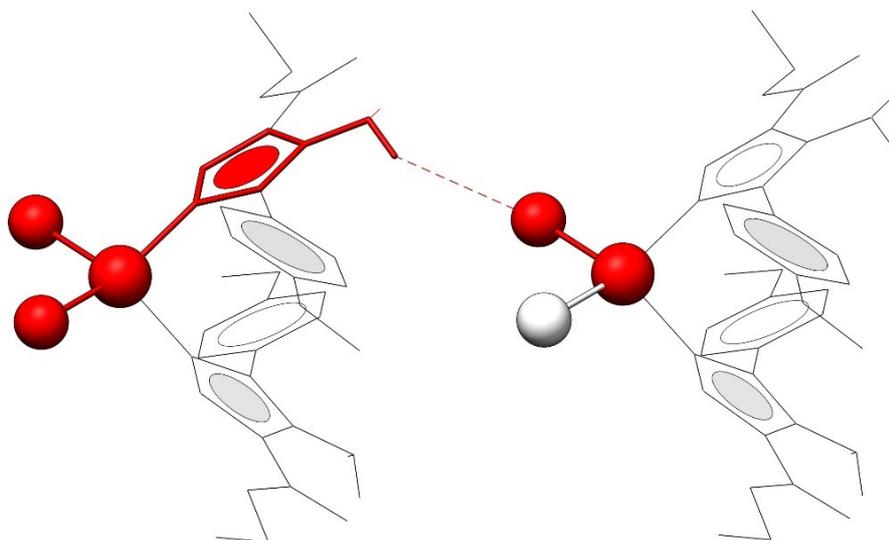


Figura 26 - O caminho mais provável de interação magnética entre os monômeros do [CuCl₂(L1)₂] (destacado em vermelho) inclui uma ligação hidrogênio entre o Cl e a amina primária do ligante.

Embora a interação antiferromagnética majoritária encontre-se satisfatoriamente elucidada para $d_{2(9,5 \text{ \AA})}$, a interação ferromagnética fraca observada nas medidas experimentais ainda necessita ser identificada. Os resultados dos cálculos DFT que estão listados na Tabela 2 mostram que, das distâncias entre íons cobre(II) analisadas, - posto que somente duas apresentaram constantes de acoplamento não negligenciável - $d_{1(6,9 \text{ \AA})}$ é a única interação ferromagnética.

Evidências apresentadas por (JORNET, DEUMAL, *et al.*, 2006) em seu artigo mostram que a diferença de intensidade no acoplamento magnético experimentado por um dímero cuja interação ocorre pelo espaço (dipolar) ou intermediada por uma interação

intermolecular pode chegar a até duas ordens de grandeza (um resultado coerente com o obtido para J_{AB} em d1 e d2 neste trabalho, que são, respectivamente, 0,01 e -7,54 cm^{-1}). De fato, a fraca constante de acoplamento calculada para $d_{1(6,9 \text{ \AA})}$ (0,01 cm^{-1}) é consistente com uma interação magnética dipolar e permite estabelecer que o fraco acoplamento ferromagnético medido experimentalmente é o que ocorre entre os dímeros a 6,9 Å.

2.1.2. $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$

A reação entre o cloreto ferroso e o ligante 5-amino-1-(1,3-benzotiazol-2-il)-1H-pirazol-4-carboxilato (abreviado como L2) (Figura 27a) em uma mistura água-etanol levou à formação de um novo composto de coordenação: di-[5-amino-1-(1,3-benzotiazol-2-il)-1H-pirazol-4-carboxilato]tetraaquaferro(II), que será chamado abreviadamente de $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$ (Figura 27b). A síntese deste sistema foi realizada pelo estudante Isac Marinho, no L3M-UFRRJ.

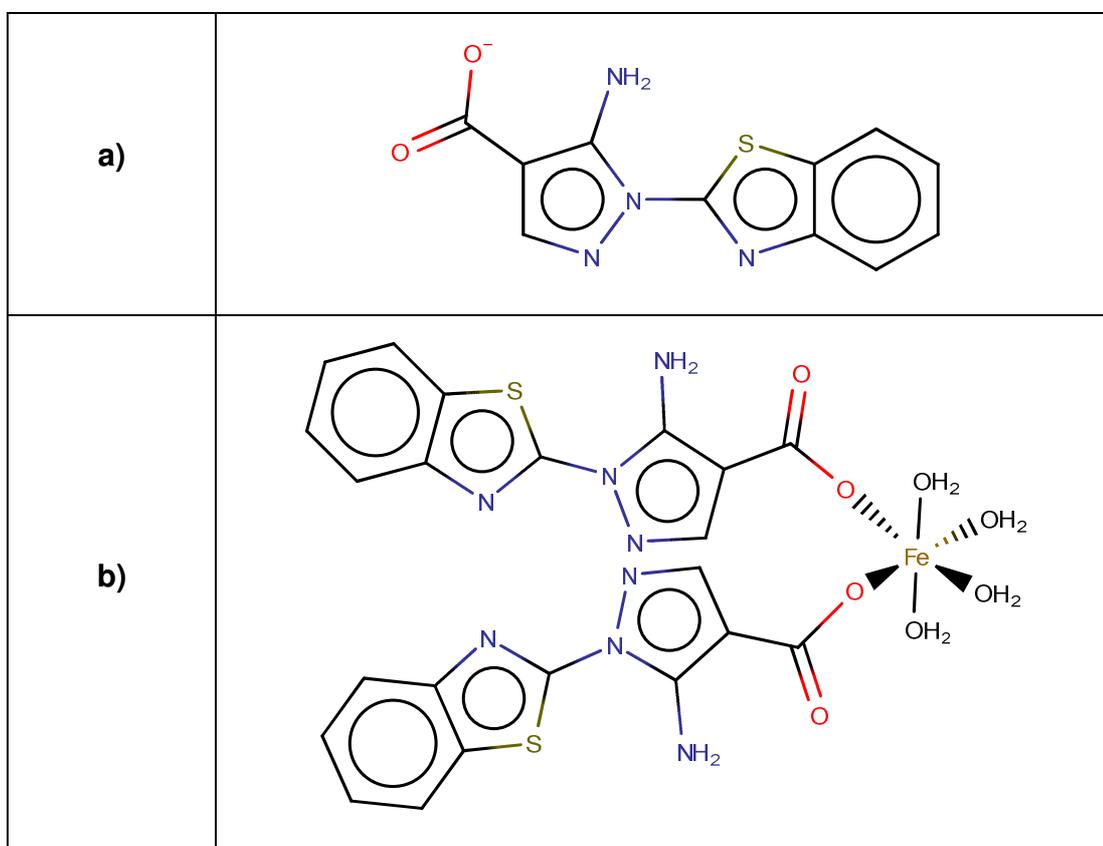


Figura 27 - **a)** Pré-ligante 5-amino-1-(1,3-benzotiazol-2-il)-1H-pirazol-4-carboxilato. **b)** Complexo $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$

2.1.2.1. Descrição estrutural

No pré-ligante L2, o anel pirazólico está quase coplanar aos grupos benzotiazol e carboxilato, apresentando uma torção de apenas 1,901(6)° e 7,122(7)°, respectivamente, em relação aos planos formados por esses grupos. Duas ligações hidrogênio N—H--O e N—H--N intramoleculares estabilizam esta configuração coplanar da molécula. Um estudo da distribuição de cargas sobre L2²⁰ indica que a maior densidade eletrônica ocorre sobre os oxigênios do grupo carboxilato (Figura 28), tornando-o mais suscetível a um ataque eletrofílico (Figura 29) e, conseqüentemente, o sítio de coordenação preferencial.

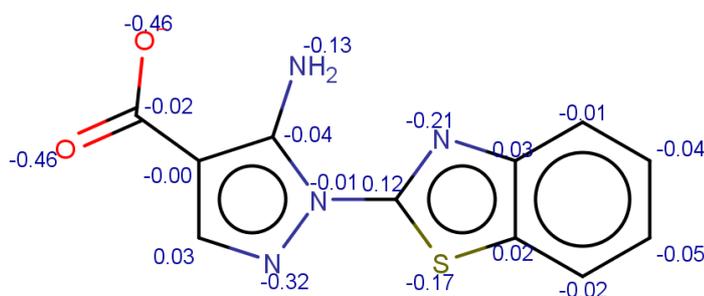
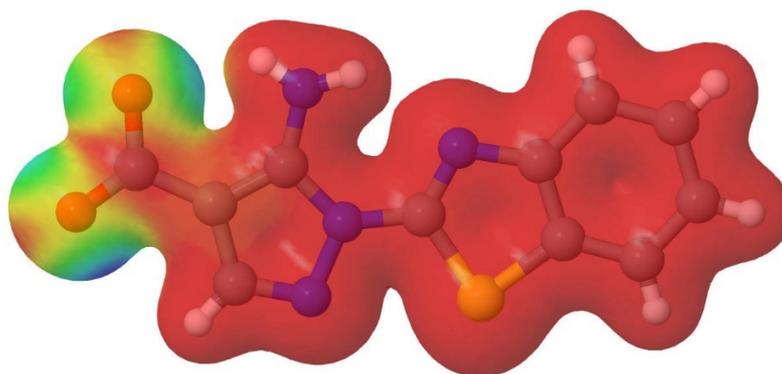


Figura 28 - - Distribuição de cargas sobre o pré-ligante L2



Jmol

Figura 29 - Mapa de suscetibilidade eletrofílica obtido pelo método DFT. Azul representa maior densidade eletrônica.

A estrutura cristalina foi elucidada através de difração de raios-X por monocristal. O complexo cristaliza no sistema monoclinico e grupo espacial P 2₁/n com célula unitária

²⁰ A análise de distribuição de carga utilizou os softwares MarvinSketch (Figura 28) e Mocalc2012 (Figura 29).

de dimensões $a = 6.487(5) \text{ \AA}$, $b = 54.451(5) \text{ \AA}$, $c = 7.925(5) \text{ \AA}$, $\beta = 99.454(5)^\circ$ e $V = 2761.28(276) \text{ \AA}^3$. A unidade assimétrica está representada na Figura 30:

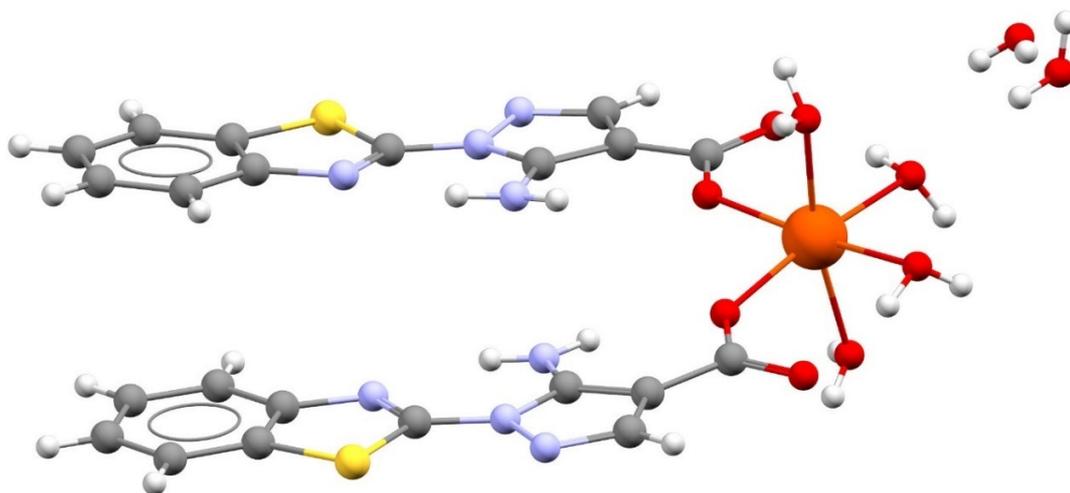


Figura 30 - Representação da unidade assimétrica do $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$

O íon ferro(II) está coordenado a dois ligantes L2 de forma monodentada através do átomo de oxigênio do grupo carboxilato e a quatro moléculas de água, assumindo uma geometria octaédrica distorcida. O comprimento de ligação médio metal-ligante é $2,13671(8) \text{ \AA}$, que é característico de íon de ferro no estado de oxidação 2+ (ORPEN, BRAMMER, *et al.*, 1989). Ligações de hidrogênio intramoleculares são observadas na estrutura envolvendo as moléculas de água e os átomos de oxigênio não coordenados do grupo carboxilato, com distâncias médias de $1,8638(6) \text{ \AA}$ e $2,6793(9) \text{ \AA}$ entre o átomo doador e o átomo receptor (Figura 31). No estado sólido, encontram-se também duas moléculas de água de cristalização, que estabilizam o retículo cristalino através das ligações de hidrogênio com a molécula do complexo.

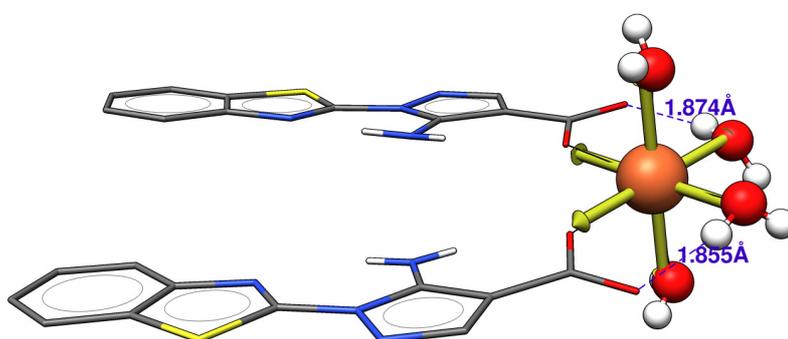


Figura 31 - O centro metálico assume uma geometria octaédrica distorcida (representado como as setas amarelas). Ligações hidrogênio (em azul) tensionam a estrutura.

Um espectro vibracional (I.V.) do $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$ foi medido entre as regiões *mid* e *near* (500 a 3900 cm^{-1}) e, posteriormente, comparado com uma simulação de espectro vibracional obtido através das Hessianas calculados por método DFT. Tal comparação foi levada a cabo como confirmação adicional de que o sistema idealizado por método computacional é, de fato, uma boa aproximação do sistema real. Espectros vibracionais obtidos por meio do método DFT têm se mostrado altamente confiáveis, especialmente quando o nível de teoria escolhido se utiliza de bases grandes e precisas, permitindo que os resultados experimentais e teóricos convirjam (ZVEREVA, SHAGIDULLIN e KATSYUBA, 2011). É preciso, entretanto, considerar-se algumas condições para a interpretação de espectros de infravermelho simulados pelo método DFT antes de confrontá-los com espectros experimentais:

- Os sistemas calculados por método DFT são simplificações de um sistema real devido a limitações computacionais, portanto, bandas de um espectro infravermelho simulado por método DFT tendem a ser mais simples do que as observadas em medidas experimentais, ou seja, a infinidade de moléculas do sistema cristalino, ao ser representada por um sistema simplificado de poucas moléculas, tende a gerar bandas IV de feitio mais simples.
- A abordagem adotada neste trabalho idealiza os sistemas em fase gasosa, portanto, as diversas interações intermoleculares existentes no estado

cristalino não são representadas, simplificando ainda mais os resultados do espectro IV.

- Ausência de solvente: o sistema é idealizado como estando no vácuo, sem a influência de solventes.

Da mesma forma, o espectro calculado para o $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$ difere do espectro experimental dentro do esperado, apresentando um deslocamento de aproximadamente 80 cm^{-1} para comprimentos de onda mais altos, mas contém bandas que são claramente coincidentes com bandas encontradas no espectro experimental (Figura 32), permitindo caracterizar números de onda importantes (Tabela 5):

Tabela 5 - Alguns números de onda e vibrações selecionados do $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$

ν, cm^{-1}	Descrição
500	Estiramento $\text{O}(\text{sp}^2)\text{-Fe}$
783	Deformação angular $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-O}$ do carboxilato
1300	Estiramento do esqueleto do anel benzotiazólico
1540	Estiramento assimétrico $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-O}$
1718	Estiramento $\text{C-N}(\text{sp}^2)$

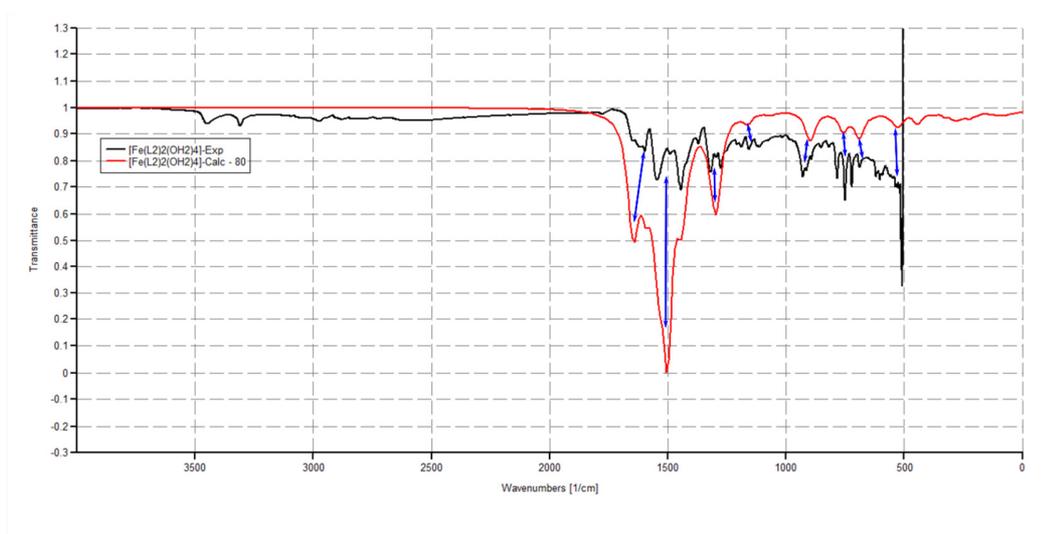


Figura 32 - Espectros IV do $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$: experimental (preto), calculado com PBE/Def2-TZVP//Def2-SVP (vermelho), ajustado em -80 cm^{-1} para uma maior coincidência. Padrões semelhantes estão assinalados por setas azuis.

2.1.2.2. Estudo das propriedades magnéticas

Em sistemas contendo íons ferro(II), as propriedades magnéticas são dependentes não apenas da distribuição eletrônica, mas, também, de seu Δ_o e, conseqüentemente, de seu estado de spin. Por possuir uma configuração eletrônica [Ar] 3d⁶, os elétrons do Fe^{II} em campo octaédrico podem apresentar-se em duas configurações de spin que são magneticamente diferentes: em seu estado de spin alto ($t_{2g}^4 e_g^2$) existem quatro elétrons desemparelhados e em seu estado de spin baixo não há elétrons desemparelhados ($t_{2g}^6 e_g^0$) (Figura 33):



Figura 33 - À esquerda, o estado de spin alto contém quatro elétrons desemparelhados e à direita, o estado de spin baixo não contém elétrons desemparelhados.

De fato, a possibilidade da existência de duas configurações de spin distintas para o Fe^{II} pode conferir-lhe propriedades paramagnéticas ou diamagnéticas, dependendo do estado de spin (alto ou baixo) assumido pela estrutura. A separação entre esses dois estados se dá por uma barreira energética que é suficiente para permitir a transição dos elétrons entre as configurações ($t_{2g}^4 e_g^2$) e ($t_{2g}^6 e_g^0$) em função de um estímulo externo como temperatura, pressão, estímulo magnético ou luz. Isto significa que sob as condições certas, é possível ativar ou desativar as propriedades magnéticas de dado material contendo estes íons (HOUGHTON e DEETH, 2014). Este fenômeno é conhecido como *Spincrossover* (SCO). O enorme potencial prático que advém da possibilidade de “ligar ou desligar” o magnetismo de uma molécula tem sido visto como bastante promissor para a obtenção de novos dispositivos de armazenamento de informações e sensores (BOUSSEKSOU, MOLNAR, *et al.*, 2011).

O primeiro passo no estudo das propriedades magnéticas por método DFT do complexo [Fe(L2)₂(OH₂)₄] foi determinar as energias dos dois estados de spin possíveis (alto spin ou baixo spin) do íon ferro(II), um procedimento que está em acordo com o

proposto por (HOUGHTON e DEETH, 2014). Uma vez que a estrutura do $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$ foi obtida por difração de raios-X de monocristal é possível utilizar o método DFT para calcular a entalpia de cada estado de spin: aquele que se mostra mais estável é o que, provavelmente, melhor descreve o estado de spin do complexo (OCHTERSKI, 2000). As entalpias foram calculadas a partir das Hessianas a 298,15 K e 1 atmosfera de pressão, sendo que o estado de spin baixo (LS) foi calculado com uma multiplicidade de spin igual a 1 (um simpleto open-shell) e o estado de spin alto (HS) com multiplicidade 5, que é condizente com quatro elétrons desemparelhados, ou seja, $S = 2$).

Os resultados estão listados na Tabela 6:

Tabela 6 - Diferenças entre as entalpias para os estados Spin Alto (HS) e Spin Baixo (LS) do $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$

	Energia (Eh)
Spin baixo (LS)	-3949,749744
Spin alto (HS)	-3949,788419
ΔE_H	-0,0383643

Os valores obtidos mostram que o estado mais estável, aquele de menor entalpia calculada pela correção térmica, é o estado HS, por cerca de -0,0383643 Eh (24,074 kcal/mol). Confirma-se, portanto, que a configuração ($t_{2g}^4 e_g^2$) é a preferencial para o $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$, conferindo-lhe uma característica paramagnética com quatro elétrons desemparelhados e, conseqüentemente, quatro orbitais SOMO (Figura 34). Este resultado é coerente com os trabalhos de (HOUGHTON e DEETH, 2014), (LAWSON DAKU, VARGAS, *et al.*, 2005) e (OLIVER, MULLICA, *et al.*, 1980) que compararam as diferenças entre os estados spin alto e spin baixo para o ferro(II) tanto por métodos experimentais quanto por métodos computacionais, confirmando para o estado spin alto um comprimento de ligação $\text{Fe}^{\text{II}}\text{—L}$ na faixa de 2,15 a 2,21 Å enquanto que o estado spin baixo apresentava um encurtamento de ligação entre 10 e 15%, o que permite estimar que um $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$ de spin baixo hipotético apresentaria um comprimento de ligação $\text{Fe}^{\text{II}}\text{—L}$ médio próximo de 2 Å (que, obviamente, não descreve a estrutura resolvida por difração de raios-X).

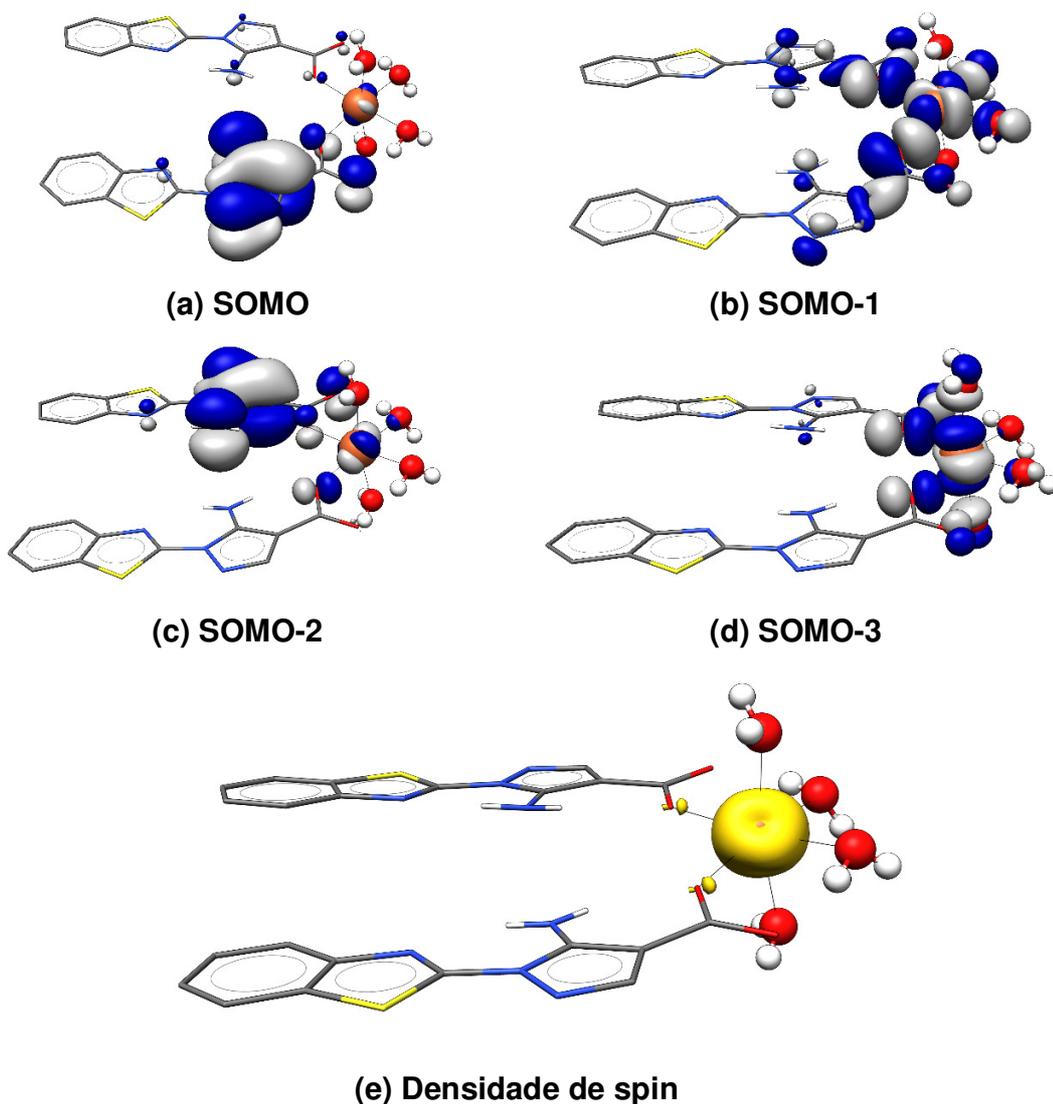


Figura 34 - Representação dos quatro orbitais SOMO no $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$ (de (a) até (d)) e a densidade de spin (em amarelo). Todas as isosurfaces têm um valor de corte de 0,03.

Uma vez determinado que a configuração eletrônica do $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$ é de spin alto, por tratar-se de um composto de coordenação monomérico, o comportamento magnético macroscópico será definido pelas interações entre cada centro magnético com os centros magnéticos adjacentes, conforme a metodologia FPBU (capítulo 1.3).

Uma análise criteriosa da estrutura cristalina do $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$ foi efetuada com a finalidade de identificar quaisquer pares de monômeros que pudessem apresentar um J_{AB} expressivo para as propriedades magnéticas macroscópicas. O critério de seleção dos pares foi a distância existente entre os centros magnéticos, ou seja, as distâncias

entre os íons Fe^{II} com possível acoplamento magnético inteiramente pelo espaço ou através de interações intermoleculares como empilhamentos π e ligações hidrogênio. Com isso levado em consideração, foram encontradas três distâncias de interesse: 6,5 Å, 6,7 Å, e 7,9 Å (Figura 35).

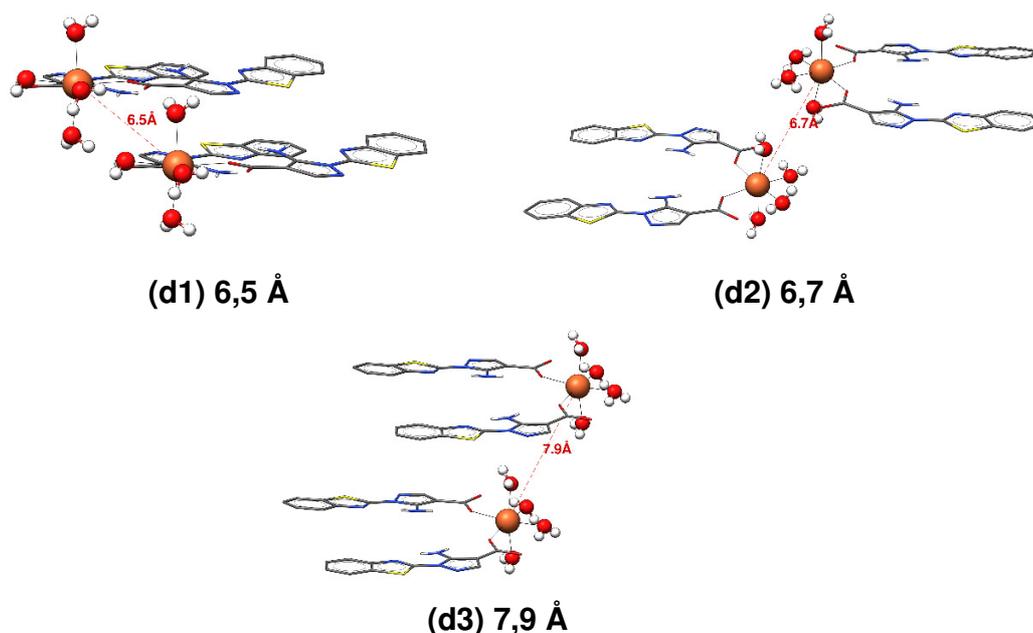


Figura 35 - Distâncias selecionadas para os pares de monômeros do $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$.

Na distância de 6,7 Å, observa-se, a formação de uma rede de ligações hidrogênio (Figura 36), que pode atuar como caminho para a interação magnética entre os centros metálicos. Por isso, nesta configuração, os cálculos foram realizados duas vezes, simulando a presença e a ausência de água entre os monômeros de $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$.

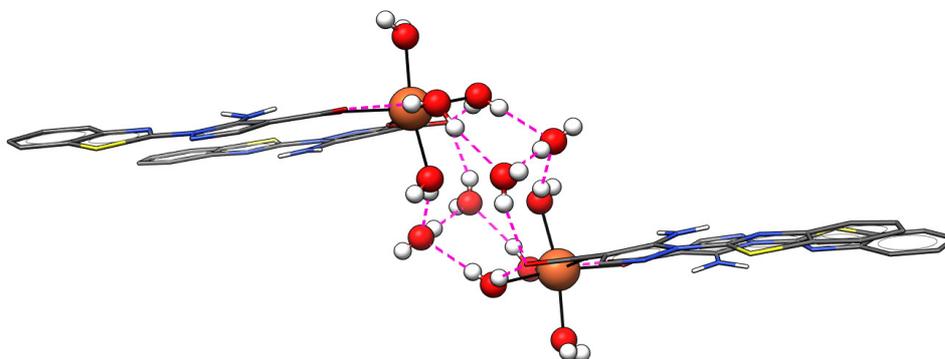


Figura 36 – Ligações de hidrogênio intermoleculares envolvendo as moléculas de água coordenadas ao íon ferro(II) e as de cristalização. A distância entre os centros metálicos é de 6,7 Å .

A técnica de *broken-symmetry* (ver o capítulo 1.2) foi utilizada para calcular o tipo de interação (ferromagnética ou antiferromagnética) e o acoplamento magnético (J_{AB}) entre os pares de monômeros do $[\text{Fe}(\text{L}2)_2(\text{OH}_2)_4]$ nas distâncias selecionadas. Todos os cálculos utilizaram a metodologia estabelecida nos capítulos 1.1 a 1.5. Devido à ausência de dados experimentais para este complexo até o fechamento deste trabalho, todos os cálculos foram realizados duas vezes, uma com o funcional PBE (PERDEW, BURKE e ERNZERHOF, 1996) e outra com o funcional TPSS (TAO, PERDEW, *et al.*, 2003), ambos com o conjunto de bases estabelecido na metodologia e os resultados comparados entre si.

Levando-se em conta as três distâncias investigadas, todas mostraram constantes de acoplamento muito fracas, da ordem de $-0,03$ a $0,02 \text{ cm}^{-1}$, ainda acima da tolerância de corte nos cálculos teóricos ($\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$). Estes resultados indicam que, provavelmente, a interação magnética predominante entre os monômeros seja antiferromagnética.

Tabela 7 - Constantes de acoplamento para as distâncias selecionadas.

[Fe(L2) ₂ (OH ₂) ₄]- UKS, XC*/Def2-TZVP//Def2-SVP				
Funcional	Distância (Å)	E(HS)-E(BS) (cm ⁻¹)	J _{AB} (cm ⁻¹)	Acoplamento
PBE	6,5	-0,376	0,02	F
	6,7	0,611	-0,03	AF
	6,7w	0,275	-0,01	AF
	7,9	-0,017	0	-
TPSS	6,5	0,023	0	AF
	6,7	0,570	-0,03	AF
	6,7w	0,259	-0,01	AF
	7,9	0,010	0	-

* XC = TPSS ou PBE

F = Ferromagnético, AF = Antiferromagnético

Os resultados obtidos pelos funcionais PBE e TPSS estão em acordo na maioria dos casos (Figura 37), todos levando a constantes de acoplamento J_{AB} muito baixas, mas discordam de forma marcante nos resultados para a distância de 6,5 Å, onde o funcional PBE prevê um acoplamento cerca de 16 vezes mais intenso (em valores absolutos) do que aquele previsto pelo TPSS. A discrepância, entretanto, é consistente com o fato de que o funcional TPSS tem a capacidade de lidar de forma mais consistente com resultados que são, muitas vezes, superestimados pelo PBE, conforme descrito no artigo de (TAO, PERDEW, *et al.*, 2003).

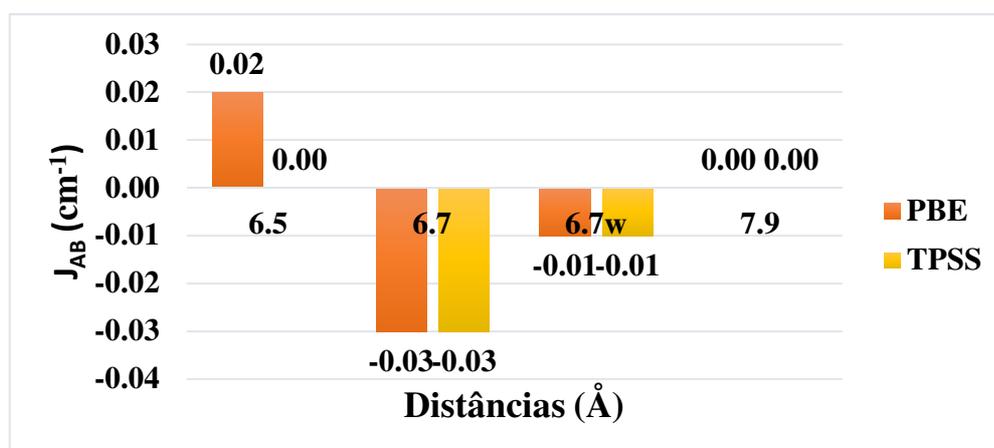
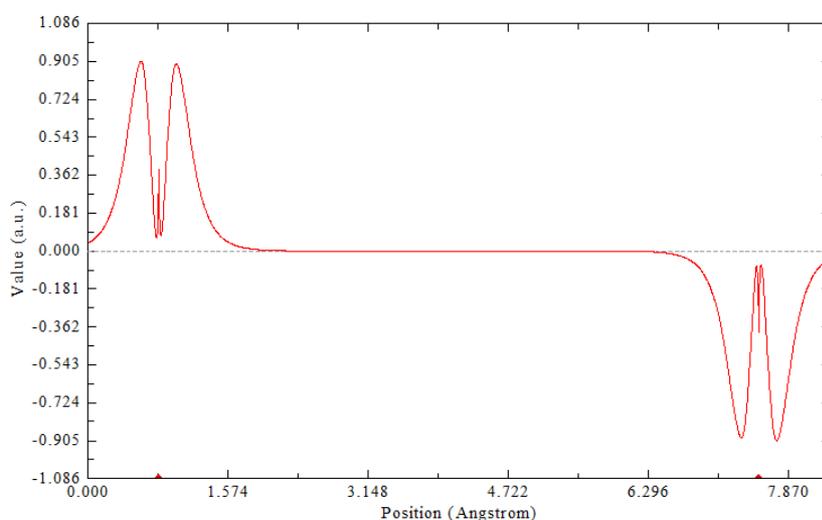
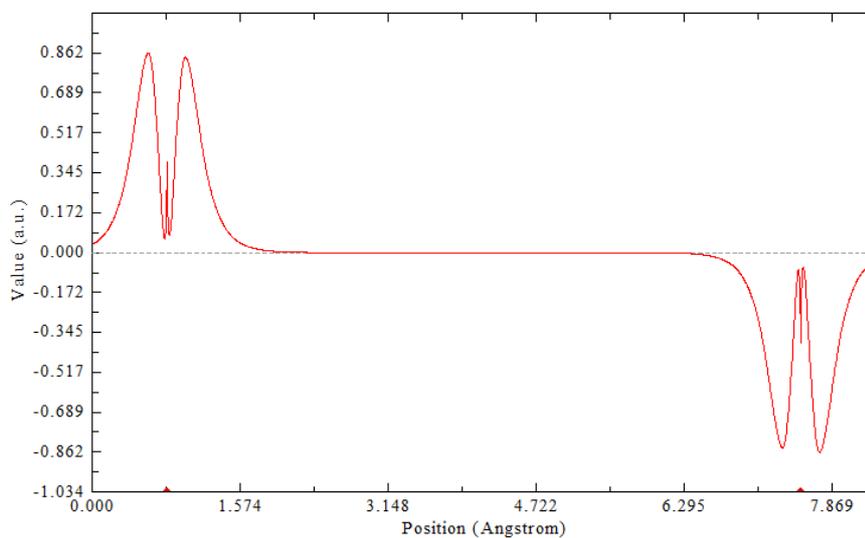


Figura 37 - Comparação entre os resultados obtidos pelos funcionais PBE e TPSS para todas as distâncias investigadas no [Fe(L2)₂(OH₂)₄].

Outro comportamento que se pode observar na distância $6,7w$ é a capacidade do solvente (água) em reduzir de forma substancial (cerca de 69%) o - já fraco - acoplamento entre os centros metálicos (comparação apresentada no Figura 37). A observação da densidade de spin para ambos os casos, com e sem água no sistema, parece confirmar que as densidades de spin são ligeiramente mais localizadas sobre os centros metálicos quando as moléculas de H_2O são levadas em conta (Figura 38).



(a)



(b)

Figura 38 - Comparação das densidades de spin sobre os íons ferro(II) para (a) $d_2(6,7 \text{ \AA})$ com e sem água: o sistema com água tem um menor espalhamento da densidade de spin e, por isso, maior localização sobre os centros metálicos.

As constantes de acoplamento fracas aqui encontradas estão de acordo com os resultados propostos por (BATTEN, BJERNEMOSE, *et al.*, 2004) em seu estudo sobre *Spincrossover* e interações magnéticas em dímeros de ferro(II). Medidas experimentais do trabalho de 2004 reforçam que dímeros de Fe^{II} cuja interação ocorre pelo espaço em distâncias relativamente longas (8,7 Å no trabalho de Batten e 6,7 Å neste trabalho) possuem um acoplamento antiferromagnético fraco, menor que -1 cm^{-1} .

Por isso, se optarmos por ignorar o fato de que nosso acoplamento mais forte tem apenas três centésimos de cm^{-1} e levarmos em conta que a interação predominante está na distância de 6,7 Å ($-0,03 \text{ cm}^{-1}$), uma topologia magnética composta por dímeros se desenha na estrutura cristalina (Figura 39):

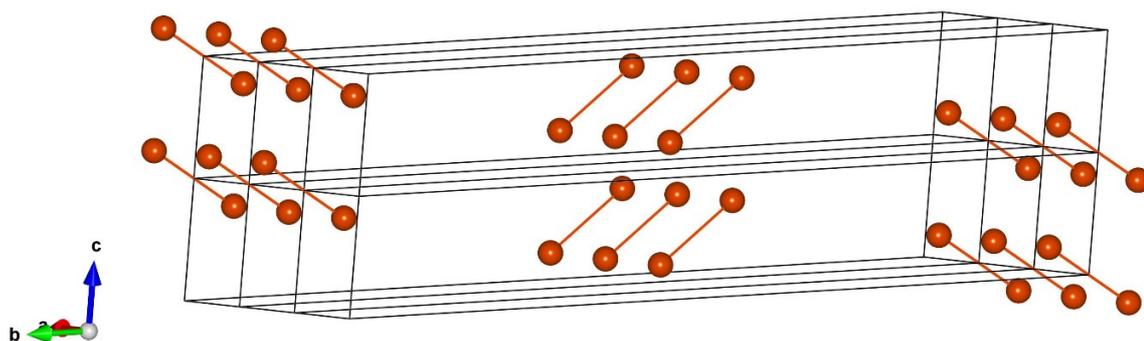


Figura 39 - Acoplamentos magnéticos diméricos e ocorrem na distância de 6.7 Å.

Não seria incoerente, entretanto, devido às fracas constantes de acoplamento afirmar simplesmente que se trata de um sistema paramagnético ou fracamente acoplado antiferromagneticamente.

2.2. Polímeros

2.2.1. $^1_\infty[M(L3)_2(bipy)(H_2O)_2]$

Utilizando-se os pré-ligantes 4,4'-bipiridina (bipy) (Figura 40a) e 5-amino-1-fenil-1H-pirazol-4-carboxilato (L3) (Figura 40b) foi sintetizado um par de polímeros de cadeias lineares isoestruturais de cobre e de cobalto, cuja fórmula molecular é $^1_\infty[M(L3)_2(bipy)(H_2O)_2]$ (M = Co^{II} (**1**) ou Cu^{II} (**2**)) (Figura 40c).

A possibilidade de se aplicar métodos computacionais na análise magnetoestrutural desses polímeros representa uma oportunidade ímpar para, comparativamente, compreender como a modificação dos centros metálicos é capaz de alterar as propriedades magnéticas da estrutura polimérica e estimar seus efeitos em nível macroscópico.

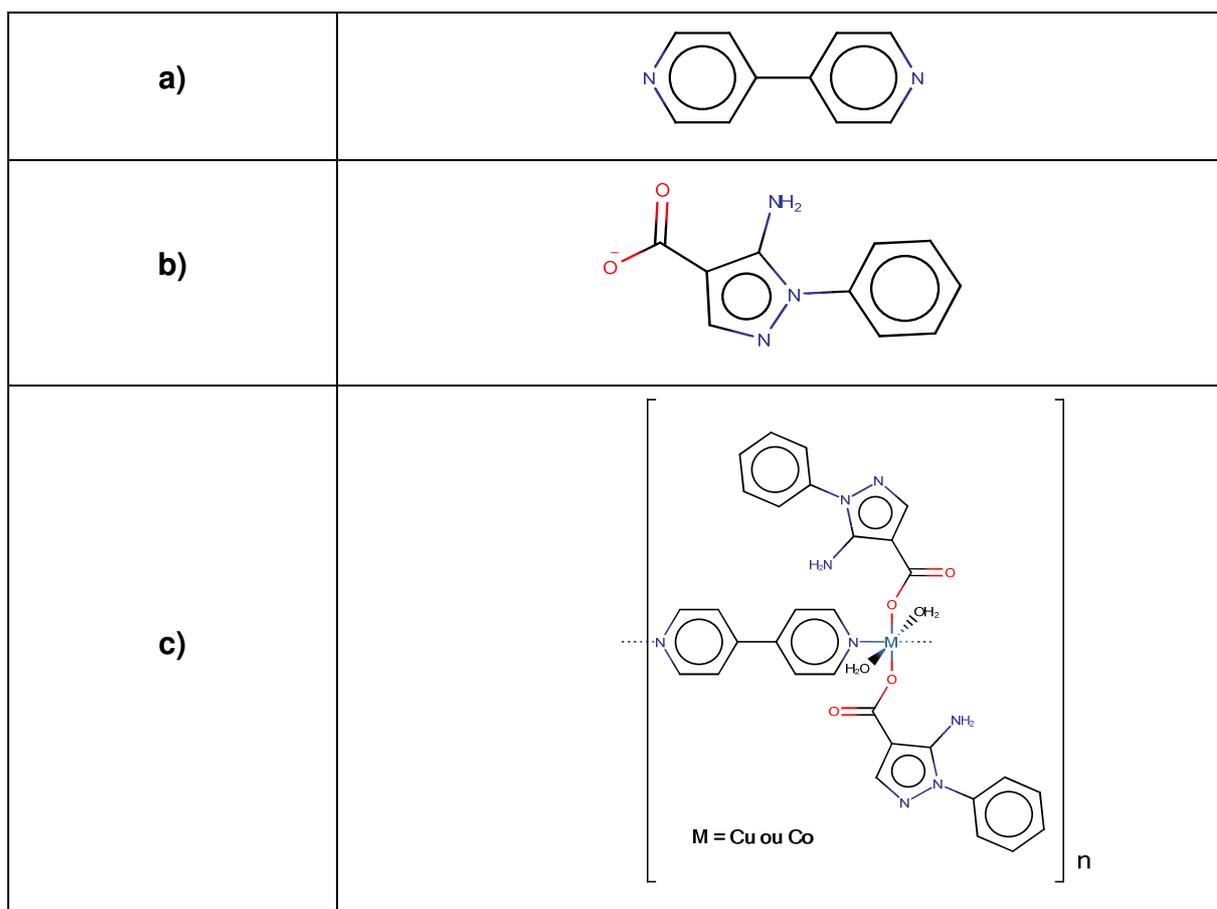


Figura 40 - Representação dos pré-ligantes bipy, L3 e do composto de coordenação $^1_\infty[M(L3)_2(bipy)(H_2O)_2]$

2.2.1.1. Descrição estrutural

O ácido 5-amino-1-fenil-1*H*-pirazol-4-carboxilato (HL3) foi sintetizado pelo L3M-UFRRJ segundo rota descrita na literatura (ZIA-UR-REHMAN, ELSEGOOD, *et al.*, 2008). A estrutura cristalina reportada previamente por (ZIA-UR) mostra que o anel pirazólico do pré-ligante L3 é aproximadamente coplanar aos grupos amino e carboxilato, com o grupo fenil torcido num ângulo de 47,700(4)° relativo a este plano. Uma ligação intramolecular N—H...O estabiliza a conformação planar da molécula. A obtenção do sal de potássio do ácido HL3 foi feita reagindo-se estequiometricamente este composto com hidróxido de potássio, gerando L3⁻. A utilização deste composto se justifica por se tratar de um pré-ligante polidentado, favorecendo assim a formação de sistemas poliméricos através da coordenação pelos grupos carboxilato e amina, e pelos modos de conjugação favoráveis à deslocalização eletrônica. A análise da densidade de cargas sobre a molécula (Figura 41) mostra que embora haja uma considerável densidade sobre o N na posição 2 do anel pirazólico (um sítio de coordenação em potencial), o sítio preferencial de coordenação (sobre o oxigênio do carboxilato), com -0,46 unidades de carga é cerca de 40% mais negativo e, portanto, mais suscetível a um ataque eletrofílico.

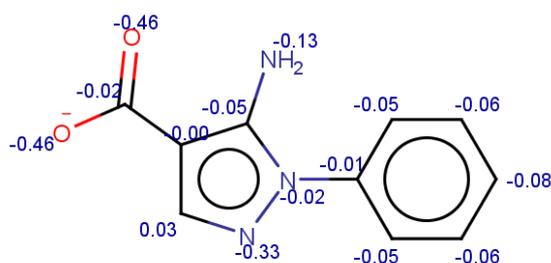


Figura 41 - Distribuição de cargas sobre L3

Outro co-ligante utilizado nesta síntese, a 4,4'-bipiridina, de forma geral, é um dos sistemas mais utilizados na construção de polímeros devido à sua capacidade de funcionar como um grupo espaçador (KAES, KATZ e HOSSEINI, 2000). Conforme relatado por (BIRADHA, SARKAR e RAJPUT, 2006), polímeros contendo metais de transição utilizando a 4,4'-bipy tendem a formar estruturas de cadeias lineares durante a reação com dicátions. Esta previsibilidade da arquitetura molecular é devida aos dois

sítios de coordenação arranjados em posição divergente (*exo*), com uma estrutura rígida (a rigor o grupo piridil pode girar em torno da ligação C-C central, mas esta rotação não afeta a orientação mútua dos pares de elétrons não ligantes). Além disso, a distância média de 7,1 Å entre os nitrogênios da 4,4'-bipy a tornam uma boa escolha para o *design* de cavidades estruturais enquanto a conjugação entre os anéis favorece a deslocalização eletrônica (Figura 42).

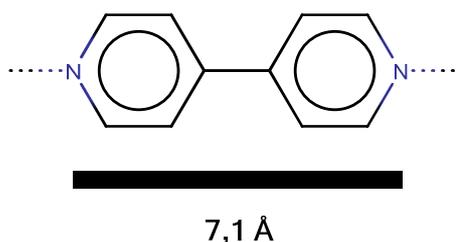


Figura 42 – 4,4'-bipy é especialmente útil como um grupo espaçador

Os complexos $^1_{\infty}[\text{M}(\text{L3})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$, onde M é cobre(II) ou cobalto(II) são isoestruturais. Ambas as estruturas foram resolvidas por difração de raios X. Os dicátions assumem uma geometria octaédrica onde os ligantes (água, 4,4'-bipy e L3) estão organizados em posição *trans*. Ligações hidrogênio intramoleculares são observadas entre os ligantes H_2O e os átomos de oxigênio não coordenados do grupo carboxilato, bem como uma segunda ligação hidrogênio entre o grupo amina substituinte do anel pirazólico no ligante L3 e o átomo de oxigênio não-coordenado do carboxilato, com, respectivamente, 2,7276(2) Å e 2,8512(2) Å entre o átomo doador e o átomo receptor. Dados referentes às características das células unitárias estão disponíveis na Tabela 8 e uma representação da unidade assimétrica pode ser vista na Figura 43.

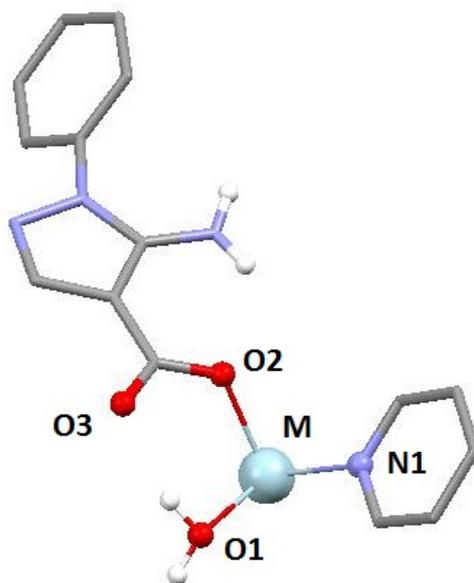


Figura 43 - Unidade assimétrica do $^1_\infty[M(L3)_2(bipy)(H_2O)_2]$, onde $M = Co$ ou Cu . Hidrogênios n'ao polares foram omitidos para maior clareza.

Os comprimentos de ligação em ambas as estruturas evidenciam uma forte distorção tetragonal/Jahn-Teller (Tabela 8):

Tabela 8 - Comprimentos da ligação metal-ligante no $^1_\infty[M(L3)_2(bipy)(H_2O)_2]$

$^1_\infty[Co(L3)_2(bipy)(H_2O)_2]$ (1)		$^1_\infty[Cu(L3)_2(bipy)(H_2O)_2]$ (2)	
Ligação	Comprimento (Å)	Ligação	Comprimento (Å)
$Co^{II}-O1_{(H_2O)}$	2,2014(2)	$Cu^{II}-O1_{(H_2O)}$	2,5771(3)
$Co^{II}-O2_{(L3)}$	2,0662(1)	$Cu^{II}-O2_{(L3)}$	1,9671(2)
$Co^{II}-N1_{(bipy)}$	2,1297(1)	$Cu^{II}-N1_{(bipy)}$	1,9974(2)

2.2.1.2. Estudo das propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas do $^1_\infty[Cu(L3)_2(bipy)(H_2O)_2]$ são oriundas de um elétron desemparelhado ($S = 1/2$) resultante do estado de oxidação 2+, cuja configuração eletrônica é $[Ar] 3d^9$.

No $^1_\infty[Co(L3)_2(bipy)(H_2O)_2]$ além de três elétrons desemparelhados ($S = 3/2$) resultantes do estado de oxidação 2+, ($[Ar] 3d^7$) e do característico estado spin alto no cobalto(II) octaédrico também é necessário levar em conta a presença de uma

componente anisotrópica que confere ao cobalto uma direção preferencial da magnetização. Tal propriedade orientacional nos íons cobalto(II) é causada por uma redução espontânea de simetria através de uma distorção tetragonal/Jahn-Teller. Conforme a simetria estrutural diminui, igualmente há uma redução na degenerescência dos orbitais d sob o campo octaédrico. Esta redução pode manter, ainda degenerados, orbitais que estejam relacionados por algum elemento de simetria, conforme ilustrado na Figura 44, onde os orbitais que permanecem degenerados (d_{xz} e d_{yz}) têm em comum um giro de 90° em torno do eixo Z. Os orbitais ainda degenerados, por sua vez, mantêm um acoplamento spin-órbita ($J = L+S$) que é suficientemente intenso para influenciar o campo magnético do cobalto(II), mas apenas no sentido de seu eixo de simetria, gerando a componente de magnetização anisotrópica.

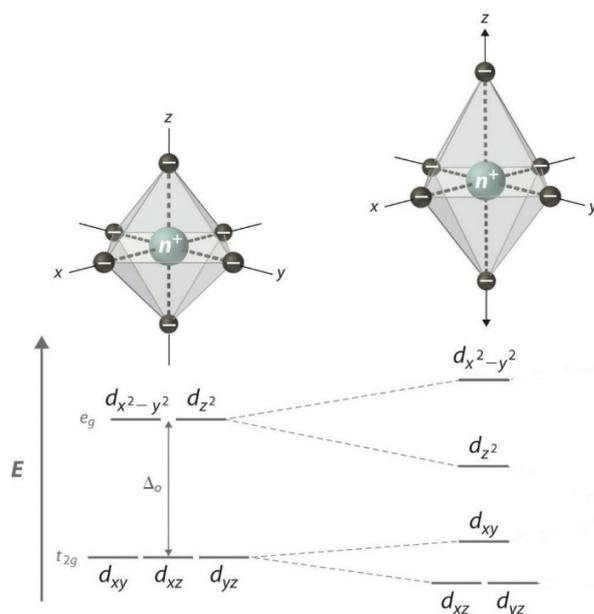


Figura 44 - Representação de uma distorção tetragonal para composto de coordenação octaédrico.

Uma das formas de se quantificar a intensidade da componente anisotrópica em uma estrutura é através do estudo do Zero Field Splitting (ZFS). No ZFS a degenerescência dos orbitais é avaliada na ausência de qualquer tipo de campo para sistemas onde $S > 1/2$ de modo que as diferenças de energia observadas entre os microestados é um resultado somente das interações entre os acoplamentos spin-órbita (BOČA, 2004) . Estas separações energéticas entre microestados formam os chamados

Dubleto de Kramer (representados na Figura 45). Duas componentes anisotrópicas importantes podem ser extraídas do ZFS: O ZFS axial (parâmetro **D**) que é o responsável por remover a degenerescência entre microestados e o ZFS rômboico (parâmetro **E**) que forma um pequeno *gap* entre as componentes de um dubleto.

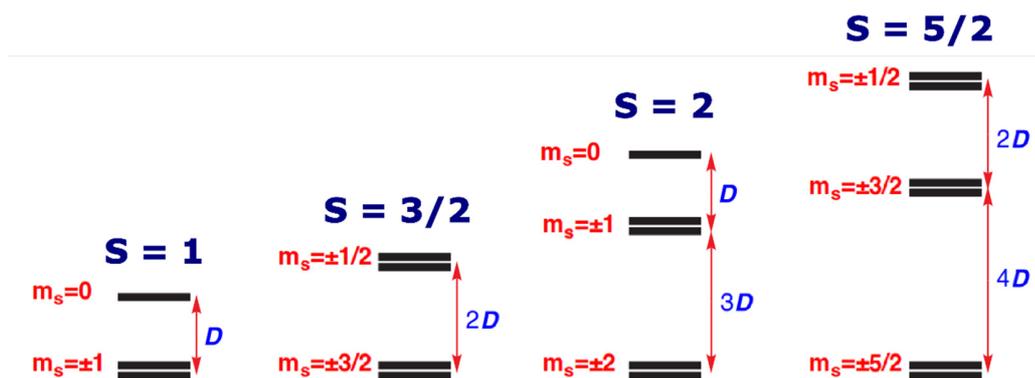


Figura 45 - Exemplo de separação entre microestados no ZFS para $S = 1$ até $S = 5/2$ (BOčA, 2004).

A anisotropia do sistema pode, então, ser representada pelo Hamiltoniano da Equação 2 e, posteriormente utilizada no refino dos dados experimentais.

$$\hat{H}_{aniso} = D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (2)$$

Onde \hat{S}^2 é o spin do centro magnético.

A presença de uma componente anisotrópica relevante em um centro magnético como o cobalto(II) pode afetar as propriedades magnéticas estruturais resultantes não apenas pelo surgimento de um “eixo de magnetização preferencial”, mas, também, afetando o tempo de relaxação da magnetização aplicada à estrutura (WALSH, BOWLING, *et al.*, 2016). Quanto maior a componente anisotrópica (D ou E) experimentada pela molécula, maior é a característica orientacional que, de certa forma, mantém os momentos magnéticos de spin numa determinada direção.

A baixas temperaturas o cobalto(II) também pode sofrer uma transição do estado de spin alto (HS) para o spin baixo (LS), passando de $S = 3/2$ para $S = 1/2$ [$(t_{2g}^5 e_g^2) \leftarrow (t_{2g}^6 e_g^1)$] através do fenômeno de *Spincrossover* (que foi descrito em mais detalhes no capítulo 2.1.2.2).

Espera-se que o acoplamento magnético dominante para ambas as estruturas ocorra ao longo das cadeias poliméricas em 1D e que quaisquer outras interações magnéticas pelo espaço sejam desprezíveis devido às longas distâncias entre os centros metálicos vizinhos.

Os cálculos das constantes de acoplamento J_{AB} foram realizados com o funcional PBE, de acordo com o nível de teoria estabelecido no Capítulo 1.1 e utilizando *broken-symmetry*. Um fragmento das estruturas poliméricas de (1) e de (2) foi selecionado de modo a representar da melhor forma possível a macroestrutura do polímero (Figura 46).

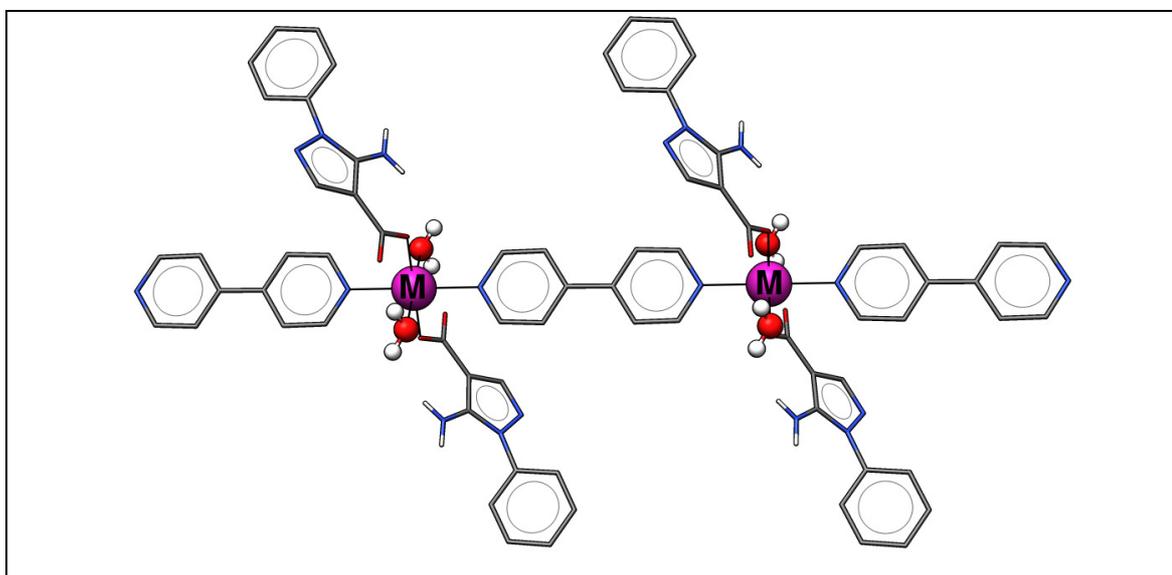


Figura 46 – Fragmento da estrutura polimérica. O centro metálico M pode ser Co^{II} ou Cu^{II} .

Constantes de acoplamento magnético muito fracas foram encontradas para ambos os complexos, conforme pode ser visto na Tabela 9:

Tabela 9 - Constantes de acoplamento calculadas pelo método DFT para $^1_{\infty}[\text{M}(\text{L3})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$

UKS PBE/Def2-TZVP//Def2-SVP			
Distância (Å)	$E_{\text{HS}} - E_{\text{BS}}$ (cm^{-1})	J (cm^{-1})	Acoplamento
$^1_{\infty}[\text{Co}(\text{L3})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$	8,065	-0,9	AF
$^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{L3})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$	0,804	-0,8	AF

AF = antiferromagnético

As constantes de acoplamento relativamente fracas experimentadas pelos íons metálicos nos polímeros são um resultado não apenas das distâncias relativamente

longas que separam os centros magnéticos, mas também, da pequena sobreposição entre os orbitais SOMO.

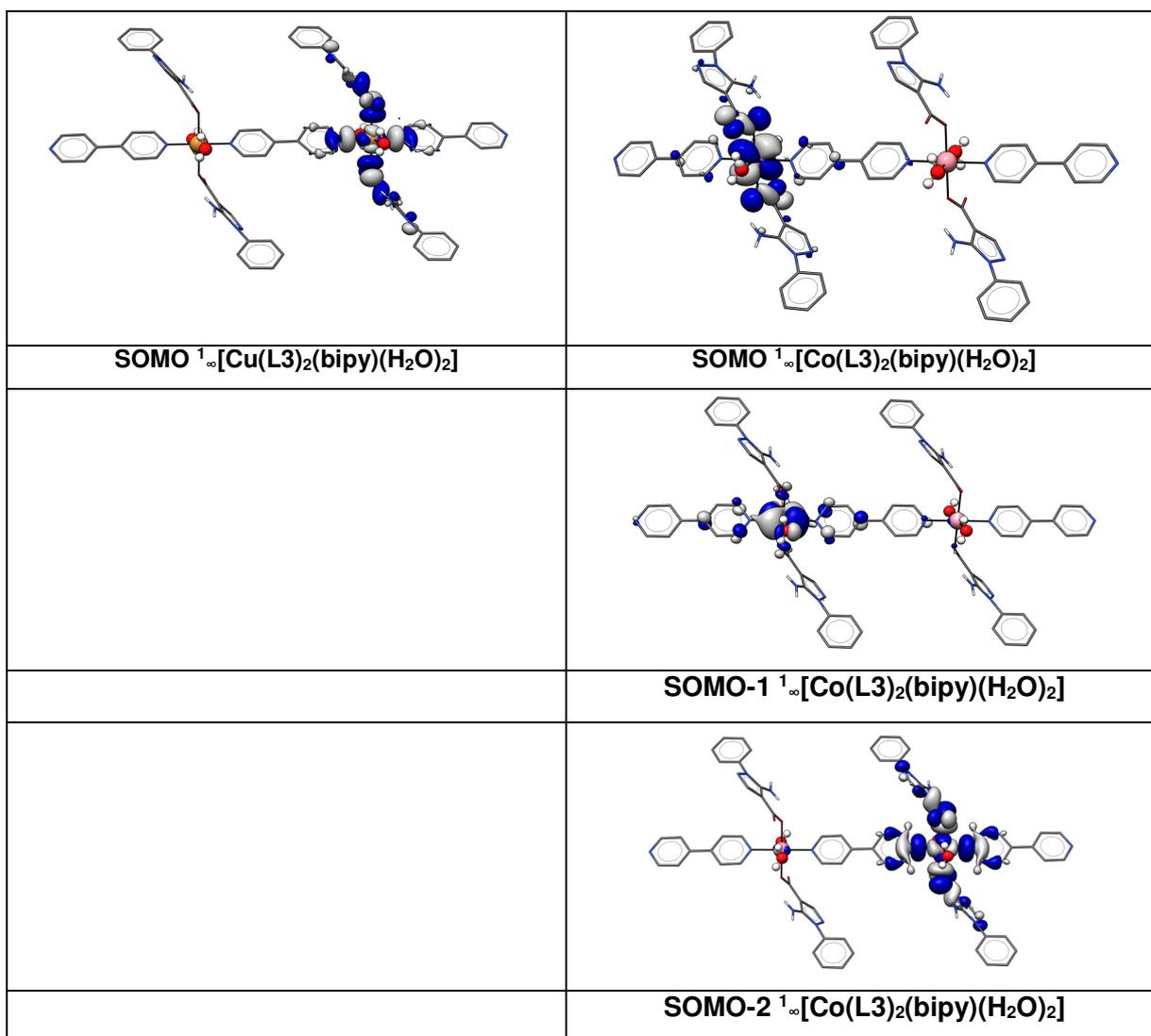


Figura 47 - Comparações entre os orbitais SOMO dos polímeros de coordenação. Cu à esquerda e Co à direita. O valor de corte da isosurface é 0,02.

A análise dos orbitais SOMO representados na Figura 47 sugere que há um pequeno espalhamento de volume dos orbitais sobre a 4,4'-bipiridina e que, por sua vez, o ligante L3 concentra considerável volume de orbital. Esta diferença pode estar relacionada com o fraco acoplamento magnético calculado para os íons metálicos, uma vez que a 4,4'-bipiridina é o ligante que conecta os dois centros magnéticos.

Os espalhamentos das densidades de spin confirmam que a maior densidade se difunde pelos carboxilatos do L3 enquanto a 4,4'-bipiridina permanece relativamente pobre. Além disso, a maior densidade mostrada pelo polímero de cobalto é o resultado do maior número de elétrons desemparelhados (Figura 48).

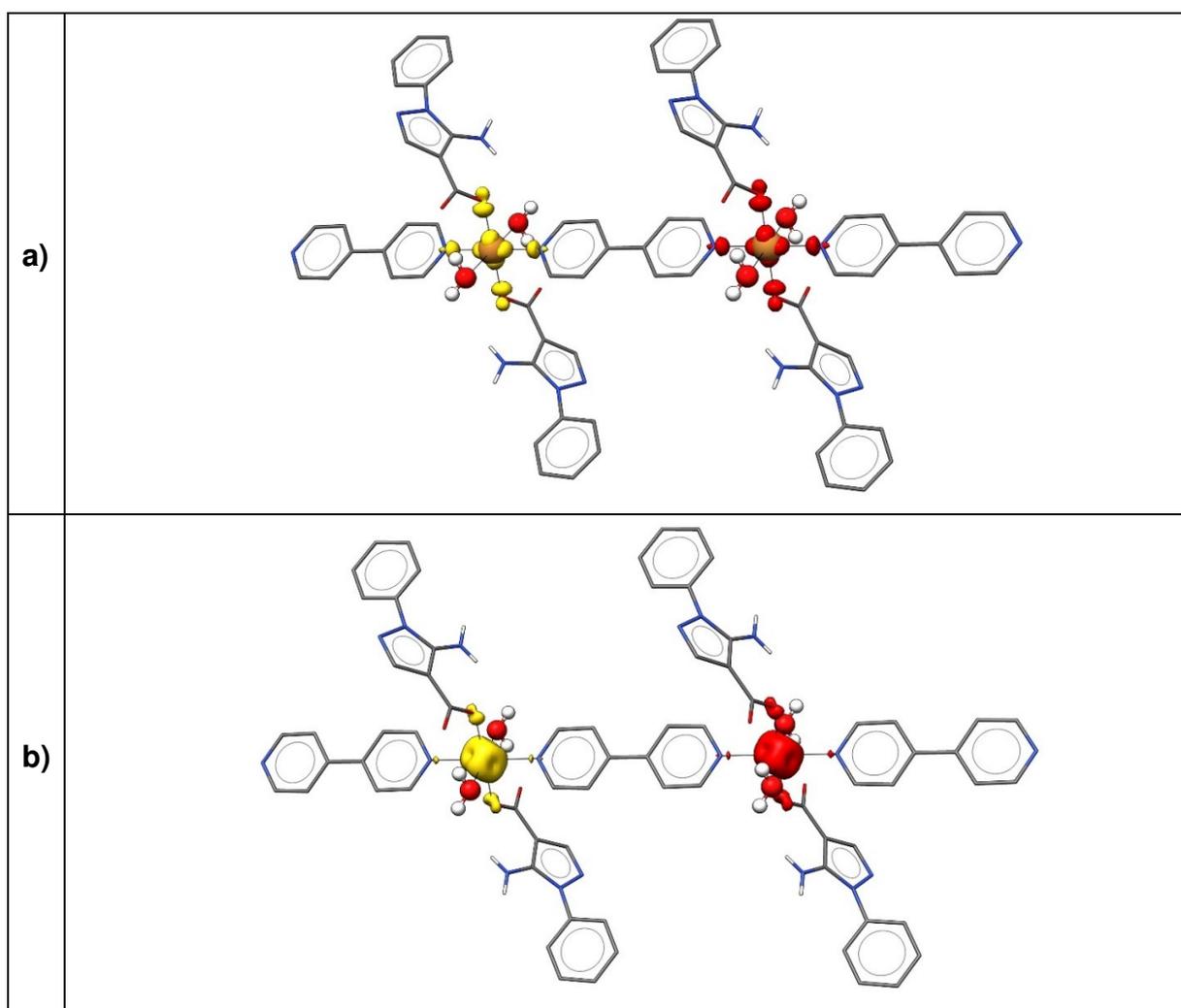


Figura 48 - Densidades de spin: a) $1^\infty[\text{Cu}(\text{L3})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$; b) $1^\infty[\text{Co}(\text{L3})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$

Apesar de ambos os compostos de coordenação estudados neste capítulo apresentarem distorções tetragonais/Jahn-Teller (Tabela 8), a componente anisotrópica do íon de Cu^{II} é, normalmente, desprezível, devido ao fraco acoplamento spin-órbita gerado por seu único elétron desemparelhado (RABU, RUEFF, *et al.*, 2001). Por isto, somente as componentes anisotrópicas do $1^\infty[\text{Co}(\text{L3})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$ foram calculadas utilizando o método DFT para simular o Zero Field Splitting (ZFS) aplicado a um único

núcleo de cobalto(II). Esta aproximação de se calcular o ZFS para um único centro magnético, tratando o sistema como se fosse um monômero, é válida para casos em que a constante de acoplamento entre os íons metálicos é fraca e pode ser ignorada. Para o complexo (**1**), o valor de J_{AB} estimado foi de apenas $-0,9 \text{ cm}^{-1}$, justificando que o sistema possa ser simplificado durante o cálculo do ZFS.

Os resultados mostram, conforme esperado, que a distorção tetragonal/Jahn-Teller sofrida pela molécula contendo o íon Co^{II} lhe confere uma preferência orientacional de magnetização desigual entre os eixos X, Y e Z, que pode ser visualizada como vetores de comprimentos proporcionais a $X = 1$; $Y = 0$ e $Z = 2$ (Figura 49).

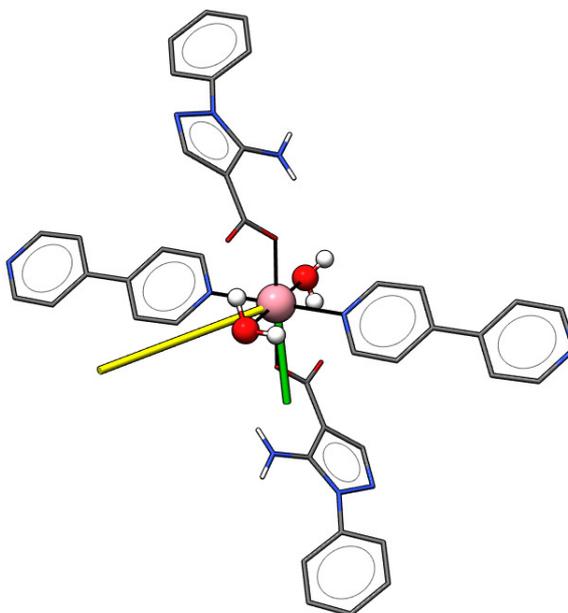


Figura 49 - Representação das componentes anisotrópicas do $^1\text{-[Co(L3)}_2\text{(bipy)(H}_2\text{O)}_2\text{]}$. Eixo X = verde; eixo Z = amarelo.

A componente anisotrópica para os eixos X, Y e Z pode ser representada como a combinação de dois tensores, D e E (Equação 2) que são, respectivamente, os parâmetros de anisotropia axial e transversa (rômbica). Entretanto, como a componente \hat{S}_y^2 é nula para o eixo Y, conforme calculado pelo método DFT, a equação 2 pode ser reescrita como:

$$\hat{H}_{aniso} = D\hat{S}_z^2 + E\hat{S}_x^2 \quad (2.1)$$

Os parâmetros de anisotropia axial e transversa calculados para o $^1\infty[\text{Co}(\text{L3})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$ foram $D = 5,994479 \text{ cm}^{-1}$ e $E = 1,747660 \text{ cm}^{-1}$, indicando que a magnetização preferencial ocorre, majoritariamente, acompanhando a direção do eixo Z (representado pelo bastão amarelo na Figura 49) e que coincide com as ligações de maior alongamento no octaedro formado no complexo (1) (Tabela 8). Como a componente anisotrópica D prevalece sobre a componente anisotrópica E e, conseqüentemente, determina o eixo preferencial de magnetização no $^1\infty[\text{Co}(\text{L3})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$, a equação 2.1 pode ser ainda mais simplificada, tornando-se apenas:

$$\hat{H}_{aniso} = D\hat{S}_z^2 \quad (2.2)$$

O Hamiltoniano \hat{H}_{aniso} (Equação 2.2) obtido a partir das considerações feitas utilizando o método DFT pode ser usado posteriormente como base para ajuste dos dados magnéticos experimentais.

Todos os resultados obtidos para o $^1\infty[\text{M}(\text{L3})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$ a partir do método DFT estão em pleno acordo com dados experimentais e computacionais disponíveis na literatura em que polímeros de topologia 1D de cobalto(II) e cobre(II) foram comparados. (JIANG, WENG, *et al.*, 2015), por exemplo, relatam para o polímero 1D $[\text{Co}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DBrS})_2]^{21}$ uma constante de acoplamento experimental igual a $-0,89 \text{ cm}^{-1}$, um valor extremamente próximo do reportado neste trabalho ($J_{AB} = -0,9 \text{ cm}^{-1}$) e uma componente anisotrópica D experimental positiva maior, de aproximadamente $28,9 \text{ cm}^{-1}$ (diferença que pode ser atribuída às modificações entre os ligantes daquele e deste trabalho, mas que ainda reforça os resultados aqui obtidos). Os trabalhos de (CASTILLO, LUQUE, *et al.*, 2001), (KONAR, MUKHERJEE, *et al.*, 2003) e (RABU, RUEFF, *et al.*, 2001) foram, também, todos consistentes em, comparando-se polímeros 1D de Co^{II} e Cu^{II} descrever a componente anisotrópica negligenciável do cobre(II) em comparação à do cobalto(II) e em encontrar constantes de acoplamento J_{AB} maiores para os complexos de cobalto.

É importante ressaltar que a componente anisotrópica pode ter efeitos marcantes na propriedade magnética de um composto de coordenação. A relação entre anisotropia

²¹ $\text{H}_2\text{DBrS}=\text{HOOC}-(\text{CHBr})_2-\text{COOH}$

e constante de acoplamento entre centros metálicos pode levar a interações que são de natureza complicada e de difícil entendimento, especialmente quando as componentes anisotrópicas (D e E) são da mesma magnitude que as constantes de acoplamento (J). Para o caso aqui estudado, entretanto, onde o método DFT aponta que a constante de acoplamento ($J_{AB} = -0,9 \text{ cm}^{-1}$) é muito menor que a componente anisotrópica axial D, espera-se que a anisotropia seja o fator determinante para o comportamento magnético do polímero de coordenação **(1)**.

2.2.2. Compostos de coordenação contendo pontes carboxilato

Por mais de meio século a química de sistemas cobre(II)-carboxilato vem sendo extensivamente estudada devido à possibilidade de se obter uma rica gama de topologias estruturais e magnéticas (HAY, THIBEAULT e HOFFMANN, 1975). O uso de pontes carboxilato, em especial aquelas contendo unidades dicobre(II), tem sido altamente recompensador e isso se reflete pela quantidade de trabalhos disponíveis em que o foco é justamente o duo Cu^{II}-carboxilato (COSTA, MOREIRA, *et al.*, 2010), (WANNARIT, SIRIWONG, *et al.*, 2011).

Uma vez que o grupo carboxilato pode adotar uma grande variedade de modos de coordenação quando complexado a metais (Figura 50) a síntese com ligantes contendo este grupo é rica e variada. O modo de coordenação syn,syn-, por exemplo, permite a síntese de uma família de compostos do tipo *paddle-wheel*²² cujo núcleo é formado por unidades tetraquis(μ-carboxilato-κO:κO')dicobre(II) e também uma grande variedade de polímeros de coordenação com variadas topologias estruturais e magnéticas.

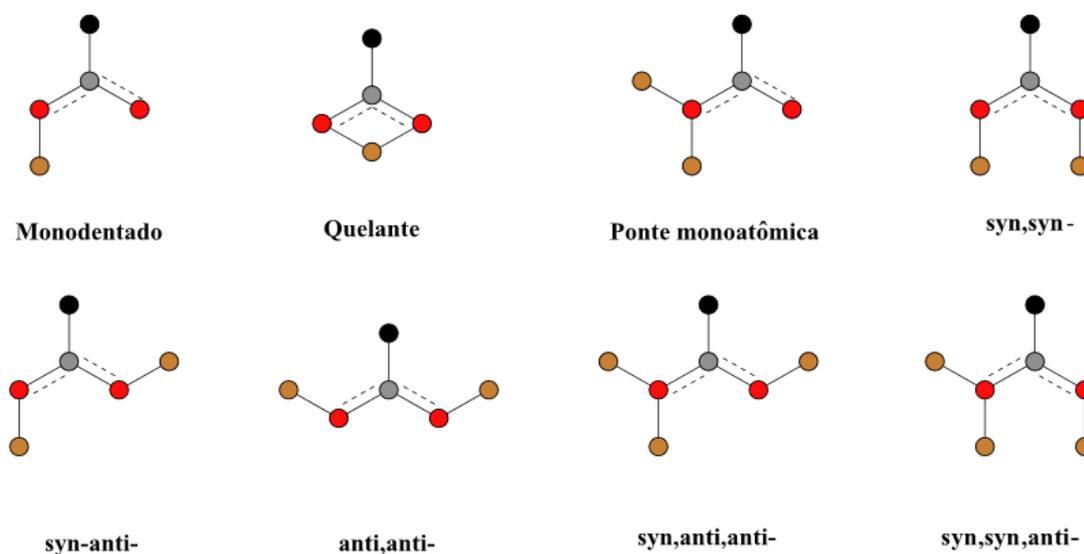


Figura 50 - Modos de coordenação do grupo carboxilato. Preto = R, cinza = C, vermelho = O, marrom = M

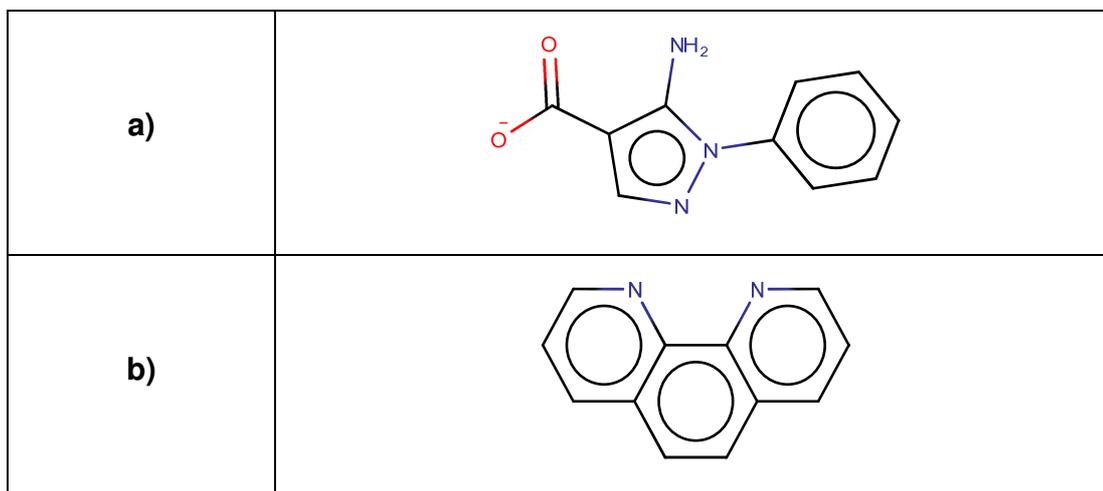
²² *Paddle-wheel* é um tipo de roda de pás usada antigamente na locomoção de barcos de navegação fluvial.

Neste capítulo estudamos dois compostos de coordenação com pontes carboxilato: o $1^\infty[\text{Cu}_2(\text{L3})_4(\text{phen})_2]$, e o $2^\infty[\text{Cu}(\text{L3})_4]$. Ambos os sistemas são polímeros de coordenação que comprovam a versatilidade do ligante L3, formando estruturas de diferentes dimensionalidades.

2.2.2.1. $1^\infty[\text{Cu}_2(\text{L3})_4(\text{phen})_2]$

2.2.2.1.1. Descrição estrutural

O primeiro complexo de cobre(II) consiste em um polímero de coordenação 1D, obtido a partir da coordenação dos ligantes 5-amino-1-fenil-1*H*-pirazol-4-carboxilato, (L3) e fenantrolina (phen) (Figura 51 a, b e c):



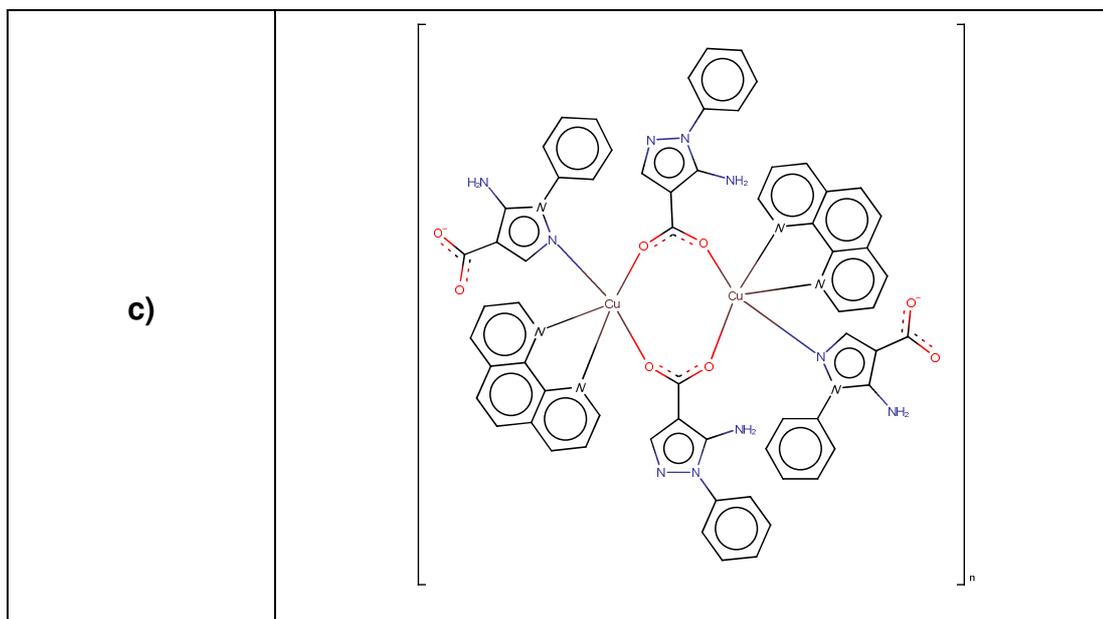


Figura 51 - a) Pré-ligantes L3, b) fenantrolina, c) Polímero $^{1\infty}[\text{Cu}_2(\text{L3})_4(\text{phen})_2]$

A síntese deste sistema foi feita no L3M-UFRRJ utilizando os pré-ligantes L3 (ver o capítulo 2.2.1.1 para discussão sobre o L3) e a 1,10-fenantrolina (phen). A fenantrolina por ser um ligante bidentado cujos sítios de coordenação (nos N das posições 1 e 10) estão em posições fixas devido à rigidez dos esqueletos aromáticos, é usada especialmente para forçar geometrias específicas nos centros metálicos, por exemplo, ao reagir com cobre(II), geralmente, favorecendo uma geometria de quadrado planar ou de pirâmide de base quadrada (SAU e BYABARTTA, 2015).

A estrutura do composto de coordenação foi elucidada por difração de raios X (DRX) por monocristal. O polímero $^{1\infty}[\text{Cu}_2(\text{L3})_4(\text{phen})_2]$ cristaliza no sistema triclinico e grupo de espaço P-1, com parâmetros de célula unitária $a = 11,8794(6) \text{ \AA}$, $b = 12,7503(6) \text{ \AA}$, $c = 17,9173(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 82,488(2)^\circ$, $\beta = 77,818(2)^\circ$, $\gamma = 62,453(2)^\circ$ e $V = 2350,29(21) \text{ \AA}^3$. A Figura 52 mostra a unidade molecular do complexo. Nesta estrutura, os íons de cobre(II) encontram-se em uma geometria piramidal de base quadrada e estão conectados entre si pelo ligante L3 em ponte. As posições equatoriais e axiais de cada íon metálico são ocupadas pelos ligantes fenantrolina e L3, respectivamente, sendo que este último se coordena também pelo nitrogênio do anel pirazólico.

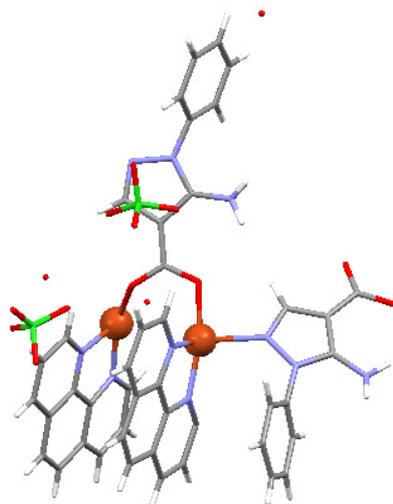


Figura 52 - Representação da unidade assimétrica do $1^\infty[\text{Cu}_2(\text{L3})_4(\text{phen})_2]$

Os modos de coordenação do ligante L3 levam a formação de cadeias em ziguezague segundo o eixo cristalográfico **b**. Na cadeia, a distância mais curta entre os íons metálicos é de 3,2533(1) Å, observada entre os íons de cobre(II) conectados pelo grupo carboxilato. (Figura 53).

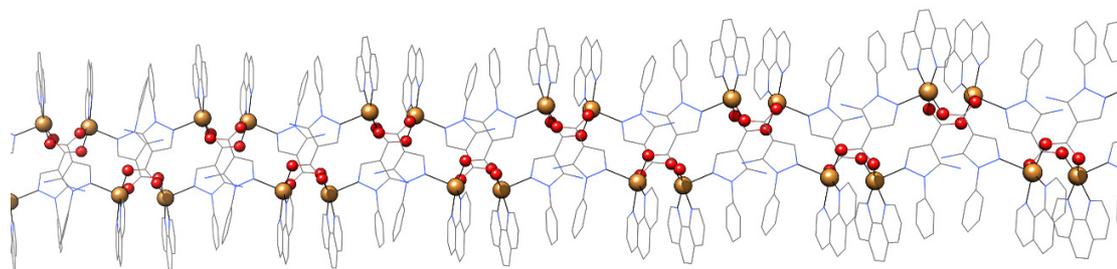


Figura 53 - Fragmento da cadeia do complexo do $[\text{Cu}_2(\text{L3})_2(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$

Observa-se a presença de ligações hidrogênio (JEFFREY, 1997), com distâncias entre 2,4 e 2,5 Å entre o oxigênio carboxílico e a amina primária do ligante L3 (Figura 54).

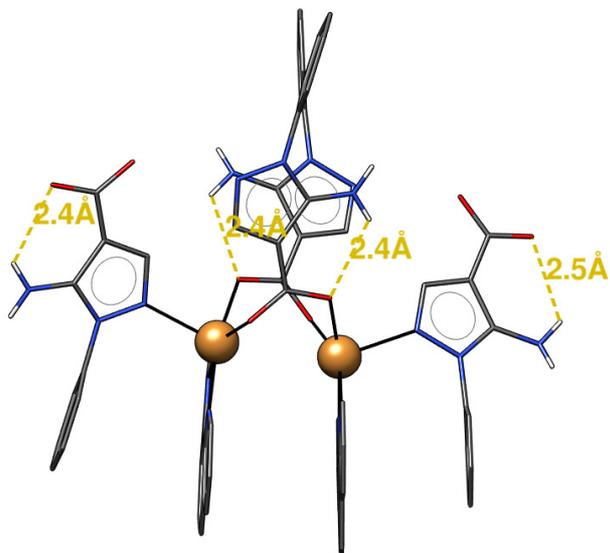


Figura 54 - Ligações hidrogênio (em amarelo) presentes no $^{1\infty}[\text{Cu}_2(\text{L3})_4(\text{phen})_2]$.

Além disto, o posicionamento dos anéis dos ligantes fenantrolina e L3 favorece a formação de empilhamentos π (cujos centroides estão entre 3,5 e 4 Å) (Figura 55) que, têm um efeito estabilizante sobre a estrutura.

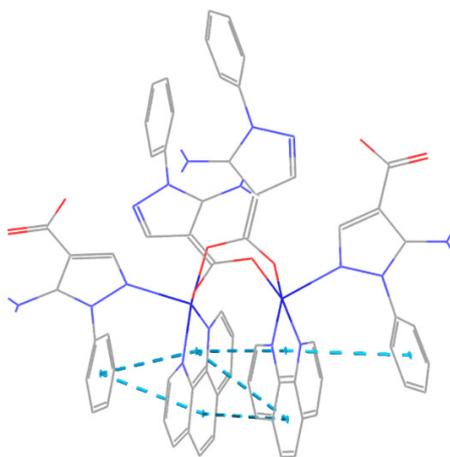


Figura 55 - Empilhamentos π , representados por linhas tracejadas em azul

2.2.2.1.2. Estudo das propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas do $^{1\infty}[\text{Cu}_2(\text{L}_3)_4(\text{phen})_2]$ são oriundas de um elétron desemparelhado resultante do estado de oxidação 2+ do cobre, cuja configuração eletrônica é $[\text{Ar}] 3d^9$, mas, neste caso, com a importante característica de que os centros metálicos interagem por intermédio de pontes carboxilato. Ao lidar com centros magnéticos ligados por pontes, a distância entre os centros magnéticos não é o fator determinante para a intensidade e o tipo de acoplamento, conforme proposto pelas Regras de Goodenough-Kanamori (KANAMORI, 1959), (GOODENOUGH, 1963), (REIS, 2013). Estas regras propõem que o acoplamento magnético entre os centros portadores do momento magnético ligados por um ligante em ponte depende, principalmente, de parâmetros estruturais, tais como seus ângulos e comprimentos de ligação: orbitais ortogonais irão favorecer um acoplamento ferromagnético enquanto orbitais não ortogonais levarão a acoplamentos antiferromagnéticos (Figura 56).

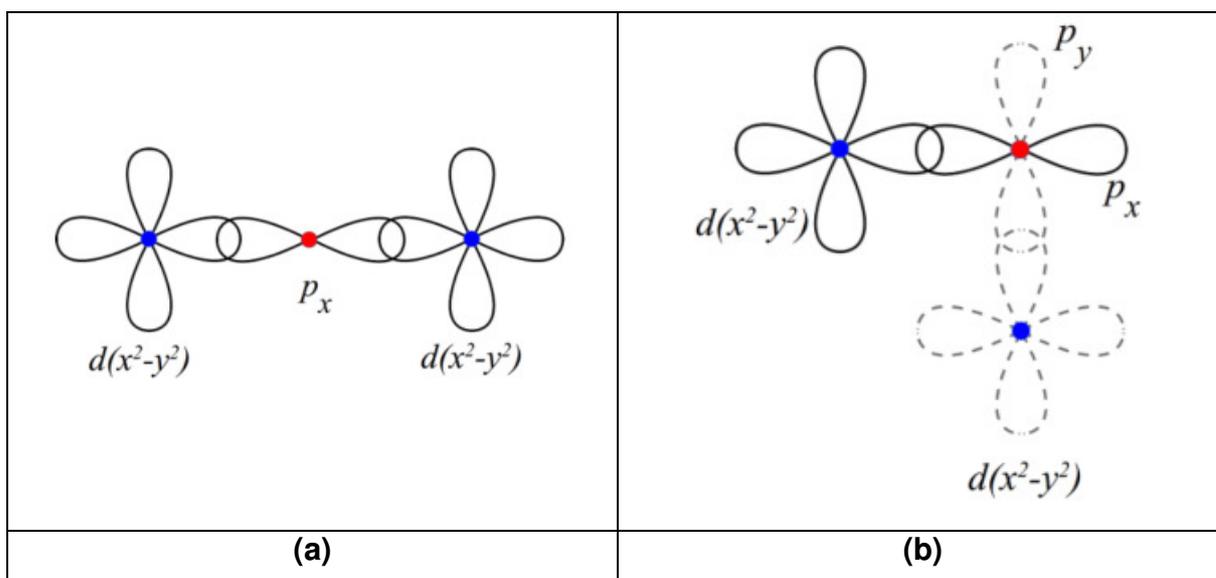


Figura 56 - Regra de Goodenough-Kanamori: (a) orbitais não ortogonais favorecem o acoplamento antiferromagnético; (b) orbitais ortogonais favorecem o acoplamento ferromagnético.

O cálculo de sistemas poliméricos é computacionalmente proibitivo: a quantidade de átomos pertencentes a uma cadeia polimérica real não permite que mesmo os computadores mais modernos sejam capazes de lidar com a enormidade desta tarefa. Por esta razão, foi necessário selecionar um trecho da cadeia cujas propriedades fossem quimicamente e magneticamente representativas do sistema polimérico real, equilibrando

o custo na realização dos cálculos e a fidelidade à estrutura. O fragmento escolhido, representado na Figura 57, mantém características importantes: é eletricamente neutro, apresenta o par Cu...Cu com a menor distância (conectados pelo grupo carboxilato) e mantém os grupos carboxilato, que são os pontos de expansão do polímero. Com isso estabelecido, uma abordagem de *broken-symmetry* pode ser aplicada na intenção de determinar o acoplamento magnético utilizando o funcional PBE, conforme descrito no capítulo 1.2.

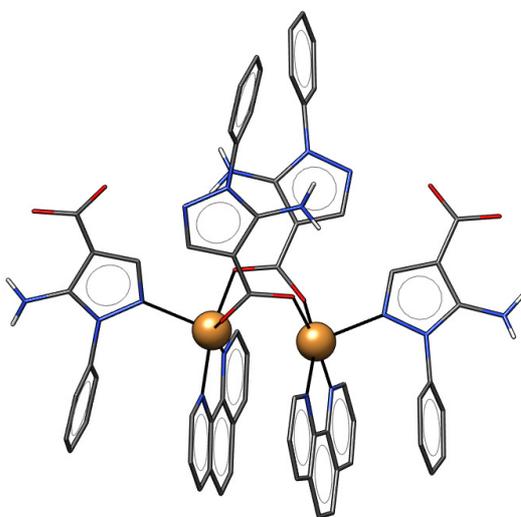
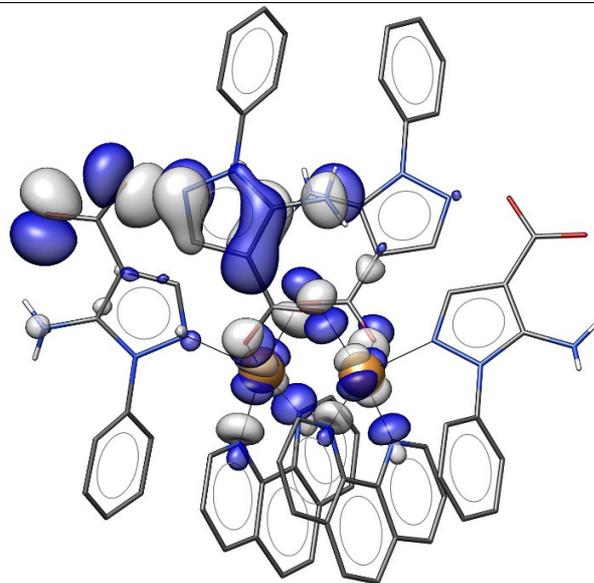
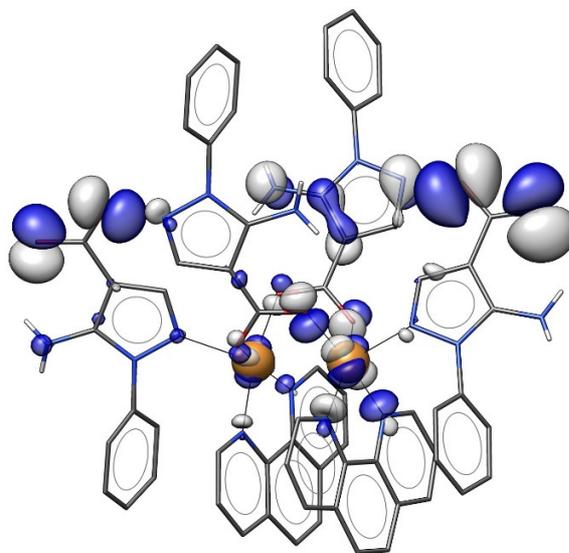


Figura 57 - Fragmento do sistema polimérico selecionado para realização dos cálculos DFT.

A constante de acoplamento J_{AB} obtida para o $^1\infty[\text{Cu}_2(\text{L}3)_4(\text{phen})_2]$ foi de $214,26 \text{ cm}^{-1}$, um acoplamento ferromagnético forte que contém dois elétrons desemparelhados nos orbitais SOMO e SOMO-1 (Figura 58).



(a) SOMO



(b) SOMO-1

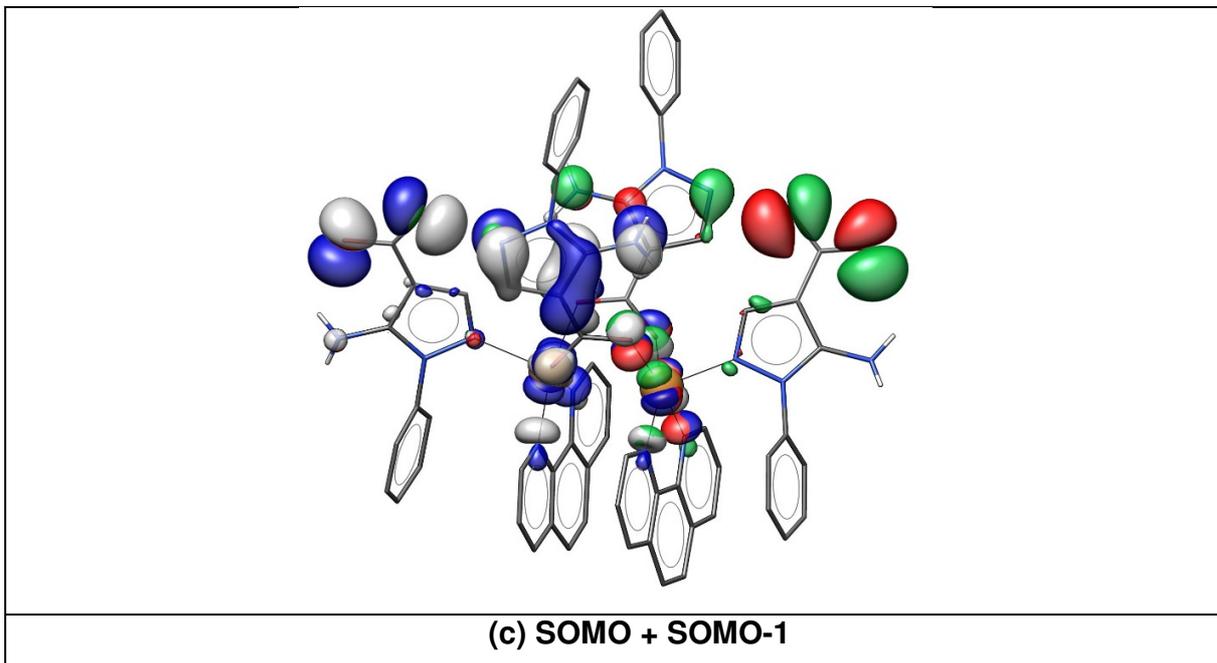


Figura 58 - Orbitais magnéticos (a) SOMO e (b) SOMO-1. Em (c) é representado SOMO + SOMO-1. As regiões em cinza são de sinal positivo e azul de sinal negativo. O valor de corte da isosurface é de 0,03.

A distribuição de volume dos orbitais magnéticos mostra que embora possua um papel estabilizante na estrutura por intermédio dos empilhamentos π , a fenantrolina participa pouco na deslocalização eletrônica. Esta observação é confirmada pela distribuição da densidade de spin ilustrada pela Figura 59, que mostra o quanto é pequena a tendência de que o elétron desemparelhado esteja sobre os nitrogênios da fenantrolina.

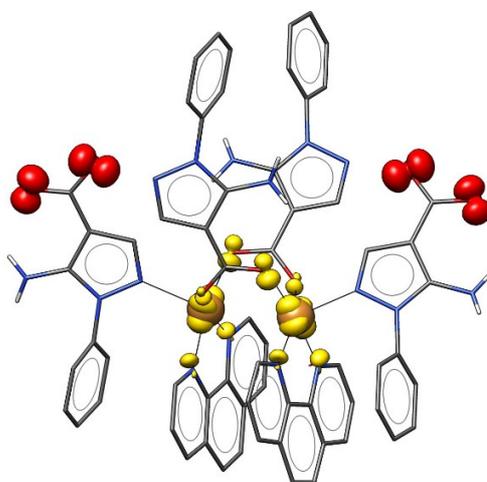


Figura 59 - Densidade de spin: Amarelo são as regiões de spin com sinal negativo e vermelho as regiões de spin positivo. A isosurface é de 0,01.

A Figura 59 também revela que, embora o acoplamento entre os íons cobre(II) seja ferromagnético, cada par de centros magnéticos se alterna entre *spin up* e *down* ao longo da cadeia, formando um padrão em ziguezague composto por dímeros (conforme ilustrado pela Figura 60). A alternância entre esses pares de spins na cadeia polimérica ainda significa que o acoplamento magnético resultante será de caráter ferromagnético porque cada dímero de Cu^{II} (onde está o acoplamento magnético majoritário) é independente dos dímeros adjacentes e se comporta como um centro magnético isolado.

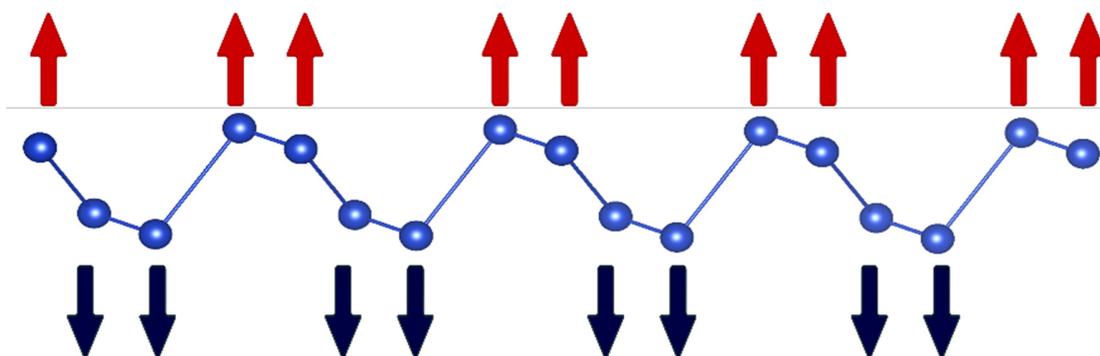


Figura 60 - Padrão em ziguezague adotado pelos dímeros com acoplamento ferromagnético.

O comportamento ferromagnético calculado está em acordo com a Regra de Goodenough-Kanamori, e com uma configuração syn,anti- das pontes carboxilato (DE

CAMPOS, RIBEIRO, *et al.*, 2016), onde estas, apresentando grandes distorções em relação a um plano formado pelo C-C(=O)-O, (Figura 61) desfavorecem a sobreposição dos orbitais e levam a um acoplamento ferromagnético:

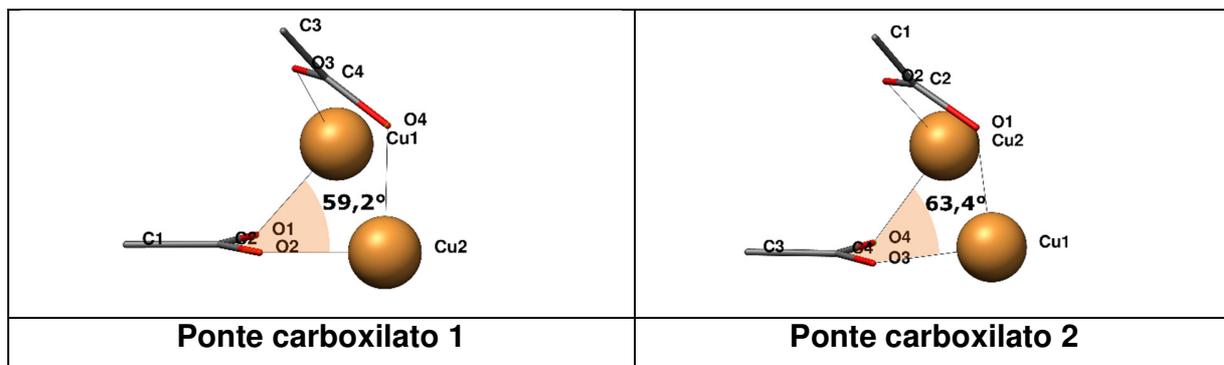


Figura 61 – Ângulos diedros das pontes carboxilato.

O acoplamento ferromagnético calculado para este sistema é semelhante ao reportado por (HABIB, SANCHIZ e JANIÁK, 2008) que descreveram experimentalmente uma série de polímeros contendo pontes carboxilato. Mais especificamente, os autores observaram que um dos sistemas, formado por dímeros cobre(II) distribuídos em ziguezague ao longo da cadeia polimérica acoplava-se ferromagneticamente ($J = 83(1) \text{ cm}^{-1}$).

As similaridades entre o sistema estudado neste capítulo e o sistema abordado por (HABIB, SANCHIZ e JANIÁK, 2008) reforçam que um acoplamento ferromagnético pode surgir desse tipo de configuração estrutural, mas, também, o estudo dos possíveis acoplamentos entre centros magnéticos confirma que o uso da Regra de Goodenough-Kanamori é adequada, de modo que apenas os acoplamentos entre os dímeros (J) é significativo quando comparado com os demais acoplamentos que seriam teoricamente possíveis (j_2 e j_3) ao longo da estrutura polimérica, conforme está ilustrado na Figura 62 a seguir:

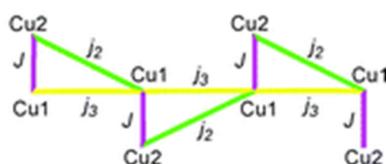


Figura 62 - Possíveis acoplamentos magnéticos na estrutura polimérica.

2.2.2.2. $2^\infty[\text{Cu}(\text{L3})_4]$

2.2.2.2.1 Descrição estrutural

A estrutura cristalina foi resolvida por difração de raios-X (DRX) por monocristal. O polímero $2^\infty[\text{Cu}(\text{L3})_4]$ cristaliza num sistema monoclinico de grupo espacial $P 2_1/c$ com parâmetros de célula unitária $a = 12,4373(8) \text{ \AA}$, $b = 12,9620(6) \text{ \AA}$, $c = 12,4373(8) \text{ \AA}$, $\beta = 93,424^\circ$, $V = 2001,47(20) \text{ \AA}^3$. Cada íon de cobre(II) encontra-se na geometria pirâmide de base quadrada, sendo que suas posições equatoriais são ocupadas pelos átomos de oxigênio dos grupos carboxilato, enquanto que a posição axial está ocupada pelo átomo de nitrogênio pirazólico. O modo de coordenação syn-syn do grupo carboxilato leva a formação da bem conhecida estrutura do tipo *paddle-wheel*.

Estruturas do tipo *paddle wheel* devem seu nome a uma comparação estrutural com as “rodas de pás” dos antigos barcos à vapor (Figura 63). Apesar de serem conhecidos e estudados há muito tempo, compostos de coordenação com uma estrutura *paddle-wheel* continuam a fornecer sistemas fascinantes e variados devido ao design de novos ligantes carboxilato funcionalizados. O ligante L3 utilizado neste trabalho mostra-se extremamente versátil propiciando a formação de um novo sistema polimérico completamente diferente do sistema estudado para o $1^\infty[\text{Cu}_2(\text{L3})_4(\text{phen})_2]$. No sistema *paddle-wheel*, a coordenação ocorre tanto pelo anel pirazólico quanto pelo grupo carboxilato e ambos os pontos de coordenação permitem a expansão da estrutura polimérica. Cada unidade *paddle-wheel* é conectada a quatro outras pelos grupos pirazol e carboxilato (Figura 64), o que leva a polímero de coordenação com topologia estrutural 2D (Figura 65).

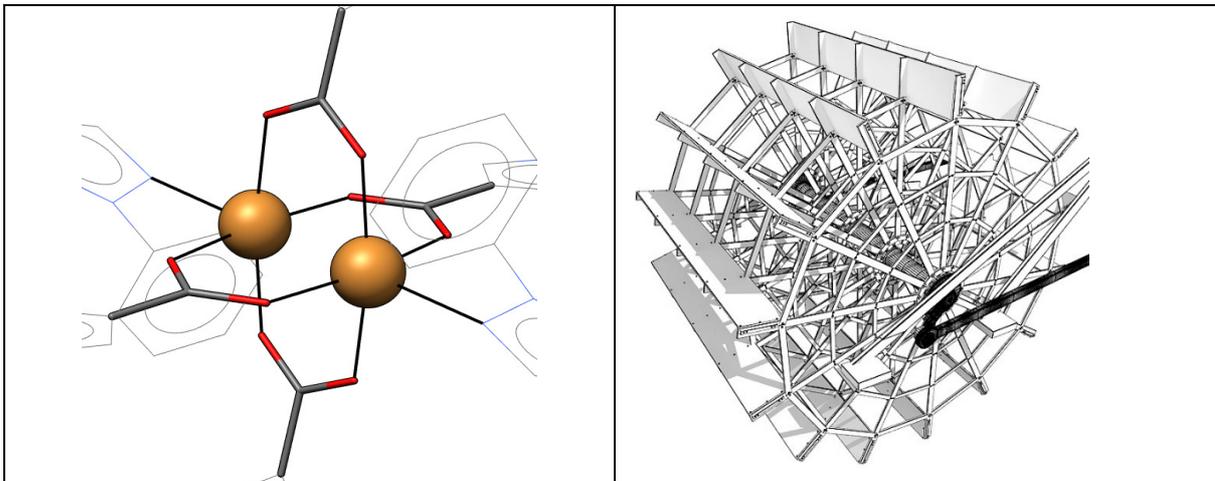


Figura 63 - Estrutura do tipo paddle-wheel lembra a roda de pás dos barcos à vapor

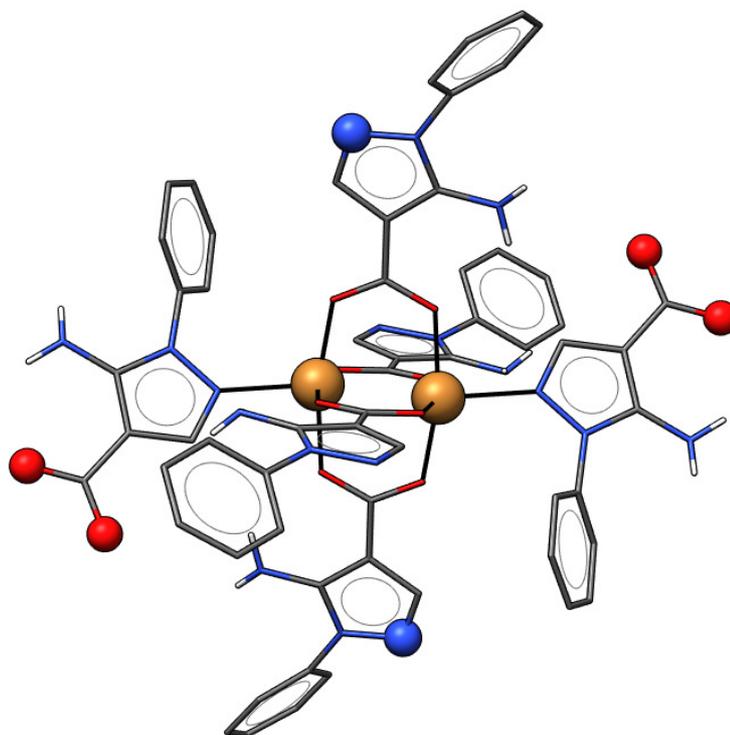


Figura 64 – Estrutura do polímero $^{2\infty}[\text{Cu}(\text{L}3)_4]$. Pontos de expansão do polímero representados como bolas. Hidrogênios apolares omitidos por maior clareza.

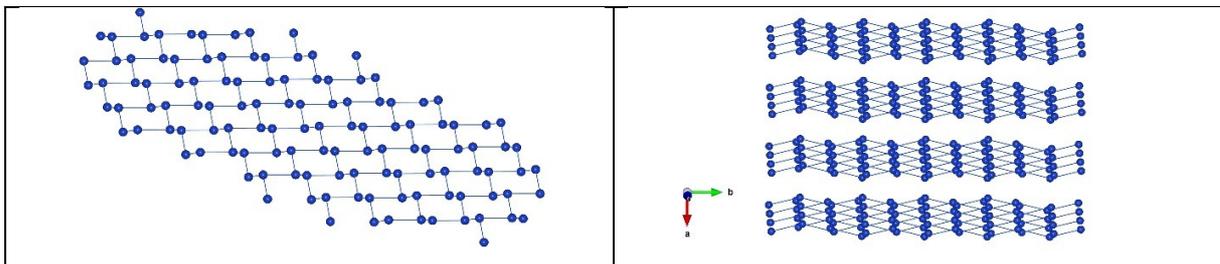


Figura 65 - Topologia: à esquerda o padrão formado pelo crescimento de um plano, à direita um empilhamento de planos. As esferas azuis representam íons Cu^{II} .

2.2.2.2 Estudo das propriedades magnéticas

A mesma racionalização feita para o $1^{\infty}[\text{Cu}_2(\text{L}3)_4(\text{phen})_2]$ (Capítulo 2.2.2.1) se aplica ao $2^{\infty}[\text{Cu}(\text{L}3)_4]$, por se tratarem, ambos, de dímeros de íons Cu^{II} ligados por pontes carboxilato.

Um procedimento idêntico ao do $1^{\infty}[\text{Cu}_2(\text{L}3)_4(\text{phen})_2]$ (Capítulo 2.2.2.1) para medida das constantes de acoplamento (J_{AB}) também foi adotado para o $2^{\infty}[\text{Cu}(\text{L}3)_4]$.

Os resultados dos cálculos utilizando método DFT encontraram uma constante de acoplamento antiferromagnética de $-110,89 \text{ cm}^{-1}$ entre os íons de cobre(II) para os com. Este resultado é semelhante aos reportados para sistemas do tipo *paddle-wheel* (LI, YAO, *et al.*, 2011) e consistentes com o que se espera para pontes carboxilato na configuração *syn,syn* (COSTA, MOREIRA, *et al.*, 2010). A regra de Goodenough-Kanamori, ajuda a racionalizar o motivo pelo qual sistemas *paddle-wheel* apresentam constantes de acoplamento elevadas, estabelecendo que os valores esperados para o acoplamento antiferromagnético serão maiores quanto mais pontes carboxilato forem formadas entre os metais (KANAMORI, 1959), (GOODENOUGH, 1963) e quanto mais colineares forem os arranjos das pontes carboxilato ligadas ao centro metálico (Figura 66).

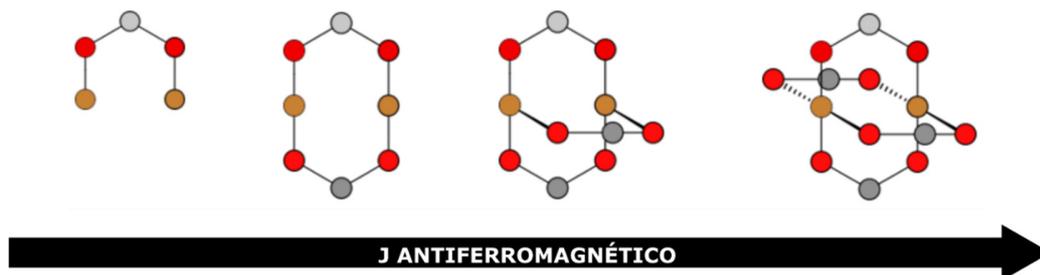


Figura 66 - Regra de Goodenough-Kanamori: acoplamento antiferromagnético mais forte com a formação de mais pontes entre centros metálicos.

Embora não sejam incomuns constantes de acoplamento maiores (da ordem de 300 cm^{-1} ou maiores) (DE CAMPOS, RIBEIRO, *et al.*, 2016) para sistemas *paddle wheel*, a efetividade das pontes nas constantes de acoplamento resultantes é profundamente influenciada pelas torções e desvios das ligações coordenadas entre os carboxilatos e os íons cobre(II) (KANAMORI, 1959). A análise das quatro pontes carboxilato formadas no $2\infty[\text{Cu}(\text{L}3)_4]$ mostra que enquanto duas das pontes (verde e vermelha) estão quase perfeitamente alinhadas (com torções médias de $0,7^\circ$) outras duas pontes (amarela e azul) têm torções pronunciadas (17° cada uma, em média) e estão fortemente desalinhadas em relação ao plano formado pelo $-\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$ (Figura 67).

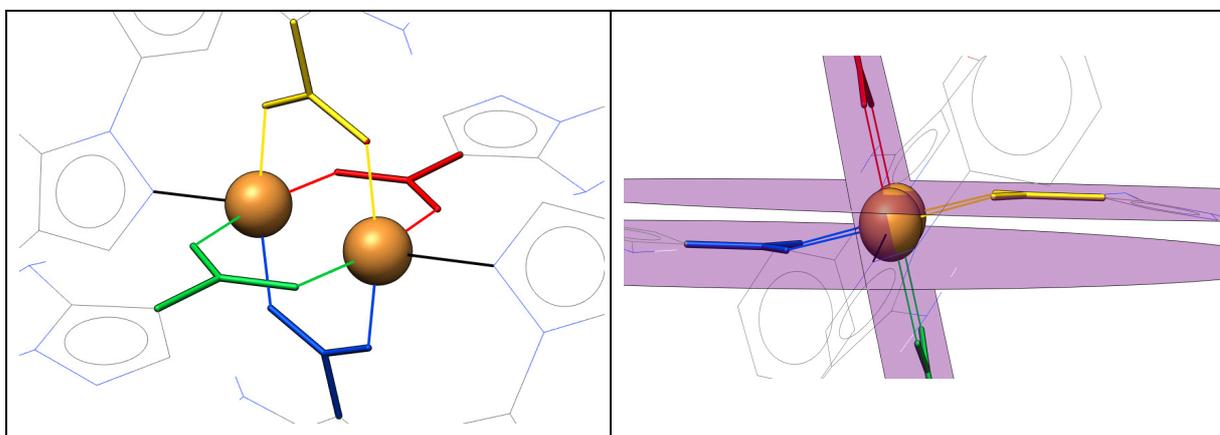


Figura 67 - À esquerda, as quatro pontes carboxilato representadas por cores: verde, vermelho, azul e amarelo. À direita, planos formados pelas pontes carboxilato.

A comparação dos desalinhamentos das pontes carboxilato deste trabalho com as pontes carboxilato estudadas por (DE CAMPOS, RIBEIRO, *et al.*, 2016) mostraram que, nos casos em que as pontes carboxilato estudadas por Ribeiro *et al.* apresentavam torções menores (cerca de $0,7^\circ$), a constante de acoplamento chegava a valores bem

maiores que -300 cm^{-1} e, da mesma forma, torções maiores reduzem de maneira consistente a intensidade do acoplamento antiferromagnético.

O orbital magnético (DOMO) resultante do acoplamento antiferromagnético previsto para o $^{2\infty}[\text{Cu}(\text{L}3)_4]$ mostra que cada um dos elétrons (α e β) está espalhado simetricamente ao longo da molécula, porém em fases opostas (Figura 68):

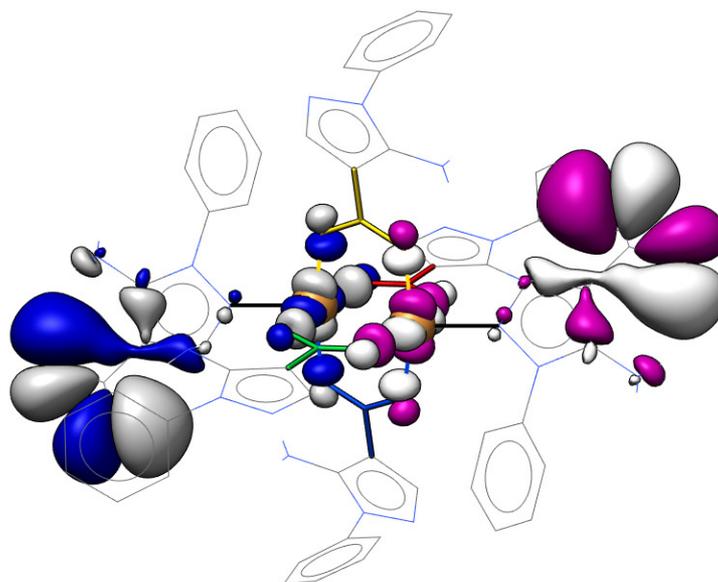


Figura 68 - Representação do orbital magnético (DOMO). O valor de corte da isosurface é de 0,02.

A densidade de spin, como esperado, se espalha pelos oxigênios das pontes carboxilato através do fenômeno de *superexchange*, mas, no fragmento escolhido para realização dos cálculos, também está presente nos grupos carboxilato usados para a expansão polimérica (Figura 69):

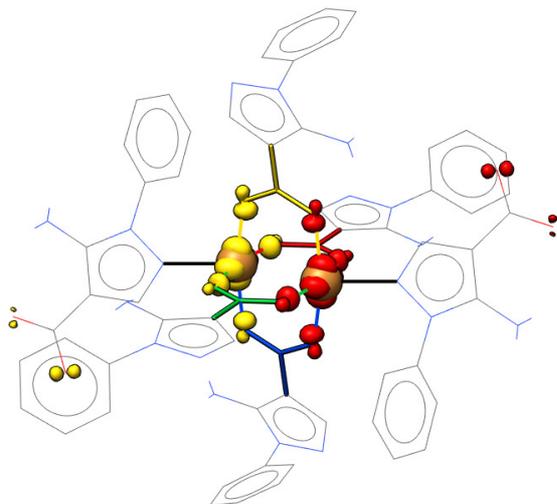


Figura 69 - Densidade de spin. O valor de corte da isosurface é de 0,015.

Pode-se concluir, então, que os valores obtidos estão condizentes com pontes carboxilato submetidas a grandes torções e que, conseqüentemente, desfavorecem uma sobreposição mais eficiente dos orbitais.

Neste capítulo a elucidação das propriedades magnéticas de dois polímeros de coordenação contendo pontes carboxilato mostraram a grande versatilidade do ligante L3, que permitiu a obtenção de acoplamentos magnéticos completamente distintos, um ferromagnético e outro antiferromagnético. As análises dos ângulos e torções formados pelas pontes carboxilato na coordenação com os dímeros de cobre mostram o quanto a geometria assumida pela estrutura influencia na ortogonalidade dos orbitais e, conseqüentemente, define a identidade magnética do sistema molecular.

2.3. [Cu(OMe)(fta)]₆

[Cu(OMe)(fta)]₆²³ é um composto hexanuclear no qual os íons metálicos estão ligados entre si por pontes metóxido, resultando em uma estrutura em forma de escada (Figura 71). A síntese e o estudo de propriedades magnéticas e espectroscópicas foram parte da tese de doutorado de Guilherme P. Guedes²⁴ (GUEDES, 2013) que preparou o composto [Cu(OMe)(fta)]₆ através da reação de CuCl₂ e metóxido de sódio com FTA (Figura 70). As medidas magnéticas revelaram que interações antiferromagnéticas são predominantes neste composto. Uma extensiva pesquisa na literatura e em bancos de dados estruturais mostra que apenas duas estruturas semelhantes foram reportadas anteriormente por (BURROWS, CASSAR, *et al.*, 2007) e (OLEJNIK, JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA e LIS, 1986).

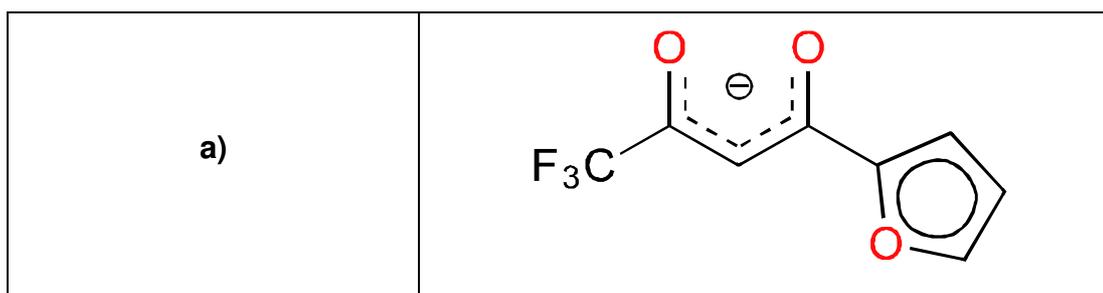


Figura 70 - Pré-ligantes: (a) FTA

²³ FTA = 2-furoiltrifluoroacetato

²⁴ O artigo reportando esta estrutura encontra-se em fase final de redação

2.3.1. Descrição estrutural

A estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{OMe})(\text{fta})]_6$ foi determinada por difração de raios X por monocristal e cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial P-1 e parâmetros de célula unitária $a = 9,432(5) \text{ \AA}$, $b = 12,710(5) \text{ \AA}$, $c = 14,641(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 115,266(5)^\circ$, $\beta = 93,912(5)^\circ$, $\gamma = 93,848(5)^\circ$ com Volume = $1574,5(12) \text{ \AA}^3$. Três íons Cu^{II} do $[\text{Cu}(\text{OMe})(\text{fta})]_6$ são cristalograficamente independentes (Figura 71) e assumem as geometrias de quadrado planar (levemente distorcido, com um $\tau_4 = 0,16$) e de pirâmide de base quadrada também levemente distorcida ($\tau_5 = 0,12$)²⁵. Cada íon de cobre(II) está coordenado a um ligante FTA de forma bidentada na posição basal e a grupos metóxido, formando duas pontes em ambientes de coordenação distintos, μ_3 e μ , o que permite notar este composto de coordenação como $[\text{Cu}_6(\mu_3\text{-OMe})_4(\mu\text{-OMe})_2(\text{FTA})_6]$. Não se identificam ligações hidrogênio intra ou intermoleculares.

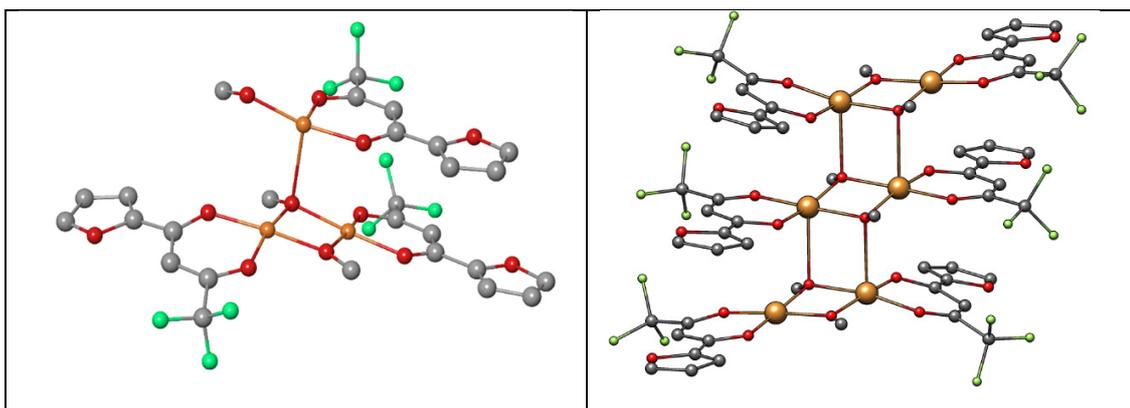


Figura 71 - Unidade assimétrica (esq.) e unidade molecular (dir.) do $[\text{Cu}(\text{OMe})(\text{fta})]_6$.

²⁵ Assim como mostrado no capítulo 2.1.1.1, onde se estudou o índice geométrico de centros metálicos com quatro ligações (τ_4) conforme proposto por (YANG, POWELL e HOUSER, 2007), (ADDISON, RAO, *et al.*, 1984) propuseram uma fórmula para determinar o índice geométrico em centros metálicos com cinco ligações (τ_5), que é dado pela seguinte fórmula:

$$\tau_5 = \frac{(\beta - \alpha)}{60^\circ}$$

Onde α e β são os dois maiores ângulos formados pelo centro de coordenação e $\beta > \alpha$. Um τ_5 igual a zero indica uma pirâmide de base quadrada perfeita e um τ_5 igual a 1 indica uma bipirâmide trigonal perfeita.

2.3.2. Estudo das propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas do $[\text{Cu}(\text{OMe})(\text{fta})]_6$ são oriundas de um elétron desemparelhado resultante do estado de oxidação 2+, cuja configuração eletrônica é $[\text{Ar}] 3d^9$. Entretanto, por se tratar de um sistema hexanuclear, é necessário estudar os acoplamentos magnéticos intramoleculares entre os centros metálicos (Figura 72).

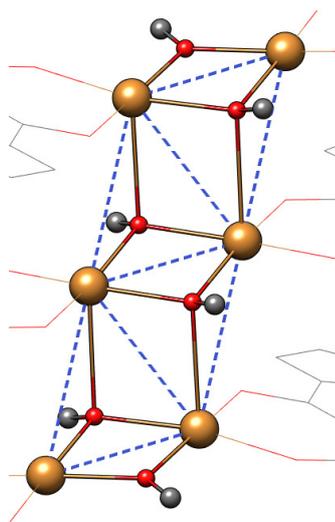


Figura 72 - Possíveis acoplamentos entre os centros magnéticos.

Trabalhos contendo dados experimentais publicados por (MERZ e HAASE, 1980) e (HANDA, KOGA e KIDA, 1988) mostram que o acoplamento magnético em dímeros de íons cobre(II) ligados por pontes alcóxido (do tipo X-O, em que X é um substituinte orgânico) não depende diretamente da distância entre os centros magnéticos, mas é dominado por características geométricas, especialmente o ângulo de ligação Cu-O-Cu, que provocou as variações mais marcantes na natureza e na magnitude do acoplamento. Com base nestas informações, buscou-se na estrutura do $[\text{Cu}(\text{OMe})(\text{fta})]_6$ variações nos ângulos de ligação Cu-O-Cu. Desta forma, o sistema hexanuclear pode ser, então, dividido em três fragmentos dinucleares, onde cada um apresenta um acoplamento magnético que pode ser avaliado separadamente (Figura 75). A aproximação de se tratar o sistema hexamérico como uma combinação de vários sistemas diméricos reduz a complexidade do conjunto a ser trabalhado computacionalmente, mas ainda implicaria no cálculo e comparação das constantes de acoplamento magnético (J_{AB}) para nada menos que nove dímeros possíveis. Uma posterior análise dos parâmetros estruturais do

[Cu(OMe)(fta)]₆ mostrou que devido a elementos de simetria presentes na molécula, nem todos os “degraus” da escada são geometricamente diferentes, havendo comprimentos de ligação e ângulos que se repetem ou que são extremamente próximos (Figura 73).

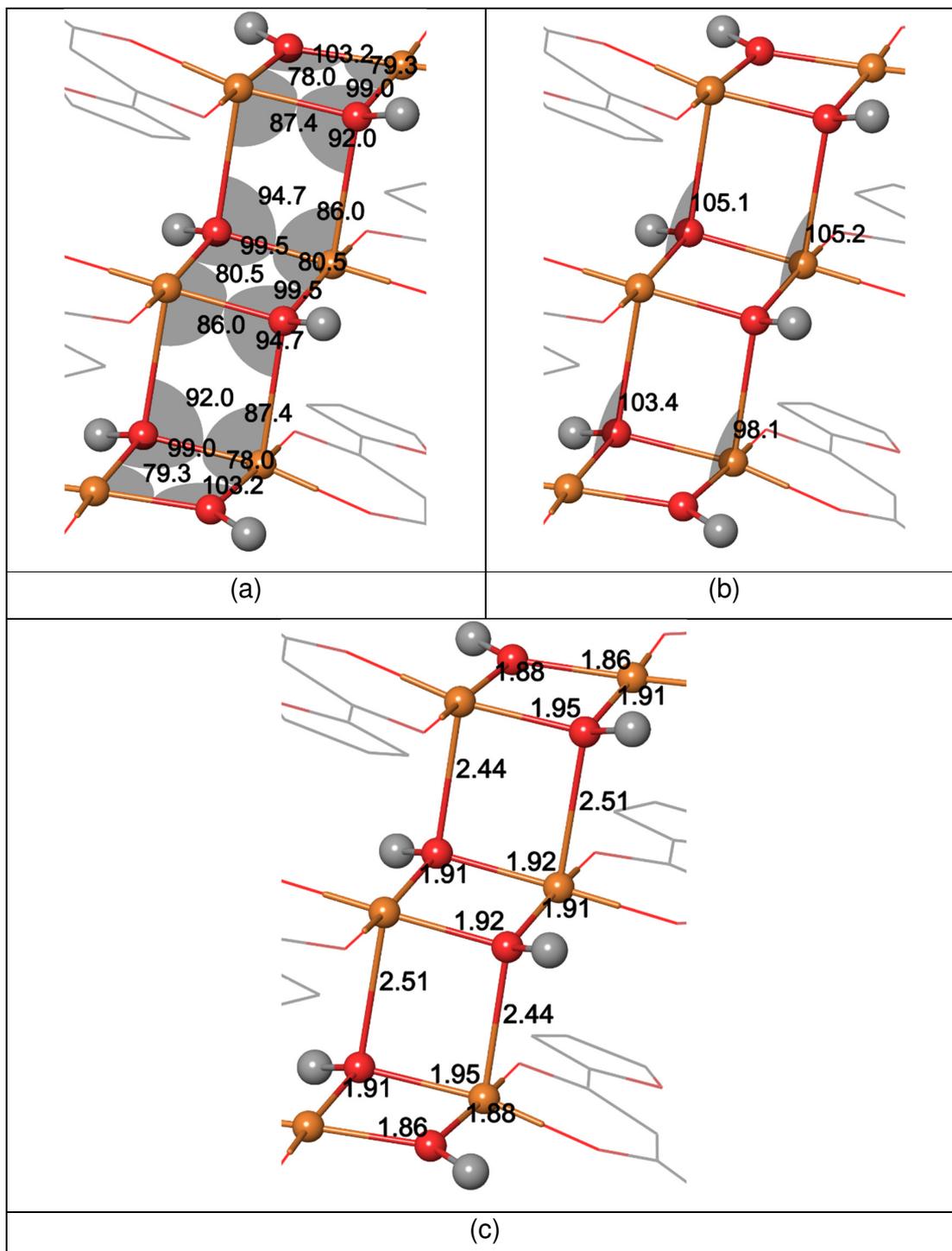


Figura 73 – (a), (b) ângulos e (c) comprimentos de ligação (Å) do [Cu(OMe)(fta)]₆.

A consequência direta desses elementos de simetria é que muitos dos acoplamentos magnéticos entre dímeros são semelhantes ou completamente iguais a outros acoplamentos observáveis na molécula, conforme mostrado na Figura 74 e Figura 73.

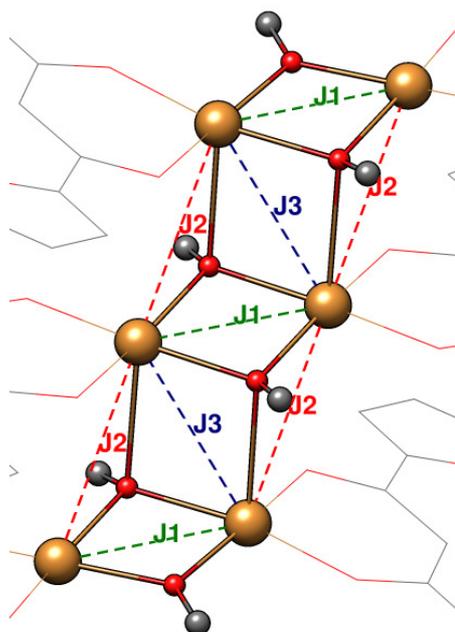
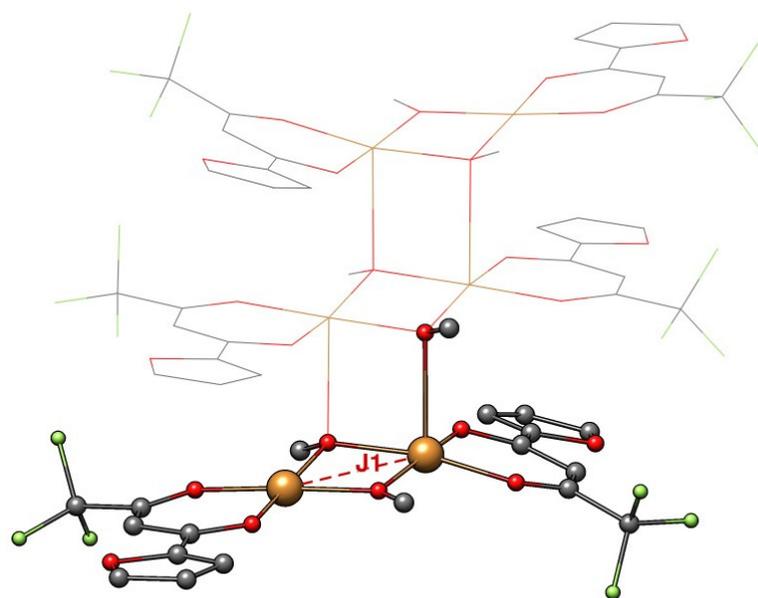
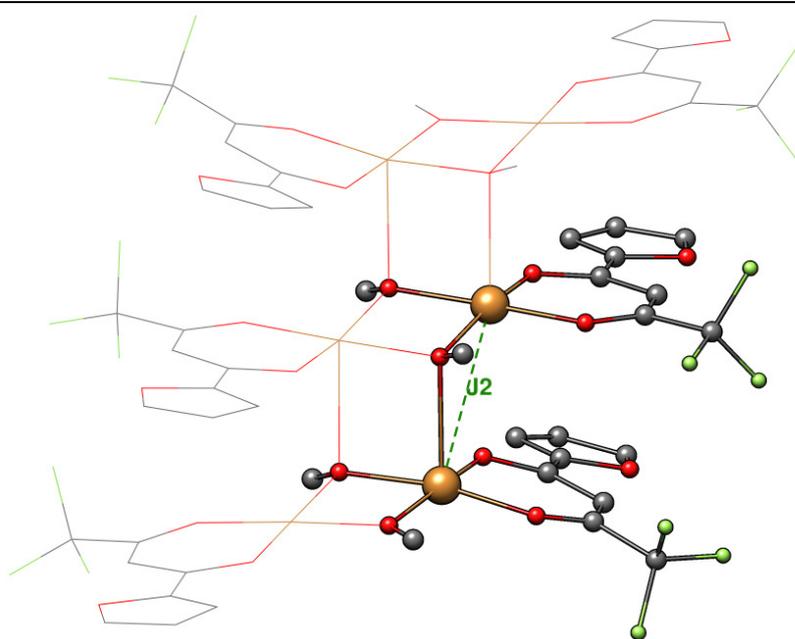


Figura 74 - Acoplamentos magnéticos classificados por semelhança.

A avaliação da simetria molecular determina, então, que apenas três acoplamentos magnéticos médios, J1, J2 e J3, ocorrem na estrutura em escada. Desta forma, utilizando a técnica de *Broken-Symmetry*, foram calculadas três subestruturas que pudessem representar estas três interações magnéticas intramoleculares (Figura 75):



a)



b)

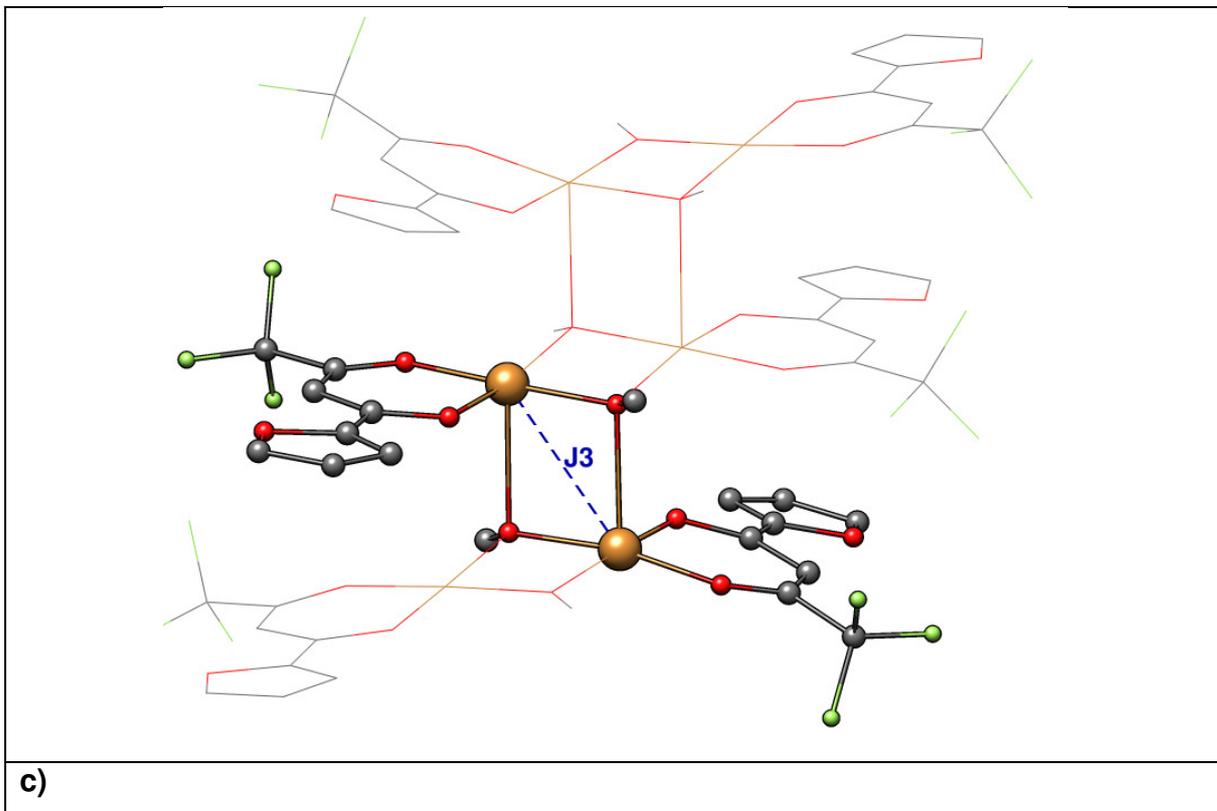


Figura 75 - Dímeros de cobre(II) cujas constantes de acoplamento melhor descrevem a estrutura em escada. Hidrogênios foram omitidos para maior clareza.

Uma extensiva tabela experimental correlacionando constantes de acoplamento e ângulos Cu-O-Cu (θ) em pontes alcóxido (disponível integralmente no Anexo C) foi compilada por (HANDA, KOGA e KIDA, 1988) e em conjunto com dados adicionais fornecidos por (MERZ e HAASE, 1980) permite traçar a relação de que ângulos Cu-O-Cu (θ) maiores favorecem um acoplamento antiferromagnético enquanto ângulos menores favorecem o acoplamento ferromagnético. Desta relação aproximadamente linear é possível obter uma equação de forma $J = f(\theta)$ através de uma análise estatística de regressão linear (Figura 76):

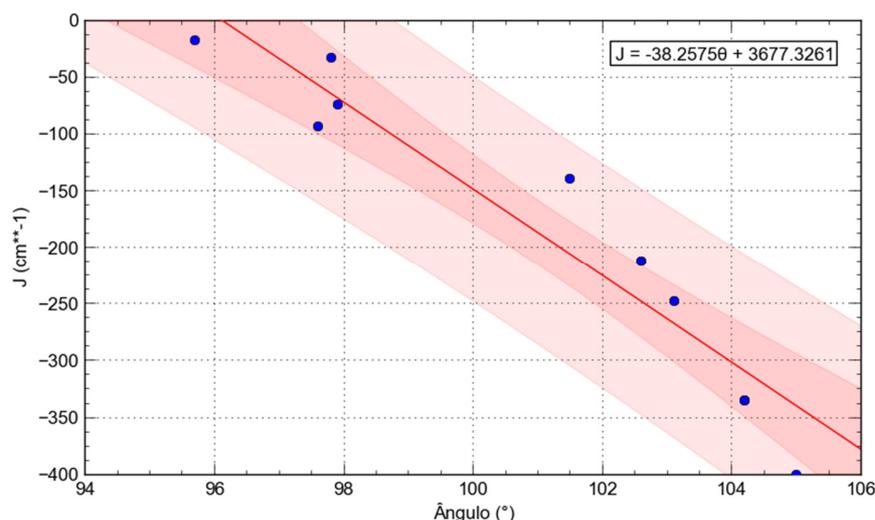


Figura 76 - Regressão linear da relação $\theta(^{\circ}) \times J(\text{cm}^{-1})$ a partir dos dados compilados por (HANDA, KOGA e KIDA, 1988) e (MERZ e HAASE, 1980).

A regressão linear dos dados de Merz e Handa permite que se obtenha a equação empírica 3.1, com um R^2 de 0,91,

$$J = -38.2575\theta + 3677.3261 \quad (3.1)$$

Apesar de não se esperar que a equação 3.1 seja capaz de fornecer um valor de acoplamento magnético (J) acurado devido à impossibilidade de se descrever as diversas características estruturais com tão poucos parâmetros, mesmo os valores de J obtidos por este método são capazes de fornecer uma aproximação do tipo de acoplamento esperado. A partir das subestruturas selecionadas anteriormente (Figura 75) calculou-se a média dos ângulos θ para os sistemas representados em Figura 75a e Figura 75c, que são dímeros ligados por pontes alcóxido conforme os estudados por (HANDA, KOGA e KIDA, 1988) (o mesmo não se aplica ao sistema da Figura 75b). As médias dos ângulos Cu-O-Cu para cada dímero forneceram, para J1 $\theta = 99,5^{\circ}$ e para J3 $\theta = 93,3^{\circ}$.

Resultados do *Broken-symmetry* se mostraram qualitativamente próximos do estimado pela equação 3.1 (levando-se em conta que a equação empírica é apenas uma aproximação baseada em médias), encontrando para as constantes de acoplamento magnético um valor de $J_{1AB} = -261,54 \text{ cm}^{-1}$ (antiferromagnético) e para $J_{3AB} 62,36 \text{ cm}^{-1}$

(ferromagnético). O valor de J_{2AB} , que não pôde ser previamente estimado pela equação empírica obteve uma constante de acoplamento de $-99,62 \text{ cm}^{-1}$. Densidades de spin calculadas para cada uma das subestruturas, J_1 , J_2 e J_3 podem ser inspeccionadas na Figura 77.

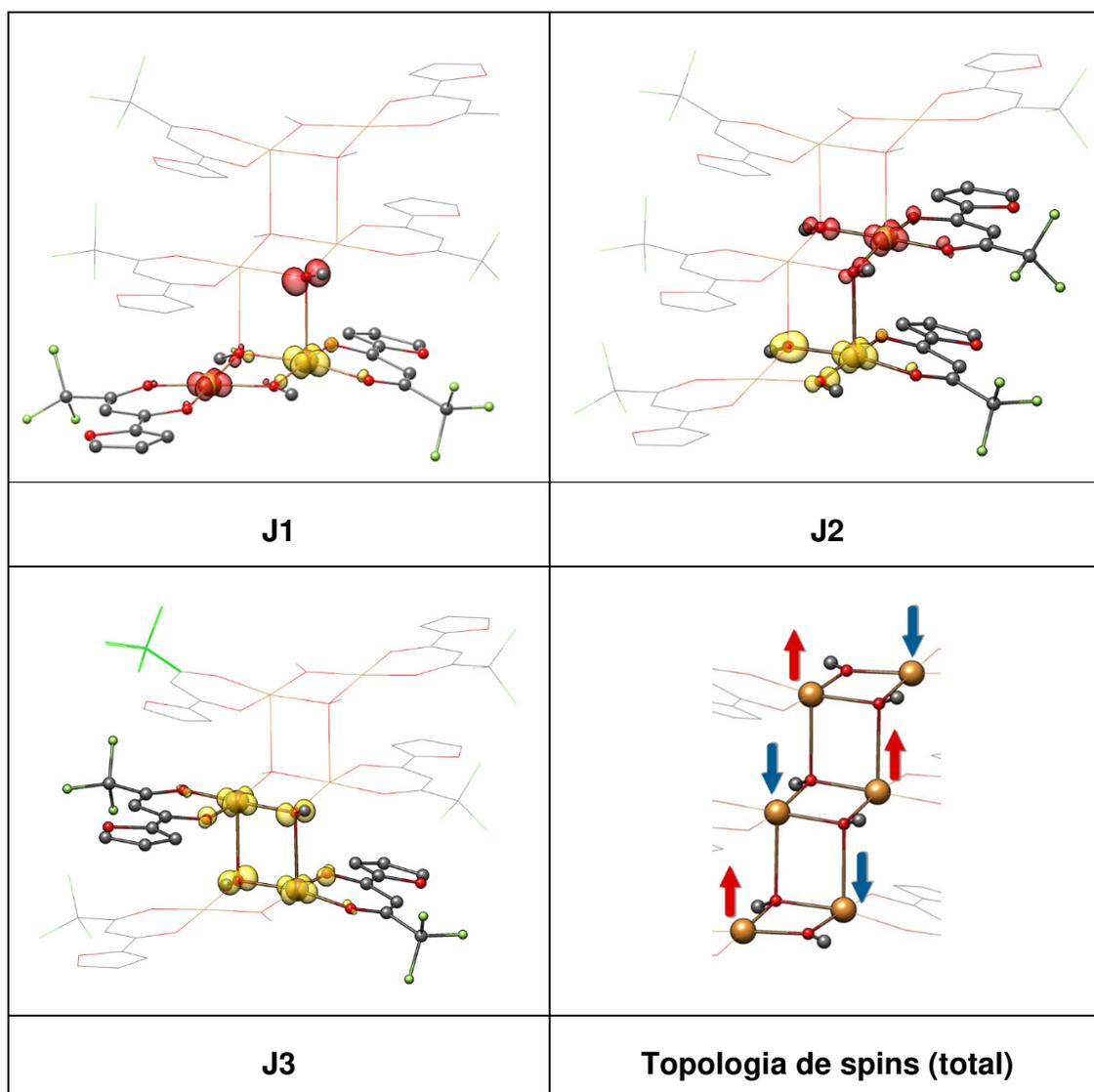


Figura 77 - Densidades de spin para as subestruturas J_1 , J_2 e J_3 e representação de da topologia de spins total no $[\text{Cu}(\text{OMe})(\text{fta})]_6$.

A aplicação de ambos os ângulos ($J_1 \theta = 99,5^\circ$ e $J_3 \theta = 93,3^\circ$) na equação empírica 3.1 estimaram, respectivamente, $J_1 \approx -129,3 \text{ cm}^{-1}$ e $J_3 \approx 107,9 \text{ cm}^{-1}$.

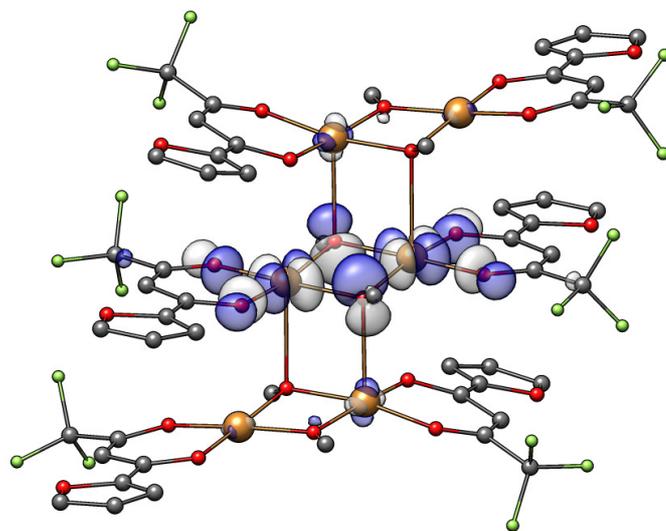
Dados experimentais do $[\text{Cu}(\text{OMe})(\text{fta})]_6$ confirmam que o acoplamento é de natureza predominantemente antiferromagnética, mesmo à temperatura ambiente, o que está em

acordo com as duas constantes de acoplamento majoritárias antiferromagnéticas calculadas por *Broken-symmetry* para J1 e J2 (-261,54 e -99,62 cm⁻¹, respectivamente). Ajustes realizados a partir das medidas experimentais de suscetibilidade magnética permitiram estimar uma constante de acoplamento antiferromagnética (J) de, aproximadamente, -314 cm⁻¹. Esta constante de acoplamento antiferromagnética ajustada pelas medidas experimentais assume-se como uma média das constantes de acoplamento J1 e J2. Um acoplamento ferromagnético que coexiste na estrutura, também foi observado, apresentando uma constante de acoplamento (J) estimada de 106 cm⁻¹.

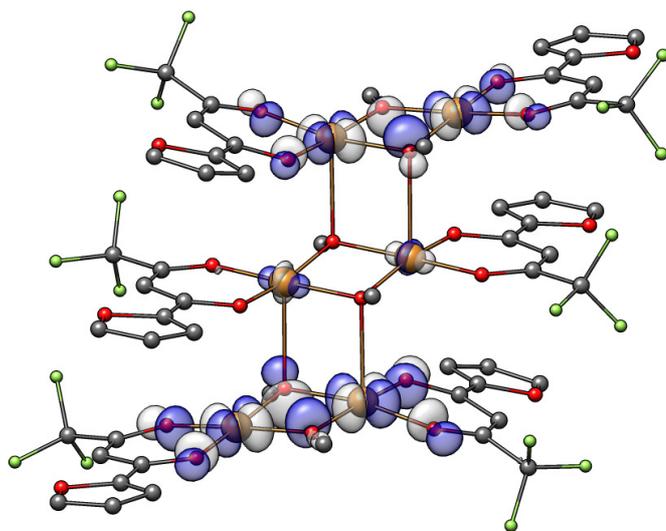
Tabela 10 - Constantes de acoplamento. F = ferromagnético; AF = antiferromagnético.

J experimental (cm ⁻¹)		J _{AB} Broken-Summetry (cm ⁻¹)		J _{AB} Equação empírica (cm ⁻¹)	
J (AF)	-314	J1	-261,54	J1	-129,3
		J2	-99,62	J2	-
J (F)	106	J3	62,36	J3	107,9

Embora (MERZ e HAASE, 1980) tenha baseado seus estudos em dímeros Cu^{II} formando pontes em uma estrutura do tipo cubano, observando que os acoplamentos que ocorrem na posição axial das pirâmides de base quadrada (entre dímeros) são de intensidade menor que os acoplamentos na posição basal dos quadrados planares (sobre dímeros), as mesmas conclusões se repetem para o [Cu(OMe)(fta)]₆ e são perceptíveis nos três orbitais magnéticos (DOMOs) do estado antiferromagnético em que os volumes dos orbitais estão claramente muito concentrados sobre os dímeros de íons Cu^{II} (na posição basal), mas praticamente não se encontram nas ligações Cu-O verticais (axiais, entre dímeros) (Figura 78 a, b, c):



(a) DOMO



(b) DOMO-1

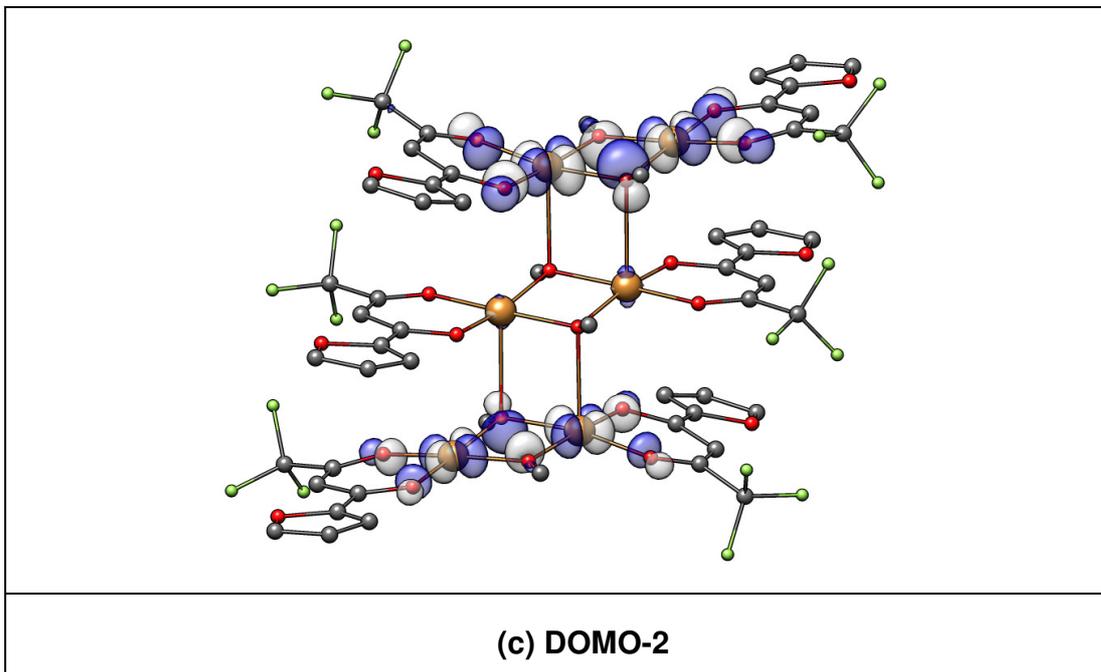


Figura 78 - Três orbitais magnéticos (DOMO) presentes na estrutura em escada.

Então, com base em uma combinação entre dados experimentais, cálculo das constantes de acoplamento J_{AB} por meio de uma abordagem de *Broken-symmetry* e uma equação empírica derivada para cálculos aproximados dos acoplamentos entre dímeros de Cu^{II} foi possível elucidar a correlação magnetoestrutural deste novo composto de coordenação hexamérico. Resultados obtidos pelos três métodos (experimental, BS e equação empírica) mostraram-se em pleno acordo quanto à natureza dos acoplamentos presentes em cada uma das subestruturas na qual se dividiu o sistema hexamérico. Discrepâncias entre os valores numéricos de cada um dos métodos podem se dever a diversos fatores, entre eles o uso de ângulos médios para as ligações Cu-O-Cu, posto que mesmo pequenas variações estruturais podem afetar o comportamento magnético molecular.

CONCLUSÕES

Neste trabalho utilizou-se o método DFT para estudar a correlação magnetoestrutural em sete novos compostos de coordenação contendo íons metálicos do bloco d (Fe^{II} , Co^{II} e Cu^{II}) e ligantes pirazólicos multifuncionais.

Os primeiros testes com método DFT mostraram que a metodologia sugerida pela literatura propunha um nível de teoria que se mostrou discrepante em relação aos dados experimentais, levando à elaboração de novos níveis de teoria com uso de funcionais reportadamente mais eficientes e conjuntos de bases revisados mais modernos. A escolha de PBE/Def2-TZVP//Def2-SVP e TPSS/Def2-TZVP//Def2-SVP com a técnica de *Broken-symmetry* permitiu a obtenção de dados consistentes para as constantes de acoplamento (J_{AB}) quando comparadas com as constantes de acoplamento experimentais ou obtidas por análise da literatura para todos os compostos de coordenação estudados.

Através da metodologia FPBU, mesmo os intrincados sistemas cristalinos monoméricos puderam ter sua topologia de spin elucidada, enquanto análises geométricas dos polímeros de coordenação permitiram confrontar dados como densidades de spin, orbitais magnéticos e constantes de acoplamento com valores experimentais e postulados teóricos da literatura disponível. O raro sistema magnético hexamérico teve sua rede de interações magnéticas racionalizada e decomposta em um conjunto de três modelos diméricos que eram representativos do sistema de maior nuclearidade. Os resultados corroboram resultados experimentais e resultados reportados na literatura para sistemas dinucleares.

Neste sentido, o uso do Método DFT mostrou-se uma ferramenta valiosa no entendimento de sistemas magnéticos de difícil elucidação, permitindo, em conjunto com o nível de teoria adequado, que se obtenham resultados qualitativos com um alto grau de confiabilidade.

BIBLIOGRAFIA

1. ADDISON, A. W. et al. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 7, p. 1349-1356, 1984.
2. AHAB MAURER, J. I. **Structure-Function Analysis of the Mechanosensitive Channel of Large Conductance. II. Design of Novel Magnetic Materials using Crystal Engineering**. Pasadena, California. 2003.
3. ALBRIGHT, T. A.; BURDETT, J. K.; WHANGBO, M.-H. **Orbital Interactions in Chemistry**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2013.
4. ARISTÓTELES. **Da Alma**. [S.l.]: [s.n.], c. 350 A. C. 405 a20-22 p.
5. BARONE, V. et al. DFT description of the magnetic properties and electron localization in dinuclear di- μ -oxo-bridged manganese complexes. **Chem. Eur. J.**, v. 8, n. 21, p. 5019-5027, 2002.
6. BATTEN, S. R. et al. Designing dinuclear iron(ii) spin crossover complexes. Structure and magnetism of dinitrile-, dicyanamido-, tricyanomethanide-, bipyrimidine- and tetrazine-bridged compounds. **Dalton Transactions**, n. 20, p. 3370-3375, 2004. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B410425K>>.
7. BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev.**, n. 38, p. 3098, Setembro 1988. Disponivel em: <<http://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRevA.38.3098>>.
8. BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. **J. Chem. Phys.**, v. 18A301, n. 140, 2014.
9. BENCINI, A.; GATTESCHI, D. X.alpha.-SW calculations of the electronic structure and magnetic properties of weakly coupled transition-metal clusters. The

- [Cu₂Cl₆]₂- dimers. **J. Am. Chem. Soc.**, September 1986. 5763–5771. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00279a017>>.
10. BENCINI, A.; TOTTI, F. A Few Comments on the Application of Density Functional Theory to the Calculation of the Magnetic Structure of Oligo-Nuclear Transition Metal Clusters. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 5, n. 1, p. 144-154, 2009.
 11. BENELLI, C.; GATTESCHI, D. **Introduction to Molecular Magnetism: From Transition Metals to Lanthanides**. 1. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2015.
 12. BERTOTTI, G. **Hysteresis in Magnetism: For Physicists, Materials Scientists, and Engineers**. 1. ed. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, v. 1, 1998.
 13. BIRADHA, K.; SARKAR, M.; RAJPUT, L. Crystal engineering of coordination polymers using 4,4'-bipyridine as a bond between transition metal atoms. **Chem. Commun.**, n. 40, p. 4169-4179, Agosto 2006.
 14. BLAUDEAU, J.-P. et al. Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca. **J. Chem. Phys.**, 107, n. 13, 24 Junho 1997. 5016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.474865>>.
 15. BOČA, R. Zero-field splitting in metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 9-10, p. 757-815, Maio 2004.
 16. BOUSSEKSOU, A. et al. Molecular spin crossover phenomenon: recent achievements and prospects. **Chem. Soc. Rev.**, v. 40, n. 6, p. 3313-3335, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C1CS15042A>>.
 17. BURROWS, A. D. et al. The stepwise formation of mixed-metal coordination networks using complexes of 3-cyanoacetylacetonate. **Dalton Transactions**, n. 24, p. 2499-2509, 2007.
 18. BUTCHER, R. T. et al. Strong through-space two-halide magnetic exchange of –234 K in (2,5-dimethylpyrazine)copper(II) bromide. **Chem. Commun.**, v. 11, p. 1359-1361, Fevereiro 2009.

19. CABALLOL, R. et al. Remarks on the Proper Use of the Broken Symmetry Approach to Magnetic Coupling. **J. Phys. Chem. A**, v. 101, p. 7860-7866, 1997.
20. CARLIN, R. L. **Magnetochemistry**. [S.l.]: Springer, 1986.
21. CASTILLO, O. et al. Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of One-Dimensional Oxalato-Bridged Co(II), Ni(II), and Cu(II) Complexes with n-Aminopyridine (n = 2–4) as Terminal Ligand. **Inorg. Chem.**, v. 40, n. 22, p. 5526-5535, Outubro 2001.
22. CHANG, R. **General Chemistry: The Essential Concepts**. 3. ed. New York: Mcgraw Hill, 2003.
23. CHOU, K.-T.; GONG-DU, Z. **Fundamentals of Structural Chemistry**. [S.l.]: World Scientific, 1993. 276 p.
24. COSTA, R. et al. Toward the Design of Ferromagnetic Molecular Complexes: Magnetostructural Correlations in Ferromagnetic Triply Bridged Dinuclear Cu(II) Compounds Containing Carboxylato and Hydroxo Bridges. **Inorg. Chem.**, v. 49, n. 1, p. 285-294, Abril 2010.
25. CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry**. 2. ed. [S.l.]: Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2002. ISBN 978-0-470-09182-1.
26. CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, n. 11, p. 10757-10816, 2009. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2009/cp/b907148b>>.
27. DAS, A. New Innovative Methods for Determination of Spin Multiplicity, Spin State and Magnetic Properties of Diatomic Hetero Nuclear Molecules or Ions in a Very Short Interval of Time. **Indian Journal of Applied Research X**, v. 67, n. 8, p. 2249-555, 2013.

28. DE CAMPOS, N. R. et al. Magneto-structural versatility of copper(II)-3-phenylpropionate coordination polymers with N-donor ligands. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 1, p. 172-189, 2016.
29. EPSTEIN, A. J. et al. A room-temperature molecular/organic-based magnet. **Science**, v. 252, n. 5011, p. 1415-1417, Junho 1991.
30. F. SANTOS, I. et al. Synthesis, crystal structure and magnetism of three novel copper(II) complexes with pyrazole-based ligands. **Journal of Molecular Structure**, n. 1011, p. 99-104, Dezembro 2012.
31. GATTESCHI, D. et al. Organizing and Addressing Magnetic Molecules, v. 48, n. 8, p. 3408-3419, 2009.
32. GINSBERG, A. P. Magnetic exchange in transition metal complexes. 12. Calculation of cluster exchange coupling constants with the X.alpha.-scattered wave method. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 1, n. 102, p. 111-117, 1980.
33. GOODENOUGH, J. B. **Magnetism and the Chemical Bond**. 1. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., v. 1, 1963.
34. GUEDES, G. P. **Compostos de coordenação contendo ligantes do tipo b-dicetonato: Síntese e estudo de propriedades magnéticas**. [S.l.]: PPGQ - Universidade Federal Fluminense, 2013. Tese de Doutorado.
35. GUEDES, G. P. et al. Synthesis, crystal structure, magnetism and specific heat of a new copper(II) compound with p-aminobenzoic acid. **Inorganica Chimica Acta**, v. 378, n. 1, p. 134-139, Novembro 2011.
36. GÜTLICH, P.; GARCIA, Y.; GOODWIN, H. A. Spin crossover phenomena in Fe(II) complexes. **Chemical Society Reviews**, v. 29, n. 6, p. 419-527, 2000.
37. GÜTLICH, P.; GARCIA, Y.; WOIKE, T. Photoswitchable coordination compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 219, p. 839-879, 2001.
38. HABIB, H. A.; SANCHIZ, J.; JANIÁK, C. $2\infty[\text{Cu}_2(\mu_5\text{-btb})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-H}_2\text{O})]$: a two-dimensional coordination polymer built from ferromagnetically coupled Cu_2 units

- (btb = benzene-1,2,3-tricarboxylate). **Dalton Transactions**, n. 36, p. 4877-4884, 2008.
39. HALCROW, M. A. Pyrazoles and pyrazolides—flexible synthons in self-assembly. **Dalton Transactions**, p. 2059-2073, 29 Janeiro 2009.
40. HANDA, M.; KOGA, N.; KIDA, S. Study of the Effect of Structural Factors on Magnetism of Di- μ -alkoxodicopper(II) Complexes by Ab Initio MO Calculations. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 61, n. 11, p. 3853-3857, 1988. Disponivel em: <<http://doi.org/10.1246/bcsj.61.3853>>.
41. HAY, P. J.; THIBEAULT, J. C.; HOFFMANN, R. Orbital interactions in metal dimer complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 97, n. 17, p. 4884-4899, Janeiro 1975.
42. HAY, P. J.; THIBEAULT, J. C.; HOFFMANN, R. Orbital interactions in metal dimer complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, n. 17, p. 4884-4899, January 1975.
43. HERMANN, A.; SCHWERDTFEGER, P. Magnetic Properties of α -CrCl₂: Benchmarking first principles methods. **Lecture Series on Computer and Computational Sciences**, Auckland, New Zealand, v. 7, n. 1, 2006.
44. HOLMES, S. M.; GIROLAMI, G. S. Sol-Gel Synthesis of KVII[CrIII(CN)₆] \cdot 2H₂O: A Crystalline Molecule-Based Magnet with a Magnetic Ordering Temperature above 100 °C. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 23, p. 5593-5594, Junho 1999.
45. HOUGHTON, B. J.; DEETH, R. J. Spin-State Energetics of FeII Complexes – The Continuing Voyage Through the Density Functional Minefield. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2014, n. 27, p. 4573-4580, Setembro 2014.
46. JEFFREY, G. A. **An Introduction to Hydrogen Bonding**. New York: Oxford University Press, 1997. 303 p.
47. JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2. ed. Chichester, England: John Wiley and Sons, 2007.

48. JIANG, F. et al. New 1D Metal–Organic Coordination Polymers: Syntheses, Crystal Structures and Properties of Cu(bipy)(DBrS) 1, Co(bipy)(H₂O)₂(DBrS) 2, with H₂DBrS=HOOC–(CHBr)₂–COOH. **Journal of Chemical Crystallography**, v. 45, n. 3, p. 134-141, 10 Março 2015.
49. JORNET, J. et al. Direct versus Mediated Through-Space Magnetic Interactions: A First Principles, Bottom-Up Reinvestigation of the Magnetism of the Pyridyl-Verdazyl:Hydroquinone Molecular Co-Crystal. **Chemistry - A European Journal**, v. 12, n. 15, Março 2006.
50. JORNET-SOMOZA, J. et al. First-Principles Bottom-Up Study of 1D to 3D Magnetic Transformation in the Copper Pyrazine Dinitrate S = 1/2 Antiferromagnetic Crystal. **Inorg. Chem.**, v. 4, n. 49, p. 1750-1760, 2010.
51. KAES, C.; KATZ, A.; HOSSEINI, M. W. Bipyridine: The Most Widely Used Ligand. A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2'-Bipyridine Units. **Chem. Rev.**, v. 100, n. 10, p. 3553-3590, Setembro 2000.
52. KAHN, O. **Molecular Magnetism**. 1. ed. Paris: VCH Publishers, Inc. Universite Paris-Sud, v. 1, 1993.
53. KAHN, O. et al. Synthesis, crystal structure and molecular conformations, and magnetic properties of a copper-vanadyl (CuII-VOII) heterobinuclear complex: interaction between orthogonal magnetic orbitals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, n. 8, p. 2165-2176, Janeiro 1982.
54. KAHN, O. et al. Magnetic ordering of manganese(II) copper(II) bimetallic chains; design of a molecular based ferromagnet. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 3, p. 782-789, Março 1988.
55. KAHN, O.; BRIAT, B. Exchange interaction in polynuclear complexes. Part 1.- Principles, model and application to the binuclear complexes of chromium(III). **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics**, v. 72, n. 0, p. 268-281, 1976.

56. KANAMORI, J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 10, n. 2-3, p. 87-98, Julho 1959.
57. KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, Novembro 1965.
58. KONAR, S. et al. Syntheses of Two New 1D and 3D Networks of Cu(II) and Co(II) Using Malonate and Urotropine as Bridging Ligands: Crystal Structures and Magnetic Studies. **Inorg. Chem.**, v. 42, n. 8, p. 2545-2552, Abril 2003.
59. LAPIDUS, S. H. et al. Quantifying magnetic exchange in doubly-bridged Cu-X₂-Cu (X = F, Cl, Br) chains enabled by solid state synthesis of CuF₂(pyrazine). **Chemical Communications**, v. 49, n. 34, p. 3558-3560, Março 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C3CC41394B>>.
60. LAWSON DAKU, L. M. et al. Assessment of Density Functionals for the High-Spin/Low-Spin Energy Difference in the Low-Spin Iron(II) Tris(2,2'-bipyridine) Complex. **ChemPhysChem**, v. 6, n. 7, p. 1393-1410, 2005.
61. LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 7. ed. [S.l.]: Pearson Education Inc., v. 1, 2014. ISBN 978-0321803450.
62. LEVY, M. Mathematical thoughts in DFT. **Wiley Periodicals, Inc.**, v. 116, n. 11, Março 2016.
63. LI, H. et al. Crystal structures and magnetism of infinite alternating chains arranged by paddle-wheel dinuclear copper and mononuclear copper units. **Dalton Trans.**, v. 40, n. 37, p. 9388-9393, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C1DT10822K>>.
64. LIS, T. Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate. **Acta Crystallographica Section B**, v. 36, n. 9, p. 2042-2046, Setembro 1980.

65. MARQUES, M. A. L.; OLIVEIRA, M. J. T.; BURNUS, T. Libxc: A library of exchange and correlation functionals for density functional theory. **Computer Physics Communications**, v. 183, n. 10, p. 2272-2281, Outubro 2012.
66. MARTINS, R. A. The rise of magnetochemistry from Ritter to Hurmuzescu. **Foundations of Chemistry**, v. 14, n. 2, Junho 2011.
67. MERZ, L.; HAASE, W. Exchange interaction in tetrameric oxygen-bridged copper(II) clusters of the cubane type. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, n. 6, p. 875-879, 1980.
68. MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Inorganic Chemistry**. 5th. ed. [S.l.]: Pearson Education, Inc., 2014.
69. MILIOS, C. J. et al. A Record Anisotropy Barrier for a Single-Molecule Magnet. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 10, p. 2754-2755, Março 2007.
70. MILLER, J. S. et al. Ferromagnetic Behavior of [Fe(C5Me5)2].[TCNE]' -. Structural and Magnetic Characterization of Decamethylferrocenium Tetracyanoethenide, [Fe(C5Me5)2]' +[TCNE]' +*MeCN, and Decamethylferrocenium Pentacyanopropenide, [Fe(C5Me5)2]' +[C3(CN)3]' . **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, n. 3, p. 769-781, Janeiro 1987.
71. MILLER, J. S.; EPSTEIN, A. J. Organic and Organometallic Molecular Magnetic Materials—Designer Magnets. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 33, n. 4, p. 385-415, 1994. ISSN 10.1002/anie.199403851.
72. MINNESOTA, U. O. Classes of Magnetic Materials. **Institute for Rock Magnetism**, 2016. Disponível em: <http://www.irm.umn.edu/hg2m/hg2m_b/hg2m_b.html>. Acesso em: 4 Setembro 2016.
73. NEESE, F. The ORCA program system. **Wiley interdisciplinary Reviews - Computational Molecular Science**, 2, n. 1, 2012. 73-78.

74. NOODLEMAN, L. Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. **J. Chem. Phys.**, n. 74, p. 5737, 1981.
75. NOODLEMAN, L.; DAVIDSON, E. R. Ligand spin polarization and antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. **Chemical Physics**, v. 109, n. 1, p. 131-143, Janeiro 1986. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301010486801926>>.
76. OCHTERSKI, J. W. Thermochemistry in Gaussian. **Gaussian.com**, 2000. Disponível em: <http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm>. Acesso em: 21 Maio 2016.
77. OLEJNIK, Z.; JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, B.; LIS, T. Crystal and molecular structure and magnetic properties of tris(di-[small micro]-methoxy-bis[4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)butane-1,3-dionato]dicopper(II)). **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 1, p. 97-101, 1986.
78. OLIVER, J. D. et al. Iron-nitrogen bond lengths in low-spin and high-spin iron(II) complexes with poly(pyrazolyl)borate ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 165-169, Janeiro 1980. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ic50203a034>>.
79. ORPEN, A. G. et al. Supplement. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 2. Organometallic compounds and co-ordination complexes of the d- and f-block metals. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, n. 12, p. S1-S83, 1989. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/DT989000000S1>>.
80. PALACIO, F. et al. Spontaneous Magnetization in a Sulfur–Nitrogen Radical at 36 K. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 35, n. 21, p. 2533-2535, Novembro 1996.
81. PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, Novembro 1963. ISSN DOI:10.1021/ja00905a001.

82. PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. **J. Chem. Educ.**, v. 45, n. 9, p. 581, Setembro 1968. ISSN DOI: 10.1021/ed045p581.
83. PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part II: Underlying theories. **J. Chem. Educ.**, v. 45, n. 10, p. 643, Outubro 1968. ISSN DOI: 10.1021/ed045p643.
84. PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, n. B 33, p. 8822(R), 1986. Erratum Phys. Rev. B 34, 7406 (1986).
85. PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, Outubro 1996.
86. PERDEW, J. P.; SCHMIDT, K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. **AIP Conf. Proc.**, v. 1, n. 577, 2001.
87. PERPÈTE, E. A. et al. DFT and TD-DFT investigation of IR and UV spectra of solvated molecules: Comparison of two SCRF continuum models. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 107, n. 3, p. 574-585, 2007.
88. PETERSEN, E. et al. UCSF Chimera--a visualization system for exploratory research and analysis. **J Comput Chem**, n. 13, p. 1605-1612, Outubro 2004.
89. PFENNIG, B. W. **Principles of Inorganic Chemistry**. 1. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons., v. 1, 2015.
90. POLO, V. et al. Towards understanding of magnetic interactions within a series of tetrathiafulvalene- π conjugated-verdazyl diradical cation system: a density functional theory study. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, n. 10, p. 857-864, 2008.
91. RABU, P. et al. Copper(II) and cobalt(II) dicarboxylate-based layered magnets: influence of π electron ligands on the long range magnetic ordering. **Polyhedron**, v. 20, n. 11-14, p. 1677-1685, Maio 2001.

92. RASSAT, A. et al. A ferromagnetic transition at 1.48 K in an organic nitroxide. **Nature**, v. 363, n. 6425, p. 147 - 149, Maio 1993.
93. RASSOLOV, V. A. et al. 6-31G* basis set for atoms K through Zn. **The Journal of Chemical Physics**, 109, n. 4, 15 Abril 1998. 1223. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.476673>>.
94. REIS, M. **Fundamentals of Magnetism**. Oxford: Elsevier Inc, v. 1, 2013. ISBN ISBN: 978-0-12-405545-2.
95. REIS, M. **Fundamentals of Magnetism**. 1. ed. Oxford: Academic Press, v. 1, 2013.
96. RUIZ, E. et al. About the calculation of exchange coupling constants using density-functional theory: The role of the self-interaction error. **J. Chem. Phys.**, n. 123, p. 164110, 2005.
97. RUIZ, E.; CIRERA, J.; ALVAREZ, S. Spin density distribution in transition metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, n. 249, p. 2649-2660, 2005.
98. SANTOS, I. F. et al. Synthesis, crystal structure and magnetism of three novel copper(II) complexes with pyrazole-based ligands. **Journal of Molecular Structure**, v. 1011, p. 99-104, Março 2012.
99. SAU, S.; BYABARTTA, P. Copper (ii) phenanthroline complexes: synthesis, spectroscopic study and electrochemistry of copper (ii)-bis naphthylazo imidazole/benzimidazole/pyridine phenanthroline complexes. **Int. J. Curr. Res. Chem. Pharma. Sci.**, v. 2, n. 9, p. 1-15, 2015.
100. SCHÄFER, A.; HORN, H.; AHLRICHS, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. **J. Chem. Phys.**, n. 97, p. 2571 , 1992.
101. SCHÄFER, A.; HORN, H.; AHLRICHS, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. **J. Chem. Phys.**, n. 97, p. 2571 , 1992.

102. SESSOLI, R. et al. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. **Nature**, n. 365, p. 141-143, 1993. Disponivel em: <<http://www.nature.com/nature/journal/v365/n6442/abs/365141a0.html>>.
103. SESSOLI, R. et al. Quantum tunnelling of the magnetization in a monolayer of oriented single-molecule magnets. **Nature**, v. 468, n. 7322, p. 417-421, 2010.
104. SINNOKROT, M. O.; VALEEV, E. F.; SHERRILL, C. D. Estimates of the Ab Initio Limit for π - π Interactions: The Benzene Dimer. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, n. 36, p. 10887-10893, 2002.
105. SODA, T. et al. Ab initio computations of effective exchange integrals for H-H, H-He-H and Mn₂O₂ complex: Comparison of broken-symmetry approaches. **Chemical Physics Letters**, v. 319, n. 3, p. 223-230, 2000.
106. STEINER, T. Hydrogen-Bond Distances to Halide Ions in Organic and Organometallic Crystal Structures: Up-to-date Database Study. **Acta Crystallographica**, n. B54, p. 456-463, 1998.
107. STEPHENS, P. J. et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **J. Phys. Chem.**, **1994**, **98 (45)**, v. 98, n. 45, p. 11623-11627, 1994. Disponivel em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100096a001>>.
108. TAMURA, M. et al. Bulk ferromagnetism in the β -phase crystal of the p-nitrophenyl nitronyl nitroxide radical. **Chemical Physics Letters**, v. 186, n. 4-5, p. 401-404, Novembro 1991.
109. TAO, J. et al. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. **Phys. Rev. Lett.**, v. 91, n. 14, p. 146401-1, Setembro 2003.
110. THE electronic structure of CuCl₂ and CuBr₂ from anion photoelectron spectroscopy and ab initio calculations. **J. Chem. Phys.**, n. 114, p. 7388, 2001.

111. THOMPSON, L. K. et al. Magnetostructural Correlations in Bis(μ -phenoxide)-Bridged Macrocyclic Dinuclear Copper(II) Complexes. Influence of Electron-Withdrawing Substituents on Exchange Coupling. **Inorg. Chem.**, v. 35, n. 11, p. 3117-3125, Janeiro 1996. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ic9514197>>.
112. TURNBULL, M. M. et al. Transition metal complexes of 2-amino-3,5-dihalopyridines: Synthesis, structures and magnetic properties of Cu(3,5-diCAP) $2X_2$ and Cu(3,5-diBAP) $2X_2$. **Inorganica Chimica Acta**, v. 362, n. 6, p. 1859-1866.
113. TURNBULL, M. M.; SUGIMOTO, T.; THOMPSON, L. K. **Molecule-Based Magnetic Materials: Theory, Techniques, and Applications**. [S.l.]: American Chemical Society, 1996. ISBN 0841234523.
114. VELA, S. et al. A theoretical analysis of the magnetic properties of the low dimensional bis(2-chloropyrazine)dichlorocopper(II) molecule-based magnet. **Polyhedron**, n. 64, p. 163–171, 2013.
115. VELA, S. et al. Assigning the dimensionality in low-dimensional materials: A rigorous study of the dimensionality of (2,5-dimethylpyrazine)CuCl $_2$. **Polyhedron**, n. 52, p. 699–705, 2013.
116. VERDAGUER, M. et al. A room-temperature organometallic magnet based on Prussian blue. **Nature**, v. 378, n. 6558, p. 701-703, Dezembro 1995.
117. VON BARTH, U.; HEDIN, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 5, p. 1629–1642, 1972.
118. WALSH, J. et al. Evidence of Slow Magnetic Relaxation in Co(AcO) $_2$ (py) $_2$ (H $_2$ O) $_2$. **Magnetochemistry**, v. 2, n. 2, p. 23, Abril 2016.
119. WANNARIT, N. et al. New Series of Triply Bridged Dinuclear Cu(II) Compounds: Synthesis, Crystal Structure, Magnetic Properties, and Theoretical Study. **Inorg. Chem.**, v. 50, n. 21, p. 10648-10659, Julho 2011.

120. WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Phys. Chem. Chem. Phys**, n. 7, p. 3297-3305, 2005.
121. WILLET, R. D.; GATTESCHI, D.; KAHN, O. **Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems**. Dordrecht: Reidel Publishing, 1983. 611 p. ISBN 90-277-1876-8.
122. WU, P. et al. Noncovalent Interaction Analysis in Fluctuating Environments. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 9, n. 5, p. 2226-2234, Maio 2013. Disponivel em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ct4001087>>.
123. WUDL, F. et al. Organic molecular soft ferromagnetism in a fullerene c60. **Science**, New York, v. 253, n. 5017, p. 301-302, Julho 1991.
124. YAMAGUCHI, K.; TAKAHARA, Y.; FUENO, T. **Applied Quantum Chemistry**. [S.l.]: [s.n.], 1986. 155 p.
125. YANG, L.; POWELL, D. R.; HOUSER, R. P. Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethylamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, t4. **Dalton Transactions**, p. 955-964, 26 Janeiro 2007.
126. ZIA-UR-REHMAN, M. et al. 5-Amino-1-phenyl-1H-pyrazole-4-carboxylic acid. **Acta Crystallographica Section E**, v. 64, n. 7, p. o1312-o1313, 2008.
127. ZVEREVA, E. E.; SHAGIDULLIN, A. R.; KATSYUBA, S. A. Ab Initio and DFT Predictions of Infrared Intensities and Raman Activities. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 1, p. 63-69, Janeiro 2011.

ANEXOS

Anexo A:

A origem do magnetismo encontra-se em movimentos dos elétrons nos orbitais, nos momentos de spin e como os elétrons interagem uns com os outros. A melhor maneira de apresentar os diferentes tipos de magnetismo é descrever como os materiais respondem a campos magnéticos e pode ser surpreendente para alguns, mas toda a matéria é magnética. A principal diferença é que em alguns materiais não há interação coletiva de momentos atômicos magnéticos enquanto que em outros materiais há uma muito forte interação entre momentos magnéticos atômicos (REIS, 2013).

O comportamento magnético dos materiais pode ser classificado nos seguintes cinco grupos principais: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo:

Diamagnetismo é o fenômeno em que um campo magnético induz em um material um campo magnético que se opõe a ele. Em outras palavras, um material diamagnético tem uma suscetibilidade magnética negativa. As suscetibilidades diamagnéticas são muito pequenas em magnitude em comparação com materiais paramagnéticos e insignificantes em comparação com materiais ferromagnéticos. A explicação universalmente aceita de diamagnetismo é a precessão do momento magnético criado pelo movimento orbital dos elétrons (MINNESOTA, 2016) (REIS, 2013).

No paramagnetismo alguns dos átomos ou íons no material têm um momento magnético líquido devido a elétrons desemparelhados em orbitais parcialmente preenchidos. No entanto, os momentos magnéticos individuais não interagem magneticamente, e como no diamagnetismo, a magnetização é zero quando o campo é removido. Na presença de um campo, entretanto, há um alinhamento parcial dos momentos magnéticos atômicos na direção do campo, resultando em uma magnetização líquida e susceptibilidade positivas (MINNESOTA, 2016) (REIS, 2013).

Materiais ferromagnéticos apresentam um fenômeno de longo alcance de ordenação dos momentos magnéticos em nível atômico, que faz com que os spins dos elétrons desemparelhados se alinhem paralelamente uns com os outros em uma região

chamada de domínio. Dentro do domínio, o campo magnético é intenso, mas em uma amostra global o material geralmente será não magnetizado porque os muitos domínios próprios serão orientados aleatoriamente em relação um ao outro. O Ferromagnetismo manifesta-se no fato de que um pequeno campo magnético aplicado externamente pode fazer com que os domínios magnéticos se alinhem uns com os outros e o material é dito estar magnetizado (MINNESOTA, 2016) (REIS, 2013).

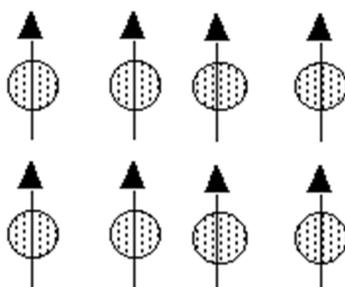


Figura 79 - Acoplamento ferromagnético

Em ferrimagnetos os momentos magnéticos dos centros magnéticos A e B não são iguais e resultam em um momento magnético líquido. Exibe todas as características de comportamento ferromagnético - magnetização espontânea, temperatura de Curie e histerese. No entanto, ferro - e ferrimagnetos têm ordenação magnética muito diferentes (MINNESOTA, 2016) (REIS, 2013).

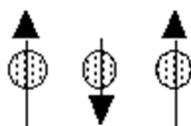


Figura 80 - Acoplamento ferrimagnético

No antiferromagnetismo os momentos magnéticos dos centros magnéticos A e B são exatamente iguais, mas opostos, o momento magnético líquido é zero. Este tipo de ordenação magnética é chamado Antiferromagnético (MINNESOTA, 2016) (REIS, 2013).

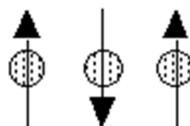


Figura 81 - Acoplamento antiferromagnético

Dependência de temperatura e campo

As interações magnéticas são caracterizadas tipicamente por suas respostas às variações na temperatura e ao campo magnético aplicado. Cada um dos diferentes tipos de interações magnéticas descritas acima tem uma resposta característica à temperatura e ao campo magnético. Essas respostas são usadas para determinar o tipo específico e a força de uma interação magnética. A temperatura e a dependência de campo das classes gerais de interações magnéticas são sumarizadas aqui.

Paramagnetos: Paramagnetos são compostos de muitos spins magnéticos independentes. Numa amostra, a magnitude do spin magnético (S) é o estado de spin molecular da molécula paramagnética ou átomo. A dependência de temperatura em materiais paramagnéticos é descrita pela lei de Curie, e a dependência de campo é descrita pela função de Brillouin. Uma breve descrição de cada uma dessas funções é apresentada a seguir.

Lei de Curie: Antes de considerar a dependência da temperatura de um material paramagnético, o conceito de susceptibilidade magnética (χ) deve ser definido. A susceptibilidade magnética é a medida quantitativa da resposta de um material a um campo magnético aplicado. A definição de susceptibilidade magnética é dada na equação 3, onde M é magnetização, e H é campo magnético aplicado.

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3)$$

A lei de Curie (4) descreve a dependência da temperatura de um paramagneto ideal, onde χ_m é a susceptibilidade magnética molar, N é o número de Avogadro, g é o fator de Landé, μ_B é o magneton de Bohr e k é a constante de Boltzmann.

$$\chi_m = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT} S(S+1) \quad (4)$$

Esta equação é geralmente reduzida à forma na equação 5, onde C é a constante de Curie. É importante notar que a lei de Curie só é válida quando H/kT é pequeno.

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (5)$$

Função Brillouin: A Função de Brillouin descreve a magnetização de um paramagneto ideal sem considerar a magnitude de H/kT . Na prática, esta função é utilizada para determinar o estado de spin de um paramagneto variando o campo magnético aplicado a temperatura constante. A função é dada abaixo, onde as variáveis são como definidas acima:

$$M = Ng\mu_B S \cdot B_S(y) \quad (6)$$

$$B_S(y) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}y\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S}y\right) \quad (7)$$

$$y = \frac{g\mu_B SH}{kT} \quad (8)$$

A Figura 82 mostra um gráfico da função Brillouin para vários estados de spin magnético. Utilizando uma análise de Brillouin o estado de spin de um material pode ser determinado sem conhecer a composição química exata do material, uma vez que pode ser determinado a partir da magnetização em função do campo aplicado e da saturação de magnetização da amostra.

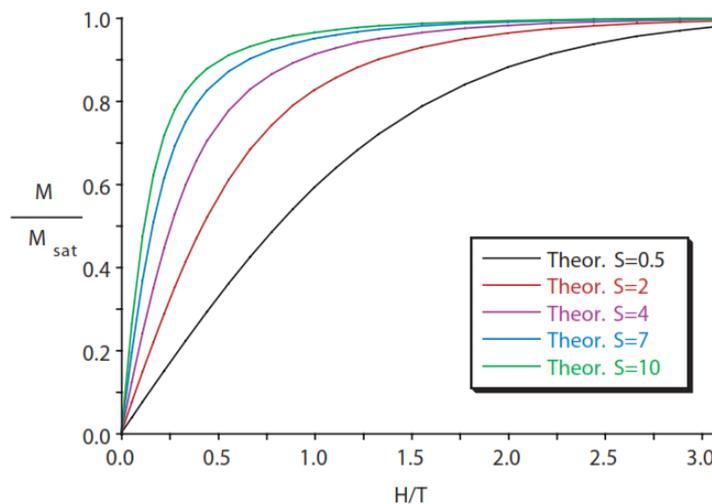


Figura 82 - Curvas de Brillouin para paramagnetos ideais com vários valores de S . A magnetização normalizada para a magnetização de saturação é plotada contra H/T . Sistemas com grandes valores de S saturam mais rapidamente em resposta ao aumento do campo magnético do que aqueles com valores baixos de S (AHAB MAURER, 2003).

Dependência de temperatura dos efeitos magnéticos cooperativos

Todos os materiais magnéticos se comportam como paramagnetos em altas temperaturas, porque a energia térmica supera o emparelhamento dos elétrons e ordena os spins aleatoriamente. A temperatura crítica de um material é a temperatura de início para a ordem magnética. Para um material em particular, os regimes de temperatura elevada e baixa são definidos relativamente à temperatura crítica, estando a região de temperatura elevada acima da temperatura crítica e a região de baixa temperatura situada abaixo da temperatura crítica. Um material não exhibe magnetismo a granel até muito abaixo de seu ponto crítico.

Tipicamente, o magnetismo dependente da temperatura é observado examinando-se a suscetibilidade de um material em função da temperatura. A análise das propriedades de um material particular é realizada examinando a dependência da temperatura em função da suscetibilidade, função do produto de temperatura de suscetibilidade e função da susceptibilidade inversa. Cada uma dessas análises fornece informações ligeiramente diferentes sobre o magnetismo macroscópico do material.

Produto suscetibilidade-temperatura vs Temperatura ($\chi T \times T$): A análise do produto da suscetibilidade pela temperatura em função da temperatura ($\chi T \times T$) proporciona informação sobre as interações básicas que ocorrem em materiais magnéticos. Um gráfico típico do produto suscetibilidade-temperatura em função da temperatura é mostrado para um paramagneto ideal, ferromagneto, antiferromagneto e ferrimagneto na Figura 83.

O produto susceptibilidade-temperatura de um material paramagnético verdadeiro não varia com a temperatura, enquanto que as variações são observadas para outros tipos de magnetismo. A porção invariante do produto de susceptibilidade-temperatura a altas temperaturas para todos os tipos de magnetismo cooperativo é devido ao comportamento paramagnético efetivo de materiais magnéticos acima de suas temperaturas críticas. Os materiais ferromagnéticos exibem um desvio para cima da curva para um paramagneto ideal à medida que a energia de interação ferromagnética supera a energia térmica. Inversamente, as interações antiferromagnéticas apresentam

curvatura para baixo com temperatura decrescente à medida que o momento magnético para a amostra vai a zero. Para materiais ferrimagnéticos observa-se inicialmente uma ligeira curvatura descendente, devido a interações entre momentos magnéticos adjacentes. Os materiais ferrimagnéticos exibem então curvatura para cima devido a um comprimento de correlação crescente dentro do sistema.

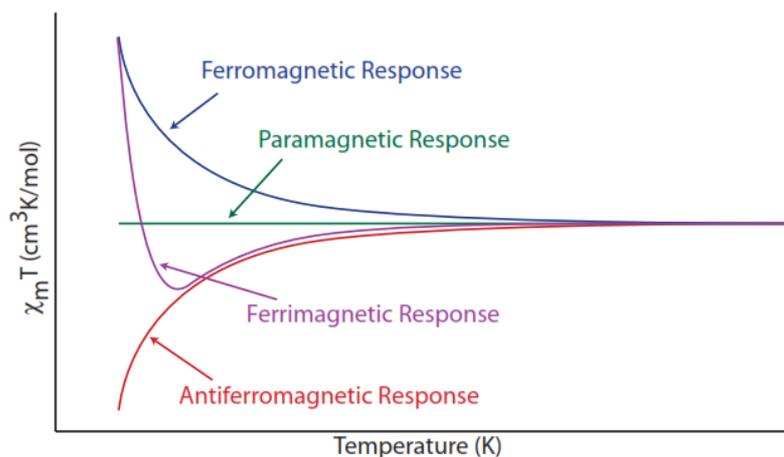


Figura 83 - Um gráfico típico para $(\chi T \times T)$ para materiais paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos (AHAB MAURER, 2003).

Suscetibilidade Inversa vs. Temperatura: Um paramagneto ideal tem uma relação linear entre susceptibilidade inversa e temperatura que intersecta o zero do plano cartesiano, como definido pela lei de Curie. O desvio desta relação linear e da lei de Curie é observada para materiais que exibem efeitos magnéticos cooperativos. Conforme se observa na Figura 84, um material ferromagnético exibe um desvio para baixo, enquanto que os materiais antiferromagnéticos exibem desvios para cima. Em todos os casos os dados a alta temperatura são lineares, uma vez que a energia térmica é maior que a energia das interações magnéticas.

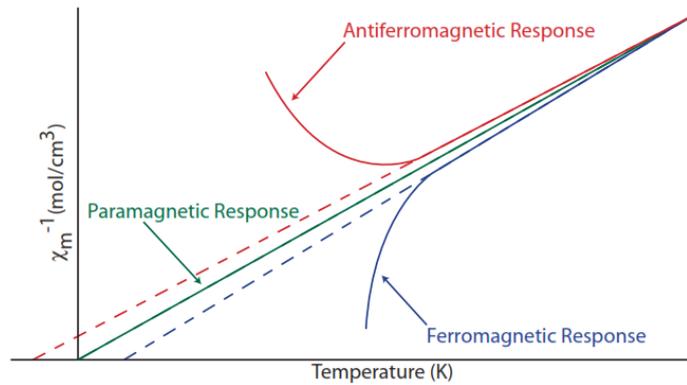


Figura 84 - Um gráfico de susceptibilidade inversa em função da temperatura para um paramagneto, um ferromagneto e um antiferromagneto. As linhas pontilhadas indicam o desvio dos dados de alta temperatura do caso paramagnético (AHAB MAURER, 2003).

Uma modificação da lei de Curie (4), conhecida como lei Curie-Weiss (9), descreve esse desvio. A constante de Weiss (θ) é proporcional à intensidade das interações magnéticas observadas. Constantes de Weiss positivas indicam interações ferromagnéticas, enquanto as constantes de Weiss negativas indicam interações antiferromagnéticas. Este quadro é útil para observar a interação predominante no material e a força dessa interação.

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta} \quad (9)$$

Anexo B - $[\text{CuCl}_2(\text{L}1)_2]$: contribuições de átomos ligados diretamente ao centro metálico (Cu^{II}) para a formação do SOMO.

Átomo	OA	Contribuições ao SOMO	Σ dos OAs	Σ das contribuições ao SOMO
Cu	s	-0.00772	s	-0.00772
	pz	0.005337	p	0.012508
	px	-0.001565		
	py	0.008735	d	0.507236
	dz2	0.015925		
	dxz	0.132916		
	dyz	0.001142		
	dx2y2	0.06181		
dxy	0.295443			
1 Cl	s	0.001529	s	0.001529
	pz	0.008963	p	0.186985
	px	0.001512		
	py	0.176509		
2 Cl	s	0.001636	s	0.001636
	pz	0.001061	p	0.187803
	px	0.076002		
	py	0.110739		
1 N	s	0.001369	s	0.001369
	pz	0.000568	p	0.003662
	px	0.002104		
	py	0.00099		
2 N	s	0.001211	s	0.001211
	pz	-0.000042	p	0.003401
	px	0.003363		
	py	0.00008		

ORCA 3.0.3 - UKS, TPSS/Def2-TZVP//Def2-SVP

Anexo C – $[\text{Cu}(\text{OMe})(\text{fta})]_6$: Relação entre J (cm^{-1}) e o ângulo formado pela ligação Cu-O-Cu em pontes alcóxido (HANDA, KOGA e KIDA, 1988).

J (cm^{-1})	Ângulo Cu-O-Cu ($^\circ$)
-399.5	104.5
-335	104.2
-422.5	103.8
-139.5	101.5
-400	103.9
-74.5	97.9
-532.5	103.9
-510	104.2
-528	104.7
-515	106.4
-431.5	103.2
-470	103.4
-500.5	103.9
-494	103.9
-32.5	97.8
-70.5	100
-247.5	103.1
-64	98.3
-507.5	103.5
-320	100.7
-267.5	103
-212.5	102.6
-372.5	104.2
-265	99.4

