

# Correlações entre Densidade Eletrônica e Propriedades de Materiais Cristalinos

## Projeto de Pesquisa para efetivação no regime de Dedicção Exclusiva

Prof. Dr. Leonardo H. R. Dos Santos

Departamento de Química – Setor Química Inorgânica  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Janeiro de 2017

### 1) Sumário do Projeto de Pesquisa

Devido aos enormes avanços nas técnicas e na instrumentação de difração de raios X, cada vez mais detalhes da distribuição de densidade eletrônica em materiais cristalinos podem ser revelados com precisão. É, portanto, tentador aplicar esses desenvolvimentos experimentais no estudo de propriedades químicas e físicas que são diretamente relacionadas à densidade eletrônica dos átomos nas moléculas e nos sólidos. Este projeto propõe uma tentativa sistemática de correlacionar as propriedades macroscópicas (elétricas, ópticas, magnéticas, mecânicas, etc) dos cristais diretamente com a estrutura eletrônica dos seus blocos construtores, isto é, átomos, ligações químicas, grupos funcionais ou moléculas. A longo prazo, esperamos encontrar indicadores ou funções, diretamente derivadas da distribuição de densidade eletrônica, capazes de prever quantitativamente tais propriedades, pelo menos de forma empírica ou semi-empírica. Portanto, este projeto pretende contribuir para os campos da racionalização e da engenharia de materiais cristalinos funcionais.

Para os próximos três anos, este projeto focará em propriedades magnéticas de polímeros de coordenação. O objetivo central é desenvolver um modelo de acoplamento magnético baseado inteiramente na distribuição de densidade eletrônica, que seja capaz de estimar quantitativamente a constante de acoplamento entre os centros metálicos nesse tipo de material. Isso certamente representaria um significativo avanço em relação ao modelo qualitativo vigente, no qual o acoplamento se dá por meio de um “contato de Pauli” entre os centros magnéticos, mediado ou não por ligantes em ponte.

Na primeira etapa, análises experimental (via difração de raios X) e teórica (via cálculos DFT) da densidade eletrônica serão usadas para caracterizar as interações eletrônicas que têm potencial para atuarem como mediadoras das interações magnéticas. Então, cálculos DFT, tanto em fase gasosa quanto cristalina, serão usados para estimar as constantes de acoplamento associadas às interações previamente identificadas, permitindo assim a diferenciação entre aquelas determinantes do comportamento magnético, em detrimento daquelas que exercem apenas efeitos marginais nas propriedades macroscópicas (e, portanto, podem ser desprezadas em uma primeira estimativa de relações estrutura eletrônica-propriedades magnéticas). Por fim, o mecanismo particular segundo o qual o acoplamento se processa será investigado, enfatizando a busca por indicadores na função de densidade eletrônica que possam ser correlacionados à magnitude e ao sinal das constantes de acoplamento. Para provar a razoabilidade dessa proposta, um estudo preliminar, realizado pelo Proponente, será brevemente discutido.

---

2. Introdução .....	2
2.1. Pesquisas recentes em Análise de densidade Eletrônica e Propriedades de Materiais.....	2
2.2. Pesquisas recentes em Propriedades de Materiais no Departamento de Química da UFMG.....	7
2.3. Pesquisas em Análise de Densidade Eletrônica realizadas pelo Proponente deste Projeto.....	8
3. Objetivos gerais e de longo prazo.....	11
4. Plano de Pesquisa para os próximos três anos.....	11
4.1. Correlações entre Densidade Eletrônica e Propriedades Magnéticas de Polímeros de Coordenação.....	11
4.2. Objetivos Específicos a curto e médio prazo.....	15
4.3. Seleção, Preparação e Caracterização dos Polímeros de Coordenação Magnéticos.....	16
5. Metodologia para determinação de $\rho(r)$ a partir da Difração de Raios-X.....	17
6. Cronograma de Atividades para os próximos três anos.....	19
7. Condições Materiais de execução da Pesquisa.....	20

## 2) Introdução

### 2.1) Pesquisas recentes em Análise de Densidade Eletrônica e Propriedades de Materiais

A distribuição de densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  é fundamental para o entendimento de grande parte da química e da física. De fato, reações químicas, respostas moleculares a estímulos externos, agregados supramoleculares e propriedades de materiais são apenas alguns fenômenos dependentes da distribuição e do movimento de elétrons. Os químicos frequentemente usam a distribuição de densidade eletrônica não apenas para explicar ligações químicas<sup>1a</sup> ou prever geometrias moleculares (por exemplo, usando o modelo de Repulsão dos Pares Eletrônicos da Camada de Valência),<sup>1b</sup> mas também para sintetizar moléculas (como na descrição mecanística de reações em termos de ataques eletrofílicos ou nucleofílicos). Portanto, a densidade eletrônica é uma espécie de ponte entre a física e a química: as leis da mecânica quântica prevêm a distribuição média e o movimento dos elétrons, enquanto que a química faz uso de um entendimento simplificado da estrutura eletrônica para fabricar materiais funcionais.<sup>2</sup>

A importância conferida à  $\rho(\mathbf{r})$  é devido a sua relação com a energia dos sistemas eletrônicos<sup>3</sup> e ao fato de que é um observável mecânico-quântico. Portanto, densidades eletrônicas podem não apenas ser calculadas *ab initio*, mas também medidas, em particular usando difração de raios X em cristais. A possibilidade de usar raios X para se mapear a distribuição de elétrons em torno dos átomos foi reconhecida logo após o sucesso dos primeiros experimentos de difração.<sup>4</sup> Entretanto, foi apenas no final da década de 1960 que mapas experimentais de *deformação eletrônica* puderam ser visualizados em cristais contendo moléculas simples.<sup>5</sup> A densidade de deformação é a diferença entre a densidade eletrônica total e a superposição de densidades atômicas esféricas. Ela pode ser teórica ou experimental, mas a pro-molécula de referência, formada por átomos esféricos, é sempre teórica. Desde então, o campo da *análise experimental de densidade eletrônica* cresceu substancialmente, primeiro, competindo com as técnicas de primeiros princípios da química quântica, depois, complementando-as.<sup>6</sup> Hoje, densidades eletrônicas (tanto experimentais quanto teóricas) são obtidas para moléculas maiores, frequentemente contendo metais de transição,<sup>7</sup> nos quais os elétrons de valência, mais polarizáveis, são poucos comparado aos elétrons mais internos. Recentemente, também se tornou possível observar a polarização muito mais sutil dos elétrons internos a partir da difração de raios X (em resoluções sub-atômicas).<sup>8</sup> Todos esses progressos foram possíveis devido as fontes de raios X cada vez mais brilhantes, aos detectores cada vez mais sensíveis, e ao advento de novas metodologias de modelagem e refinamento experimentais (por exemplo, funções de onda podem agora ser ajustadas para, não apenas minimizar a energia associada a um dado Hamiltoniano, mas também reproduzir um conjunto de fatores de estrutura proveniente de experimentos de difração).<sup>9</sup>

Progressos análogos ocorreram no campo teórico, principalmente devido à Teoria do Funcional de Densidade (DFT), capaz de fornecer geometrias moleculares precisas a custos computacionais baixos. Cálculos de moléculas grandes, superfícies ou cristais, usando condições de contorno periódicas, são cada vez mais frequentes, e não apenas limitados a compostos inorgânicos mas também abrangendo sistemas metal-orgânicos complexos, incluindo polímeros de coordenação.

Além de técnicas mais precisas, a análise de densidades eletrônicas tem se tornado mais informativa graças ao desenvolvimento da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)<sup>10</sup> e aos progressos na

<sup>1</sup> a) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*; Cornell University Press: New York. 1960. b) Gillespie, R. J.; Hargittai, I. *The VSEPR Model of Molecular Geometry*; Allyn and Bacon: Boston. 1991.

<sup>2</sup> Macchi, P. Electron Density Distribution in Organometallic Materials. *Chimia*. 2009, 63, 29-34.

<sup>3</sup> Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*. 1964, 136, 864-871.

<sup>4</sup> Debye, P. Zerstreuung von Röntgenstrahlen. *Ann. Phys.* 1915, 46, 809-823.

<sup>5</sup> Coppens, P. Comparative X-Ray and Neutron Diffraction Study of Bonding Effects in s-Triazine. *Science*. 1967, 158, 1577-1579.

<sup>6</sup> Macchi, P.; Gillet, J.-M.; Taulelle, F.; Campo, J.; Claiser, N.; Lecomte, C. Modelling the Experimental Electron Density: Only the Synergy of Various Approaches can Tackle the New Challenges. *IUCrj*. 2015, 2, 441-451.

<sup>7</sup> a) Coppens, P. *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*; Oxford University Press: Oxford. 1997. b) Koritsanszky, T. B.; Coppens, P. Chemical Applications of X-ray Charge-Density Analysis. *Chem. Rev.* 2001, 101, 1583-1628.

<sup>8</sup> Jülicher, A.; Tiana, D.; Scherer, W.; Batke, K.; Eickerling, G.; Svendsen, H.; Bindzus, N.; Iversen, B. B. Experimental and Theoretical Charge Density Studies at Subatomic Resolution. *J. Phys. Chem. A*. 2011, 115, 13061-13071.

<sup>9</sup> Jayatilaka, D.; Grimwood, D. J. Wavefunctions derived from Experiment. Motivation and Theory. *Acta Cryst. Sec. A*. 2001, 57, 76-86.

<sup>10</sup> Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford. 1990.

determinação de propriedades eletrostáticas (como energia de interações intermoleculares, momentos elétricos de átomos e de moléculas, potenciais eletrostáticos, etc).<sup>11</sup> O particionamento de  $\rho(\mathbf{r})$  em contribuições atômicas fornece as cargas dos átomos e dos grupos funcionais em um cristal, frequentemente usadas para se antecipar qualitativamente propriedades eletrostáticas (por exemplo, polaridade ou sítios nucleofílicos/eletrofílicos). Uma análise mais avançada do potencial eletrostático pode ser útil para prever o comportamento de um sistema frente a processos de reconhecimento molecular ou reatividade, obviamente de extrema importância em bioquímica e ciência de materiais. Dentre os resultados mais relevantes está o entendimento de ligações envolvido metais de transição, como por exemplo, a coordenação a ligantes orgânicos e inorgânicos,<sup>12</sup> a formação de interações agósticas<sup>13</sup> e de ligações metal-metal,<sup>14</sup> além da compreensão das chamadas interações fracas, que incluem as ligações de hidrogênio,<sup>15</sup> halogênio,<sup>16</sup> e recentemente a ligação de calcogênio.<sup>17</sup> A maioria dessas análises são possíveis a partir de qualquer função  $\rho(\mathbf{r})$ , seja ela advinda de um cálculo mecânico-quântico ou de uma função de onda ajustada ao experimento de difração,<sup>9</sup> seja de um refinamento multipolar, ou mesmo de uma densidade numérica (em um *grid*) proveniente de métodos de máxima entropia (MEM).<sup>18</sup> Entretanto, algumas quantidades, como índices de localização/delocalização, funções de delocalização eletrônica,<sup>19</sup> etc necessitam da matriz de densidade completa (cujo traço é  $\rho(\mathbf{r})$ ) para serem estimadas. De qualquer forma, todos esses resultados atraem atenção por confirmarem o fato de que informações qualitativas e quantitativas sobre a interação entre átomos e/ou moléculas podem ser obtidas usando a análise de densidade eletrônica.

A formação de importantes centros de pesquisa e redes de colaboração têm incentivado significativamente os avanços mais recentes em análises de densidade eletrônica, principalmente aqueles aplicados à química, ciência de materiais e bioquímica. Em particular:

a) De 2006 a 2012, os Profs. D. Stalke (Univ. Göttingen), P. Luger (Univ. Berlin) e W. Scherer (Univ. Augsburg) lideraram uma rede de mais de 20 grupos de pesquisa financiados pela agência alemã Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) com o objetivo de combinar a análise de densidade eletrônica aos campos de química sintética, catálise, ciência de materiais e ciências biológicas. Graças ao sucesso desse projeto, novos grupos de pesquisa surgiram na Alemanha: Drs. B. Dittrich (Univ. Hamburg/Göttingen; novos modelos para refinamento de densidade eletrônica),<sup>20</sup> G. Eickerling (Univ. Augsburg; densidade eletrônica e efeitos relativísticos em materiais funcionais),<sup>21</sup> e S. Grabowsky (Univ. Bremen; densidade eletrônica e reações químicas).<sup>22</sup>

b) Em 2009, Prof. B. Iversen iniciou as atividades do Centro de Pesquisas em Cristalografia de Materiais, na Universidade de Aarhus (Dinamarca), financiado pela Fundação Nacional Dinamarquesa para Ciência, e com várias colaborações ao redor do mundo, incluindo o laboratório síncrotron SPRING8 (Japão) e a Divisão de Espalhamento de Nêutrons do Laboratório Oak Ridge (Estados Unidos). O centro adota diversas técnicas, incluindo análises de densidade eletrônica experimental e teórica para investigar materiais funcionais. De

<sup>11</sup> a) Spackman, M. A. Molecular Electric Moments from X-ray Diffraction Data. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1769-1797. b) Volkov, A.; King, H. F.; Coppens, P.; Farrugia, L. J. On the Calculation of the Electrostatic Potential, Electric Field and Electric Field Gradient from the Aspherical Pseudo-atom Model. *Acta Cryst. Sec. A.* **2006**, *62*, 400-408.

<sup>12</sup> Macchi, P.; Sironi, A. Chemical Bonding in Transition Metal Carbonyl Clusters: Complementary Analysis of Theoretical and Experimental Electron Densities. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238*, 383-412.

<sup>13</sup> Scherer, W.; McGrady, G. S. Agostic Interactions in d0 Metal Alkyl Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 1782-1806.

<sup>14</sup> Farrugia, L. J.; Macchi, P. Bond Orders in Metal-Metal Interactions through Electron Density Analysis. *Struct. Bonding (Berlin)*. **2012**, *146*, 127-158.

<sup>15</sup> Gilli, G.; Gilli, P. *The Nature of the Hydrogen Bond*; Oxford University Press: Oxford. **2009**.

<sup>16</sup> Bui, T. T. T.; Dahaoui, S.; Lecomte, C.; Desiraju, G. R.; Espinosa, E. The Nature of the Halogen-Halogen Interactions: A Model Derived from Experimental Charge-Density Analysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3838-3841.

<sup>17</sup> Wang, W.; Ji, B.; Zhang, Y. Chalcogen Bond: A Sister Noncovalent Bond to Halogen Bond. *J. Phys. Chem. A*. **2009**, *113*, 8132-8135.

<sup>18</sup> Roversi, P.; Irwin, J. J.; Bricogne, G. Accurate Charge-Density Studies as an Extension of Bayesian Crystal Structure Determination. *Acta Cryst. Sec. A*. **1998**, *54*, 971-996.

<sup>19</sup> a) Bader, R. F. W.; Stephens, M. E. Spatial Localization of the Electronic Pair and Number Distributions in Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7391-7399. b) Kohout, M. A. A Measure of Electron Localizability. *Int. J. Quant. Chem.* **2004**, *97*, 651-658. c) Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. A Simple Measure of Electron Localization in Atomic and Molecular Systems. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397-5403.

<sup>20</sup> Dittrich, B.; Sze, E.; Holstein, J. J.; Hübschle, C. B.; Jayatilaka, D. Crystal-Field Effects in L-Homoserine: Multipoles versus Quantum Chemistry. *Acta Cryst. Sec. A*. **2012**, *68*, 435-442.

<sup>21</sup> Batke, K.; Eickerling, G. Determination of Relativistic Effects from X-ray Structure Factors. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 071101.

<sup>22</sup> Grabowsky, S.; Weber, M.; Jayatilaka, D.; Chen, Y.-S.; Grabowski, M. T.; Brehme, R.; Hesse, M.; Schirmeister, T.; Luger, P. Reactivity Differences between  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyls and Hydrazones Investigated by Experimental and Theoretical Electron Density Localizability Analyses. *J. Phys. Chem. A*. **2011**, *115*, 12715-12732.

particular importância são os estudos em materiais inorgânicos ou metal-orgânicos porosos, e a investigação de compostos termoelétricos e magnéticos.<sup>23</sup>

c) Uma rede de colaboração foi instituída na França a fim de se combinar pesquisas em densidade de carga, spin e momento, o que implica em uma modelagem conjunta dos espalhamentos de raios X, de nêutrons polarizados e Compton. O resultado mais significativo até agora foi o desenvolvimento de um modelo de refinamento multipolar capaz de estimar simultaneamente as densidades eletrônicas de carga e de spin em cristais,<sup>24</sup> obviamente com aplicações promissoras para a descrição detalhada de materiais magnéticos. A rede é centrada na Universidade de Lorraine e liderada pelo Prof. C. Lecomte e pelos Drs. M. Deutsch e N. Claiser.

Diversos outros grupos de pesquisa têm contribuído ativamente para o sucesso das análises de densidade eletrônica, com impactos profundos em ciência e engenharia de materiais cristalinos. As linhas de investigação mais importantes incluem:

a) *Novos modelos para extrair informações sobre estruturas eletrônicas a partir dos dados de difração.* Diversas pesquisas se dedicam à extensão ou à substituição dos tradicionais modelos de densidade atômica multipolar.<sup>25</sup> Exemplos de extensão do modelo multipolar são os refinamentos conjuntos de densidade de carga e de spin, usando intensidades combinadas de difração de raios X e de nêutrons polarizados,<sup>24</sup> ou os refinamentos de densidade eletrônica das camadas mais internas (caroço) dos átomos.<sup>8,26</sup> Modelos alternativos aos multipolares incluem aqueles baseados no refinamento de toda a matriz de densidade.<sup>27</sup> Um enorme avanço consiste na possibilidade de se ajustar orbitais moleculares a dados de difração de raios X, produzindo assim uma *função de onda "constringida" a dados experimentais (XC-WFN)*.<sup>9</sup> Mais recentemente, Dr. A. Genoni (Univ. Lorraine) aplicou uma técnica de localização de orbitais a essas funções,<sup>28</sup> com o objetivo de recuperar a descrição local (isto é, atômica e de grupos funcionais) de  $\rho(\mathbf{r})$ , que embora seja típica de expansões multipolares, é inevitavelmente perdida quando orbitais canônicos (em geral delocalizados sobre todo o sistema) são usados para descrever a função de onda. O Refinamento de Átomos de Hirshfeld (HAR)<sup>29a</sup> é outra alternativa promissora ao modelo multipolar. A técnica permite comparar resultados experimentais diretamente com aqueles provenientes de cálculos DFT, usando a estratégia iterativa de Hirshfeld,<sup>29b</sup> além de fornecer um tratamento consideravelmente mais preciso para átomos de hidrogênio, frequentemente descritos com imprecisão em um modelo de densidade multipolar, devido ao baixo poder de espalhamento de raios X associado a esses átomos. Neste sentido, Prof. A. Pinkerton (Univ. Toledo, Estados Unidos) têm demonstrado que os modelos multipolares tradicionais também são capazes de estimar posições e parâmetros de deslocamento atômicos para H, desde que a medida de difração inclua altíssimas redundância e resolução.<sup>30</sup> A possibilidade de se extrair informações precisas sobre a vibração

<sup>23</sup> a) Poulsen, R. D.; Jorgensen, M. R. V.; Overgaard, J.; Larsen, F. K.; Morgenroth, W. G.; Graber, T.; Chen, Y.-S.; Iversen, B. B. Synchrotron X-ray Charge-Density Study of Coordination Polymer  $[\text{Mn}(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ . *Chemistry Eur. J.* **2007**, *13*, 9775-9790. b) Kastbjerg, S.; Uvarov, C. A.; Kauzlarich, S. M.; Nishibori, E.; Spackman, M. A.; Iversen, B. B. Multi-temperature Synchrotron Powder X-ray Diffraction Study and Hirshfeld Surface Analysis of Chemical Bonding in the Thermoelectric Zintl Phase  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ . *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3723-3730. c) Schmokel, M. S.; Bjerg, L.; Overgaard, J.; Larsen, F. K.; Madsen, G. K. H.; Sugimoto, K.; Takata, M.; Iversen, B. B. Pushing X-ray Electron Densities to the Limit: Thermoelectric  $\text{CoSb}_3$ . *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1503-1506.

<sup>24</sup> Deutsch, M.; Gillon, B.; Claiser, N.; Gillet, J.-M.; Lecomte, C.; Souhassou, M. First Spin-resolved Electron Distributions in Crystals from Combined Polarized Neutron and X-ray Diffraction Experiments. *IUCr* **2014**, *1*, 194-199.

<sup>25</sup> a) Stewart, R. F. Electron Population Analysis with Rigid Pseudo-atoms. *Acta Cryst. Sec. A.* **1976**, *32*, 565-574. b) Kurki-Suonio, K. Site-symmetrized Expressions of Structure Amplitudes. *Acta Cryst. Sec. A.* **1970**, *26*, 458-459. c) Hansen, N. K.; Coppens, P. Testing Aspherical Atom Refinements in Small-Molecule Data Sets. *Acta Cryst. Sec. A.* **1978**, *34*, 909-921; d) Hirshfeld, F. L. Spatial Partitioning of Charge Density. *Isr. J. Chem.* **1977**, *16*, 198-201.

<sup>26</sup> Scherer, W.; Fischer, A.; Eickerling, G. The Experimental Density Perspective of Chemical Bonding. In *The Chemical Bond: Fundamental Aspects of Chemical Bonding*. Eds. Frenking, G.; Shaik, S. Wiley-VCH: Weinheim. **2014**.

<sup>27</sup> Gillet, J. M.; Koritsanszky, T. Past, Present and Future of Charge Density and Density Matrix Refinements. In *Modern Charge Density Analysis*. Eds. Gatti, C.; Macchi, P. Springer: Netherlands. **2012**.

<sup>28</sup> a) Genoni, A. Molecular Orbitals Strictly Localized on Small Fragments from X-ray Diffraction Data. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, *4*, 1093-1099. b) Genoni, A. X-ray Constrained Extremely Localized Molecular Orbitals: Theory and Critical Assessment of the New Technique. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 3004-3019.

<sup>29</sup> a) Woinska, M.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A.; Edwards, A. J.; Dominiak, P. M.; Wozniak, K.; Nishibori, E.; Sugimoto, K.; Grabowsky, S. Hirshfeld Atom Refinement to Model Strong Hydrogen Bonds. *Acta Cryst. Sec. A.* **2014**, *70*, 483-498. b) Bultinck, P.; Van Alsenoy, C.; Ayers, P. W.; Carbó-Dorca, R. Critical Analysis and Extension of the Hirshfeld Atoms in Molecules. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 144111.

<sup>30</sup> Zhurov, V. V.; Zhurova, E. A.; Stasch, A. I.; Pinkerton, A. A. Importance of the Consideration of Anharmonic Motion in Charge-Density Studies: A Comparison of Variable-Temperature Studies on Two Explosives, RDX and HMX. *Acta Cryst. Sec. A.* **2011**, *67*, 160-173.

térmica dos átomos de H a partir da difração de raios X também tem sido investigada pelo Prof. A. Madsen (Univ. Copenhagen, Dinamarca).<sup>31</sup> Testar diversos modelos de  $\rho(\mathbf{r})$  constitui uma parte central deste projeto de pesquisa, a fim de garantir as melhores estimativas das propriedades dos materiais investigados.

b) *Novas ferramentas para analisar e melhorar a qualidade dos dados experimentais.* Dr. J. Henn (Univ. Bayreuth, Alemanha)<sup>32</sup> e Prof. A. Pinkerton<sup>33</sup> propuseram indicadores estatísticos para o controle de qualidade das intensidades coletadas e dos modelos refinados. O cálculo desses parâmetros se tornou prática comum não apenas em estudos de densidade eletrônica, mas também em determinação de estruturas cristalinas. Hoje, é possível a detecção de deficiências sutis tanto nos dados de difração quanto nos modelos de refinamento, que não podiam ser observadas no passado recente. Essas ferramentas serão extensivamente usadas na execução deste projeto para garantir a derivação de funções  $\rho(\mathbf{r})$  com precisão quantitativa.

c) *Interações intermoleculares.* Os conceitos de *organização supramolecular* e de *reconhecimento molecular* são dominantes na química atual.<sup>34</sup> Portanto, a interpretação correta e a análise das interações envolvidas são essenciais. Dentre as contribuições mais relevantes para o campo da densidade eletrônica de materiais encontram-se não apenas as chamadas superfícies de Hirshfeld (universalmente adotadas por cristalógrafos e químicos do estado sólido),<sup>35a</sup> mas também outros indicadores, como aqueles desenvolvidos pelo Dr. C. Gatti (Univ. Milão, Itália)<sup>35b</sup> ou pelos Profs. A. Péndas (Univ. Oviedo, Espanha)<sup>35c</sup> e M. Spackman (Univ. West Australia).<sup>35d</sup> O grupo do Prof. T. Guru-Row (Instituto Indiano de Ciência)<sup>36</sup> tem sistematicamente investigado as interações fracas que formam os blocos supramoleculares de materiais orgânicos. Dr. S. Pillet (Univ. Lorraine, França) tem, por outro lado, focado em interações governadas por acoplamento magnético, investigando as distribuições de spin em cristais orgânicos e metal-orgânicos.<sup>37</sup> A investigação cuidadosa de interações intra- e intermoleculares mediando acoplamentos magnéticos é um dos pontos chave da pesquisa aqui proposta.

d) *Reatividade química.* Conforme antecipado, o conhecimento de  $\rho(\mathbf{r})$  do estado fundamental de um sistema oferece a possibilidade de mapear sítios potencialmente ávidos por cargas negativas ou positivas, por exemplo analisando o potencial eletrostático.<sup>11b</sup> Alguns trabalhos têm ido mais longe, considerando o campo gradiente do potencial eletrostático (isto é, o campo elétrico) em uma espécie de QTAIM modificada.<sup>38</sup> Naturalmente, essas análises consideram interações *duras*, ou seja, aquelas controladas por momentos eletrostáticos, entre nucleófilos e eletrófilos. Por outro lado, indicadores ou funções baseados em polarizabilidades ofereceriam a possibilidade de analisar interações *moles*, ou seja, aquelas estritamente controladas por orbitais atômicos e/ou moleculares. Com relação a materiais organometálicos, o Prof. W. Scherer (Univ. Augsburg, Alemanha) tem enfatizado a relevância das informações que podem ser obtidas através de estudos cuidadosos da função  $\rho(\mathbf{r})$  e de seu gradiente associado, por exemplo para a localização de *sítios ácidos* ou *básicos* e sua correlação com a reatividade daqueles compostos.<sup>39</sup> Embora estudos de reatividade estejam inicialmente fora do escopo deste projeto, os indicadores e funções correlacionáveis podem ser diretamente obtidos das estimativas de  $\rho(\mathbf{r})$  propostas aqui.

<sup>31</sup> a) Madsen, A. Ø. SHADE web server for Estimation of Hydrogen Anisotropic Displacement Parameters. *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 757-758. b) Madsen, A. Ø.; Hoser, A. A. SHADE3 server: A Streamlined Approach to Estimate H-Atom Anisotropic Displacement Parameters using Periodic ab initio Calculations or Experimental Information. *J. Appl. Cryst.* **2014**, *47*, 2100-2104.

<sup>32</sup> a) Henn, J.; Meindl, K. About Systematic Errors in Charge-Density Studies. *Acta Cryst. Sec. A* **2014**, *70*, 248-256. b) Henn, J.; Meindl, K. More about Systematic Errors in Charge-Density Studies. *Acta Cryst. Sec. A* **2014**, *70*, 499-513. c) Henn, J.; Schönleber, A. More about Residual Values. *Acta Cryst. Sec. A* **2013**, *69*, 549-558.

<sup>33</sup> Zhurov, V. V.; Zhurova, E. A.; Pinkerton, A. A. Optimization and Evaluation of Data Quality for Charge Density Studies. *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 340-349.

<sup>34</sup> Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*; Wiley-VCH: Weinheim. **1995**.

<sup>35</sup> a) Spackman, M.A.; Jayatilaka, D. Hirshfeld Surface Analysis. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19-32. b) Bader, R. F. W.; Gatti, C. A Green's Function for the Density. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 233-238. c) Blanco, M. A.; Martín Péndas, A.; Francisco, E. Interacting Quantum Atoms: A Correlated Energy Decomposition Scheme Based on the Quantum Theory of Atoms in Molecules. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 1096-1109. d) Turner, M. J.; Thomas, S. P.; Shi, M. W.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. Energy Frameworks: Insights into Interaction Anisotropy and the Mechanical Properties of Molecular Crystals. *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 3735-3738.

<sup>36</sup> Hathwar, V. R.; Pal, R.; Guru Row, T. N. Charge Density Analysis of Crystals of Nicotinamide with Salicylic Acid and Oxalic Acid: An Insight into the Salt to Cocrystal Continuum. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3306-3310.

<sup>37</sup> Pillet, S.; Souhassou, M.; Mathonière, C.; Lecomte C. Electron Density Distribution of an Oxamate Bridged Mn(II)-Cu(II) Bimetallic Chain and Correlation to Magnetic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1219-1228.

<sup>38</sup> Mata, I.; Molins, E.; Alkorta, I.; Espinosa, E. Topological Properties of the Electrostatic Potential in Weak and Moderate N...H Hydrogen Bonds. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6425-6433.

<sup>39</sup> Scherer, W.; Hauf, C.; Presnitz, M.; Scheidt, E.-W.; Eickerling, G.; Eyert, V.; Hoffmann, R.-D.; Rodewald, U. C.; Hammerschmidt, A.; Vogt, C.; Pöttgen, R. Superconductivity in Quasi One Dimensional Carbides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1578-1582.

e) *Racionalização de propriedades de materiais.* Grupos de pesquisa têm investigado correlações entre propriedades de materiais cristalinos e suas distribuições de densidade eletrônica, alguns com foco em materiais inorgânicos supercondutores<sup>39</sup> ou termoelétricos.<sup>23b,c</sup> Além disso, estudos têm sido realizados em materiais ópticos usando a técnica XC-WFN.<sup>40</sup> De fato, enquanto previsões de *propriedades dielétricas* por primeiros princípios requerem cálculos periódicos, cristais moleculares são frequentemente problemáticos devido ao tamanho dos cromóforos orgânicos. Como os cálculos sob condições de contorno periódicas se tornam demasiadamente dispendiosos, vários métodos foram introduzidos para estimar o tensor dielétrico de um cristal molecular através de perturbações na polarizabilidade das moléculas componentes, que pode ser calculada em estado isolado (fase gasosa) ou via XC-WFN. No *modelo do gás orientado*,<sup>41</sup> cálculos de moléculas isoladas são realizados, e as polarizabilidades moleculares são somadas usando as orientações moleculares no cristal, através de simetrias rotacionais e translacionais. Esse é um tipo de “aproximação de ordem zero”, já que susceptibilidades e índices de refração são severamente subestimados. Enquanto diversas outras aproximações levam em conta o *campo elétrico local induzido* em uma molécula devido as demais (portanto levando em conta a indução eletrostática pontual de uma molécula sobre a outra),<sup>42</sup> a maioria desses métodos ainda assume que a força das interações intermoleculares é desprezível em relação àquela das interações intramoleculares (portanto desprezam a polarização provocada na  $\rho(\mathbf{r})$  de uma molécula devido a presença de densidades eletrônicas na vizinhança cristalina). Por outro lado, no método mais sofisticado, o do *agregado molecular*,<sup>43</sup> interações intermoleculares são parcialmente levadas em conta através de um cálculo *ab initio* em fase gasosa de um cluster de moléculas extraído do cristal. As polarizabilidades moleculares são calculadas por meio da aplicação de um esquema de particionamento, como QTAIM, e então são usadas na estimativa das propriedades dielétricas do cristal. Várias dessas técnicas serão utilizadas neste projeto para descrever as propriedades dos blocos construtores (fragmentos moleculares) dos sistemas investigados.

f) *Correlação entre densidade eletrônica e propriedades de materiais magnéticos.* De particular interesse para este projeto é a racionalização de propriedades magnéticas de materiais cristalinos usando as técnicas de análise de  $\rho(\mathbf{r})$ . Diversas investigações estruturais têm sido realizadas em magnetos moleculares orgânicos e metal-orgânicos (embora, nos últimos, claramente concentradas em sistemas dinucleares com ligantes em ponte)<sup>44</sup> com o objetivo de estabelecer correlações entre as *constantes de acoplamento magnético* e parâmetros geométricos das moléculas. Notavelmente, distâncias metal-metal ou ângulos formados entre centros metálicos e ligantes em ponte são frequentemente considerados para o entendimento empírico dos mecanismos de acoplamento.<sup>44a,b,c</sup> Por outro lado, apenas alguns estudos têm sido realizados objetivando correlacionar o comportamento magnético com as propriedades eletrônicas obtidas experimentalmente por difração de raios X. Os grupos mais

<sup>40</sup> a) Whitten, A. E.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. Effective Molecular Polarizabilities and Crystal Refractive Indices Estimated from X-ray Diffraction Data. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 174505. b) Jayatilaka, D.; Munshi, P.; Turner, M. J.; Howard, J. A. K.; Spackman, M. A. Refractive Indices for Molecular Crystals from the Response of X-ray Constrained Hartree-Fock Wave Functions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7209-7218. c) Hickstein, D. D.; Cole, J. M.; Turner, M. J.; Jayatilaka, D. Modeling Electron Density Distributions from X-ray Diffraction to Derive Optical Properties: Constrained Wave Function versus Multipole Refinement. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 064108.

<sup>41</sup> Chemla, D. S.; Oudar, J. L.; Jerphagnon, J. Origin of the Second-Order Optical Susceptibilities of Crystalline Substituted Benzene. *Phys. Rev. B.* **1975**, *12*, 4534.

<sup>42</sup> a) Dunmur, D. A. The Local Electric Field in Anisotropic Molecular Crystals. *Mol. Phys.* **1972**, *23*, 109-115. b) Cummins, P. G.; Dunmur, D. A.; Munn, R. W.; Newham, R. J. Applications of the Ewald method. I. Calculation of Multipole Lattice Sums. *Acta Cryst. Sec. A.* **1976**, *32*, 847-853.

<sup>43</sup> Champagne, B.; Bishop, D. M. Calculations of Nonlinear Optical Properties for the Solid State. *Adv. Chem. Phys.* **2003**, *126*, 41-92.

<sup>44</sup> a) Crawford, V. H.; Richardson, H. W.; Wasson, J. R.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. Relation between the Singlet-Triplet Splitting and the Copper-Oxygen-Copper Bridge Angle in Hydroxo-Bridged Copper Dimers. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2107-2110. b) Laborda, S.; Clérac, R.; Anson, C. E.; Powell, A. K. Intra and Intermolecular Magnetic Interactions in a Series of Dinuclear Cu(II)/hxta Complexes {[I<sub>5</sub>hxta = N,N'-2-hydroxy-1,3-xylylene)-bis-(N-carboxymethylglycine)}: Correlation of Magnetic Properties with Geometry. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5931-5943. c) Cauchy, T.; Ruiz, E.; Jeannin, O.; Nomura, M.; Fourmigué, M. Strong Magnetic Interactions through Weak Bonding Interactions in Organometallic Radicals: Combined Experimental and Theoretical Study. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8858-8866. d) Manson, J. L.; Conner, M. M.; Schlueter, J. A.; McConnell, A. C.; Southerland, H. I.; Pratt, F. L.; Singleton, J.; McDonald, R. D.; Lee, C.; Whangbo, M.-H. Experimental and Theoretical Characterization of the Magnetic Properties of CuF<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(pyz) (pyz = pyrazine): A Two-Dimensional Quantum Magnet Arising from Supersuperexchange Interactions through Hydrogen Bonded Paths. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7408-7416. e) Walsh, J. P. S.; Sproules, S.; Chilton, N. F.; Barra, A.-L.; Timco, G. A.; Collison, D.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P. On the Possibility of Magneto-Structural Correlations: Detailed Studies of Dinickel Carboxylate Complexes. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8464-8472.

ativos nesta área são certamente aqueles liderados pelo Prof. C. Lecomte (Univ. Lorraine)<sup>37,45</sup> e pelo Dr. J. Overgaard (Univ. Aarhus).<sup>46</sup> Em particular, a análise de densidade eletrônica usando QTAIM tem se mostrado útil porque a ocupação dos orbitais-d dos centros metálicos (obtida tanto teórica quanto experimentalmente),<sup>47</sup> juntamente com medidas de susceptibilidades magnéticas, permitem inferir sobre o mecanismo de magnetização. Além disso, a *densidade de spin eletrônico* é potencialmente disponível a partir de difração de nêutrons polarizados em cristais e, conforme antecipado, esforços têm sido realizados para desenvolver software e hardware para o refinamento simultâneo das densidades eletrônicas de carga e spin, através do uso conjunto dos espalhamentos de raios X e nêutrons.<sup>24</sup> Um dos objetivos centrais deste projeto é a exploração de  $\rho(\mathbf{r})$ , bem como das técnicas emergentes aqui citadas, para a racionalização e previsão do comportamento magnético de diversos materiais cristalinos.

Por fim, o grande potencial da análise de densidade eletrônica para ciência de materiais pode ser ilustrado pela conexão entre  $\rho(\mathbf{r})$  e a engenharia de novos materiais em fases cristalinas, uma área frequentemente chamada de *engenharia de cristais*.<sup>48</sup> Como discutido por Spackman,<sup>49</sup> o desenvolvimento racional de materiais implica na seleção de funcionalidades moleculares específicas, e em seu arranjo em sistemas periodicamente homogêneos. Algumas funções e indicadores, diretamente disponíveis da análise de densidade eletrônica, podem ser usados para a compreensão do papel de um dado grupo funcional na determinação de propriedades particulares dos materiais.

Pesquisas contemporâneas em análise de densidade eletrônica abrangem um amplo espectro de investigações experimentais e teóricas. Cristalização, análise morfológica e polimorfismo, racionalização de estruturas supramoleculares, determinação e previsão de estruturas cristalinas, e medidas de propriedades térmicas, magnéticas, ópticas lineares e não lineares, têm o foco comum no planejamento racional de materiais cristalinos com propriedades químicas e físicas desejáveis. Conclusões fundamentais dessas pesquisas exploram as maneiras pelas quais os materiais são formados a partir de seus átomos, grupos funcionais, moléculas e ligações químicas.

## 2.2) Pesquisas recentes em Propriedades de Materiais no Departamento de Química da UFMG

No Departamento de Química, propriedades de materiais cristalinos têm sido intensamente pesquisadas por alguns grupos, enquanto que outros frequentemente reduzem a ciência cristalográfica ao serviço de determinação estrutural. Seguindo a antiga linha de pesquisa em *cristalografia de ligações de hidrogênio*, estabelecida pelo Prof. Nelson G. Fernandes, a Profa. Renata Diniz e o Prof. Heitor A. De Abreu têm correlacionado parâmetros estruturais e eletrônicos de interações intra- e intermoleculares em cristais com diversas características observadas em seus espectros Raman e de infravermelho (tanto teóricos quanto experimentais).<sup>50</sup>

<sup>45</sup> a) Pillet, S.; Souhassou, M.; Lecomte, C. Electron Density Studies of Molecular Magnetic Materials. *Acta Cryst. Sec. A*. **2004**, *60*, 455-464. b) Ziesel, R.; Stroh, C.; Heise, H.; Kohler, F. H.; Turek, P.; Clauser, N.; Souhassou, M.; Lecomte, C. Strong Exchange Interactions between Two Radicals Attached to Nonaromatic Spacers Deduced from Magnetic, EPR, NMR and Electron Density Measurements. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12604-12613.

<sup>46</sup> a) Overgaard, J.; Walsh, J. P.; Hathwar, V. R.; Jorgensen, M. R. V.; Hoffman, C.; Platts, J. A.; Piltz, R.; Winpenny, R. E. P. Relationships between Electron Density and Magnetic Properties in Water-Bridged Dimetal Complexes. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11531-11539. b) Overgaard, J.; Hibbs, D. E.; Rentschler, E.; Timco, G. A.; Larsen, F. K. Experimental and Theoretical Electron Density Distribution and Magnetic Properties of the Butterfly-like Complex  $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_8(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me})_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7593-7601.

<sup>47</sup> Holladay, A.; Leung, P. C.; Coppens, P. Generalized Relations between d-Orbital Occupancies of Transition-Metal Atoms and Electron-Density Multipole Population Parameters from X-ray Diffraction Data. *Acta Cryst. Sec. A*. **1983**, *39*, 377-387.

<sup>48</sup> Macchi, P. Crystallographic Approaches for the Investigation of Molecular Materials: Structure Property Relationships and Reverse Crystal Engineering. *Chimia*. **2014**, *68*, 31-37.

<sup>49</sup> Spackman, M. A. Charge Densities and Crystal Engineering. In *Modern Charge-Density Analysis*. Eds. Gatti, C.; Macchi, P. Springer: Netherlands. **2012**.

<sup>50</sup> a) Diniz, R.; De Abreu, H. A.; De Almeida, W. B.; Sansiviero, M. T. C.; Fernandes, N. G. X-ray Crystal Structure of Triaquacopper(II) Dihydrogen 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylate Trihydrate and Raman Spectra of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , and  $\text{Fe}^{2+}$  Salts of 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic (Pyromellitic Acid). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1115-1123. b) Diniz, R.; De Abreu, H. A.; De Almeida, W. B.; Fernandes, N. G.; Sansiviero, M. T. C. Vibrational Spectra of Na, K,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  Salts of 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic (Pyromellitic) Acid: A Short Hydrogen Bond Evidence. *Spectrochimica Acta A*. **2005**, *61*, 1747-1757. c) Diniz, R.; Dantas, M. S.; Fernandes, N. G.; Sansiviero, M. T. C. A Short Hydrogen Bond Investigation by Polarized Raman Spectra of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  Salts of Pyromellitic Acid. *Spectrochimica Acta A*. **2007**, *67*, 372-377.

Mais recentemente, as suas pesquisas em *polímeros de coordenação*<sup>51a</sup> e em *hidróxidos inorgânicos lamelares*<sup>51b</sup> têm se concentrado nas estruturas mais promissoras para armazenamento de moléculas de gás e para catálise, respectivamente. Análises estruturais usando difração de raios X por monocristal têm sido realizadas pelo Prof. Bernardo L. Rodrigues em amostras naturais de alguns *minerais* contendo Nióbio e Tântalo. Esses estudos são particularmente desafiadores devido ao processo de extração dos cristais da matriz rochosa, e ao fato de que a sua cristalinidade é em geral inferior àquela de cristais sintetizados sob condições controladas. A Profa. Cynthia L. M. Pereira tem recentemente se dedicado ao estabelecimento de relações empíricas entre as estruturas cristalinas, as propriedades magnéticas, e os diversos fatores sintéticos capazes de controlar a engenharia de cristais formados por *complexos metálicos* com ligantes do tipo oxamato. Em particular, efeitos de solvente,<sup>52a</sup> pH<sup>52b</sup> e temperatura<sup>52c</sup> têm se mostrado determinantes não apenas da *dimensionalidade* (0-3D) *estrutural* dos complexos/polímeros, mas também de sua *dimensionalidade magnética*. De fato, as interrelações entre as interações intra- e intermoleculares de diferentes energias em um composto de coordenação podem ser tais a gerar comportamentos magnéticos distintos daqueles esperados pela dimensionalidade da estrutura (em geral caracterizada pelas ligações covalentes mais fortes), variando desde 0D (como em complexos magnéticos binucleares), 1-2D (como em polímeros apresentando apenas direções, ou planos magnéticos), até 3D (como em cristais ferromagnéticos). Do ponto de vista computacional, o Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica, liderado pelo Prof. Hélio A. Duarte tem se dedicado tanto ao entendimento da estabilidade e reatividade química de vários *cristais e superfícies inorgânicas*, por exemplo, recentemente o mineral covelita (CuS),<sup>53</sup> quanto à investigação de processos físicos e químicos em solução.<sup>54</sup> O grupo faz uso intenso de cálculos DFT sob condições de contorno periódicas, e a QTAIM tem sido indispensável, não apenas para o entendimento da natureza química das interações presentes, mas também para correlacionar observações macroscópicas, como planos de clivagem,<sup>53a</sup> com a estrutura eletrônica do estado fundamental daqueles materiais.

Embora diversos grupos no Departamento de Química da UFMG estejam diretamente interessados nas relações entre estrutura (eletrônica) e funcionalidades de materiais cristalinos, atualmente nenhum deles emprega a técnica de análise de  $\rho(\mathbf{r})$  como descrita neste projeto. Assim, ao mesmo tempo que não há sobreposição entre os trabalhos propostos aqui e aqueles já executados no Departamento, as condições para colaboração são maximizadas.

### 2.3) Pesquisas em Análise de Densidade Eletrônica realizadas pelo Proponente deste Projeto

Prof. Leonardo H. R. Dos Santos tem construído sua carreira no campo de química do estado sólido e cristalografia. Em particular, tem contribuído para as áreas de química estrutural e análise de densidade eletrônica. Até Fevereiro/2017 atuará como pesquisador pós-doutoral no grupo liderado pelo Prof. A. Pinkerton, na Universidade de Toledo (Estados Unidos), financiando pelo CNPq. Anteriormente, foi estudante de doutorado no grupo de Cristalografia Química da Universidade de Berna (Suíça), trabalhando sob a supervisão do Dr. P. Macchi, em um projeto intitulado “Propriedades de Materiais Orgânicos e Organometálicos a partir de Determinações de Densidade Eletrônica”, financiado pela Fundação Suíça para

<sup>51</sup> a) Franco, C. H. J.; Do Carmo, W. R.; De Almeida, F. B.; De Abreu, H. A.; Diniz, R. 1,2,3- and 1,2,4-Benzenetricarboxylic Ligands: Investigation of Unusual 2D and 3D Polymeric Nets with Potassium Ion. *Struct. Chem.* **2015**, *26*, 773-783. b) Chagas, L. H.; De Carvalho, G. S. G.; Do Carmo, W. R.; San Gil, R. A. S.; Chiaro, S. S. X.; Leitão, A. A.; Diniz, R.; De Sena, L. A.; Achete, C. A. MgCoAl and NiCoAl LDHs Synthesized by the Hydrothermal Urea Hydrolysis Method: Structural Characterization and Thermal Decomposition. *Mat. Res. Bull.* **2015**, *64*, 207-215.

<sup>52</sup> a) Oliveira, W. X. C.; Pinheiro, C. B.; da Costa, M. M.; Fontes, A. P. S.; Nunes, W. C.; Lloret, F.; Julve, M.; Pereira, C. L. M. Crystal Engineering Applied to Modulate the Structure and Magnetic Properties of Oxamate Complexes Containing the [Cu(bpc)]<sup>+</sup> Cation. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 4094-4107. b) Do Pim, W. D.; Oliveira, W. X. C.; Ribeiro, M. A.; de Faria, É. N.; Teixeira, I. F.; Stumpf, H. O.; Lago, R. M.; Pereira, C. L. M.; Pinheiro, C. B.; Figueiredo-Júnior, J. C. D.; Nunes, W. C.; de Souza, P. P.; Pedroso, E. F.; Castellano, M.; Cano, J.; Julve, M. A pH-Triggered Bistable Copper(II) Metacycle as a Reversible Emulsion Switch for Biphasic Processes. *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 10778-10780. c) Oliveira, W. X. C.; Ribeiro, M. A.; Pinheiro, C. B.; da Costa, M. M.; Fontes, A. P. S.; Nunes, W. C.; Cangussu, D.; Julve, M.; Stumpf, H. O.; Pereira, C. L. M. Palladium(II)-Copper(II) Assembling with Bis(2-pyridylcarbonyl)amidate and Bis(oxamate) Type Ligands. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 1325-1335.

<sup>53</sup> a) Morales-García, A.; Soares Jr., A. L.; Dos Santos, E. C.; De Abreu, H. A.; Duarte, H. A. First-Principles Calculations and Electron Density Topological Analysis of Covellite (CuS). *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 5823-5831. b) Soares Jr., A. L.; Dos Santos, E. C.; Morales-García, A.; Hcine, T.; De Abreu, H. A.; Duarte, H. A. Two-Dimensional Crystal CuS: Electronic and Structural Properties. *2D Materials*. **2017**, *4*, 015041.

<sup>54</sup> De Abreu, H. A.; Guimarães, L.; Duarte, H. A. DFT/PCM Investigation of the Mn(II) Chemical Speciation in Aqueous Solution. *Int. J. Quantum Chem.* **2008**, *108*, 2467-2475.



Ciência (SNSF). No passado, foi aluno de mestrado no grupo de Cristalografia do Departamento de Química da UFMG, onde desenvolveu o projeto “Estruturas Cristalinas e Refinamento de Deformação Eletrônica em Sais de Ácido Piromelítico”, sob supervisão do Prof. N. G. Fernandes, financiado pela CAPES. Ele também participou como aluno de iniciação científica do grupo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, liderado pela Profa. R. Diniz, então na Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Algumas colaborações nacionais e internacionais têm sido estabelecidas, com a UFJF (Profa. Charlane C. Corrêa, estrutura e estabilidade de polímeros de coordenação), a UFMG (Prof. Carlos B. Pinheiro, estrutura de cristais orgânicos, inorgânicos e híbridos metal-orgânicos), a Universidade de Lorraine (Dr. Alessandro Genoni, França, funções de onda ajustadas a dados experimentais, XC-WFN), a Universidade Eastern Washington (Prof. Jamie L. Manson, Estados Unidos, propriedades magnéticas de polímeros de coordenação), a Universidade Jagiellonian (Dra. Anna Krawczuk, Polônia, propriedades ópticas de cristais orgânicos), e a Universidade Augsburg (Prof. Wolfgang Scherer, densidade eletrônica em organometálicos). Ao todo, dez publicações surgiram até agora contendo, pelo menos em parte, resultados obtidos dessas pesquisas.<sup>55</sup> Outras publicações serão submetidas em breve.<sup>56</sup> Naturalmente, a maioria desses resultados foi apresentado em congressos nacionais ou internacionais, na forma de pôsters ou de comunicações orais.

Os principais objetivos e resultados alcançados nessas investigações foram:

a) *Produção e caracterização de novos materiais metal-orgânicos.* A quantidade de pesquisa voltada a cristais baseados em estruturas poliméricas (tanto orgânicas, quanto inorgânicas ou metal-orgânicas) é imensa. Dentre os compostos mais promissores para ciência e engenharia de materiais, estão os sólidos híbridos, formados por constituintes orgânicos e inorgânicos.<sup>57a</sup> Esses materiais podem formar estruturas 1-3D, gerando, por exemplo, multicamadas<sup>57b</sup> ou poros.<sup>57c</sup> Nós focamos em algumas classes de *polímeros de coordenação* envolvendo ligantes benzenocarboxilatos e os exploramos como potenciais materiais funcionais. Sínteses solvotérmicas foram usadas com o objetivo de obter cristais de qualidade suficiente para determinações estruturais.<sup>55i</sup> Durante essa pesquisa, observamos uma diversificada cristalo-química dos derivados de metais de transição envolvendo tais ligantes, o que eventualmente resultou na caracterização química e estrutural de novas famílias de benzenocarboxilatos.<sup>51a</sup>

b) *Análise de densidade eletrônica em ligações de hidrogênio.* Dentre as interações fracas, a ligação de hidrogênio é especial por sua variedade, abrangendo caracteres desde parcialmente covalentes até fracamente eletrostáticos. Ela pode ser altamente direcional, quando contém contribuições covalentes significativas, ou muito menos se

<sup>55</sup> a) Genoni, A.; Dos Santos, L. H. R.; Meyer, B.; Macchi, P. Can X-ray Constrained Hartree-Fock Wavefunctions Retrieve Electron Correlation? *IUCr*, **2017**, DOI: 10.1107/S2052252516019217. b) Ernst, M.; Dos Santos, L. H. R.; Macchi, P. Optical Properties of Metal-Organic Networks from Distributed Atomic Polarizabilities. *CrystEngComm*. **2016**, *18*, 7339-7346. c) Dos Santos, L. H. R.; Macchi, P. The Role of Hydrogen Bond in Designing Molecular Optical Materials. *Crystals*. **2016**, *6*, 43. d) Dos Santos, L. H. R.; Lanza, A.; Barton, A. M.; Brambleby, J.; Blackmore, W. J. A.; Goddard, P. A.; Xiao, F.; Williams, R. C.; Lancaster, T.; Pratt, F. L.; Blundell, S. J.; Singleton, J.; Manson, J. L. Macchi, P. Experimental and Theoretical Electron Density Analysis of Copper Pyrazine Nitrate Quasi-Low-Dimensional Quantum Magnets. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2280-2291. e) Dos Santos, L. H. R.; Krawczuk, A.; Macchi, P. Distributed Atomic Polarizabilities of Amino Acids and their Hydrogen-Bonded Aggregates. *J. Phys. Chem. A*. **2015**, *119*, 3285-3298. f) Dos Santos, L. H. R.; Genoni, A.; Macchi, P. Unconstrained and X-Ray Constrained Extremely Localized Molecular Orbitals: Analysis of the Reconstructed Electron Density. *Acta Cryst. Sec. A*. **2014**, *70*, 532-551. g) Clumprí, A. S.; Gryl, M.; Dos Santos, L. H. R.; Krawczuk, A.; Macchi, P. Correlation between Accurate Electron Density and Linear Optical Properties in Amino Acid Derivatives: L-Histidinium Hydrogen Oxalate. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 2995-3010. h) Dos Santos, L. H. R.; Rodrigues, B. L.; Idemori, Y. M.; Fernandes, N. G. Short Hydrogen Bonds in a New Salt of Pyromellitic Acid: An Experimental Charge Density Investigation. *J. Mol. Struct.* **2012**, *1014*, 102-109. i) Corrêa, C. C.; Lopes, L. B.; Dos Santos, L. H. R.; Diniz, R.; Yoshida, M. I.; de Oliveira, L. F. C.; Machado, F. C. Four New Coordination Polymers Involving Transition Metals with 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylate and Pyridyl-Donor Ligand Di(4-Pyridyl) Sulphide. *Inorg. Chim. Acta*. **2011**, *367*, 187-193. j) De Assis, J. V.; Couri, M. R. C.; Porto, R. S.; De Almeida, W. B.; Dos Santos, L. H. R.; Diniz, R.; De Almeida, M. V. Synthesis of Mercaptobenzothiazole and Mercaptobenzimidazole Condensed with Inositol Derivatives. *J. Heterocyclic Chem.* **2013**, *50*, E142-E147.

<sup>56</sup> a) Dos Santos, L. H. R.; Zhurov, V. V.; Pinkerton, A. A. Experimental and Theoretical Electron Density Analysis of Disulfide Bonds. *Inorg. Chem.* b) Ernst, M.; Krawczuk, A.; Dos Santos, L. H. R.; Macchi, P. A Database for Distributed Atomic Polarizabilities. *J. Chem. Theory Comput.* c) Kubus, M.; Lanza, A.; Scatena, R.; Dos Santos, L. H. R.; Casati, N.; Macchi, P.; Keller, L.; Fiolka, C.; Schefer, J.; Rüegg, C.; Krämer, K. W. Synthesis, Structure, Electron Density, and Magnetic Characterization of Two New 2D Heisenberg Antiferromagnets [CuX(pyraz)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) with X = Cl and Br. *Chem. Mat.*

<sup>57</sup> a) Janiak, C. Engineering Coordination Polymers towards Applications. *Dalton Trans.* **2003**, 2781-2804. b) Roth, W. J.; Nachtigall, P.; Morris, R. E.; Cejka, J. Two-Dimensional Zeolites: Current Status and Perspectives. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4807-4837. c) Dey, C.; Kundu, T.; Biswal, B. P.; Mallick, A.; Banerjee, R. Crystalline Metal-Organic Frameworks (MOFs): Synthesis, Structure and Function. *Acta Cryst. Sec. B*. **2014**, *70*, 3-10.

baseada em forças eletrostáticas.<sup>55</sup> A energia de ligações de hidrogênio varia de alguns kJ/mol até aproximadamente 100 kJ/mol.<sup>58</sup> Apesar de sua diversidade, uma teoria unificadora que inclui todas as ligações de hidrogênio é altamente desejável. Nós coletamos intensidades de difração de raios X até alta resolução e baixas temperaturas em *co-cristais e sais orgânicos* cujas moléculas interagem por ligações de hidrogênio a fim de caracterizar quantitativamente a natureza química e a energia dessas interações.<sup>55h</sup> Por um lado, este estudo mostrou que vários indicadores, diretamente obtidos da análise de  $\rho(\mathbf{r})$  na região da ligação de H, podem ser precisamente determinados usando apenas dados de difração de raios X, em contraste com o passado, quando difração de nêutrons era requerida a fim de se determinar com precisão posições e parâmetros térmicos dos átomos de H. Por outro lado, analisando ligações de hidrogênio de comprimentos variados, *c.a.* 1.4 até 2.5 Å, nós pudemos confirmar que uma teoria unificadora é de fato possível se baseada em indicadores obtidos a partir de  $\rho(\mathbf{r})$  porque tais índices variam continuamente com o comprimento da interação, corroborando assim algumas previsões anteriores.<sup>59</sup>

c) *Propriedades ópticas lineares a partir da análise de densidade eletrônica.* Visando a síntese racional de materiais ópticos, nós aplicamos QTAIM para particionar a densidade eletrônica de vários *aminoácidos* e calcular *distribuições de polarizabilidade* para essas moléculas e seus agregados.<sup>55e-g</sup> Um importante resultado foi a identificação dos grupos funcionais mais eficazes, capazes de gerar maiores susceptibilidades elétricas em cristais. Esses são os melhores candidatos a serem considerados para a engenharia de materiais ópticos orgânicos. Outro resultado significativo diz respeito à perturbação produzida por interações intermoleculares nas propriedades ópticas dos cristais.<sup>55c</sup> Tais interações não afetam dramaticamente as polarizabilidades atômicas individuais. Sua função é de organizar os tensores de polarizabilidade no espaço, empacotando as moléculas de maneira a produzir significativa anisotropia. O papel de organizadoras das interações intermoleculares é de fato muito importante em materiais moleculares porque várias propriedades dependem mais da periodicidade homogênea dos cristais do que da perturbação local produzida por interações individuais. Esses resultados foram imediatamente aplicados à diversos polímeros de coordenação com o objetivo de desenvolver uma metodologia geral para a previsão de estruturas cristalinas apresentando altos índices de refração,<sup>55b</sup> uma necessidade crescente da indústria optoeletrônica.<sup>60</sup>

d) *Novas técnicas para a determinação e análise de densidades eletrônicas experimentais.* Funções de onda ajustadas a intensidades de difração de raios X (XC-WFN) surgiram com o objetivo de se obter mais informação sobre as ligações químicas, além daquela já disponível a partir dos tradicionais modelos multipolares de  $\rho(\mathbf{r})$ .<sup>9</sup> Tais funções de onda são determinantes de Slater que minimizam uma função dada pela energia do sistema eletrônico molecular, e um parâmetro estatístico relacionando os dados experimentais de difração de raios X. Entretanto, como os orbitais canônicos de Hartree-Fock são frequentemente delocalizados sobre todo o sistema, essas funções de onda raramente têm interpretação química direta. Recentemente, Genoni desenvolveu uma técnica capaz de combinar XC-WFN com a interpretação química típica dos modelos multipolares, através do emprego de *orbitais moleculares estritamente localizados* em átomos, ligações químicas ou grupos funcionais.<sup>28</sup> Nós analisamos as potencialidades e limitações dessa nova técnica<sup>55f</sup> objetivando estudar a eficiência do método em materiais moleculares e testar a *transferabilidade* dos orbitais localizados para sistemas maiores, como *proteínas ou polímeros*. O resultado mais importante deste trabalho está relacionado ao desenvolvimento de novas estratégias para refinamento de estruturas cristalográficas e de densidades eletrônicas de macromoléculas. Recentemente, a possibilidade de recuperar efeitos de correlação eletrônica provenientes dos fatores de estrutura experimentais, e incluí-los na  $\rho(\mathbf{r})$  calculada à nível Hartree-Fock, foi cuidadosamente analisada.<sup>55a</sup> Esse trabalho tornou evidente as limitações da técnica XC-WFN, apesar das diversas aplicações bem sucedidas.<sup>40,61</sup>

<sup>58</sup> Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press: New York. 1997.

<sup>59</sup> a) Rozas, I.; Alkorta, I.; Elguero, J. Behavior of Ylides Containing N, O, and C Atoms as Hydrogen Bond Acceptors. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 11154-11161. b) Espinosa, E.; Lecomte, C.; Molins, E. Experimental Electron Density Overlapping in Hydrogen Bonds: Topology vs. Energetics. *Chem. Phys. Lett.* 1999, 300, 745-748.

<sup>60</sup> Liu, J.-G.; Ueda, M. High Refractive Index Polymers: Fundamental Research and Practical Applications. *J. Mat. Chem.* 2009, 19, 8907-8919.

<sup>61</sup> Hudák, M.; Jayatilaka, D.; Perasínová, I.; Biskupic, S.; Kozíšek, J.; Bucinský, I. X-ray Constrained Unrestricted Hartree-Fock and Douglas-Kroll-I less Wavefunctions. *Acta Cryst. Sec. A* 2010, 66, 78-92.

e) *Análise de densidade eletrônica em materiais magnéticos moleculares.* Visando um melhor entendimento das propriedades magnéticas à nível eletrônico, e dos mecanismos de acoplamento entre centros metálicos, nós investigamos a distribuição de  $\rho(\mathbf{r})$  e diversas propriedades magnéticas em polímeros de coordenação apresentando *redes magnéticas de baixas dimensionalidades* (1-2D).<sup>55d</sup> Conforme discutido anteriormente, alguns grupos de pesquisa têm aplicado análises de densidade eletrônica à compostos magnéticos,<sup>45,46</sup> mas neste trabalho, introduzimos uma metodologia complementar àquela vigente: análises topológicas, baseadas em QTAIM, permitiram a caracterização das interações eletrônicas que têm potencial para atuarem como mediadoras das interações magnéticas. Cálculos DFT, tanto em fase gasosa quanto cristalina, foram então usados para estimar as *constantes de acoplamento* associadas às interações previamente identificadas em  $\rho(\mathbf{r})$ , permitindo assim a diferenciação entre aquelas determinantes do comportamento magnético observado experimentalmente nos cristais, em detrimento daquelas que exercem apenas efeitos marginais nas propriedades macroscópicas (e, portanto, podem ser desprezadas em uma primeira estimativa de relações estrutura eletrônica-propriedades magnéticas). Recentemente, esse procedimento foi validado através da *densidade de spin experimental*, estimada por difração de nêutrons polarizados.<sup>56c</sup> Constitui uma meta do projeto aqui proposto, aprofundar essas análises e estendê-las a outros magnetos moleculares.

Obviamente, todos os conhecimentos experimentais e teóricos adquiridos durante essas pesquisas serão extremamente valiosos para o presente projeto por fornecerem ao Proponente as ferramentas mais modernas para desenvolver as desafiadoras análises de densidade eletrônica propostas. Adicionalmente, trabalhos futuros nas áreas citadas acima se beneficiarão deste projeto, em especial em relação ao desenvolvimento de novos protocolos para lidar quantitativamente com detalhes sutis mas importantes das distribuições de densidade eletrônica.

### 3) Objetivos gerais e de longo prazo

Este projeto objetiva determinar e analisar a distribuição de densidade eletrônica (primordialmente de carga, mas também de spin) em materiais orgânicos, inorgânicos, e híbridos metal-orgânicos ou organometálicos, visando a identificação de indicadores qualitativos e/ou quantitativos capazes de correlacionar as propriedades macroscópicas dos cristais (elétricas, magnéticas, ópticas, mecânicas, térmicas, etc) com os detalhes da sua estrutura eletrônica.

A longo prazo, esta pesquisa objetiva prever propriedades de materiais a partir de  $\rho(\mathbf{r})$ , contribuindo assim para o desenvolvimento racional (engenharia) de materiais cristalinos funcionais. Para tanto, a estrutura eletrônica do estado fundamental dos sistemas investigados será estimada por meio de difração de raios X em seus cristais, além de cálculos *ab initio* tanto em fase cristalina quanto em fase gasosa, isto é, nas moléculas ou fragmentos moleculares constituintes do cristal.

Além disso, este projeto objetiva a formação de pessoal altamente qualificado nas áreas de química do estado sólido, cristalografia, e análise de densidade eletrônica, tanto de alunos de graduação, na forma de iniciação científica, quanto à nível de mestrado, doutorado e pós-doutorado.

Por fim, é também objetivo central deste projeto, estabelecer colaborações na área de ciência de materiais cristalinos, tanto no Departamento de Química da UFMG, quanto em outros departamentos ou instituições brasileiras.

### 4) Plano de Pesquisa para os próximos três anos

#### 4.1) Correlações entre Densidade Eletrônica e Propriedades Magnéticas de Polímeros de Coordenação

##### 4.1.1) Motivação e Justificativa

Devido à gama de aplicações tecnológicas de materiais magnéticos, a pesquisa nessa área é imensa e não pode ser resumida com facilidade. Os tipos de materiais mais promissores, as diversas aplicações, bem como várias técnicas de caracterização, são eficientemente discutidos na série de livros "Magnetism: Molecules to

Materials”, editada pelo Prof. J. S. Miller (Univ. Utah, Estados Unidos) e pelo Dr. M. Drillon (CNRS e Univ. Strasburg, França), entre 2001 e 2005.<sup>62</sup> Significativos esforços são voltados à engenharia e à síntese de materiais exibindo propriedades estimadas de ante-mão, baseando-se na estrutura (eletrônica) molecular dos constituintes dos cristais.<sup>52,63</sup> Conforme antecipado, de importância para este projeto são os polímeros de coordenação, onde os centros magnéticos são tipicamente íons metálicos de transição, e os blocos construtores do cristal, metal-orgânicos ou organometálicos, são ligados por ligações covalentes, ligações coordenadas, e interações intermoleculares mais fracas. A maioria dos modelos de *acoplamento magnético* aplicados a esses sistemas moleculares são baseados em interações entre dois centros paramagnéticos, cujas funções de onda se sobrepõem.<sup>64</sup> Em sistemas cuja separação metal-metal é suficientemente grande para evitar a sobreposição direta das funções de onda atômicas (como em complexos polimetálicos com ligantes em ponte), as interações magnéticas são mediadas por ligantes diamagnéticos (de camadas fechadas), atuando como “acopladores” dos centros metálicos. Portanto, o entendimento de mecanismos de acoplamento magnético, requerido para o desenvolvimento racional de materiais, está intimamente relacionado à compreensão da natureza química das interações intra- e intermoleculares.

Do ponto de vista experimental, a variedade de dados estruturais e magnéticos disponível para complexos polinucleares contendo metais de transição tem possibilitado o desenvolvimento de diversas relações empíricas estrutura-propriedade.<sup>44,63</sup> Entretanto, a previsão do comportamento magnético previamente à síntese do material ainda é um desafio, principalmente devido aos diferentes (e frequentemente desconhecidos) fatores que determinam os processos de acoplamento. Assim, o conhecimento da estrutura eletrônica de sistemas polimetálicos é de particular importância uma vez que a distribuição eletrônica, tanto de carga quanto de spin, determina o sinal e a magnitude das constantes de acoplamento magnético. Por um lado, o experimento de *difração de nêutrons polarizados* em cristais oferece enormes possibilidades para se entender os mecanismos de acoplamento a nível atômico e molecular<sup>56c</sup> porque permite a reconstrução da densidade de spin (seja pelo refinamento de um conjunto de funções de onda atômicas, ou de um modelo multipolar).<sup>65</sup> A principal desvantagem é que, além da necessidade de um reator nuclear para geração do feixe incidente, o experimento requer cristais de alta qualidade com dimensões da ordem de 1-3 cm, cuja produção é frequentemente inviável, em especial para polímeros de coordenação. Por outro lado, os requerimentos experimentais para a determinação quantitativa de  $\rho(\mathbf{r})$  (densidade de carga eletrônica) via *difração de raios X* são tais a permitir sua execução em difratômetros comerciais, tipicamente otimizados para dimensões cristalinas da ordem de 0,3 mm, portanto facilmente aplicáveis aos cristais de interesse neste projeto. De fato, apesar dos esforços recentes na reconstrução simultânea das densidades de carga e de spin, fazendo uso combinado dos dois dados de difração,<sup>24</sup> as vantagens operacionais da difração de raios X sobre a de nêutrons têm motivado cada vez mais estudos baseados somente na distribuição espacial dos elétrons (portanto, fazendo uso exclusivo da difração de raios X).<sup>45,46</sup> Note ainda que, em sistemas de íons metálicos do tipo  $d^1$  ou  $d^9$ , a distribuição de spin assume a mesma forma qualitativa daquela observada para  $\rho(\mathbf{r})$ . Nesse sentido, constitui um dos objetivos específicos deste projeto, a exploração da técnica de difração de raios X para a obtenção de informações relevantes aos mecanismos de acoplamento magnético em polímeros de coordenação.

Do ponto de vista teórico, estimativas de *constantes de acoplamento magnético* podem ser obtidas com precisão para sistemas grandes e/ou periódicos usando DFT.<sup>66</sup> Esses estudos são cruciais para este projeto porque a

<sup>62</sup> Miller, J. S.; Drillon, M., Eds. *Magnetism: Molecules to Materials I-V*; Wiley VCH: Weinheim, 2001.

<sup>63</sup> a) Hoffert, W. A.; Rappe, A. K.; Shores, M. P. Topological and Electronic Influences on Magnetic Exchange Coupling in Fe(III) Ethynylbenzene Dendritic Building Blocks. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20823-20836. b) Atanasov, M.; Delley, B.; Ncese, F.; Tregenna-Piggott, P. L.; Sigrist, M. Theoretical Insights into the Magnetostructural Correlations in Mn<sub>3</sub>-Based Single-Molecule Magnets. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2112-2124. c) Manson, J. L.; Schlueter, J. A.; Funk, K. A.; Southerland, H. I.; Twamley, B.; Lancaster, T.; Blundell, S. J.; Baker, P. J.; Pratt, F. L.; Singleton, J.; McDonald, R. D.; Goddard, P. A.; Sengupta, P.; Barista, C. D.; Ding, L.; Lee, C.; Whangbo, M.-H.; Franke, I.; Cox, S.; Baines, C.; Trial, D. Strong H...F Hydrogen Bonds as Synthons in Polymeric Quantum Magnets: Structural, Magnetic, and Theoretical Characterization of [Cu(HF<sub>2</sub>)(pyrazine)<sub>3</sub>](SbF<sub>6</sub>), [Cu<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(HF)(HF<sub>2</sub>)(pyrazine)<sub>4</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, and [CuAg(F<sub>3</sub>F<sub>4</sub>)(pyrazine)<sub>5</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6733-6747.

<sup>64</sup> Kahn, O. *Molecular Magnetism*; Wiley-VCH: New York, 1993.

<sup>65</sup> Schweizer, J. Polarized Neutrons and Polarization Analysis. In *Neutron Scattering from Magnetic Materials*. Ed. Chatterji, T. Elsevier: Amsterdam, 2006.

<sup>66</sup> a) Ruiz, E.; Alvarez, S.; Rodríguez-Ortega, A.; Alcmay, P.; Pouillon, Y.; Massobrio, C. Electronic Structure and Magnetic Behavior in Polynuclear Transition-Metal Compounds. In *Magnetism: Molecules to Materials II*. Eds. Miller, J. S.; Drillon, M. VCH: New York, 2003.

interpretação a nível atômico e molecular das medidas magnéticas não são triviais, especialmente para sistemas contendo vários centros paramagnéticos, haja visto o grande número de interações magnéticas presentes na rede cristalina. Por exemplo, embora a cada par de centros metálicos esteja associada uma constante de acoplamento, aquela obtida por meio de uma curva de susceptibilidade versus temperatura<sup>64</sup> é uma espécie de média sobre toda a célula unitária, e não necessariamente carrega informação sobre os mecanismos de acoplamento individuais). Nesses casos, densidades eletrônicas teóricas e análises dos orbitais moleculares envolvidos têm sido de grande importância.<sup>66b</sup>

Dentre os polímeros de coordenação, aqueles apresentando dimensionalidades magnéticas 1D ou 2D são especialmente interessantes por representarem situações intermediárias entre moléculas polimetálicas e as complexas redes magnéticas tridimensionais. Nesses compostos, os íons metálicos, conectados por ligantes em ponte, são acoplados de tal maneira a gerar direções (cadeias) ou planos (camadas) magnéticos, capazes de impelir no material um comportamento *ferromagnético* (FM) ou *antiferromagnético* (AFM) predominante, dependendo tanto da estrutura molecular, quanto do seu empacotamento cristalino. Em particular, embora diversos polímeros de Cu(II) apresentando propriedades magnéticas 1D ou 2D tenham sido estudados a fundo, nenhum deles é mais investigado do que o sistema protótipo [Cu(pyz)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (pyz = pirazina).<sup>64</sup> Estruturalmente (veja Figura 1a), o bloco construtor consiste no íon metálico Cu(II) (formalmente ocupando um sítio de simetria C<sub>2h</sub>, mas que pode ser racionalizado em termos de uma geometria octaédrica altamente distorcida), coordenado a dois anéis pyz em posições trans, e a dois nitratos que, atuando como quelantes bidentados, formam uma das bases do octaedro. Os ligantes pyz conectam os centros metálicos ao longo da direção cristalográfica [001], constituindo as cadeias de coordenação que caracterizam um polímero unidimensional. Magneticamente, o material apresenta comportamento AFM, com constante de acoplamento  $J = -7,3(1) \text{ cm}^{-1}$ .<sup>67</sup> A razão  $J'/J$ , entre as constantes de acoplamento inter- e intracadeias, foi experimentalmente estimada como sendo negligenciável,<sup>67b</sup> indicando que o único acoplamento magnético de relevância é aquele entre íons Cu(II) mediado pelos ligantes pyz na mesma cadeia polimérica. Esses resultados foram posteriormente confirmados por cálculos DFT tanto em fase gasosa (usando fragmentos moleculares apropriados extraídos do cristal),<sup>68</sup> quanto em fase cristalina.<sup>55d</sup> Portanto, [Cu(pyz)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] pode ser tomado como 1D, tanto estrutural quanto magneticamente.

Apesar de sua relevância, o mecanismo particular segundo o qual os ligantes pyz intermediam as interações magnéticas Cu...Cu em [Cu(pyz)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (e, de fato, em diversos outros polímeros de coordenação)<sup>55d,56c</sup> ainda não é bem compreendido, e alguns debates têm sido travados na literatura. Hatfield foi o primeiro a estudar os acoplamentos magnéticos mediados por diaminas heterocíclicas, em uma série de polímeros 1D de Cu(II).<sup>69</sup> Desde então, conforme discutido acima, diversos estudos experimentais e teóricos confirmaram que o acoplamento ocorre principalmente ao longo das cadeias Cu–diamina–Cu.<sup>67,68</sup> Em 1976, Hatfield propôs o chamado *mecanismo de acoplamento tipo- $\pi$*  para esses sistemas,<sup>69b,d</sup> segundo o qual as propriedades AFMs observadas em polímeros de Cu(II) e pyz resultariam da sobreposição de um orbital molecular  $\pi$  do ligante, com um ou mais dos orbitais d do metal capazes de gerar uma sobreposição metal–ligante também de simetria  $\pi$ . Assim, adotando-se o conjunto cartesiano de eixos coordenados mostrado na Figura 1a, argumentos de simetria mostram que existem apenas duas possibilidades de sobreposição  $\pi$ , isto é,  $\pi(d_{xy} - \pi_{pyz})$  e  $\pi(d_{yz} - \pi_{pyz})$ ,

b) Ruiz, E. Theoretical Study of the Exchange Coupling in Large Polynuclear Transition Metal Complexes Using DFT Methods. *Struct. Bonding (Berlin)*. **2004**, *113*, 71-102.

<sup>67</sup> a) Hammar, P. R.; Stone, M. B.; Reich, D. H.; Broholm, C.; Oshikawa, M. Characterization of a Quasi-One-Dimensional Spin-1/2 Magnet which is Gapless and Paramagnetic for  $g\mu_B H \leq J$  and  $k_B T \ll J$ . *Phys. Rev. B*. **1999**, *59*, 1008-1015. b) Lancaster, T.; Blundell, S. J.; Brooks, M. L.; Baker, P. J.; Pratt, F. L.; Manson, J. L.; Landee, C. P.; Baines, C. Magnetic Order in the Quasi-One-Dimensional Spin-1/2 Molecular Chain Compound Copper Pyrazine Dinitrate. *Phys. Rev. B*. **2006**, *73*, 020410.

<sup>68</sup> Jornet-Somoza, J.; Deumal, M.; Robb, M. A.; Landee, C. P.; Turnbull, M. M.; Feyerherm, R.; Novoa, J. J. First-Principles Bottom-Up Study of 1D to 3D Magnetic Transformation in the Copper Pyrazine Dinitrate  $S = 1/2$  Antiferromagnetic Crystal. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1750-1760.

<sup>69</sup> a) Hatfield, W. E.; Villa, J. F. Spin-Spin Coupling between Copper(II) Ions Bridged by Pyrazine Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4081-4082. b) Richardson, H. W.; Hatfield, W. E. On the Superexchange Mechanism in Polymeric, Pyrazine-Bridged Copper(II) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 835-839. c) Stoklosa, I. J.; Wasson, J. R.; Brown, F. V.; Richardson, H. W.; Hatfield, W. E. Magnetic Properties and Bonding of the Pyrido[2,3-b]Pyrazine and the 1,5-Naphthyridine Complexes of Copper(II) Nitrate. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2378-2382. d) Richardson, H. W.; Wasson, J. R.; Hatfield, W. E. Superexchange Mechanism in Polymeric Heterocyclic Diamine Bridge Copper(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 484-486.

veja Figura 1b. Segundo essa hipótese, como a eficiência da sobreposição  $\pi(d - \pi_{\text{pyz}})$  varia com o ângulo  $\beta$  de rotação do anel de pyz em relação ao plano xy, a intensidade do acoplamento magnético (medido pela magnitude da constante de acoplamento  $J$ ) deveria também ser uma função de  $\beta$ , atingindo seu valor máximo em  $\beta = 45^\circ$ . O valor de  $\beta$  em  $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]$ ,  $51(1)^\circ$ ,<sup>55d,67b</sup> extremamente próximo do valor ótimo segundo o modelo de acoplamento tipo- $\pi$ , seria um forte indicador da importância de tal mecanismo para as propriedades magnéticas desse tipo de sistema. Entretanto, com o aumento do número de estruturas cristalinas de alta qualidade, e de suas correspondentes medidas magnéticas, se tornou claro que  $J$  e  $\beta$  não estão correlacionados em diversas séries de polímeros de coordenação contendo Cu(II) e pirazina. Esse fato motivou o surgimento de um modelo de *mecanismo de acoplamento tipo- $\sigma$* , segundo o qual o ângulo de rotação  $\beta$  seria irrelevante para o valor da constante  $J$  (veja Figura 1b), uma vez que o acoplamento ocorreria devido à sobreposição cilíndricamente simétrica entre um orbital molecular da pyz e o orbital  $d_{x^2-y^2}$  do centro metálico.<sup>70</sup> Em uma visão integrada, se mesmo uma pequena sobreposição ocorresse entre os orbitais  $d_{xy}$  e  $d_{yz}$  do Cu(II) e um orbital molecular  $\pi$  da pyz, então o mecanismo tipo- $\pi$  também seria ativo, em adição aquele tipo- $\sigma$ . Portanto, dada a relevância dos sistemas metal-diamina heterocíclica para o entendimento de diversos aspectos do magnetismo molecular,<sup>64</sup> a quantificação da potencial influência dos mecanismos tipo- $\sigma$  e tipo- $\pi$  em  $J$  é de importância. Isso pode abrir caminho para a previsão quantitativa do comportamento magnético a partir do conhecimento da estrutura eletrônica, ou mesmo geométrica, dos blocos construtores desses polímeros, um avanço em relação as atuais correlações empíricas.<sup>44,52,63</sup>

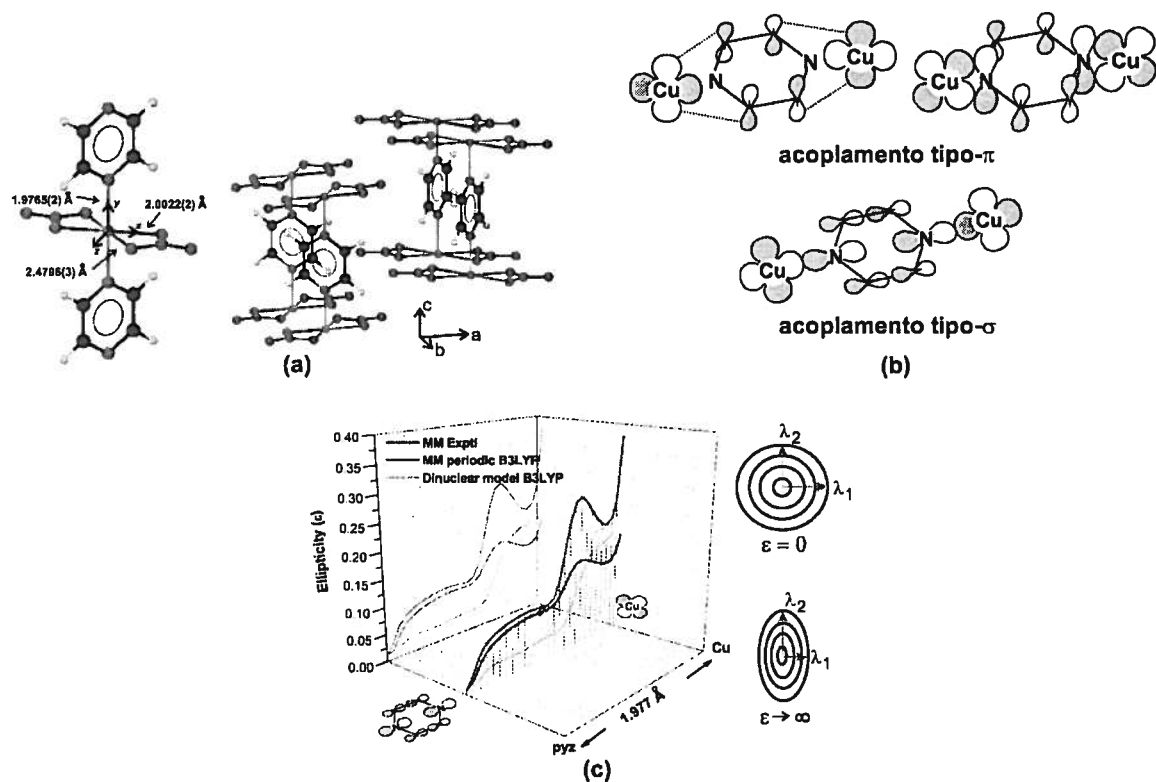


Figura 1: (a) Estrutura cristalina experimental de  $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]$ , e eixos coordenados locais atribuídos ao centro metálico. (b) Esquemas de sobreposição  $\sigma$  e  $\pi$  entre os orbitais  $d$  do íon Cu(II) e os orbitais moleculares correspondentes do ligante pyz. (c) Elípticas  $\epsilon$  ao longo do caminho de ligação Cu-pyz estimadas por difração de raios X (curva vermelha), cálculos DFT em fase cristalina (curva azul), e em fase gasosa usando o fragmento molecular mostrado em (a) (curva verde).

<sup>70</sup> Mohri, F.; Yoshizawa, K.; Yambe, T.; Ishida, T.; Nogami, T. Molecular Orbital Study of the Magnetic Properties of Pyrazine- and Pyrimidine-Bridged Copper(II) Complexes. *Mol. Eng.* **1999**, *8*, 357-373.

#### 4.1.2) Mecanismo de Acoplamento em $[Cu(pyz)(NO_3)_2]$ via Análise de Densidade Eletrônica

Embora a discussão quantitativa do mecanismo de acoplamento, conforme a seção anterior, seja possível baseando-se na análise de orbitais moleculares envolvidos no comportamento magnético,<sup>71</sup> ela é frequentemente dificultada pela proximidade energética dos orbitais de fronteira, o que pode inviabilizar a identificação daqueles efetivamente envolvidos no processo de acoplamento. Além disso, cálculos DFT, embora suficientemente precisos para se estimar  $J$ , em geral não são adequados para esse tipo de análise porque a ausência de *interações de configurações* (levada em conta por exemplo, em cálculos CAS-SCF) pode conduzir a um ordenamento incorreto dos níveis energéticos moleculares.<sup>66a</sup> Por outro lado, uma análise no espaço real como aquela baseada na QTAIM, é capaz de quantificar o papel desempenhado por uma distribuição de elétrons com simetria  $\pi$  ao longo do caminho de ligação conectando o íon metálico ao ligante. Enquanto que a presença significativa de tal distribuição eletrônica não é capaz de eliminar a atuação de um potencial mecanismo tipo- $\sigma$ , a sua ausência é um forte indício de que nenhum mecanismo tipo- $\pi$  atua, uma vez que  $\rho(\mathbf{r})$  do estado fundamental não apresenta tal simetria.

Em um estudo preliminar, nós avaliamos a presença de densidade eletrônica  $\pi$  ao longo do caminho de ligação Cu-pyz em  $[Cu(pyz)(NO_3)_2]$ , tanto experimental quanto teoricamente.<sup>55d</sup> Para tanto, um parâmetro útil é a chamada *elipticidade* ( $\epsilon$ ), que informa sobre concentração assimétrica de densidade eletrônica na região da camada de valência dos átomos.<sup>72</sup> A Figura 1c mostra que  $\epsilon$  atinge um máximo local nas proximidades do ponto crítico de ligação; a partir daí, na direção do íon Cu(II),  $\epsilon$  oscila significativamente (provavelmente devido à ocupação anisotrópica dos orbitais d). Por outro lado, na direção do ligante pyz,  $\epsilon$  decresce sistematicamente, até atingir zero, indicando baixa acumulação preferencial de  $\rho(\mathbf{r})$  perpendicular à ligação química. Esse resultado claramente mostra que a contribuição  $\pi$  para a ligação Cu-pyz é negligenciável. Assim, parece que qualquer mecanismo de acoplamento magnético tipo- $\pi$  entre os orbitais  $d_{xy}$  e  $d_{yz}$  do íon Cu(II) e os orbitais moleculares  $\pi$  da pyz, é no mínimo de pouca importância se comparado àquele baseado no acoplamento tipo- $\sigma$ . A densidade de spin calculada por DFT também corrobora este fato. Este estudo é importante não apenas por ajudar a desvendar o acoplamento magnético em  $[Cu(pyz)(NO_3)_2]$ , mas também por provar que a técnica de difração de raios X é madura e precisa o suficiente para ser aplicada na elucidação do comportamento eletrônico de cristais moleculares magnéticos, um pré-requisito para o desenvolvimento racional desses materiais. Esses resultados motivam e fundamentam os objetivos específicos deste projeto para os próximos três anos.

#### 4.2) Objetivos Específicos a curto e médio prazo

A curto prazo, com o objetivo de estabelecer relações empíricas entre indicadores derivados da análise de densidade eletrônica (como elipticidades, etc), as constantes de acoplamento, e os potenciais mecanismos do tipo- $\sigma$  e/ou tipo- $\pi$ , este projeto pretende analisar  $\rho(\mathbf{r})$  em uma série de polímeros de coordenação apresentando redes magnéticas 1-2D, na qual íons Cu(II) são acoplados por moléculas de pirazina.

Com o objetivo de identificar características eletrônicas sistemáticas e rigorosas das interações magnéticas em polímeros de coordenação, outras séries serão investigadas para quantificar tanto a influência do tipo de metal de transição quanto a do tipo de ligante no magnetismo desses materiais.

A médio e longo prazo, este projeto objetiva desvendar o mecanismo geral segundo o qual as interações magnéticas ocorrem e se transmitem pelos centros metálicos em polímeros de coordenação. Isso abriria a possibilidade de se desenvolver uma teoria quantitativa, ou pelo menos semi-quantitativa, que permita prever o acoplamento magnético, em magnitude e sinal, baseando-se apenas em  $\rho(\mathbf{r})$ .

O alcance desses objetivos representaria um significativo avanço em relação ao modelo qualitativo vigente, no qual o momento de spin de um centro metálico induz, segundo o princípio da exclusão de Pauli, um momento paralelo (FM) ou antiparalelo (AFM) no centro metálico adjacente. Embora modelos quantitativos

<sup>71</sup> Desplanches, C.; Ruiz, E.; Rodrigues-Forteza, A.; Alvarez, S. Exchange Coupling of Transition-Metal Ions through Hydrogen Bonding: A Theoretical Investigation. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5197-5205.

<sup>72</sup> Scherer, W.; Herz, V.; Hauf, C. On the Nature of  $\beta$ -Agostic Interactions: A Comparison between the Molecular Orbital and Charge Density Picture. *Struct. Bonding (Berlin)*. **2012**, *146*, 159-207.

baseados em funções de onda certamente existam,<sup>71</sup> um modelo mais simples, porém ainda quantitativo, seria de bastante utilidade, tanto melhor se baseado em  $\rho(\mathbf{r})$ , uma função real, tridimensional, e um dos observáveis mais fundamentais da natureza.

### 4.3) Seleção, Preparação e Caracterização dos Polímeros de Coordenação Magnéticos

A Tabela 1 apresenta uma série de polímeros de coordenação contendo Cu(II) e pirazina que formam camadas  $[\text{Cu}(\text{pyz})_2]^{2+}$  magnéticas perpendiculares aos eixos de simetria de ordem 4 do cristal. Devido à simetria tetragonal dos centros metálicos, apenas uma das direções de acoplamento Cu–pyz–Cu é cristalograficamente independente, portanto apenas um valor de  $J$  é mostrado para cada caso. Essa série é particularmente interessante para este projeto porque o ângulo  $\beta$  de rotação do anel de pyz em relação ao plano xy varia desde muito próximo aquele correspondente ao valor de máxima sobreposição  $\pi$  entre os orbitais  $d_{xy}$  e  $d_{yz}$  do Cu(II) e os orbitais moleculares  $\pi$  da pyz ( $\beta = 45^\circ$ ), até aquele correspondente ao mínimo de sobreposição  $\pi$  ( $\beta = 90^\circ$ ). Portanto, oferecendo um amplo espectro de análise do mecanismo de acoplamento. Apesar de geralmente produzirem cristais de alta qualidade, apenas estudos estruturais têm sido relacionados às suas propriedades magnéticas;<sup>63c,73</sup> nenhuma análise experimental ou teórica de  $\rho(\mathbf{r})$  foi considerada até o momento para esta família de compostos.

Na primeira etapa deste estudo, diversos compostos da série mostrada na Tabela 1, bem como estruturas análogas, mas apresentando propriedades magnéticas 1D,<sup>44d,69</sup> serão sintetizadas seguindo métodos já descritos na literatura,<sup>73</sup> em geral baseados em técnicas simples de dissolução do ligante, e de um sal contendo o íon metálico, a frio ou a temperaturas moderadas, seguida de mistura das soluções. Técnicas de cristalização serão selecionadas de modo a otimizar a qualidade dos cristais, e aqueles mais promissores serão submetidos à análises experimentais de  $\rho(\mathbf{r})$  por medidas de difração de raios X a baixas temperaturas ( $\sim 100$  K) e altas resoluções ( $\text{sen}\theta/\lambda \sim 1,3 \text{ \AA}$ ).

Tabela 1: Propriedades magnéticas e estruturais de polímeros de coordenação contendo o acoplamento Cu–pyz–Cu em uma rede  $[\text{Cu}(\text{pyz})_2]^{2+}$  tetragonal de dimensionalidade magnética 2D.

		grupo espacial	Cu–pyz–Cu (Å)	ângulo $\beta$ ( $^\circ$ )	$J(\text{cm}^{-1})$
1	$[\text{Cu}(\text{HF}_2)(\text{pyz})_2](\text{SbF}_6)$	P4/nmm	6.876	81.4	– 9.3
2	$[\text{Cu}(\text{HF}_2)(\text{pyz})_2](\text{TaF}_6)$	P4/mmm	6.862	90.0	– 9.1
3	$[\text{Cu}(\text{HF}_2)(\text{pyz})_2](\text{AsF}_6)$	P4/mmm	6.865	90.0	– 8.9
4	$[\text{Cu}(\text{HF}_2)(\text{pyz})_2](\text{PF}_6)$	P4/mmm	6.854	90.0	– 8.6
5	$[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{pyz})_2](\text{PF}_6)$	I4/mcm	6.866	61.4	– 7.5
6	$[\text{CuCl}(\text{pyz})_2](\text{BF}_4)$	P4/nbm	6.895	58.8	– 6.5
7	$[\text{CuBr}(\text{pyz})_2](\text{BF}_4)$	P4/nbm	6.894	55.4	– 6.3
8	$[\text{Cu}(\text{NO}_2)(\text{pyz})_2](\text{ClO}_4)$	P4/nbm	6.877	59.8	– 6.2
9	$[\text{Cu}(\text{HF}_2)(\text{pyz})_2](\text{ClO}_4)$	P4/nbm	6.863	64.2	– 5.1
10	$[\text{Cu}(\text{HF}_2)(\text{pyz})_2](\text{BF}_4)$	P4/nbm	6.852	59.4	– 4.4

<sup>73</sup> a) Goddard, P. A.; Singleton, J.; Sengupta, P.; McDonald, R. D.; Lancaster, T.; Blundell, S. J.; Pratt, F. L.; Cox, S.; Harrison, N.; Manson, J. L.; Southerland, H. I.; Schlueter, J. A. Experimentally Determining the Exchange Parameters of Quasi-Two-Dimensional Heisenberg Magnets. *New J. Phys.* **2008**, *10*, 083025. b) Woodward, F. M.; Gibson, P. J.; Jameson, G. B.; Landee, C. P.; Turnbull, M. M.; Willett, R. D. Two-Dimensional Heisenberg Antiferromagnets: Syntheses, X-Ray Structures and Magnetic Behavior of  $[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{NO}_3)](\text{PF}_6)$ ,  $[\text{Cu}(\text{pz})_2](\text{BF}_4)_2$ , and  $[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{NO}_3)](\text{PF}_6)$ . *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4256–4266. c) Brown, S.; Cao, J.; Musfeldt, J. L.; Conner, M. M.; McConnell, A. C.; Southerland, H. I.; Manson, J. L.; Schlueter, J. A.; Phillips, M. D.; Turnbull, M. M.; Landee, C. P. Hydrogen Bonding and Multiphonon Structure in Copper Pyrazine Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8577–8583. d) Manson, J. L.; Schlueter, J. A.; McDonald, R. D.; Singleton, J. Crystal Structure and Antiferromagnetic Ordering of Quasi-2D  $[\text{Cu}(\text{HF}_2)(\text{pyz})_2](\text{TaF}_6)$  (Pyz = pyrazine). *J. Low Temp. Phys.* **2010**, *159*, 15–19. e) Manson, J. L.; Conner, M. M.; Schlueter, J. A.; Lancaster, T.; Blundell, S. J.; Brooks, M. L.; Pratt, F. L.; Papageorgiou, T.; Bianchi, A. D.; Wosnitza, J.; Whangbo, M.-H.  $[\text{Cu}(\text{HF}_2)(\text{pyz})_2]\text{BF}_4$  (Pyz = Pyrazine): Long-Range Magnetic Ordering in a Pseudo-Cubic Coordination Polymer Comprised of Bridging  $\text{HF}_2^-$  and Pyrazine Ligands. *Chem. Commun.* **2006**, 4894–4896. f) Cizmar, E.; Zvyagin, S. A.; Beyer, R.; Uhlarz, M.; Ozerov, M.; Skourski, Y.; Manson, J. L.; Schlueter, J. A.; Wosnitza, J. Magnetic Properties of the Quasi-Two-Dimensional  $S = 1/2$  Heisenberg Antiferromagnet  $[\text{Cu}(\text{pyz})_2(\text{IF}_2)]\text{PF}_6$ . *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 064422. g) Liu, T.; Chen, Y.-H.; Zhang, Y.-J.; Wang, Z.-M.; Gao, S. NaCl-Type Frameworks of  $[\text{M}(\text{pyrazine})_2\text{NO}_2]\text{ClO}_4$  (M = Co, Cu), the First Examples Containing  $\mu_{1,3}$ -Nitrito Bridges Showing Antiferromagnetism. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9148–9150.



As estruturas cristalinas experimentais servirão de ponto de partida para cálculos DFT em fase cristalina, usando condições de contorno periódicas, e em fase gasosa, usando fragmentos moleculares selecionados e devidamente extraídos dos cristais. Esses cálculos visam tanto a estimativa de  $\rho(\mathbf{r})$  (a serem comparadas com aquelas obtidas experimentalmente), quanto a determinação das constantes de acoplamento cristalina (comparável àquelas estimadas por medidas magnéticas, quando estas já estiverem disponíveis na literatura), e da constante de acoplamento particular Cu-pyz-Cu.

Diversos índices e funções derivadas das análises de densidade eletrônica serão confrontados com as constantes de acoplamento teóricas visando o desenvolvimento de correlações que possam ser usadas para racionalizar não apenas a contribuição dos mecanismos tipo- $\sigma$  e/ou tipo- $\pi$  para o acoplamento Cu-pyz-Cu, mas também as propriedades macroscópicas dos cristais (como a sua susceptibilidade magnética). Nesse sentido, os valores de  $J$  estimados por cálculos DFT têm papel vital por permitirem a deconvolução de efeitos de temperatura e empacotamento cristalino, inevitavelmente presentes nos valores experimentais.

Na segunda etapa, as correlações estabelecidas serão ampliadas para incluir os efeitos devido à natureza do íon metálico e dos ligantes nas constantes de acoplamento. Para tanto, outras séries de polímeros de coordenação, apresentando propriedades magnéticas de relevância, serão investigadas através de análises experimentais e teóricas similares às anteriores. Uma análise sistemática da literatura disponível será efetuada de modo a selecionar os candidatos mais representativos. Por exemplo, diversos polímeros de coordenação contendo os íons Mn(II),<sup>23a</sup> Ni(II)<sup>4c</sup> ou Fe(III),<sup>63a</sup> e ligantes do tipo carboxilato<sup>4b</sup> ou oxamato,<sup>52</sup> têm suas propriedades magnéticas bem documentadas, mas poucas evidências estão disponíveis relacionando-as com a estrutura eletrônica dos cristais.

## 5) Metodologia para determinação de $\rho(\mathbf{r})$ a partir da Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X pode ser usada na determinação da estrutura tridimensional de sistemas atômicos periódicos porque o comprimento de onda dessa radiação (cerca de 1 Å), é comparável às distâncias interatômicas nos cristais. Entretanto, o espalhamento de um fóton de raios X por um átomo é constituído tanto de uma componente elástica quanto de uma inelástica. Enquanto a primeira é determinada pela distribuição de densidade eletrônica (assumindo que os elétrons espalham raios X muito mais eficazmente do que os núcleos atômicos), a segunda determina os termos não-diagonais da matriz de densidade (cujo traço é  $\rho(\mathbf{r})$ ), e é frequentemente denominada de espalhamento Compton.<sup>74</sup> Assumindo que máximos de interferência são observados apenas em direções discretas identificadas por vetores  $\mathbf{h}$ , podemos escrever  $\rho(\mathbf{r})$  como a transformada de Fourier dos fatores de estrutura associados a uma célula unitária, isto é:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} \mathbf{F}(\mathbf{h}) \exp(-i2\pi\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (1)$$

onde  $V$  é o volume da célula unitária e o fasor  $\mathbf{F}(\mathbf{h})$  condensa a amplitude e a fase resultantes das ondas espalhadas por uma célula do cristal na direção  $\mathbf{h}$ . Embora (1) seja exata, na prática, aproximações precisam ser introduzidas, uma vez que a fase de  $\mathbf{F}(\mathbf{h})$  não pode ser obtida por experimentos convencionais de espalhamento de raios X. Além disso, os experimentos de difração são incapazes de fornecer um conjunto completo de fatores de estrutura (ou seja, um no qual  $\mathbf{h} \rightarrow \infty$ ), bem como intensidades livres de erros experimentais. De fato, como o comprimento de onda usado em qualquer experimento é diferente de zero, a resolução máxima é sempre finita (da lei de Bragg, a resolução no espaço recíproco é  $|\mathbf{h}|/2 = \text{sen}\theta/\lambda$ , onde  $\theta$  é o ângulo de difração). Por fim, limitações espaciais em torno do difratômetro podem reduzir ainda mais o número de reflexões coletadas.

Por esses motivos, usando difração de raios X, a distribuição de densidade eletrônica em uma célula unitária do cristal é determinada introduzindo-se um modelo inicial de  $\rho(\mathbf{r})$ , que é função de parâmetros ajustáveis. Os

<sup>74</sup> Gatti, C.; Macchi, P. A Guided Tour through Modern Charge Density Analysis. In *Modern Charge-Density Analysis*. Eds. Gatti, C.; Macchi, P. Springer: Netherlands. 2012.

fatores de estrutura são calculados deste modelo invertendo-se a equação (1). Os parâmetros de ajuste são avaliados minimizando-se a diferença entre o módulo dos fatores de estrutura calculados através do modelo e aqueles coletados através do experimento de difração, tipicamente usando refinamento pelo método de mínimos quadrados não-linear. No formalismo mais comum,  $\rho(\mathbf{r})$  é aproximada por uma soma sobre densidades atômicas  $\rho_k(\mathbf{r})$  centradas nos núcleos e chamadas de *pseudo-átomos*:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^M \rho_k(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) \quad (2)$$

$M$  é o número de átomos na célula. Substituindo (2) em (1) e resolvendo para  $\mathbf{F}(\mathbf{h})$  chega-se a expressão do fator de estrutura em termos dos fatores de espalhamento atômico e das posições nucleares:<sup>7a</sup>

$$\mathbf{F}(\mathbf{h}) = \sum_{k=1}^M f_k(\mathbf{h}) \exp(i2\pi\mathbf{h} \cdot \mathbf{R}_k) \quad (3)$$

onde  $f_k(\mathbf{h})$  é a transformada de Fourier de  $\rho_k(\mathbf{r})$ . Se os pseudo-átomos forem construídos usando orbitais atômicos tipo Slater ou gaussianas, os fatores de espalhamento podem ser expressos analiticamente.<sup>7a</sup> Como  $\rho(\mathbf{r})$  de valência é mais difusa do que a dos elétrons mais internos, o seu espalhamento (no espaço recíproco) é mais compacto, ocorrendo principalmente a baixos ângulos. Esse é o motivo pelo qual a intensidade das reflexões de baixa ordem é dominada pela valência dos átomos, enquanto que reflexões de alta ordem são devido aos elétrons internos. Portanto, a maioria da informação referente as ligações químicas está nas reflexões a baixas resoluções (mas reflexões a altos ângulos são também necessárias para refinar  $\rho(\mathbf{r})$  já que elas permitem a localização precisa das posições dos átomos na célula unitária).

Em determinação estrutural por difração de raios X,  $\rho_k(\mathbf{r})$  é esféricamente simétrica em torno da posição nuclear e sua dependência radial é aproximada por cálculos Hartree-Fock do estado fundamental dos átomos isolados. Apenas posições atômicas e parâmetros de deslocamento térmico são refinados, caracterizando o chamado *modelo de átomo independente (MAI)*. Como  $\rho(\mathbf{r})$  realmente assume valores máximos nas posições nucleares, o MAI é uma boa aproximação para átomos pesados, nos quais os elétrons de valência contribuem pouco para o espalhamento total. Entretanto, o modelo é menos preciso para átomos leves, em particular para o hidrogênio (que não possui elétrons internos), porque esses átomos apresentam significativa porção de sua densidade deslocada na direção das ligações químicas. Assim, quando um modelo de átomo esférico é usado no refinamento, o centróide do pseudo-átomo associado ao H é deslocado na direção da ligação, produzindo distâncias X-H mais curtas do que as reais. Embora esse efeito cause pouco impacto para a maioria das análises estruturais, ele é de relevância para as análises de  $\rho(\mathbf{r})$  propostas aqui, e para estimativas de propriedades, uma vez que pequenas alterações nas distâncias de ligação podem provocar mudanças consideráveis na energia de interações intermoleculares. Além de negligenciar a redistribuição de densidade eletrônica devido a formação de ligações (uma vez que os pseudo-átomos são esféricos), no MAI, todos os átomos da célula unitária são considerados neutros.

Um modelo de  $\rho(\mathbf{r})$  que permita estimar propriedades de relevância para ciência de materiais, precisa incluir os efeitos de transferência de carga entre os átomos em uma célula unitária e de polarização das densidades atômicas devido a formação de ligações intra e intermoleculares. Uma modificação do MAI que inclui esses efeitos de maneira eficiente são os chamados *modelos multipolares de deformação eletrônica (MDE)*,<sup>25</sup> onde os pseudo-átomos são descritos por três contribuições, uma densidade esférica para os elétrons internos (de caroço), uma densidade esférica para a valência, e uma densidade de deformação que descreve a parte não esférica do átomo:

$$\rho_k(\mathbf{r}) = \rho_k^{\text{caroço}}(\mathbf{r}) + P_{\text{val}} \kappa^3 \rho_k^{\text{val}}(\kappa\mathbf{r}) + \rho_k^{\text{def}}(\mathbf{r}) \quad (4)$$

$P_{\text{val}}$  e  $\kappa$  são parâmetros refináveis; o primeiro quantifica a população eletrônica da camada de valência e o segundo descreve a contração ( $\kappa > 1$ ) ou a expansão ( $\kappa < 1$ ) da densidade de valência em relação aquela que o átomo teria se estivesse isolado. O fator  $\kappa^3$  garante a normalização adequada de  $\rho_k^{\text{val}}$ . Dentre os vários MDE, o mais utilizado é o de Hansen e Coppens, segundo o qual  $\rho_k^{\text{def}}$  é expressa como produtos de funções radiais e angulares:<sup>25c</sup>

$$\rho_k^{def}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa^3 R_l(\kappa r) \cdot \sum_{m=0}^l P_{lm\pm} d_{lm\pm}(\theta, \vartheta) \quad (5)$$

onde os parâmetros  $P_{lm\pm}$  e  $\kappa'$  são refinados por mínimos quadrados. As funções angulares  $d_{lm\pm}$  são combinações reais de esféricos harmônicos e as funções radiais  $R_l$  são geralmente tomadas de cálculos Hartree-Fock. Para a maioria dos cristais, a expansão até  $l_{max} = 4$  é suficiente para reconstruir  $\rho(\mathbf{r})$  com precisão quantitativa.

O significado físico dos parâmetros refinados é obviamente sujeito à qualidade dos dados experimentais, das aproximações inerentes ao modelo de espalhamento adotado e as limitações do método dos mínimos quadrados. Em geral, intensidades de altíssima qualidade, medidas até altas resoluções ( $\text{sen}\theta/\lambda \geq 1,1 \text{ \AA}$ ) e a temperaturas suficientemente baixas (menores do que 120 K), são necessárias para um refinamento adequado de  $\rho(\mathbf{r})$ . Alta resolução é necessária para localizar posições nucleares com precisão e para deconvoluir efeitos de movimento térmico daqueles relacionados à polarização das ligações. Baixa temperatura é requerida para minimizar espalhamento térmico difuso e aumentar a razão sinal/ruído das reflexões.

#### 6) Cronograma de Atividades para os próximos três anos

Ano	2017				2018				2019			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
<i>Densidade eletrônica experimental em polímeros de Cu(II) e pyz</i>												
Revisão bibliográfica e seleção de compostos												
Síntese, cristalização e determinação estrutural												
Crescimento de cristais de alta qualidade para determinação de densidades eletrônicas												
Determinação e análise de densidades eletrônicas												
<i>Densidade eletrônica teórica em polímeros de Cu(II) e pyz</i>												
Revisão bibliográfica e seleção de compostos												
Cálculos de densidade eletrônica em fase gasosa												
Cálculos de densidade eletrônica em fase cristalina												
Cálculos de constantes de acoplamento magnético												
<i>Correlação entre densidades eletrônicas e constantes de acoplamento magnético em polímeros de Cu(II) e pyz</i>												
<i>Análise da influência do íon metálico e do ligante nas constantes de acoplamento magnético</i>												
Revisão bibliográfica e seleção de compostos												
Síntese, cristalização e determinação estrutural												
Crescimento de cristais adequados, determinação e análise de densidades eletrônicas												
Cálculos de densidades eletrônicas em fases gasosa e cristalina												
Cálculos de constante de acoplamento magnético												
<i>Correlação geral entre densidades eletrônicas e constantes de acoplamento em polímeros de coordenação</i>												
<i>Apresentação dos resultados em congressos e publicações em jornais especializados</i>												

## 7) Condições materiais de execução da pesquisa

### *Ampliação do Laboratório de Cristalografia do Departamento de Química da UFMG:*

Atualmente, o Laboratório de Cristalografia, coordenado pelos Profs. Bernardo L. Rodrigues e Renata Diniz, conta com apenas um cômodo, a maior parte ocupado por computadores voltados ao tratamento de dados de difração para determinação estrutural, e abrigando seus alunos de Iniciação Científica e Pós-Graduação; a menor parte do cômodo é adaptada para trabalhos simples via úmida. Este mesmo espaço ainda serve para análise de amostras cristalinas destinadas a atender o serviço cristalográfico do departamento realizado por estes professores.

Uma vez que o tratamento dos dados de difração e as análises de densidade eletrônica são mais custosas computacionalmente do que as determinações estruturais, e dado o fato de que esforços devem ser realizados a fim de se otimizar o crescimento de cristais de altíssima qualidade para tais estudos, a integração do Proponente ao Laboratório de Cristalografia do Departamento de Química necessariamente requer a sua ampliação. O ideal seria a aquisição de um laboratório completamente dedicado aos trabalhos de síntese e cristalização (via úmida), e a adaptação do atual espaço para abrigar os materiais permanentes e pessoal associado aos três professores.

### *Submissão de Projetos de Pesquisas à agências de fomento:*

Já durante o primeiro semestre de 2017, o Proponente planeja submeter Projetos de Pesquisa à FAPEMIG (Programas Primeiras Projetos ou Demanda Universal) e ao CNPq (Edital Universal), para aquisição de:

- Uma máquina de cálculo para as determinações teóricas aqui propostas, bem como dos softwares necessários (CRYSTAL, GAUSSLAN e AIMAll).
- Computadores para tratamento e análise dos dados provenientes dos experimentos de difração de raios X.
- Reagentes, solventes e vidrarias para as sínteses e cristalizações.

Todos esses bens serão alocados no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Química da UFMG.

### *Medidas de difração de raios X:*

- Difrátômetro Oxford Gemini (temperatura: ~100 K; tubo: Mo; detector: CCD), localizado no Laboratório de Cristalografia da UFMG.
- Difrátômetro Agilent SuperNova (temperatura: ~100 K; tubo: Mo; detector: CCD), localizado no Laboratório de Cristalografia da UFJF (em colaboração com a Profa. Charlane C. Corrêa; em caso de inoperação do equipamento da UFMG).
- Difrátômetro Rigaku Rapid-II (temperatura: ~20 K; tubo: Mo, Ag; detector: Image Plate), localizado no Centro de Instrumentação da Universidade de Toledo (Estados Unidos) (em colaboração com o Prof. Alan A. Pinkerton; para os casos que requeiram precisão acima daquela possível para equipamentos comerciais).

### *Cálculos DFT em fases cristalina e gasosa:*

- Hardware e software próprios, adquiridos por meio de Agências de Fomento nacionais.
- Centro Suíço de Supercomputação (até junho/2017).

### *Síntese e cristalização de polímeros de coordenação:*

- Material de consumo adquirido por meio de Agências de Fomento nacionais.

### *Medidas magnéticas:*

- Estabelecimento de cooperações com grupos de pesquisa no Departamento de Química da UFMG, ou em outras instituições do país.