

**ESTUDO DE COMPLEXOS MODELO BIO-INORGÂNICOS  
POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER  $^{57}\text{Fe}$**

**MAURÍCIO ANTONIO CUSTODIO DE MELO**

**DISSERTAÇÃO**

Submetida ao Curso de Pós-Graduação em Físico-Química

da Universidade Federal de Santa Catarina

para obtenção de grau de

**MESTRE EM CIÊNCIAS**

**UFSC**

Florianópolis, maio de 1990

**ESTUDO DE COMPLEXOS MODELO BIO-INORGANICOS  
POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER<sup>57</sup> Fe**

**Maurício Antonio Custódio de Melo**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de

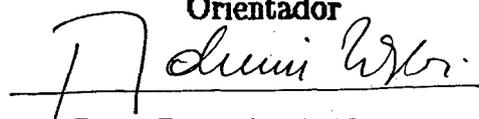
**MESTRE EM CIÊNCIAS**

Especialização Físico-Química e aprovada em sua forma final pelo

Curso de Pós-Graduação em Físico-Química da UFSC

  
Prof. Dr. Valderes Drago

Orientador

  
Prof. Dr. Ademir Neves

Coordenador

Banca Examinadora:

  
Prof. Dr. Eduardo Stadler, UFSC

  
Prof. Dr. Hercilio Rodolfo Rechemberg, USP

  
Prof. Dr. Valderes Drago, UFSC

**Para André, Guilherme, Rebeca e Leticia**

## **Agradecimentos**

**Ao Prof. Valderes Drago pela valiosa orientação e dedicação.**

**Ao Prof. Ms. Noel Messiah Levi e ao Prof. Dr. Eduardo Stadler, pela valiosa cooperação no presente trabalho, tanto no fornecimento das amostras, quanto nas discussões e sugestões.**

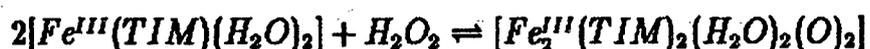
**Aos colegas dos cursos de Pós-Graduação em Físico-Química e em Física da Universidade Federal de Santa Catarina, pela amizade e estímulo.**

**Aos agentes financiadores, CNPq e CAPES.**

## Resumo

Uma investigação sistemática da família de complexos  $[Fe^{II}(TIM)(L)_2]^+$ , onde  $L$  são ligantes como (*l-hist*), *py*,  $NH_3$ ,  $CH_3CN$ , *im*, (*nim*),  $NO_2$  e  $CN$ , é realizada pela primeira vez por Espectroscopia Mössbauer, permitindo caracterizá-los e pela comparação com dados de espectroscopia ultra-violeta e visível e calorimetria de varredura diferencial, elucidar algumas propriedades de suas ligações químicas.

Estuda-se também o processo de dimerização do complexo  $Fe^{III}(TIM)$  em função do *pH*, que de acordo com *Kimura et al*, obedece o seguinte equilíbrio:

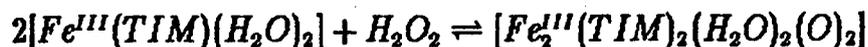


A análise Mössbauer veio colaborar com as evidências coletadas por *UV - Vis*, *IR*, voltametria cíclica e microanálise, mostrando ser este processo é mais complicado do que aparenta a princípio, ocorrendo a formação inicial de um aglomerado de espécies que por envelhecimento evoluem para apenas duas espécies. A dependência do processo de dimerização com o tempo e a temperatura é estudado.

## Abstract

A systematic investigation of  $[Fe^{II}(TIM)(L)_2]^+$  complex, where  $L$  are ligand like (*l-hist*), *py*,  $NH_3$ ,  $CH_3CN$ , *im*, (*nim*),  $NO_2$  and  $CN$ , is presented by the first time by Mössbauer spectroscopy, and permitted with the help of *UV-Vis* and *DSC* data, to elucidate some proprieties of their chemical bonding.

We have also observed by Mössbauer spectroscopy, that the dependence on *pH* of the dimerization process of  $Fe^{III}(TIM)$  complex, agree with *Kimura et al*:



Nevertheless the Mössbauer analysis have showed that this process, in the condensed state, is more complicated, whit the initial appearance of clusters ( $n > 2$ ) that evolve by aging to only two dimers species. The dependency of the dimerization process with time and temperature is also observed.

## Abreviações

*py* - piridina

*im* - imidazol

*nim* - N-metil imidazol

*l-hist* - L-histidina

*TIM* - 2,3,9,10 - tetrametil 1,4,8,11 tetraazaciclotetradeca 1,3,8,10 - tetraeno

*L* - ligante axial

*niox* - 1,2 ciclohexanodiona dioxima

*pc* - ftalocianina

*dmgh* - dimetilglioximatos

# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Efeito Mössbauer</b>	<b>4</b>
2.1	Introdução . . . . .	4
2.2	Interações hiperfinas . . . . .	7
2.2.1	Deslocamento Isomérico - <i>IS</i> . . . . .	8
2.2.2	Desdobramento Quadrupolar - <i>QS</i> . . . . .	11
2.3	Fator <i>f</i> . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Parte Experimental</b>	<b>18</b>
3.1	Equipamento Mössbauer . . . . .	19
3.1.1	Deteccção do raio $\gamma$ . . . . .	21
3.1.2	Sistema de modulação de energia . . . . .	30
3.1.3	Contagem e armazenamento dos dados . . . . .	32
3.1.4	Fonte e calibração de energia . . . . .	33
3.2	Preparo das amostras . . . . .	34

3.3	Sistemas de baixa temperatura . . . . .	36
3.3.1	Criostato tipo dedo frio . . . . .	37
3.3.2	Criostato de troca de gás . . . . .	38
3.4	Ajustes dos espectros . . . . .	41
3.5	Calorimetria de varredura diferencial (DSC) e espectroscopia eletrônica.	43
4	<b>Análise e discussão dos resultados</b>	<b>45</b>
4.1	Natureza química das ligações do complexo $[Fe^{+2}(TIM)(L)_2]^{+n}$ . . . . .	46
4.1.1	Dados de Espectroscopia Mössbauer. . . . .	47
4.1.2	Deslocamento Isomérico Parcial e Desdobramento Quadrupolar Parcial. . . . .	51
4.1.3	Correlação entre o Delocamento Isomérico e o Desdobramento Quadrupolar com as Propriedades das Ligações. . . . .	54
4.1.4	Correlação entre o Delocamento Isomérico com o Espectro Eletrônico	58
4.1.5	Correlação entre fator $f$ com a rigidez das ligações . . . . .	61
4.1.6	Ligante $CN$ . . . . .	64
4.2	Processo de dimerização do complexo $[Fe^{III}(TIM)(H_2O)_2]^{+3}$ . . . . .	67
4.2.1	Caracterização e processo de envelhecimento das amostras . . . . .	69
4.2.2	Relação entre o $pH$ e a temperatura no preparo das amostras. . . . .	73
4.2.3	Tratamento térmico em estado sólido. . . . .	74
5	<b>Conclusões</b>	<b>76</b>



# Capítulo 1

## Introdução

Complexos inorgânicos sintéticos que imitam centros ativos de moléculas biológicas permitem o estudo comparativo de complexos metálicos existentes na natureza, sendo que nestes casos a observação não é perturbada por outros agentes, como frequentemente ocorre no meio biológico.

Os complexos  $[Fe^{+2}(TIM)(L)_2]^{+n}$  apresentam interesse especial do ponto de vista bioinorgânico, pelo fato de serem capazes de simular diversos aspectos da estrutura e reatividade do grupo heme. Estes complexos caracterizam-se pela existência do ligante *TIM* (2,3,9,10 - tetrametil 1,4,8,11 tetraazaciclotetradeca 1,3,8,10 - tetraene) <sup>1</sup> coordenado ao ion metálico (*Fe*) numa configuração macrocíclica planar conforme apresentado na figura 1.1. As duas posições axiais são preenchidas pelo ligante *L* e podem ser substituídas proporcionando uma série de compostos bastante útil para estudos comparativos com sistemas biológicos.

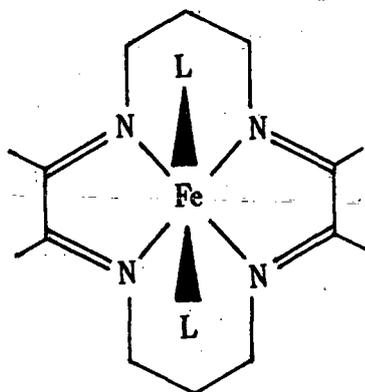


Figura 1.1: Complexo  $[Fe^{+2}(TIM)(L)_2]$

Por outro lado, observa-se no complexo  $[Fe^{+2}(TIM)(CH_3CN)_2]$  em solução aquosa e em presença de oxigênio, através de análise de espectroscopia *IR*, de voltametria cíclica, de espectroscopia *UV-Vis* e de microanálise <sup>2</sup>, um processo dinâmico em função do *pH*, o qual atribui-se ao processo de dimerização onde ocorre a formação de um novo complexo com dois átomos de ferro ligados via ponte com uma molécula de oxigênio. Este processo de dimerização do complexo *TIM* tem seu analogo biológico com o processo de transporte de oxigênio por sistemas não heme.

O objetivo do presente trabalho visa a investigação sistemática por Espectroscopia Mössbauer do complexo  $[Fe^{+2}(TIM)(L)_2]^{+n}$  em função da troca do ligante *L* e o acompanhamento do processo de dimerização por esta mesma técnica. No estudo do complexo de ferro (*II*) os dados obtidos da Espectroscopia Mössbauer são correlacionados com os de outras técnicas disponíveis.

No capítulo 2 é feita uma revisão sobre alguns aspectos relacionados com o Efeito Mössbauer. O capítulo 3 apresenta uma descrição do arranjo experimental e o método de trabalho empregado. O capítulo 4 é dividido em duas seções, na primeira são apresentados e discutidos os resultados da família  $[Fe^{+2}(TIM)(L)_2]^{+n}$ , na segunda são apresentados e discutidos os dados referentes ao acompanhamento do processo de dimerização.

Este trabalho é parte integrante de uma colaboração com o Departamento de Química/Laboratório de Química Inorgânica da Universidade Federal de Santa Catarina onde são sintetizadas as amostras estudadas.

## Capítulo 2

### Efeito Mössbauer

#### 2.1 Introdução

O presente capítulo tem o intuito de dar uma visão sobre aspectos relacionados com o Efeito Mössbauer. Um tratamento mais detalhado pode ser obtido nos textos clássicos de Efeito Mössbauer, muitos deles referenciados neste capítulo.

A base do efeito Mössbauer é a emissão de raios  $\gamma$  por um núcleo radioativo, e a subsequente reabsorção destes raios  $\gamma$  por outros núcleos de mesmo tipo. Para tal, o raio  $\gamma$  tem que ter energia  $E_0$  suficiente para excitar o núcleo do estado fundamental para o estado excitado e ainda energia  $E_R$  para compensar o seu recuo (ver figura 2.1).

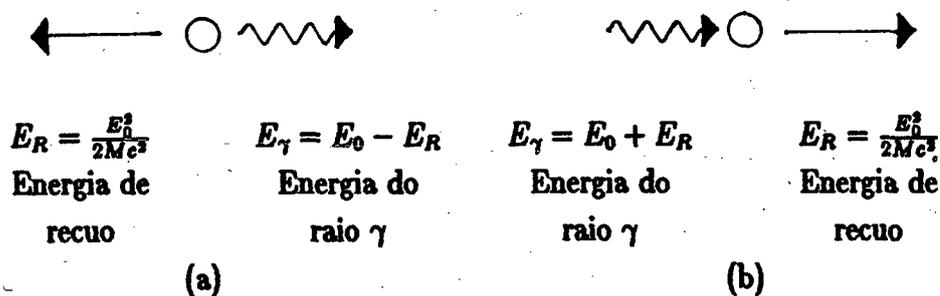


Figura 2.1: (a) Emissão de um raio  $\gamma$  e (b) absorção de um raio  $\gamma$  com as respectivas energias envolvidas.

Utilizando o princípio de conservação de energia e comparando o caso do núcleo emissor (figura 2.1a) e do absorvedor (figura 2.1b), nota-se que eles estão fora de ressonância por uma energia  $2E_R$ . Acontece que quando um núcleo emissor ou absorvedor está ligado a uma rede cristalina (sólido), devido às forças elásticas que mantêm o átomo preso à rede pode acontecer que, se a energia da radiação for suficientemente fraca, a emissão do raio gama ocorra sem recuo do núcleo. O momento neste caso será transferido ao cristal que recuará com um todo, portanto a energia de recuo  $E_R$  é praticamente igual a zero ( $E_R \simeq 0$ ). Este é um fator limitante da técnica de Mössbauer, as medidas são feitas em sólidos; não obstante, frequentemente é possível investigar moléculas e complexos em solução aquosa, congelando as soluções.

Para que haja absorção ressonante deve haver uma superposição entre as linhas de emissão e absorção, que são afetadas pelo sólido no qual o núcleo está incorporado, isto

pode ser obtido variando a energia do raio gama, através do efeito Doppler (aquecendo ou utilizando movimentos mecânicos na fonte ou no absorvedor). Devido ao princípio de incerteza entre o tempo e energia, a radiação  $\gamma$  sofre uma dispersão em torno do valor médio, dando uma linha de emissão cujo perfil é descrito pela largura  $\Gamma$  e segue uma distribuição de lorentz. Os valores típicos para o  $^{57}\text{Fe}$  da largura  $\Gamma$  (valor teórico) é  $0,192 \text{ mm/s}$  ( $1 \text{ mm/s} = 4,80766 \times 10^{-9} \text{ eV}$ ), e o valor do raio  $\gamma$  é  $14,4 \times 10^{+3} \text{ eV}$  (este isótopo é o mais comumente usado para pesquisa de efeito Mössbauer<sup>3</sup>).

Os níveis quânticos do núcleo Mössbauer são afetados pela vizinhança eletrônica do sólido no qual esta incorporado. Usando o efeito Mössbauer mudanças nestes níveis podem ser medidas, e através delas obter informações de natureza química ou física das moléculas envolvidas.

Existe basicamente dois tipos de informações que se pode retirar de um espectro Mössbauer. As linhas de energias são determinadas por efeitos eletrônicos sobre os níveis de energia nuclear, estes efeitos são geralmente denominados como Parametros Hiperfinos. Outra informação importante é com relação a absorção ressonante sem excitação de fonons (fator  $f$  ou fator de Debey-Waller). A seguir serão discutidos cada um deste fatores em detalhe.

## 2.2 Interações hiperfinas

Os efeitos eletrônicos sobre os níveis nucleares determinam as linhas de energia de um espectro Mössbauer (ver figura 2.2). Estes efeitos são denominados como Parâmetros Hiperfinos e são a interação monopolar elétrica (Deslocamento Isomérico), interação elétrica quadrupolar (Desdobramento Quadrupolar), e a interação dipolar magnética (Campo Hiperfino) <sup>4,5,6,7</sup>. Os compostos estudados no presente trabalho não apresentaram interação dipolar magnética na faixa de temperatura estudada.

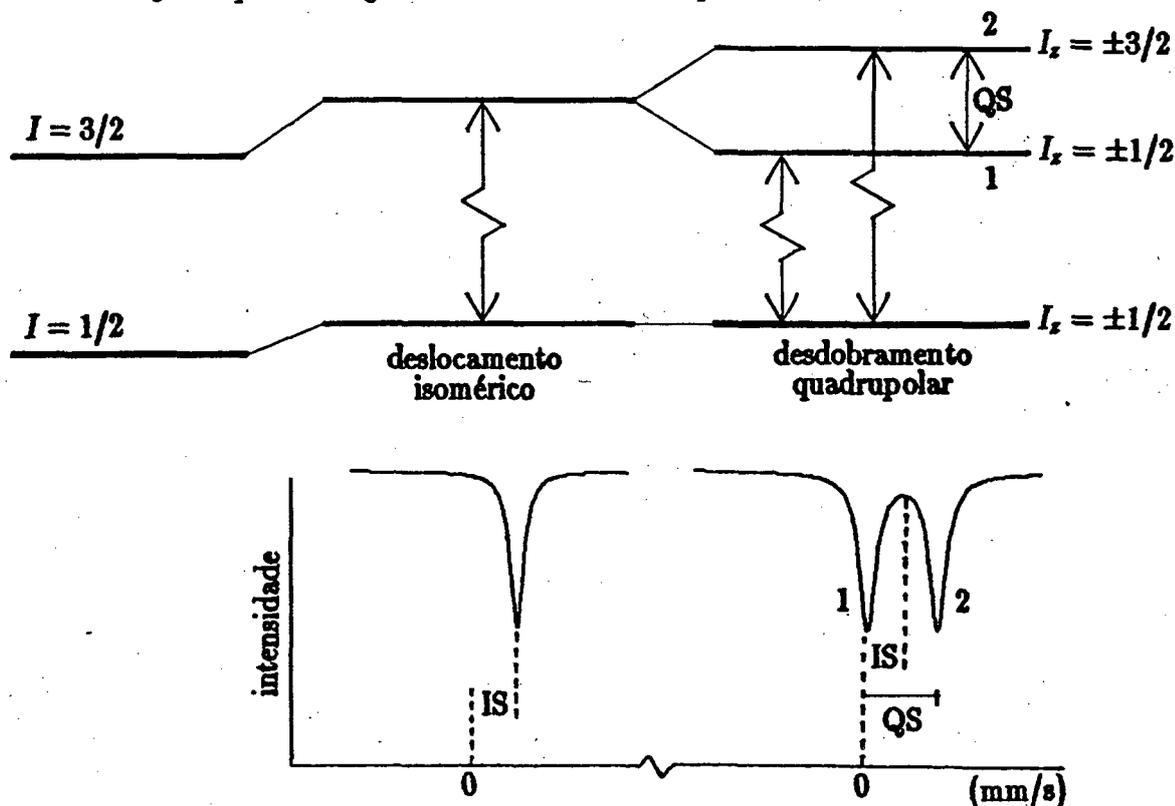


Figura 2.2: Efeitos Eletrônicos sobre os níveis nucleares

### 2.2.1 Deslocamento Isomérico - $IS$

O deslocamento isomérico ( $IS$ ) é resultante da energia de interação de parte da nuvem eletrônica dos elétrons  $s$  com o núcleo atômico, já que são os elétrons  $s$  que penetram no núcleo. Esta interação se manifesta mudando a posição dos níveis nucleares. O deslocamento isomérico portanto dá diretamente informações sobre a densidade eletrônica no núcleo. Esta energia da interação pode ser prevista classicamente considerando o núcleo como uma carga esférica de raio  $R$  com densidade de carga eletrônica uniforme embebida numa nuvem de elétrons  $s$ . Construindo o potencial eletrostático entre o nível excitado e o fundamental (ver figura 2.3) e comparando os casos do núcleo emissor e do núcleo absorvedor (ver Wertheim<sup>4</sup> pág. 50 a 52) chegamos formula do Deslocamento Isomérico.

$$IS = \frac{2}{5} \pi Z e^2 R^2 \left( \frac{\Delta R}{R} \right) [|\psi_e(0)|^2 - |\psi_g(0)|^2] \quad (2.1)$$

A equação 2.1 consiste de dois fatores, o primeiro ( $\Delta R/R$ ) contém somente parâmetros nucleares, em particular as diferenças entre os raios dos estados excitados e os estados fundamentais, e o segundo ( $[|\psi_e(0)|^2 - |\psi_g(0)|^2]$ ) contém a densidade de carga eletrônica no núcleo Mössbauer. A densidade de carga eletrônica no núcleo Mössbauer permite informar alguns parâmetros químicos, como o estado de oxidação, o caráter das ligações, pares isovalentes ou isoeletrônicos, o ordenamento espectroquímico dos ligantes.

A mudança no estado de oxidação, consiste na adição ou remoção de um ou mais elétrons de valência. Os elétrons de valência são os elétrons das últimas camadas, que nos

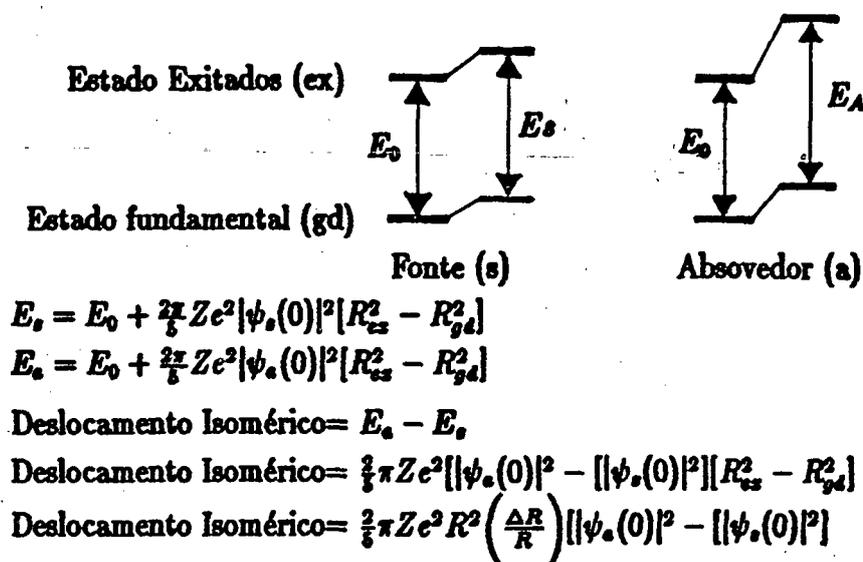


Figura 2.3:

metais de transição são os dos orbitais  $d$ , que tem densidade eletrônica nula no núcleo; entretanto, essa influência da camada  $d$  sobre o IS se processa de forma indireta. A adição de um elétron  $d$  reduz o potencial atrativo coulombiano efetivo sobre os elétrons  $s$ , o que causa uma expansão na função de onda dos elétrons  $s$ , reduzindo a densidade de carga no núcleo Mössbauer, o que produz uma sensível mudança no deslocamento isomérico. Gibb e Greenwood<sup>6</sup> apresentam uma figura com as faixas de IS encontrados em complexos de ferro com diferentes estados de oxidação e diferentes estados de spin.

Diferentes estados de spin promovem mudanças no valor do Deslocamento Isomérico. Este fato é intensamente usado para estudar transição de baixo para alto estado de spin (spin crossover), o que é amplamente discutido por Gütlich<sup>7</sup>.

O Deslocamento Isomérico também é influenciado por um largo número de fatores relacionados com o carácter da ligação <sup>8,9</sup>. O carácter da ligação não pode ser definido somente em função da variação da valência, mais depende também do carácter iônico da ligação (ou diferença de eletronegatividade), de efeitos de sobreposição (overlap), da hibridização dos orbitais de valência, da multiplicidade de ligações, do número de coordenação, da retrodoação de elétrons, etc.

Em complexos predominantemente covalentes, um aumento do Deslocamento Isomérico, proveniente da troca de ligantes, mostra o mesmo ordenamento da série espectroquímica<sup>3</sup>, com algumas exceções. A origem da série espectroquímica<sup>9</sup> (em complexos octaédrais) depende da mudança na energia de separação entre os orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$ <sup>8</sup> devido a troca destes ligantes. Um aumento no poder  $\sigma$  doador do ligante eleva o nível dos orbitais  $e_g$ , enquanto que um aumento no poder  $\pi$  receptor do ligante abaixa o nível dos orbitais  $t_{2g}$ . Assim, a separação entre os orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$  pode ser escrita como sendo a soma dos efeitos  $\sigma$  e  $\pi$ . O IS mostra essa mesma relação entre os efeitos  $\sigma$  e  $\pi$ , conforme será visto na equação 4.1

### 2.2.2 Desdobramento Quadrupolar - QS

Em adição as mudanças nos níveis nucleares produzidas pela interação monopolar elétrica, os níveis nucleares podem se desdobrar por uma interação hiperfina quadrupolar elétrica. O acoplamento quadrupolar vem do fato que núcleos com número quântico de spin maior que  $I = 1/2$  tem uma distribuição de cargas não esférica. O núcleo normalmente tem  $2I + 1$  orientações relativa a um eixo externo ( $I$  é o spin nuclear), e estes são descritos por valores de  $I_z$ , correndo em passos unitários de  $-I$  a  $+I$ . Para um spin nuclear  $I = 1/2$ , os estados avaliados são  $I_z = +1/2$  e  $I_z = -1/2$ ; onde ambos estados terão a mesma energia, e não terão desdobramento quadrupolar. Desta forma, o dubleto observado no  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{197}\text{Au}$  (figura 2.2), e um outro número de núcleos Mössbauer com um estado  $I = 3/2$  e outro  $I = 1/2$  vem do desdobramento do estado  $3/2$  em dois níveis ( $\pm 3/2$  e  $\pm 1/2$ ), enquanto que o estado  $1/2$  permanece não desdobrado (Ver figura 2.2).

Para estados nucleares com  $I = 3/2$  uma análise matemática leva a seguinte expressão <sup>4,8</sup>:

$$E_{QS} = \pm \frac{1}{4} e^2 q Q (1 + \frac{1}{3} \eta^2)^{1/2} \quad (2.2)$$

para a energia de acoplamento quadrupolar  $E_{QS}$ , onde o termo  $\pm$  corresponde ao fato que os estados  $I_z = \pm 3/2$  e  $I_z = \pm 1/2$  são igualmente perturbados. Note que  $E_q$  é a diferença de energia entre as linhas do desdobramento quadrupolar. Na equação 2.2,  $Q$  é o momento quadrupolar nuclear,  $V_{zz} = -eq$  é o gradiente de campo elétrico ao longo

da direção  $z$ , e  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$  é o parâmetro de assimetria descrito pela diferença no gradiente de campo elétrico na direção  $x$  e  $y$ .

O exame da origem da Interação Quadrupolar é um problema de estado sólido e de física atômica. Duas fontes fundamentais são as cargas em íons distantes (contribuição de rede) e elétrons de camadas incompletas do átomo Mössbauer (contribuição de valência). Assumindo que  $\eta = 0$ , podemos expressar  $q$  como:

$$q = (1 - \gamma_{\infty})q_{lat} + (1 - R)q_{val} \quad (2.3)$$

onde  $R$  e  $\gamma_{\infty}$  são os fatores de Sternheimer,  $q_{lat}$  é a contribuição das cargas externas  $Z_i$ , e é dado por:

$$q_{lat} = \sum \frac{Z_i(3\cos^2\theta_i - 1)}{r_i^3} \quad (2.4)$$

e  $q_{val}$  é a contribuição dos elétrons de valência, e é escrita da seguinte forma:

$$q_{val} = \sum \langle 3\cos^2\theta_i - 1 \rangle \langle r_i^{-3} \rangle \quad (2.5)$$

A equação 2.4 será importante para poder entender o conceito de Deslocamento Quadrupolar Parcial ( $pqs$ ), que será discutido na Seção 4.1.2, onde as contribuições de cada ligante para o Desdobramento Quadrupolar podem ser avaliadas, em certas condições.

Conhecendo-se a equação 2.5, pode-se determinar a contribuição de cada orbital no valor do Desdobramento Quadrupolar, o que possibilita uma correlação entre estas contribuições ao Desdobramento Quadrupolar e as propriedades das ligações químicas

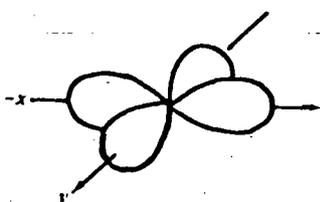
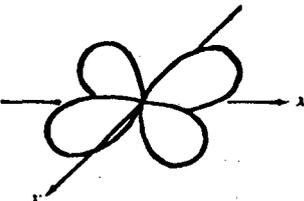
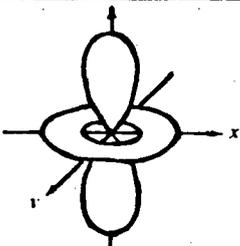
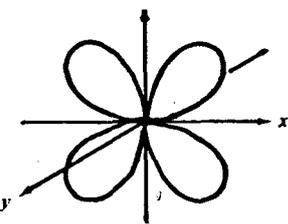
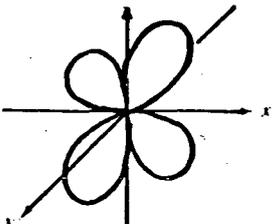
orbitais $d$	arranjo espacial dos orbitais $d$	contribuição de cada orbital para $q_{val}$	tipo de ligação do orbital numa simetria $O_h$
$d_{x^2-y^2}$		$\frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle$	$\sigma$
$d_{xy}$		$\frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle$	$\pi$
$d_{z^2}$		$-\frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle$	$\sigma$
$d_{xz}$		$-\frac{2}{7} \langle r^{-3} \rangle$	$\pi$
$d_{yz}$		$-\frac{2}{7} \langle r^{-3} \rangle$	$\pi$

Figura 2.4: Contribuições de cada orbital  $d$  no valor do QS

(ver seção 4.1.3). Os valores das contribuições de cada orbital são apresentados na figura 2.4.

Para os casos com somente um elétron ou um buraco na camada de valência, este elétron ou buraco pode ser <sup>excitado</sup> excitado por temperatura e popular diferentes sub-níveis do átomo metálico, e portanto é esperado que haja uma variação de  $QS$  com a temperatura <sup>10</sup>. Um exemplo é o caso do  $Fe^{+2}$  spin alto em configuração  $O_h$  visto na figura 2.5, onde contribuição dos cinco elétrons ( $\uparrow$ ) no valor do  $QS$  é zero, como pode ser visto pela equação 2.5 ou pela figura 2.5, pois eles formam uma camada semi-fechada; e o elétron ( $\downarrow$ ) pode ser então tratado como um elétron solitário (equivalente a uma configuração  $d^1$ ) que apresentará uma contribuição ao  $QS$ . Devido ao elétron ( $\downarrow$ ) poder popular outros orbitais por excitações térmicas a sua contribuição no valor do Desdobramento Quadrupolar será dependente da temperatura. Na figura 2.5 são apresentados os estados de valência e spin em que estas variações no valor do  $QS$  variando a temperatura podem ocorrer.

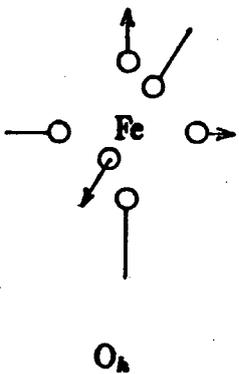
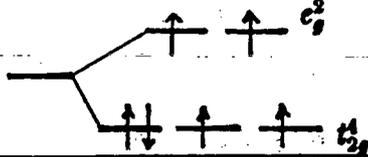
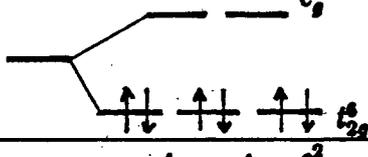
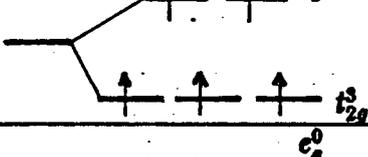
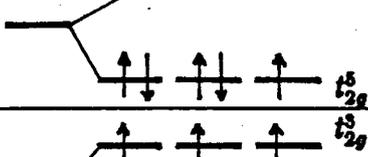
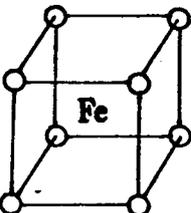
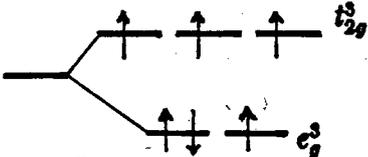
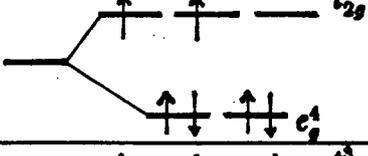
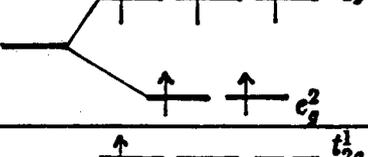
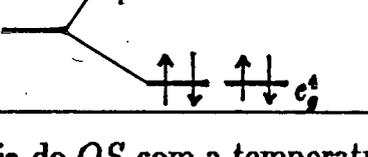
simetria			$S$	desdobramento dos orbitais $d$	dependência com a temperatura
 $O_h$	$Fe^{+2}$ 26	high spin	2		SIM
		low spin	0		NÃO
	$Fe^{+3}$ 25	high spin	5/2		NÃO
		low spin	1/2		SIM
 $T_d$	$Fe^{+2}$	high spin	2		SIM
		low spin	1		SIM
	$Fe^{+3}$	high spin	5/2		NÃO
		low spin	1/2		SIM

Figura 2.5: Dependência do  $Q_S$  com a temperatura

## 2.3 Fator $f$

As ligações químicas e as energias de rede são da ordem de 1 a 10 eV, e são consideradas maiores que a energia de recuo de um átomo livre ( $10^{-4}$  a  $10^{-1}$  eV). Se um átomo não é capaz de recuar livremente durante o processo de emissão de um raio  $\gamma$  por causa da rede, a "massa de recuo" ( $M$ ) pode ser considerada como sendo a massa de todo o cristal. Assim  $M$  na equação  $E_R = E_0^2/2Mc^2$  é a massa de todo cristal, que até em um fino pó contém  $10^{15}$  átomos. Esta diminuição da energia de recuo  $E_R$  por um fator  $10^{15}$  torna ela completamente negligenciável.

Mas o núcleo não é totalmente cercado rigidamente em um cristal como assumido acima, mas sim é livre para vibrar. Nestas circunstâncias o momento de recuo é transferido em parte para o cristal como um todo e parte é transferido para a rede sob forma de energia vibracional (fonons). O fator  $f$  ou fator de Debye-Waller denota a fração das transições nucleares ocorridas sem a excitação de fonons.

Um aumento nas transições nucleares ocorridas com a excitação de fonons, diminui a ocorrência de absorções ressoantes por parte do núcleo Mössbauer, portanto uma diminuição nas áreas dos picos dos espectros Mössbauer é observada. Assim, o fator  $f$  está relacionado com estas áreas dos picos no espectro de absorção.

Gibb e Greenwood<sup>5</sup> demonstram que o fator  $f$  tem a seguinte forma:

$$f = \exp\left(\frac{-E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2}\right) \quad (2.6)$$

onde  $\langle x^2 \rangle$  é a amplitude quadrática média das vibrações do núcleo na direção do raio

$\gamma$ . Com esta equação observa-se importantes resultados do Efeito Mössbauer:

i) o fator  $f$  decresce para raios  $\gamma$  de altas energias. Este é um fator limitante no uso de algumas energias altas (acima de 100 eV) para a observação de espectros Mössbauer.

ii) um decréscimo em  $\langle x^2 \rangle$  é acompanhado por altas temperaturas de Debye  $\theta$ , que traz em si as propriedades vibracionais da rede. A altas temperaturas um número maior de modos de oscilações (oscilações com frequências diferentes) são ocupados, assim um acréscimo na temperatura produz um decréscimo na área dos picos Mössbauer.

O fator  $f$  está relacionado com as componentes de baixa frequência dos espectros de fonons do cristal, já que é função da amplitude vibracional quadrática média  $\langle x^2 \rangle$  (equação 2.6), na direção do gama absorvido. As componentes de alta frequência irão influenciar a variação do Deslocamento Isomérico em função da temperatura (Efeito Doppler de segunda ordem), já que depende da velocidade quadrática média  $\langle v^2 \rangle$  das vibrações do espectro de fonons do cristal<sup>8</sup>. Assim um estudo sobre as propriedades dinâmicas do sólido através da Espectroscopia Mössbauer é possível pela análise do fator  $f$  e do  $IS$  em função da temperatura<sup>11,12,13</sup>.

## Capítulo 3

### Parte Experimental

Os espectros apresentados neste trabalho foram obtidos com o uso de um equipamento experimental típico para medidas de Efeito Mössbauer, cujo funcionamento básico é descrito na seção 3.1. Na seção 3.2 é feita uma descrição sobre o preparo das amostras estudadas. Para medidas a baixa temperatura, ao equipamento citado acima adicionou-se um sistema de resfriamento para a amostra, descrito na seção 3.3. O ajuste dos espectros experimentais é descrito na seção 3.4. Na seção 3.5 é descrito o equipamento de calorimetria de varredura diferencial e o equipamento de espectroscopia eletrônica.

### **3.1 Equipamento Mössbauer**

A figura 3.1 apresenta um esquema simplificado do dispositivo experimental utilizado no presente trabalho. O equipamento foi separado em módulos com funções bem definidas:

i - detecção do raio  $\gamma$ ,

ii - sistema de modulação de energia, e

iii - contagem e armazenamento dos dados

cada um destes módulos serão discutidos nas próximas seções. Na seção 3.1.4 é visto algumas informações sobre a fonte, e a calibração de energia.

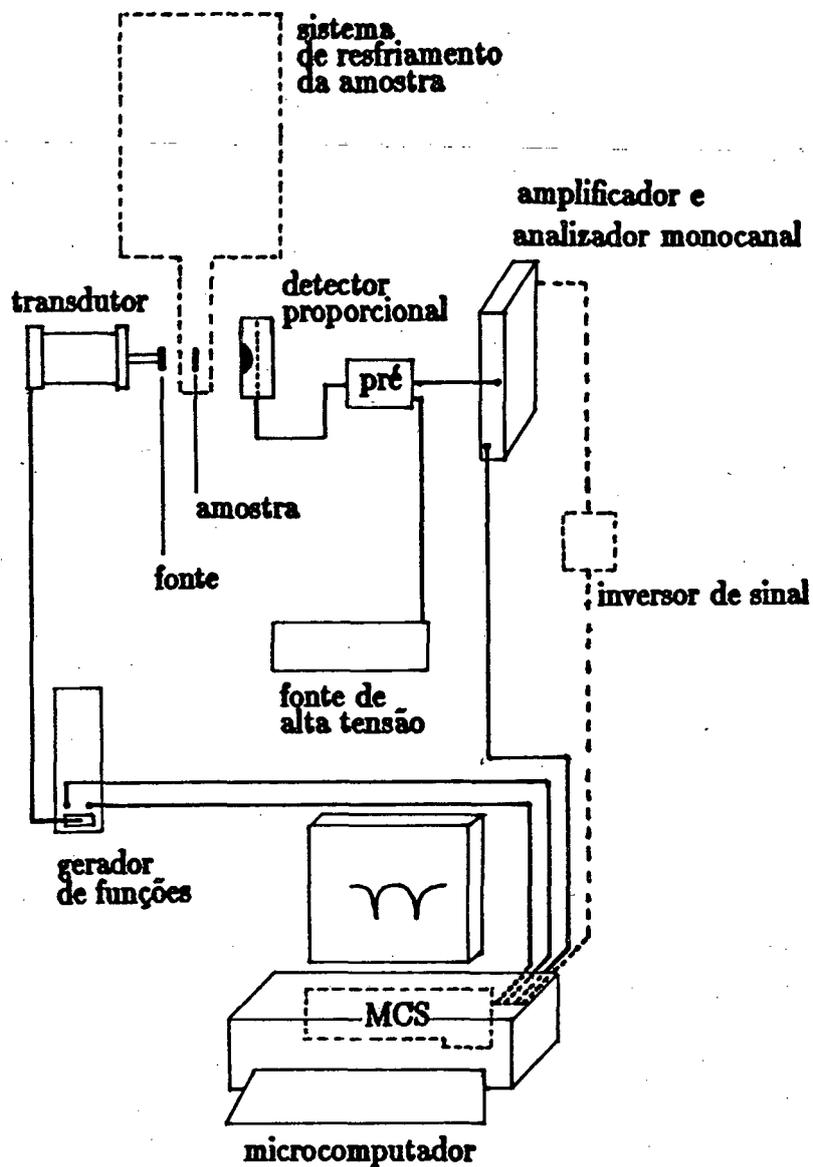


Figura 3.1: Equipamento Mössbauer

### 3.1.1 Detecção do raio $\gamma$

O sistema de Detecção é constituído por um detector proporcional  $KrCO_2$  pressão 75 *cm Hg* ( marca REUTER STOKES), um pré-amplificador (modelo PCP-5 da firma CMTE), dois amplificadores/analizador monocanal (590A-EGeG ORTEC) e uma fonte de alta tensão (556H-EGeG ORTEC).

Chegam ao detector todos aqueles fótons transmitidos através do absorvedor, que foram produzidos por qualquer um dos processos de decaimento dos núcleos de  $^{57}Fe$ . Como os fótons de interesse tem energia da ordem de 10keV, o detector é escolhido de forma que sua sensibilidade seja a melhor possível nesta região de energia. Mesmo existindo detectores mais eficientes usou-se um contador proporcional (especificações acima) por causa do seu baixo custo, eficiência razoável e por ter um tempo de decaimento ou "tempo morto" pequeno.

O detector proporcional é constituído por uma câmara contendo em seu interior um gás de detecção e um filamento condutor colocado a um potencial positivo em relação ao restante da câmara. O processo de detecção consiste na ionização do gás de detecção pela radiação incidente. Elétrons da ionização primária produzem elétrons secundários, produzindo uma ionização em cascata em direção ao filamento, que produz um pulso de corrente que pode ser detectado.

Cada fóton incidente dá origem a um pulso elétrico de amplitude diretamente proporcional à energia do fóton detectado. Como a amplitude destes pulsos é muito pequena, o sinal de saída do detector é amplificado, primeiramente por um pré amplificador e depois por um amplificador, a fim de que o sinal referente ao fóton incidente no detector possa ser coletada pelo módulo de armazenagem de dados.

Os valores do ganho do amplificador são otimizados a fim de que o espectro de energia da fonte apresente os picos convenientemente separados (ver figura 3.2a). Esta separação dos picos do espectro de energia da fonte também é dependente da tensão aplicada no detector proporcional pela fonte de alta tensão. Um aumento no ganho do amplificador bem como um aumento na tensão produz uma melhor resolução do espectro de energia da fonte. A tensão aplicada durante quase todo o trabalho foi de 1.600V, com o intuito de aumentar a vida útil do detector (tensão máxima recomendada pelo fabricante para o detector em uso é de 2.500V).

A figura 3.2a apresenta o esquema de decaimento radioativo de uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  e a figura 3.2b o seu espectro de emissão. O pico de 14,4keV referente a energia de transição Mössbauer, é selecionado eletronicamente por uma "janela de energia". Esta seleção de energia é feita através de um analisador monocanal que é ajustado a bloquear todos os pulsos ou sinais fora do intervalo  $I_0 + \Delta I$  on  $I_0 - \Delta I$ , onde  $I_0$  é a posição correspondente a um valor escolhido de energia e  $2\Delta I$  é a largura da janela.

Os métodos utilizados na seleção de energia é visto na seção 3.1.1.1. A escolha do pico de 14,4 keV é discutida na seção 3.1.1.2. O aparecimento de um pico em 1,8 keV

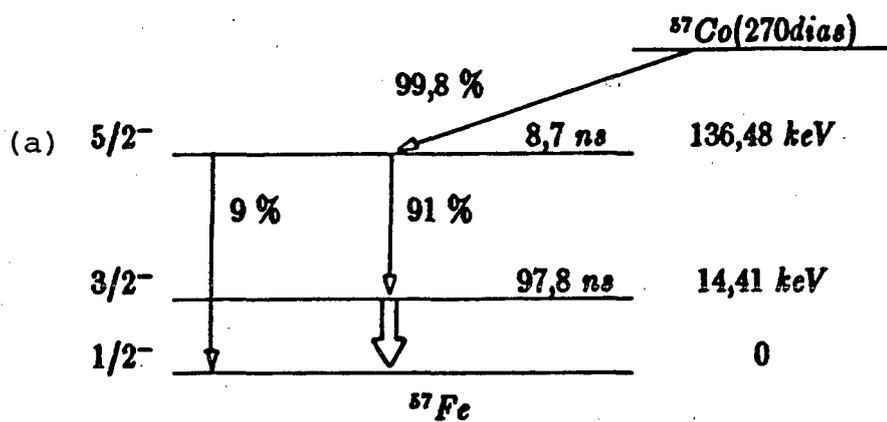
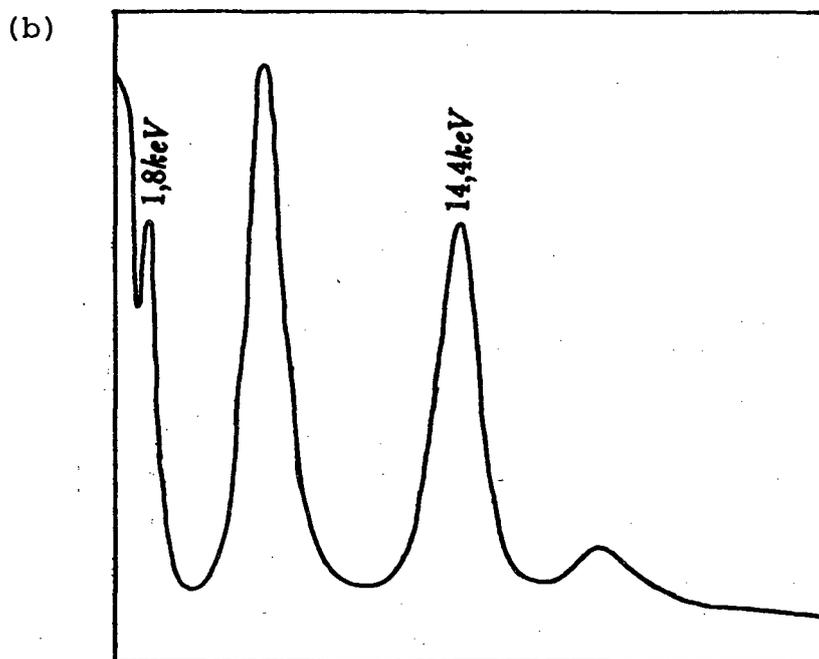
Esquema de decaimento do  $^{57}\text{Co}$ Espectro de energia do  $^{57}\text{Co}$  detectado com um contador proporcional  $\text{KrCO}_2$ 

Figura 3.2: (a) esquema de decaimento do  $^{57}\text{Co}$  e (b) espectro de energia do  $^{57}\text{Co}$  detectados com um contador proporcional

no espectro de fótons da figura 3.1b e o seu aproveitamento é discutido na seção 3.1.1.3.

### 3.1.1.1 Discriminação de energia

Inicialmente para a discriminação de energia foi utilizado um osciloscópio de 2 canais, onde eram comparados os sinais amplificado e o discriminado pelo monocanal. Estes dois sinais são somados dentro do osciloscópio e é possível observar quando a janela feita pelo monocanal esta dentro de uma faixa de tensão. Isto só é possível quando os picos estão convenientemente separados e o sistema de amplificação introduz pouco ruído.

Utilizou-se com mais frequência a discriminação com auxílio da própria placa *MCS*. Sabe-se que esta placa tem a função de um multicanal e não de um analisador de altura de pulsos. Para contornar esta deficiência, utilizou-se a saída rampa da placa que emite um sinal analógico o qual varre de 0 a 10 V, inverteu-se o sinal e corrigiu-se a impedância de saída para 2000 ohms. Este sinal invertido e corrigido serve para controlar a varredura do nível inferior da janela ("lower level") do analisador monocanal, através de um conector de controle externo. A partir dai colocou-se a largura da janela ("window") em 0,05 e configurou-se a placa para varredura interna de avanço de canais, 512 canais e tempo de contagem de 1 segundo em cada canal. Assim conseguimos um espectro de energia, apresentado na figura 3.2b.

Para a determinação da janela com a placa *MCS* deixou-se lower level com controle local pelo painel, podendo procurar manualmente os vales de energia, cujos valores de contagem nos picos e nos vales foi determinado na operação anterior. Sabendo a posição dos vales em relação ao potenciometro do lower level, acha-se a diferença entre os dois vales ao redor do pico de 14,4 keV, que é o valor a ser colocado no potenciometro

window, o valor do lower level é colocado como sendo o do vale anterior ao pico do 14,4 keV. A condição ótima para a discriminação de energia no caso da linha de base ser constante dos dois lados do pico é ajustar a largura da janela ( $2\Delta I$ ) igual a 1,5 vezes a largura de pico a meia altura  $\Gamma$  ( $2\Delta I = 1,5\Gamma$ ), que corresponde a cortar o pico na posição que corresponde a 20 % acima do vale <sup>14</sup>.

### 3.1.1.2 14,4keV

Os níveis de energia dos estados excitados do  $^{57}\text{Co}$  são mostrados na figura 3.2a. O estado excitado de 136,32 keV é populado por captura eletrônica com 99,84 % a partir do  $^{57}\text{Co}$ , cuja a meia vida é de 270 dias, que é convenientemente longa. Somente 9 % decai diretamente do estado de 136,2 keV resultando em um raio  $\gamma$  de 132,2 keV, e 91 % resulta em um raio  $\gamma$  de 121,9 keV. Assim o primeiro estado excitado do  $^{57}\text{Fe}$  de energia igual a 14,41 keV é eficientemente populado pelo decaimento do  $^{57}\text{Co}$ .

O tempo de vida do nível de 14,4keV é de  $9,781 \times 10^{-8} \text{s}$ , o que corresponde a uma largura natural de linha  $\Gamma$  igual a  $0,192 \text{mm/s}$  ( $9,3269 \times 10^{-9} \text{eV}$ )<sup>4</sup>.

A razão da energia do raio  $\gamma$  de 14,41keV com a sua largura natural de linha  $\Gamma$  é no melhor caso

$$\Gamma/E_{\gamma} = 6.68 \times 10^{-13}$$

explicitando a enorme resolução (relativa) da Espectroscopia Mössbauer. Os Deslocamentos Isoméricos e os Desdobramentos Quadrupolares típicos (vistos nas Seções 2.2.1 e 2.2.3) são na ordem de 0,2 a 3,0 mm/s, que para as larguras de linhas observadas experimentalmente (cerca de 0,25 mm/s) o que torna a medida desta gama de valores facilmente realizável.

A fração das emissões ou absorções de raios  $\gamma$  que ocorrem sem recuo do núcleo (fator  $f$ ) obedece a equação 2.6. Para altas energias do raio  $\gamma$ , um baixo valor do fator  $f$  é esperada, e o espectro Mössbauer será de difícil observação. Um acréscimo no fator  $f$  pode ser obtido resfriando a fonte (ou o absorvedor ou ambos) com nitrogênio líquido,

ou melhor ainda com hélio líquido. Entretanto, a baixa energia relativa do raio  $\gamma$  de 14,41keV, utilizada na espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , produz uma alta fração sem recuo, e propicia trabalhar com a fonte e o absorvedor a temperatura ambiente com alta eficiência.

### 3.1.1.3 1,8keV

No detector proporcional os ftons incidentes que excedem a energia característica de detecção do gás (criptônio= 12,6keV) provocam vários processos secundários que dão origem a "picos de escape" característicos do dado gás <sup>15</sup>. Estes picos de escape tem energia igual a diferença entre o valor da energia do fton incidente e a energia característica do gas de detecção, portanto na detecção do pico de 14,4keV aparecerá um pico de escape de 1,8keV.

Este pico de escape é uma resposta do detector proporcional ao pico de 14,4keV, portanto sua detecção corresponde a aumentar a taxa de contagem do pico de 14,4keV. Testes realizados no nosso laboratório demonstraram que este pico de 1,8keV tem metade da área do pico de 14,4keV, assim a sua detecção aumenta em 1/3 a taxa total de contagem.

A janela no pico de escape é feita da mesma forma que no pico de 14,4keV, e depois os dois sinais (1,8keV e 14,4keV) são somados eletronicamente num dispositivo coincidência/anti-coincidência antes de entrar no sistema de armazenagem dos dados.

### 3.1.2 Sistema de modulação de energia

A detecção da absorção ressonante de raios  $\gamma$ , exige a elaboração de um dispositivo que permita criar e destruir as condições de ressonância, o que se consegue pela modulação Doppler da energia dos raios  $\gamma$  emitidos pela fonte, dada pela equação

$$E_v = E_0(1 + v/c)$$

onde  $E_0$  é a energia do raio  $\gamma$  (14,41keV),  $v$  é a velocidade relativa entre o absorvedor e a fonte e  $E_v$  é a energia modulada de radiação  $\gamma$  proveniente da fonte.

O sistema usado para modular a energia da radiação  $\gamma$  consta basicamente de duas partes:

- i) o gerador de funções e unidade de controle (CMTE modelo MR 351) e
- ii) o transdutor de velocidades (CMTE modelo MA 250).

A geração do sinal para a movimentação do transdutor, bem como o controle da velocidade, é realizada pelo gerador de funções. Esta unidade tem um milivoltmetro digital onde é controlado o nível de excitação de entrada do transdutor bem como o desvio entre o nível de excitação e o movimento real do transdutor. Este desvio durante as medidas esteve sempre menor que 0,001 por cento. O gerador de funções no nosso caso também é responsável pelo abrir e fechar os canais e recomeço da contagem do analisador multicanal (ver seção 3.1.3), o que é feito por dois pulsos TTL, pelos comandos CHANNEL ADVANCE e START, respectivamente.

O transdutor é baseado no princípio de dois autofalantes conectados mecanicamente. Um deles é responsável em gerar o movimento, o outro é usado como um sensor de

velocidade, realimentando o gerador de funções com a velocidade real.

A onda gerada para o movimento do transdutor é uma senóide, que gera um espectro de energias que é simétrico em relação ao ponto central pois quando ocorre um inversão da onda ocorre também uma inversão da velocidade. Na primeira metade do ciclo a velocidade vai de um valor máximo negativo a um valor máximo positivo passando pelo zero e na segunda metade do ciclo a velocidade vai de um valor máximo positivo a um valor máximo negativo, passando de volta ao zero. Usando uma excitação senoidal um aumento na vida útil do transdutor é esperada, pois o transdutor está trabalhando em um movimento que é semelhante ao seu movimento natural de oscilação.

### 3.1.3 Contagem e armazenamento dos dados

O módulo de contagem e armazenamento dos dados é feita através de um analisador multicanal na forma de placa de extensão controlada por software (ACE - MCS EGeG ORTEC) colocada em um microcomputador COBRA-XPC. Opcionalmente esta placa dispõe também de um circuito gerador de sinal rampa.

No analisador multicanal cada canal fica aberto por um certo intervalo de tempo  $\Delta t$  determinado pelo próprio multicanal ou por um dispositivo externo. O controle desse intervalo de tempo é feito pelo gerador de funções (CHANNEL ADVANCE). O canal permanece aberto até que o multicanal receba um sinal do gerador de funções para fecha-lo e então abrir o próximo. Assim, os pulsos que chegam ao multicanal desde um instante inicial  $t_0$  até um instante final  $t_0 + \Delta t$  são contados e armazenados no canal de número  $n$ , os pulsos que alcançarem o multicanal entre  $t_0 + \Delta t$  e  $t_0 + 2\Delta t$  serão contados e armazenados no canal de número  $n + 1$ . Ao final dos canais (512), o gerador de funções envia outro sinal (START), fazendo o multicanal voltar ao canal 1 e recomeçar a contagem. Além de coleta de dados do espectro Mössbauer esta placa possibilitou também fazer o espectro de energia da fonte, que é discutido na seção 3.1.1.1.

Os dados do analisador multicanal podem ser gravados em disco rígido ou flexível (disquete) e analisados no próprio microcomputador, o que será discutido na seção 3.4.

### 3.1.4 Fonte e calibração de energia

Foi usado uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Rodio, com intensidade inicial de 24  $m\text{Ci}$  e 0,28  $\text{mm/s}$  de largura de linha quando medido com um absorvedor de Nitroprussiato de Sódio.

Como as velocidades máximas utilizadas foram relativamente baixas, um absorvedor de Nitroprussiato de Sódio <sup>16</sup> foi usado como calibrador da velocidade. Estas calibrações foram realizadas periodicamente.

Todos as medidas referentes ao deslocamento Isomérico ( $IS$ ) apresentadas no presente trabalho são relativos ao  $\alpha$ -ferro à temperatura ambiente <sup>17</sup>.

## 3.2 Preparo das amostras

Todas as nossas amostras foram preparadas no Departamento de Química da UFSC, a partir do complexo  $[Fe^{+2}(TIM)(CH_3CN)_2](PF_6)_2$ .

O complexo  $[Fe^{+2}(TIM)(CH_3CN)_2](PF_6)_2$  foi sintetizado pela reação de condensação de 1,3-diamino-propano com 2,3-butanodiana, conforme o método de Rose<sup>1</sup>.

Os complexos  $[Fe^{+2}(TIM)(L)_2]^{+2}$ , onde L é igual a (*l-hist*), *py*, *NH<sub>3</sub>*, *CH<sub>3</sub>CN*, *im*, *nim* e *CN* foram sintetizados a partir do complexo  $[Fe^{+2}(CH_3CN)_2](PF_6)_2$ , com o acréscimo dos ligantes em excesso e precipitando o novo complexo com um solvente apolar.

O complexo de ferro (II) com o ligante axial igual a *NO<sub>2</sub>* teve que ser seco a partir da solução de acetona do complexo  $[Fe^{+2}(TIM)(CH_3CN)_2](PF_6)$  com excesso do ligante, devido ao fato de ele não precipitar com o acréscimo do solvente apolar. Por esta causa podemos prever um excesso de ligante não coordenado para o complexo com o ligante *NO<sub>2</sub>*.

O complexo dimero de ferro (III) foi sintetizado com *pH* da solução maior que 4 a partir do complexo  $[Fe^{+2}(TIM)(CH_3CN)_2]^{+2}$ , o qual foi dissolvido em acetona, acrescentando uma pequena quantidade de água, em atmosfera contendo oxigênio. A cada amostra foi adicionado uma quantidade progressivamente maior de base. A solução foi seca em rotavapor a temperatura um pouco acima da ambiente ( $\sim 305\text{ K}$ ). Para valores *pH* da solução inferiores a 4, o complexo foi precipitado pela adição de (*H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*), e separado mediante filtragem.

Os compostos foram devidamente caracterizados quimicamente por espectroscopia ultra-violeta e visível, microanálise e espectroscopia infra-vermelho <sup>38</sup>.

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas com amostras de cerca de 100 mg de material, acondicionadas em forma de pastilhas em capsulas de acrílico com 1,96 cm<sup>2</sup> de área. Foi feita a determinação correta de massa de cada amostra a fim de conhecer a quantidade de massa por unidade de área, dado este necessário para normalizar a medida do fator *f*.

### 3.3 Sistemas de baixa temperatura

Como o fator de absorção ressonante sem a produção de vibrações de rede (fator  $f$ ) é função decrescente da temperatura (seção 2.3), um decrescimento na temperatura durante a medida aumenta a probabilidade de absorções ressonantes, com o consequente aumento na área relativa dos picos de absorção experimentais. Existem uma série de processos dinâmicos<sup>3</sup> que ocorrem com a variação da temperatura, sensíveis ao espectro Mossbauer, destacando-se a variação do fator  $f$ . Por estas razões foram feitas medidas a 115 K e a 295 K.

Nas medidas de 115 K, além do equipamento típico de Mössbauer (seção 3.1) acrescentou-se um sistema de resfriamento para a mostra. Foram construídos dois tipos de criostatos, um do tipo "dedo frio" e outro sendo um criostato de troca de gás, os quais são descritos nas seções 3.3.1 e 3.3.2.

Ambos sistemas usam o princípio de troca de calor da amostra com um líquido refrigerante. Na maior parte das medidas foi utilizado o nitrogênio líquido como refrigerante, mas é possível a utilização de outros refrigerantes, dependendo da disponibilidade e temperatura requerida.

### 3.3.1 Criostato tipo dedo frio

O "dedo frio" consiste de uma barra cilíndrica de cobre de diâmetro igual a 3,2 cm com a parte inferior mergulhada em um líquido refrigerante. A capsula contendo a amostra é montada na parte superior da barra onde existe uma cavidade, de forma que os raios  $\gamma$  passem através da amostra e alcancem o detector. Toda a parte da barra que não está dentro do reservatório é isolada com isopor, para evitar a condensação de água na superfície da capsula e para minimizar a troca de calor com o exterior.

Adaptou-se dois termopares (cobre-constantan) um logo acima da posição da amostra e outro logo abaixo para o controle de temperatura; a diferença entre as medidas nos dois pontos foi sempre inferior a 3 K. A média entre os dois termopares foi de 115K, constante durante cerca de 9 horas, para um reservatório de 1,6 litros de nitrogênio líquido. O reservatório usado foi o "refil" de uma garrafa térmica comercial.

### 3.3.2 Criostato de troca de gás

O criostato de troca de gás permite a troca das amostras sem a necessidade de se quebrar o vacuo. A amostra é montada em um bloco cilíndrico de cobre (figura 3.3a) e é colocada em um duto, até o caminho do raio  $\gamma$ . As dimensões do criostato, bem como o tipo de material usado é relacionado na figura 3.3 e 3.4.

A passagem do raio  $\gamma$  é feita através de janelas na parte inferior do criostato. Estas janelas são feitas de "mylar". A folha de "mylar" foi colada com uma fina camada de "araldite" comum, e não apresentou problemas de vazamento até mesmo nas paredes internas, as quais estão em contato térmico com o líquido refrigerante.

O contato térmico da amostra com o líquido refrigerante é proporcionado pela parede inferior do duto feita em cobre. A parte superior do duto foi construída em aço inox de paredes finas a fim de minimizar a troca de calor com o exterior. O contato térmico entre a amostra e o reservatório do líquido refrigerante também é feito através de um gás de troca (nitrogênio) que está dentro do duto.

Uma vez feito o vacuo (melhor que  $10^{-3}$  mPa), pode-se desligar a bomba de vacuo, e continuar utilizando o criostato, graças em parte ao zeolito colocado dentro da parede evacuada para absorver gases residuais. A regeneração do zeolito por vezes foi feita dentro da própria câmara, aquecendo-o com uma manta aquecedora colocada em volta do criostato, mantendo o bombeamento de alto vácuo por várias horas. A manta aquecedora, também é usada para auxiliar o degasamento das paredes internas do criostato.

A montagem da "camisa de vácuo" em um flange possibilita a troca do zeolito e a

eventual manutenção nas janelas de mylar, dando acesso direto ou indireto a quase todo o interior do criostato.

As medidas de Mössbauer foram feitas com o criostato fechado, mas pode-se fazer medidas com a bomba de vacuo funcionando ("on-line"), observando-se, principalmente, um alargamento nas linhas do espectro, por causa das oscilações provenientes da bomba primária. A colocação de conexões flexíveis pode diminuir este alargamento de linhas de forma considerável.

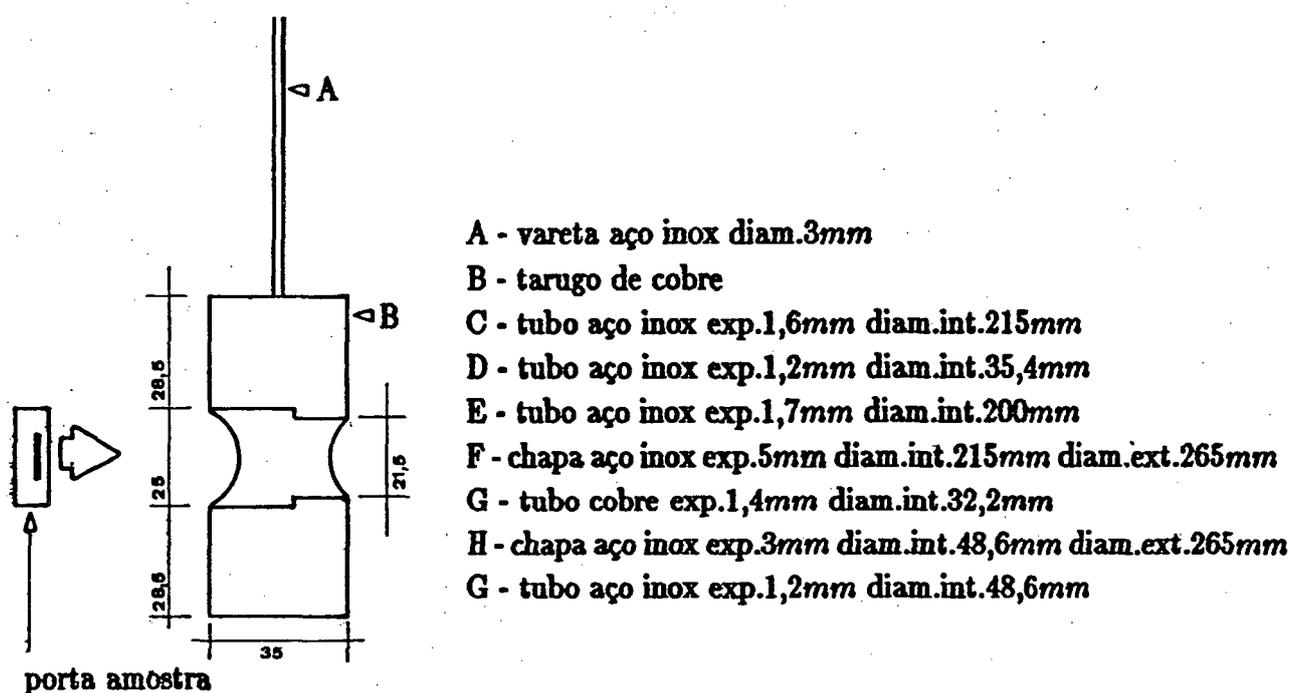


Figura 3.3: Criostato de Troca de Gás

esquema do porta amostra e relação do material utilizado

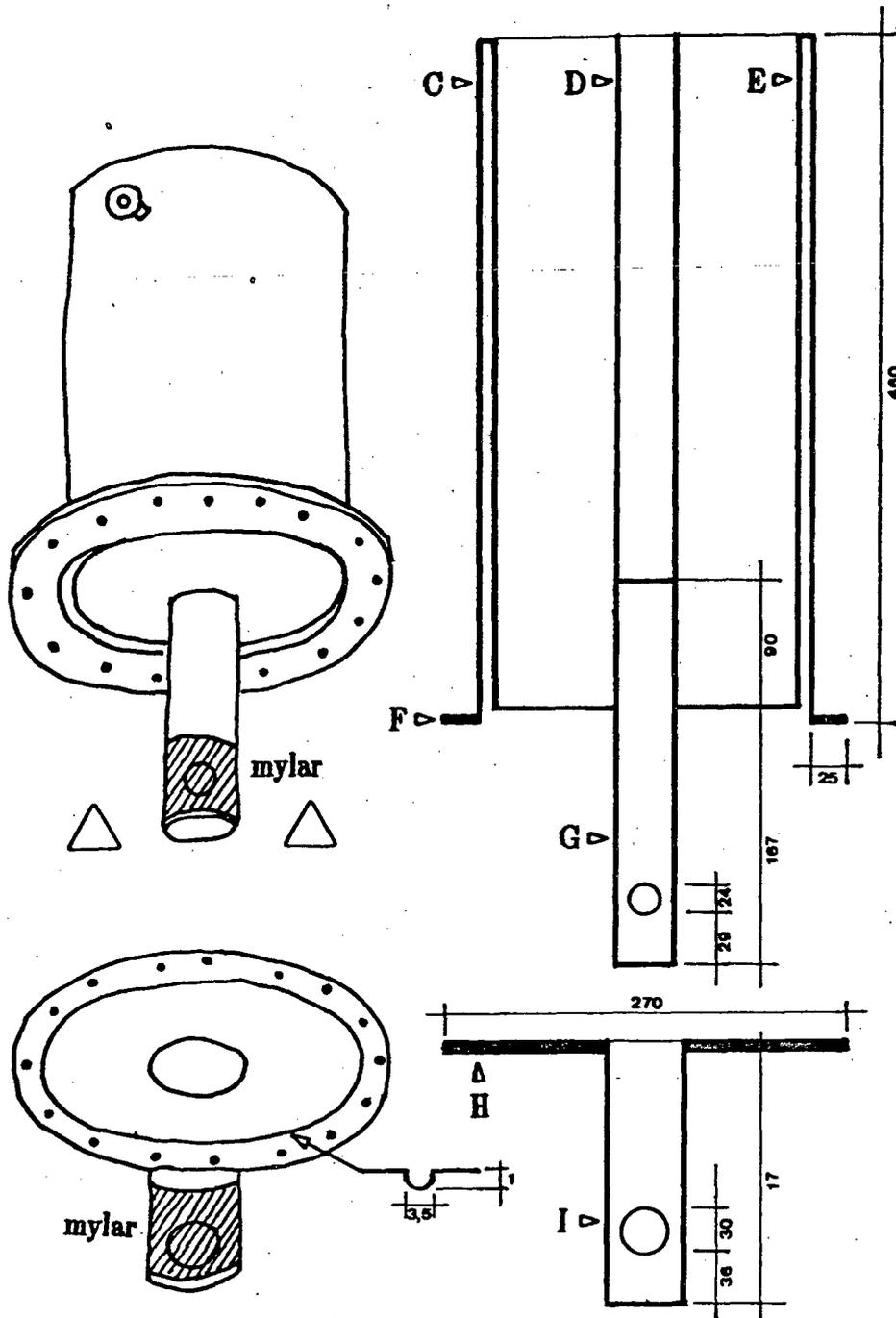


Figura 3.4: Criostato de Troca de Gás

### 3.4 Ajustes dos espectros

Os espectros Mössbauer foram ajustados utilizando os programas Normos/Site e Normos/Dist, versões de 10.06.1988, gentilmente cedidos pelo Dr. R. A. Brand da Universidade de Duisburg, que podem rodar em máquinas com o sistema operacional *MS - DOS* (microcomputadores da linha *PC* e outros).

Nos dois programas os dados experimentais são processados, fazendo a linearização da velocidade senoidal e a superposição das duas imagens do espectro.

No Programa Normos/Site a curva teórica é obtida através da soma de lorentzianas, a partir dos parâmetros de entrada, tais como intensidades, larguras e posições das linhas. O ajuste é feito utilizando-se o método iterativo dos mínimos quadráticos entre a curva experimental e teórica.

No Programa Normos/Dist a curva teórica é feita através de distribuições tanto quadrupolar como magnética, incluindo a possibilidade de correlações com entre o *QS*, o *IS* e o campo hiperfino. O máximo da curva de probabilidade de distribuições nos dá o valor mais provável do parâmetro hiperfino. Diferentes tipos de distribuições são possíveis: Histograma, Gaussiana, Binomial e uma distribuição fixada (distribuição de Czjzek ou de Le Caer). Alguns espectros apresentados na seção 4.2 são ajustados pelo método do Histograma.

A curva teórica é comparada com o espectro experimental e através de processo de sucessivas aproximações o ajuste dos parâmetros iniciais é feito até que as diferenças entre duas interações sucessivas seja menor de que um dado valor que é especificado à

priori no programa.

O programa Normos/Site é relativamente rápido, um ajuste com 2 dubletos não demora mais que 3 minutos, incluindo uma subrotina escrita localmente em linguagem Turbo Pascal que mostra o espectro logo após o ajuste. O programa Normos/Dist é um pouco mais demorado.

Os parametros iniciais e finais e o espectro extendido (todos os canais) podem ser salvos em disco rígido ou flexível.

### 3.5 Calorimetria de varredura diferencial (DSC) e espectroscopia eletrônica.

As medidas de calorimetria de varredura diferencial foram obtidas num Calorímetro Diferencial de Varredura, da *Perking-Elmer*, modelo *DCS-2*. As amostras foram aquecidas em atmosfera de nitrogênio a uma velocidade constante de 10 Kelvin por minuto, no intervalo de 320 a 610 K.

O *DSC* registra a quantidade de calor absorvida ou liberada pela amostra, em relação a um composto termicamente inerte, desta forma, detectam-se mudanças entálpicas do sistema, tais como fusão, vaporização, transições de fase cristalograficas ou reações químicas, através de picos endotérmicos e exotérmicos.

Os dados de *DCS* apresentados na tabela 4.5 referem-se a primeira transformação não reversível apresentada pelas amostras. Para todos os compostos esta transformação foi exotérmica na faixa de 519 a 575 K com excessão do composto contendo o ligante axial *CN*, a qual apresentou um pico endotérmico em  $T \sim 373$  K.

Processos de quebra de ligações são sempre endotérmicos<sup>27</sup>, enquanto que os processos de oxidação são via de regra exotérmicos. Assim o pico endotérmico apresentado pelo composto  $Fe^{II}(TIM)(CN)_2$  associa-se ao evento de perda de um ligante axial; enquanto que, aos picos exotérmicos apresentados nos demais compostos atribui-se a fenomenos mais complexos que devem envolver concomitantemente a perda de ligantes axiais, acompanhada pela oxidação e/ou degradação do complexo.

Os espectros eletrônicos foram obtidos num espectrofotômetro *HP "dyodo array"* 8450, na região de 290 a 800 *nm*. Gerou-se as amostras a partir do composto de partida  $[Fe^{II}(TIM)(CH_3CN)_2]^{+2}$  a qual foi dissolvido em água e após acrescentado o ligante *L* em excesso.

## Capítulo 4

### Análise e discussão dos resultados

Neste capítulo os dados obtidos de Espectroscopia Mössbauer e de outras técnicas dos complexos de ferro com o ligante *TIM* são analisados e discutidos com o intuito de elucidar algumas informações relacionadas com a simetria e com a natureza química das ligações. Na seção 4.1 um estudo sistemático com o complexo  $[Fe^{+2}(TIM)(L)_2]^{+*}$  é realizado trocando o ligante *L*. Na seção 4.2 o processo de dimerização do complexo *TIM* com Ferro (*III*) é estudado por Espectroscopia Mössbauer, trazendo mais informações ao processo de mudança na estrutura molecular.

## 4.1 Natureza química das ligações do complexo



Nesta seção estuda-se por Espectroscopia Mössbauer a família de complexos  $[Fe^{+2}(TIM)(L)_2]^{+n}$ , onde *TIM* é um ligante macrocíclico e *L* são ligantes como (*l* – *hist*), *py*, *NH<sub>3</sub>*, *CH<sub>3</sub>CN*, *im*, *nim*, *NO<sub>2</sub>* e *CN* ligados às posições axiais, onde o sítio do ferro apresenta simetria pontual *D<sub>2h</sub>*. O esquema deste complexo é apresentado na figura 2.1.

Pode-se tirar duas informações importantes de um espectro Mössbauer, uma se refere às interações hiperfinas do núcleo com os seus vizinhos, e outra com relação ao fator de absorção ressonante sem recuo. Estas informações são comparadas com dados de Espectroscopia Eletrônica e medidas de Calorimetria de varredura diferencial (*DSC*).

### 4.1.1 Dados de Espectroscopia Mössbauer.

A análise Mössbauer é feita na faixa de 115 K a 295 K, região em que os espectros apresentaram uma configuração de dubletos, como pode ser visto na figura 4.1

Os deslocamentos isoméricos da família de complexos analisada, apresentaram valores na faixa de 0,22 a 0,31 mm/s (referência a  $\alpha$ -ferro a 295 K), conforme observado na Tabela 4.1. Estes valores caem dentro da faixa de IS detectados para compostos de Fe(II) com coordenação seis e de baixo spin, conforme visto por Bancroft e colaboradores<sup>16</sup>. De fato, Baldwin<sup>1</sup> fazendo síntese e caracterização de dois compostos analisados no presente trabalho ( $[Fe^{+2}(TIM)(CH_3CN)_2]^{+2}$  e  $[Fe^{+2}(TIM)(im)_2]^{+2}$ ), lhe atribui propriedades diamagnéticas devido a presença de uma configuração de Fe(II) de baixo spin.

Portanto, os dados de Deslocamento Isomérico nos levam a caracterizar os complexos Fe(TIM) estudados como sendo de Fe(II) de baixo spin em coordenação seis.

Uma pequena variação do Desdobramento Quadrupolar é notado variando a temperatura, como é visto na tabela 4.1. Esta pequena variação no Desdobramento Quadrupolar variando a temperatura, aponta no sentido da não existência de elétrons desemparelhados nas camadas de valência do átomo sonda (ferro), comportamento típico de compostos diamagnéticos, conforme foi discutido no capítulo 2.

Dale e colaboradores<sup>19</sup>, fazendo espectroscopia Mössbauer em baixa temperatura e aplicando campos magnéticos intensos, determinaram um sinal positivo para o Desdobramento Quadrupolar de uma família de complexos de ferro com os ligantes *niox* e

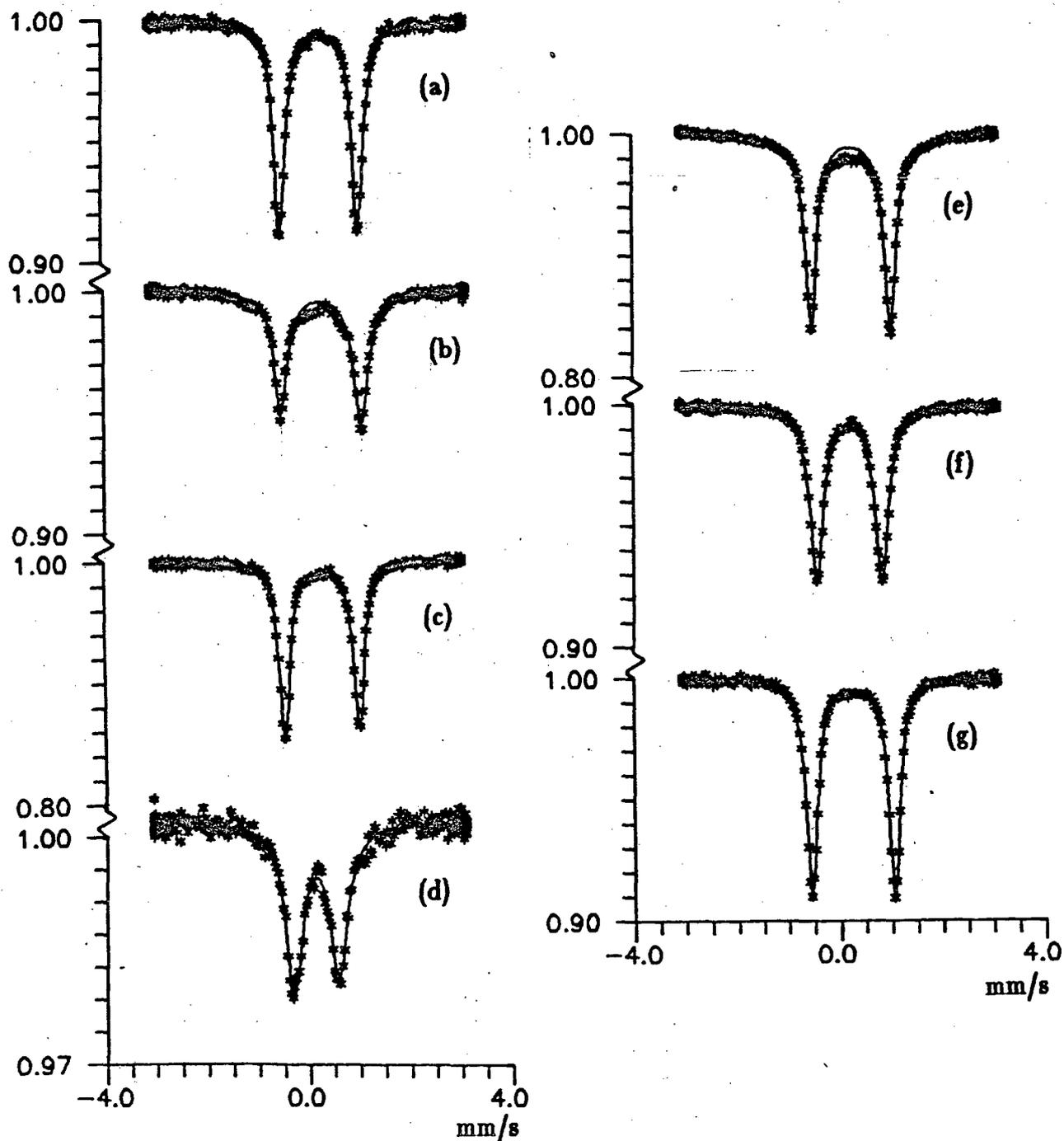


Figura 4.1: Espectros Mössbauer dos complexos  $[Fe^{+2}(TIM)(L)_2]$  a 115 K, onde  $L$  são os ligantes axiais (a)  $py$ , (b)  $NH_3$ , (c)  $CH_3CN$ , (d)  $CN$ , (e)  $im$ , (f)  $NO_2$  e (g)  $nim$

Tabela 4.1 - Dados dos Espectros Mössbauer dos complexos  $[Fe^{+2}(TIM)L_2]$ 

composto	T(K)	$IS_{obs}$	$IS_{calc}$	$QS_{obs}$	$QS_{calc}$	$\Gamma$
<i>l-hist</i>	115	0,388		1,62		0,57
<i>py</i>	115	0,378		1,49		0,26
	295	0,305	0,234	1,51		0,25
$NH_3$	115	0,377		1,54		0,32
$CH_3CN$	115	0,375		1,46		0,25
	295	0,301	0,280	1,485	1,72	0,23
<i>im</i>	115	0,361		1,545		0,28
	295	0,287	0,294	1,566	1,60	0,27
<i>nim</i>	115	0,355		1,576		0,36
	295	0,285		1,607		0,27
$NO_2$	115	0,291		1,251		0,30
	295	0,226	0,224	1,262	1,36	0,35
$CN^{(*)}$	115	0,226		0,879		0,41
	295	0,208	0,112	0,593	0,08	0,29-0,66

Os dados de IS são relativos a  $\alpha$ -ferro a temperatura ambiente.

*pc* coordenado ao plano equatorial e com ligantes axiais como *im*,  $NH_3$  e *py*. Como estes complexos são quimicamente parecidos com os complexos aqui estudados, faz-se a suposição que o sinal da Interação Quadrupolar para os complexos  $[Fe^{+2}(TIM)(L)_2]^{+n}$  também é positivo. Isto implica que os átomos de ferro são presos mais fortemente aos ligantes planares (*TIM*) do que aos ligantes axiais (*im*,  $NH_3$  e *py* e outros).

### 4.1.2 Deslocamento Isomérico Parcial e Desdobramento Quadrupolar Parcial.

A interpretação dos dados de Mössbauer é ajudada pela introdução do conceito de Deslocamento Isomérico Parcial ( $pcs$ ) e Desdobramento Quadrupolar Parcial ( $pqs$ )<sup>20,18,21</sup>. Estas quantidades aditivas podem ser fixadas para cada ligante, permitindo a avaliação do Deslocamento Isomérico Total e do Desdobramento Quadrupolar Total para uma combinação de ligantes junto a um centro Mössbauer num determinado estado de valência.

O deslocamento Isomérico para complexos de Ferro ( $II$ ) de baixo spin e coordenação seis pode ser tratado como a soma das contribuições individuais de cada um dos seis grupos ligantes,

$$IS = \sum_{i=1}^6 (pcs_i)$$

onde  $pcs_i$  é o Deslocamento Isomérico referente ao  $i$ -ésimo ligante. Os valores de  $pcs$  são calculados dividindo o valor do Deslocamento Isomérico de certos complexos octaédrais que tem seis ligantes idênticos por seis. Os valores de outros ligantes são obtidos em complexos octaédrais do tipo  $FeA_xB_{6-x}$ , onde o valor de  $pcs_A$  já é conhecido, e  $pcs_B$  é o valor que se quer determinar.

A contribuição para o gradiente de campo total por ligante individual pode ser somada da seguinte maneira

$$q = \sum_{i=1}^6 (3\cos^2\theta_i - 1)[X]_i$$

onde  $\theta_i$  é o angulo formado entre o eixo  $z$  do complexo e as coordenadas do ligante  $i$ ,

**Tabela 4.2 -  $pcs$  e  $pqs$  de alguns ligantes para  $Fe(II)$  de baixo spin a 295 K**

Ligante	$pcs$ (mm/s)	$pqs$ (mm/s)
$py$	0,06 <sup>(b)</sup>	-0,46 <sup>(c)</sup>
$CH_3CN$	0,078 <sup>(a)</sup>	-0,43 <sup>(a)</sup>
$mid$	0,085 <sup>(a)</sup>	-0,46 <sup>(a)</sup>
$nimd$	0,08 <sup>(c)</sup>	-0,45 <sup>(c)</sup>
$NO_2$	0,055 <sup>(a)</sup>	-0,52 <sup>(a)</sup>
$CN$	0,0095 <sup>(a)</sup>	-0,84 <sup>(a)</sup>
$(TIM)/4$	0,0315 <sup>(a)</sup>	-0,86 <sup>(a)</sup>

*a* - ref. 22; *b* - ref. 18; *c* - calculado a partir dos nossos dados

e  $[X]_i$  é a contribuição do ligante  $i$  para o valor de  $q$ . Assim, para complexos  $trans-FeA_2B_4$  com  $\eta = 0$  (parâmetro de assimetria) temos que o Desdobramento Quadrupolar total é dado pela seguinte fórmula

$$QS = +4(pqs)_A - 4(pqs)_B$$

Não foi possível encontrar todos os valores de  $pcs$  e  $pqs$  de todos os ligantes usados neste trabalho, mas a partir dos nossos resultados foi possível calcular os valores dos ligantes não encontrados na literatura. Estes valores, da literatura e calculados no presente trabalho, são apresentados na Tabela 4.2. Todos os valores apresentados na referida Tabela são referenciados ao  $\alpha$ -ferro na temperatura ambiente (295K).

As diferenças entre os valores observados e calculados (pelo método de  $pis$  e  $pqs$ ) tanto do Deslocamento Isomérico quanto do Desdobramento Quadrupolar, vem reforçar

as suposições de estrutura trans, bem como de espécies de  $Fe(II)$  de baixo spin com coordenação seis, já que estas suposições são usada nos cálculos. Esta diferença é bem maior para o complexo com o ligante  $CN$ , caso que será discutido na Seção 4.1.6.

### 4.1.3 Correlação entre o Deslocamento Isomérico e o Desdobramento Quadrupolar com as Propriedades das Ligações.

Os valores do Desdobramento Quadrupolar dependem da simetria dos ligantes ao redor do átomo de ferro (sua distribuição espacial) e da natureza dos ligantes, da carga total e das propriedades doadoras e receptoras dos elétrons (equação 2.2). O Deslocamento Isomérico, por sua vez, está relacionado com a interação eletrostática entre a distribuição de carga nuclear e os elétrons  $s$  (equação 2.1), de tal modo que refletirá as mudanças ocorridas na densidade eletrônica no núcleo devido as variações nas populações dos orbitais de valência do átomo Mössbauer.

A teoria de Orbitais Moleculares ( $MO$ ) prevê que a mudança na configuração eletrônica é causada principalmente por dois mecanismos:

$\sigma$ -doação do ligante para o metal ( $\sigma_{L \rightarrow M}$ ) e

$\pi$ -retrodoação do metal para o ligante ( $\pi_{M \rightarrow L}$ ).

Ambos mecanismos ( $\sigma$ -doação e  $\pi$ -retrodoação) contribuem para um decréscimo do valor do deslocamento isomérico. Um aumento no poder doador  $\sigma$  do ligante aumenta a densidade eletrônica dos orbitais híbridos  $d^2sp^3$  do ferro ( $II$ ) e, como o Deslocamento Isomérico é mais sensível à população  $4s$  que às populações  $p$  e  $d$ , um aumento da densidade eletrônica no núcleo  $|\psi_s(0)|^2$  é esperado. Um aumento na capacidade  $\pi$  receptora do ligante provoca um aumento da delocalização dos elétrons  $t_{2g}$  ( $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ), reduzindo o efeito de blindagem sobre os elétrons  $s$ , o que causa também um aumento de  $|\psi_s(0)|^2$ . Como  $\Delta R/R$  (equação 2.1) é negativo para o caso do  $^{57}Fe$ , todo o aumento de  $|\psi_s(0)|^2$

Tabela 4.3 - Contribuição de cada orbital  $d$  para a magnitude de  $q$ 

Orbital	$4\pi\epsilon_0q/(1 - R)$
$d_{x^2-y^2}$	$+4/7 \langle r^{-3} \rangle$
$d_{z^2}$	$-4/7 \langle r^{-3} \rangle$
$d_{xy}$	$+4/7 \langle r^{-3} \rangle$
$d_{xz}$	$-2/7 \langle r^{-3} \rangle$
$d_{yz}$	$-2/7 \langle r^{-3} \rangle$

provoca uma diminuição do Deslocamento Isomérico. Portanto, pode-se estabelecer que o  $IS$  seja dado por:

$$IS = -k(\sigma + \pi) \quad (4.1)$$

Conforme observado na tabela 4.3 e na Figura 2.4 um excesso de eletrons nos orbitais  $d_{x^2}$ ,  $d_{zz}$  e  $d_{yz}$  resulta em um valor negativo de  $q$ , e portanto um decrescimo no Desdobramento Quadrupolar. Um aumento do poder  $\sigma'$  doador dos ligantes axiais, aumenta a densidade de eletrons nestes orbitais, e um decréscimo no  $QS$  é esperado. Por sua vez, um aumento no poder  $\pi'$  acceptor dos ligantes axiais, diminui a densidade de eletrons nestes orbitais, e se espera um aumento no valor do  $QS$ . Assim, o valor de Desdobramento Quadrupolar é dado por:

$$QS = c(\pi' - \sigma') \quad (4.2)$$

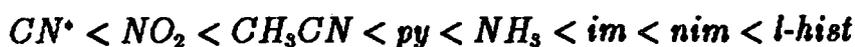
Este tratamento (equações 4.1 e 4.2) é muito proveitoso para elucidar a importância das ligações  $\sigma$  e  $\pi$  para uma serie de ligantes <sup>23,24</sup>, mas não pode ser aplicada para

uma série de compostos com diferentes coordenações ou geometrias, ou que apresentam efeitos não aditivos nas ligações<sup>5</sup>.

Os resultados experimentais do presente trabalho mostram que os efeitos combinados  $\sigma + \pi$  (-IS) crescem para os complexos ora estudados na seguinte ordem



e os efeitos combinados  $\pi - \sigma$  (QS) crescem na ordem



que demonstram a não existência de correlação linear entre o IS e o QS, o que é mostrado na figura 4.2. A não existência de correlação linear entre o IS e o QS é observada por Dale<sup>24</sup> para complexos com ligantes macrocíclicos tetradentados muito parecidos com o TIM, com alguns ligantes axiais iguais aos aqui estudados. A linearidade é observada somente quando os ligantes podem ser considerados ou puro  $\pi$ -acceptor ou puro  $\sigma$ -doador, ou ainda quando uma das ligações se mantém relativamente constante.

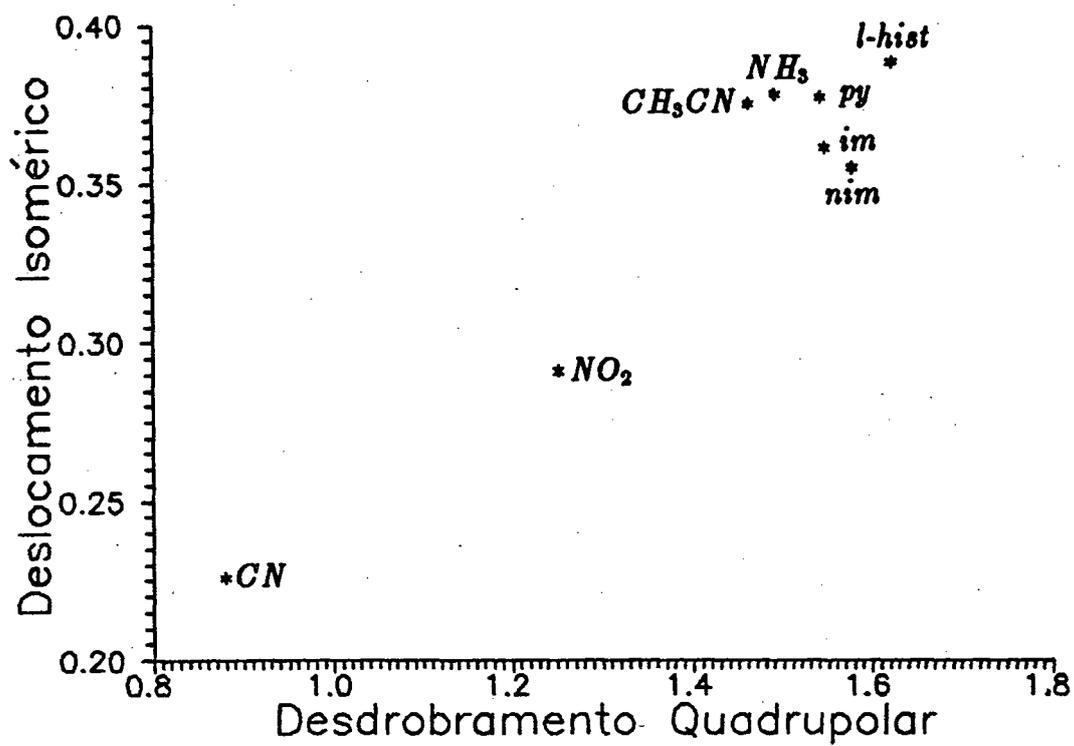
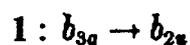


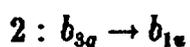
Figura 4.2: Correlação entre o *QS* e o *IS*, dados relativos a  $\alpha$ -ferro

#### 4.1.4 Correlação entre o Delocamento Isomérico com o Espectro Eletrônico

De acordo com o diagrama de orbitais moleculares (figura 4.3), baseado em cálculos anteriormente efetuados por Normam <sup>26</sup> e modificado por Toma e colaboradores<sup>26,27</sup>, as transições de transferência de carga de menores energias para o complexo  $[Fe^{+2}(TIM)(L)_2]^{+2}$  são as seguintes:



que corresponde a transferência de carga do metal para o ligante axial  $TC_{Fe \rightarrow L}$  e



que corresponde a transferência de carga do metal para o ligante macrocíclico  $TC_{Fe \rightarrow TIM}$ .

Os espectros experimentais do presente trabalho apresentam uma banda entre 15 a 20  $kK$  (tabela 4.3) que pode ser atribuída à transferência de carga do ferro para o ligante macrocíclico  $TC_{Fe \rightarrow TIM}$ . Esta mesma suposição é feita por Dabrowiak <sup>28</sup> para compostos com uma série de ligantes macrocíclicos muito semelhantes ao  $TIM$ . A banda de transferência de carga do ferro para os ligantes axiais  $TC_{Fe \rightarrow L}$  está numa região de mais alta energia, que pela superposição de outras bandas não pode ser determinada. Somente o composto  $[Fe(TIM)(py)_2]^{+2}$  apresenta uma banda distinta em 393  $nm$  (25.45  $kK$ ), que é atribuída à transferência de carga ferro para o ligante axial  $TC_{Fe \rightarrow L}$ .

Observando o diagrama de orbitais moleculares da figura 4.3, o orbital  $d_{yz}(b_{3g})$  do ferro está simultaneamente envolvido numa interação de retrodoação com os orbitais  $\pi$

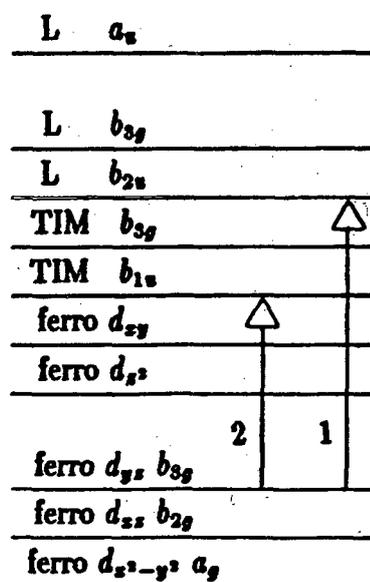


Figura 4.3: Diagrama de orbitais moleculares simplificado

Tabela 4.4 - Dados do espectro eletrônico dos complexos  $[Fe^{+2}(TIM)L_2]$  em solução aquosa

$L$	$TC_{Fe \rightarrow TIM} (kK)$
$NH_3$	14.45
$l - hist$	15.02
$im$	15.02
$nim$	15.06
$py$	15.53
$NO_2$	17.36
$CN$	17.73

dos ligantes axiais e com os do anel macrocíclico. Conforme aumenta as propriedadesceptoras dos ligantes axiais, a energia da  $TC_{Fe \rightarrow L}$  decresce, devido a maior estabilidade da ligação  $Fe \rightarrow L$ , enquanto que a  $TC_{Fe \rightarrow TIM}$  cresce. Como  $IS = -k(\sigma + \pi)$ , é de se esperar que os deslocamentos isoméricos decresçam conforme a energia da  $TC_{Fe \rightarrow TIM}$  cresce<sup>26</sup>. De fato, isto é confirmado em nossas medidas, conforme pode ser observado na figura 4.4.

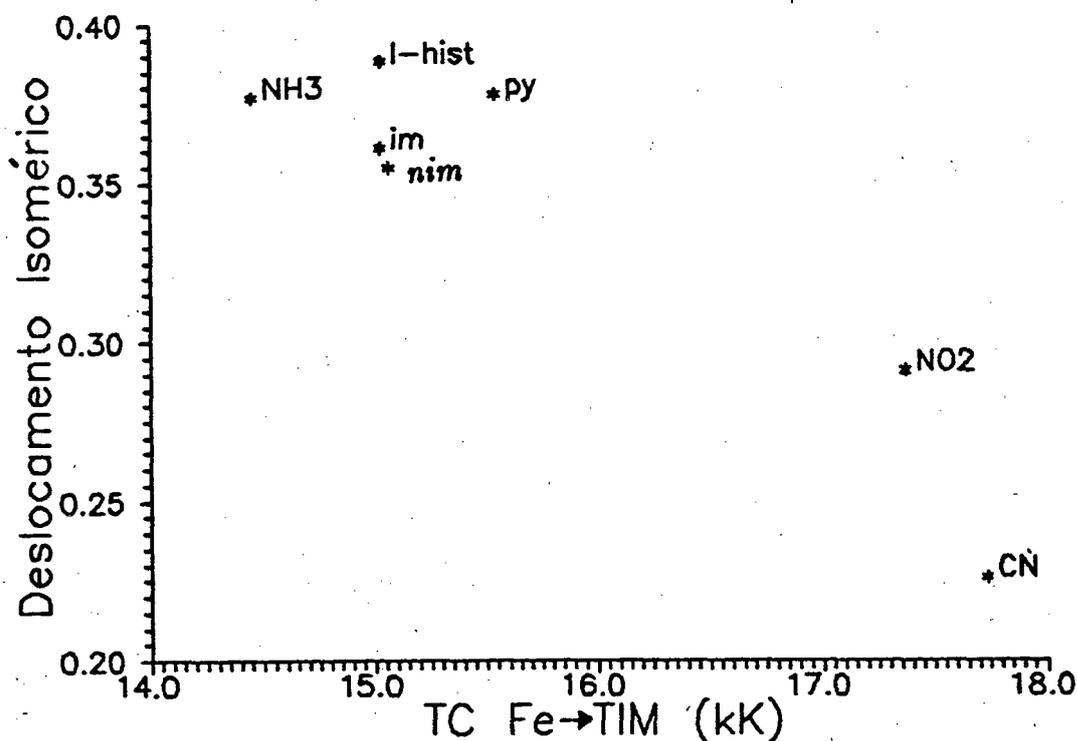


Figura 4.4:  $TC_{Fe \rightarrow TIM}$  (kK) X Deslocamento Isomérico (mm/s)

#### 4.1.5 Correlação entre fator $f$ com a rigidez das ligações

Como já visto na seção 2.3, o fator  $f$  é definido como a probabilidade de absorção ressonante do raio  $\gamma$  sem recuo (isto é, sem excitação de fonons). A expressão para o fator  $f$  pode ser assim escrita:

$$f = \exp\left(\frac{-E_\gamma^2 \langle x \rangle^2}{(\hbar c)^2}\right) \quad (4.3)$$

onde  $\langle x \rangle^2$  é a amplitude quadrática média das vibrações do núcleo Mössbauer na direção do raio  $\gamma$  emitido. A probabilidade de absorção ressonante sem recuo está relacionada à dinâmica da rede cristalina através de  $\langle x^2 \rangle$ , que traz em si uma dependência com a temperatura e com as forças das ligações<sup>11</sup>. Portanto fixando a temperatura, a medida do fator  $f$  para cada um dos complexos deve estar relacionada com a rigidez das ligações químicas.

A probabilidade de absorção ressonante sem recuo ou fator  $f$  é proporcional a área dos picos Mössbauer. A absorção foi calculada considerando amostras contendo 6,68 mg/cm<sup>2</sup> de ferro total.

Os resultados experimentais de absorção Mössbauer em unidades de área relativas, todos a uma mesma temperatura (115 K), para um absorvedor de 6.68 mg/cm<sup>2</sup>, numa mesma geometria são apresentados na Tabela 4.5.

Para reafirmar a medida do fator  $f$  como sendo uma medida relativa da rigidez das ligações, foram feitas medidas de calorimetria. Na tabela 4.5 são apresentadas as temperaturas da primeira transformação não reversível que o composto apresenta, isto quer dizer, um provável rompimento das ligações. Como é suposto que o sinal da

**Tabela 4.5 - Dados de Calorimetria (DSC) e de absorção Mössbauer dos complexos  $[Fe^{+2}(TIM)L_2]$**

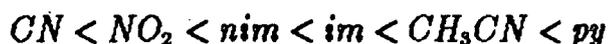
<i>L</i>	Abs.Mössbauer*	DSC (K)
<i>py</i>	0.147	575
$CH_3CN$	0.138	573
<i>im</i>	0.130	572
<i>nim</i>	0.122	562
$NO_2$	0.018**	519
<i>CN</i>	0.015	373

(\*) - Absorção Mössbauer em 115K em unidades relativas de area.

(\*\*) - o valor de absorção do composto com  $2(NO_2)$  deve ser maior que o apresentado, como é visto na figura 4.4. Excesso do ligante no composto impediu a determinação correta da massa (ver Preparo das Amostras - Seção 3.2).

Interação Quadrupolar é positivo, se espera que este rompimento ocorra pelos ligantes axiais.

Os resultados de Calorimetria e de Absorção Mössbauer concordam como é visto na tabela 4.5, assim, pode-se atribuir que a rigidez das ligações do ferro com seus ligantes axiais crescem na seguinte ordem



Entretanto a correlação entre o *IS* com o fator *f*, apresentada na figura 4.5, mostra um comportamento aparentemente contrastante, pois quanto mais intenso os efeitos

combinados ( $\sigma + \pi$ ), medidos através do parâmetro Deslocamento Isomérico (equação 4.1), menor é a rigidez das ligações.

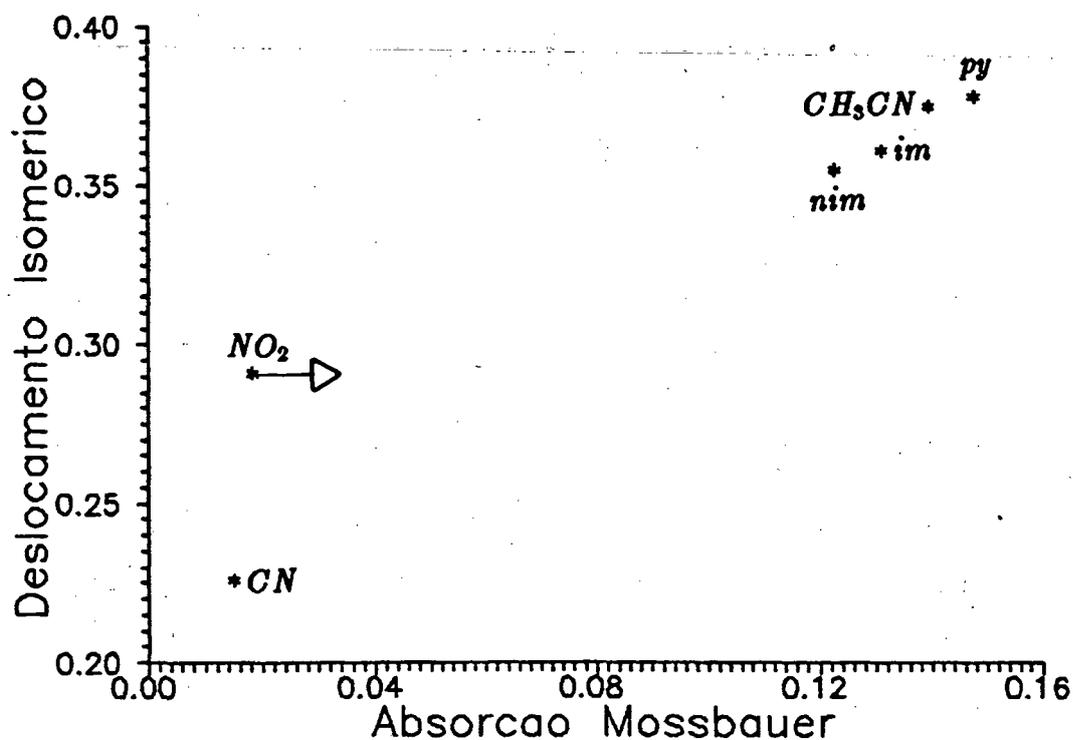


Figura 4.5: Correlação entre a Absorção Mössbauer (rel.) e o Deslocamento Isomérico

Essa conclusão deve ser analisada com cuidado, a fim de que se possa perceber o que ela realmente reflete. A medida do fator  $f$  e da temperatura da primeira transição não reversível em *DSC*, refletem uma medida da rigidez total das ligações, e não somente da ligação com o ligante  $L$ ; assim ligantes muito fortes podem desestabilizar o complexo como um todo.

#### 4.1.6 Ligante $CN$

Desta família de compostos, o que apresenta características bem diferentes dos outros é o composto  $[Fe^{+2}(TIM)(CN)_2]$ . Os valores calculados do Desdobramento Quadrupolar e do Deslocamento Isomérico diferem consideravelmente dos observados. Como o ligante  $CN$  é bastante eletronegativo, a própria suposição de que o sinal da Interação Quadrupolar seja positivo, não pode ser atribuída com segurança. Este comportamento diferenciado em compostos macrocíclicos tetradentados com os ligantes axiais  $CN$  também é observado por Dabrowiak <sup>22</sup>.

No valor do Desdobramento Quadrupolar para o  $CN$ , além da contribuição de valência ( $\sigma$  e  $\pi$ ), tem-se que levar em consideração a contribuição de rede <sup>18</sup> pois esse ligante tem carga, portanto a equação 4.2 para esse caso passa a ser escrita como

$$QS = -q_{rede} + c(\sigma' - \pi')$$

O composto  $[Fe^{+2}(TIM)(CN)_2]$  apresenta o menor valor do Deslocamento Isomérico (tabela 4.1). Como  $IS = -k(\sigma + \pi)$ , temos que o ligante  $CN$  tem o caráter ( $\sigma + \pi$ ) mais intenso entre os ligantes axiais estudados.

A figura 4.6 mostra que o espectro do composto  $[Fe^{+2}(TIM)(CN)_2]$  tem uma assimetria bem pronunciada quando medida a temperatura ambiente. O espectro a 115 K (figura 4.6) mostra mudanças acentuadas nesta assimetria bem como no Desdobramento Quadrupolar e no Deslocamento Isomérico. Este comportamento indica a possibilidade de um fenômeno de relaxação de spin do tipo spin-spin <sup>5</sup>.

Com o intuito de evidenciar essa possível relaxação de spin voltou-se a medir o es-

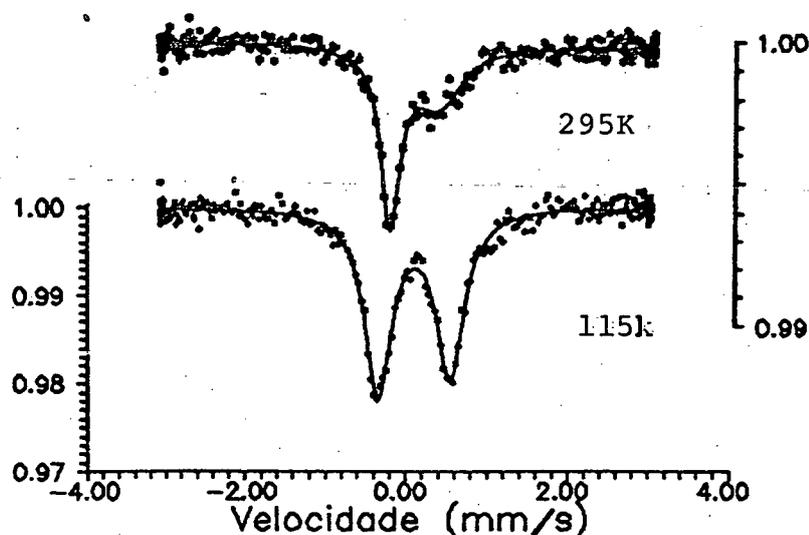


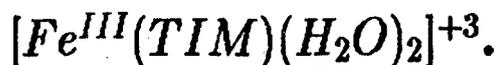
Figura 4.6: Espectro Mössbauer do composto  $[Fe^{2+}(TIM)(CN)_2]$  a 115 K e 295 K. O espectro Mössbauer neste composto sob a aplicação de um campo magnético fraco ( $\sim 0,5 T$ ), produzido por uma imã permanente de  $FeNdB$ , na direção perpendicular ao raio  $\gamma$ , e a temperatura de 295 K. Não foi observado nenhuma mudança perceptível nos parâmetros Mössbauer. Com a aplicação desse campo magnético se esperava um estreitamento nas linhas do espectro Mössbauer, como é descrito na literatura<sup>5</sup>. Entretanto o fato de não haver sido detectado um estreitamento de linhas, para um único valor de campo magnético e temperatura, não descarta a possibilidade da existência de relaxação de spin.

Uma informação que causa surpresa é que relaxação de spin é característica de compostos paramagnéticos. Lucas<sup>30</sup> e Silver<sup>31</sup>, trabalhando com complexos macrocíclicos

tetradentados de  $Fe(III)$ , indicam que o ligante  $CN$  apresenta um campo cristalino forte. A analogia química do nosso composto  $[Fe^{+2}(TIM)(CN)_2]$  juntamente com os valores medidos de seus parâmetros Mössbauer, descartam a possibilidade de termos os sítios de ferro em configuração de spin alto. Portanto se o composto for paramagnético, ele não deve ser baixo spin nem alto spin. Uma possível distorção tetragonal forte <sup>32</sup> explicaria o comportamento tão diferenciado deste composto, já que devido ao desdobramento dos orbitais  $e_g$  e  $t_{2g}$  do diagrama de campo cristalino em  $b_{1g}$ ,  $b_{2g}$ ,  $a_{1g}$  e  $e_g$  colocaria o átomo de ferro numa configuração de spin intermediário.

A prova que temos uma relaxação de spin foge das nossas disponibilidades atuais. Uma varredura mais sistemática de temperatura e medidas à temperaturas mais baixas com a aplicação de campos magnéticos poderiam elucidar melhor o problema, bem como medidas de suscetibilidade magnética em função da temperatura.

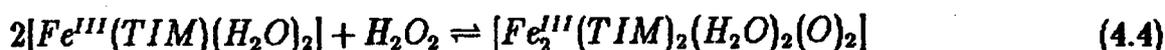
## 4.2 Processo de dimerização do complexo



Nesta seção é estudado por Espectroscopia Mössbauer o processo de formação de um complexo com dois átomos de ferro (binuclear) a partir do complexo mononuclear  $[Fe^{III}TIM(H_2O)_2]^{+3}$ , onde os dois átomos de ferro deste complexo estão ligados via ponte de oxigênio.

O complexo  $[Fe^{II}TIM(H_2O)_2]^{+2}$  é obtido em solução aquosa e em atmosfera inerte a partir do complexo  $[Fe^{II}TIM(CH_3CN)_2]^{+2}$ . Na presença de oxigênio, observa-se a alteração da coloração azul intensa para amarela, característica de ferro (III).

Medidas de voltametria cíclica e de espectrofotometria *UV-Vis* e microanálise <sup>2</sup> evidenciam a formação do dímero com ponte de oxigênio entre os dois átomos de ferro em solução aquosa no complexo com ferro (III) com o aumento do *pH*, conforme o seguinte mecanismo proposto por Kimura e outros<sup>35</sup> para complexos com ligantes porfirínicos:



Observando a figura 4.7, onde são apresentados diversos espectros Mössbauer, e a tabela 4.6 nota-se um processo dinâmico, que é obtido simplesmente mudando o *pH* no preparo das amostras sólidas de Ferro(III). Nas amostras sem envelhecimento, em *pH* menor que 4, observa-se um único dubleto com *QS* elevado, aumentando o *pH* nota-se o aparecimento de uma distribuição de dubletos centrais que cresce as custas do dubleto que aparece no espectro em *pH* menor que 4.

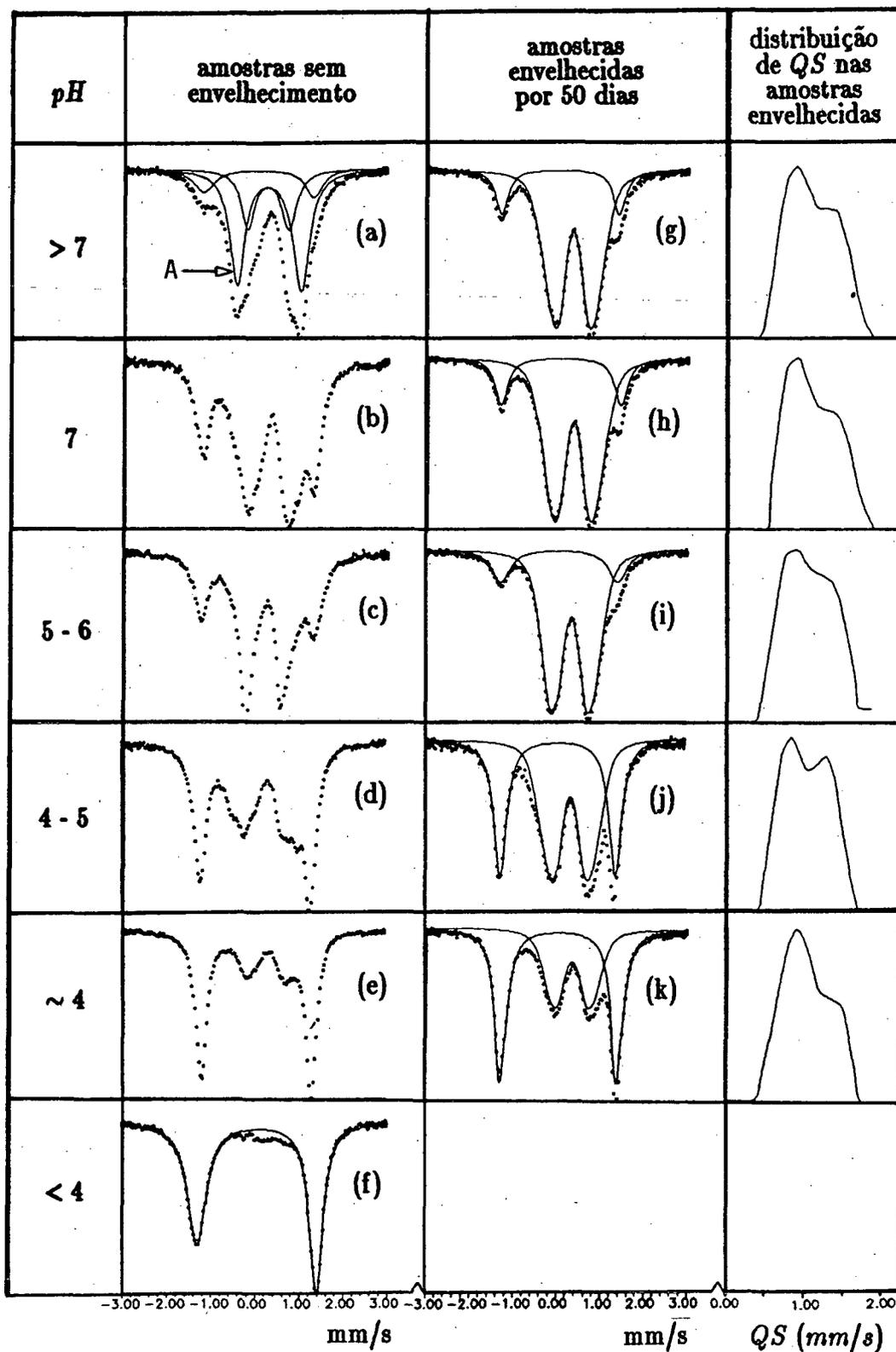


Figura 4.7: Processo de dimerização do complexo  $[Fe^{III}TIM(H_2O)_2]^{+3}$

### 4.2.1 Caracterização e processo de envelhecimento das amostras

Todos os espectros da figura 4.1 apresentam um dubleto com um Desdobramento Quadrupolar elevado ( $QS = 2,70 \text{ mm/s}$  e  $IS = 0,170 \text{ mm/s}$ ) que decresce em intensidade a medida que o  $pH$  aumenta o que indica que este dubleto está relacionado com o complexo mononuclear (monomero), de acordo com a equação 4.4.

Silver<sup>34,35</sup> fazendo uma cinética em função do  $pH$  em complexos macrocíclicos tetradentados semelhantes correlaciona o dubleto de valores de  $QS$  menor com o dímero. Os espectros sem envelhecimento vistos figura 4.7 apresenta uma distribuição discreta de dubletos no centro do espectro com os valores de  $QS$  menores que o valor atribuído ao monomero. A área destes dubletos cresce com o aumento do  $pH$ . Segundo a equação 4.4 era de se esperar um único dubleto e não uma distribuição discreta de dubletos.

Com o envelhecimento das amostras ora estudados por 50 dias a temperatura ambiente a distribuição discreta de dubletos centrais evolui para um dubleto característico ( $QS \sim 0,70 \text{ mm/s}$ ,  $IS \sim 0,46 \text{ mm/s}$  e  $\Gamma \sim 0,50 \text{ mm/s}$ ), presente em todos os espectros em que o  $pH$  da solução de preparo era maior que 4, o que é visto na figura 4.7. O aparecimento deste dubleto característico em  $pH$  maiores que 4 e o seu crescimento em intensidade com o aumento do  $pH$  indica que ele está relacionado com a espécie binuclear (dímero). Um ajuste feito com o método de distribuição (método do Histograma) neste dubleto característico apresenta uma inflexão na curva de distribuição, como é observado na figura 4.7, indicando a possível existência de mais de um sítio de ferro (ou

**Tabela 4.6 - Dados de Espectroscopia Mössbauer dos complexos TIM de ferro (III) a 115K envelhecidos por 50 dias**

<i>pH</i>	Monomero				Dimero		
	<i>IS</i>	<i>QS</i>	$\Gamma$	área	$\langle IS \rangle$	$\langle QS \rangle$	área
< 4	0,170	2,67	0,514-0,374	1,00			
~ 4	0,162	2,67	0.330	0,53	0,468	0,70	0,18
4 - 5	0,171	2,66	0.327	0,38	0,457	0,65	0,27
5 - 6	0,171	2,67	0.506	0,20	0,458	0,70	0,42
~ 7	0,171	2,71	0.361	0,20	0,476	0,70	0,44
> 7	0,171	2,76	0.345	0,20	0,470	0,70	0,42

$\langle IS \rangle$  e  $\langle QS \rangle$  - valores médios de *IS* e *QS* obtidos pelo método de distribuição

*IS*, *QS* e  $\Gamma$  são apresentadas em *mm/s*.

áreas apresentadas em unidades relativas.

seja, pelo menos duas espécies de dímero, mesmo depois do envelhecimento).

O envelhecimento indica que a distribuição central de dubletos que aparece nos espectros das amostras sem envelhecimento corresponde a um aglomerado de espécies intermediárias e/ou espécies ainda não bem definidas cristalo-quimicamente, podendo representar também estágios intermediários entre o monomero e o dímero, levando a acreditar que o mecanismo de reação é um pouco mais complicado do que o sugerido pela equação 4.4.

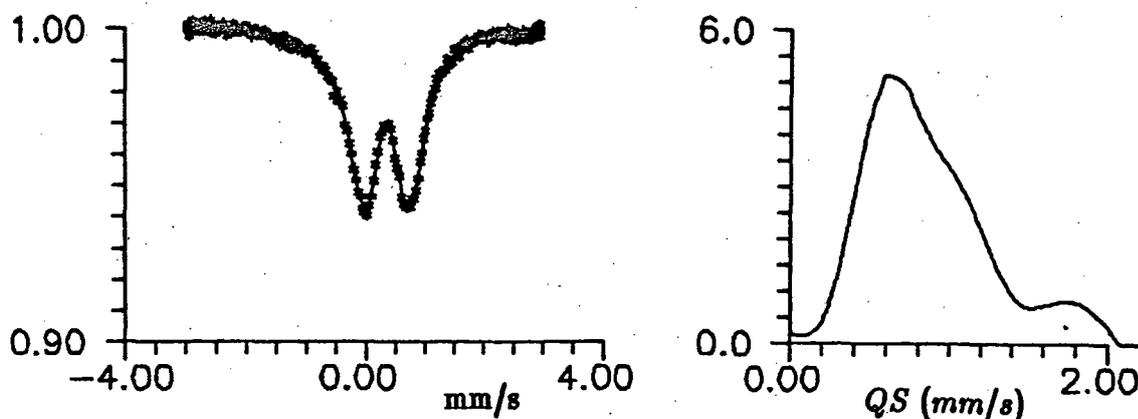


Figura 4.8: Espectro Mössbauer do complexo TIM a pH alto sem o contra ion  $[PF_6]^-$  e sua distribuição de quadropolos.

A retirada do contra ion  $[PF_6]^-$ <sup>38</sup> nestes complexos possibilitou a visualização da banda de absorção vibrônica característica da ligação  $O - O$  no espectro infravermelho ( $\sim 844\text{ cm}^{-1}$ )<sup>29,36,39</sup>, pois a banda do  $[PF_6]^-$  está também nesta mesma região. O espectro Mössbauer do complexo sem o  $[PF_6]^-$  com o pH da solução alto (figura 4.8)

tem o  $IS = 0,467 \text{ mm/s}$ ,  $QS = 0,63 \text{ mm/s}$ . e uma pequena inflexão na curva de distribuição de quadrupolos em  $QS = 1,10 \text{ mm/s}$ , coerente com as medidas com o contra ion  $[PF_6]^-$  obtido também em  $pH$  alto.

O espectro Mössbauer da amostra com  $pH$  menor que 4 a  $115 \text{ K}$  e a  $295 \text{ K}$  apresenta um dubleto assimétrico (figura 4.7f). A fim de mostrar que esta assimetria não é decorrente de efeitos de textura foi realizado um espectro Mössbauer mudando o ângulo de incidência do raio  $\gamma$  na amostra <sup>39</sup> onde verificou-se que a assimetria se mantém constante. O espectro Mössbauer deste complexo em solução congelada a  $115 \text{ K}$  apresenta o mesmo tipo de assimetria. Em decorrência destes fatos, e de que o material foi precipitado muito rapidamente, esta assimetria é atribuída a amorfização da amostra.

#### 4.2.2 Relação entre o $pH$ e a temperatura no preparo das amostras.

No processo de obtenção do precipitado sólido, aumentando a temperatura de secagem de 305 K para 320 K da solução de preparo em  $pH$  por volta de 4 (ver preparo das Amostras), nota-se o aparecimento de uma espécie A, vista na figura 4.9, com o Deslocamento Isomérico igual a 0,40 mm/s e o Desdobramento Quadrupolar igual a 1,44 mm/s. Esta espécie tem os mesmos parâmetros Mössbauer da espécie predominante (A) no espectro da amostra sem envelhecimento com o  $pH$  da solução muito alto, apresentada na figura 4.7a. Esta espécie A desaparece na amostra envelhecida por 50 dias. O aparecimento deste dublete indica que no preparo das amostras o aumento da temperatura em um  $pH \sim 4$  tem o mesmo efeito do que um aumento isolado do  $pH$ .

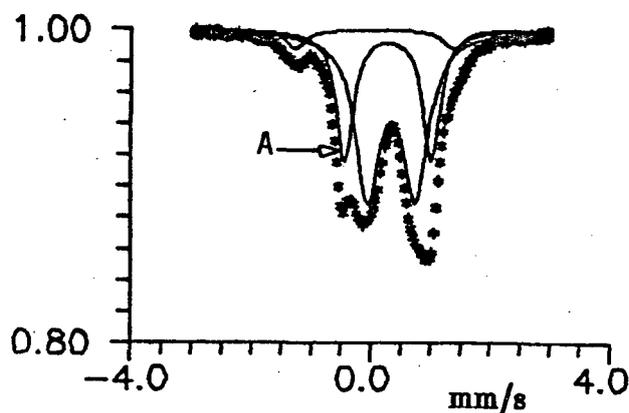


Figura 4.9: Espectro Mössbauer da amostra preparada a 320 K com o  $pH$  da solução  $\sim 4$

### 4.2.3 Tratamento térmico em estado sólido.

Na amostra extraída da solução de preparo com  $pH$  por volta de 4 a 5 e após envelhecida por 50 dias (figura 4.7j), a área do monomero é cerca de 40 por cento da área total. Um tratamento térmico (recozimento) a 350 K por 5 horas em estufa faz com que a área do monomero caia para apenas 3 por cento da área total, o que é visto na figura 4.10. Esta diminuição na espécie mononuclear (monomero) decorrente do recozimento indica que o aumento da temperatura em estado sólido de amostras preparadas com o  $pH$  da solução maior que 4 promove o processo de dimerização nestes complexos.

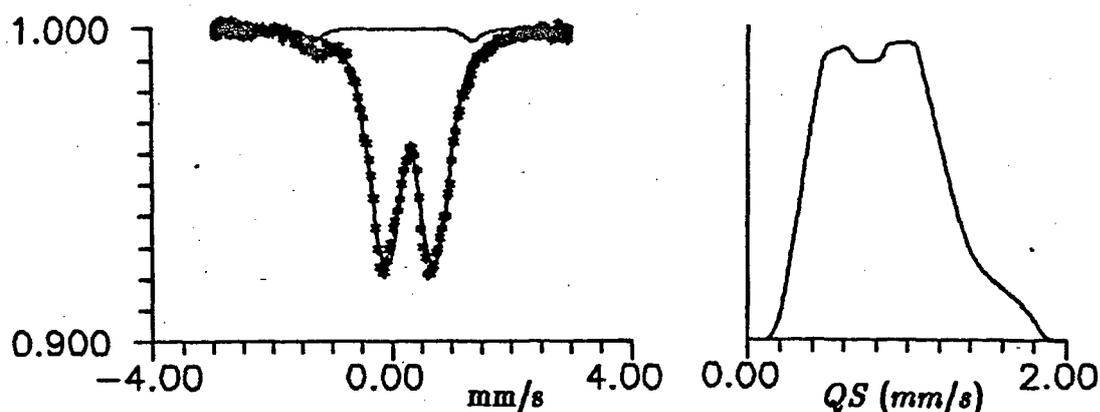


Figura 4.10: Espectro Mössbauer da amostra com o  $pH$  da solução  $\sim 4-5$  envelhecida por 50 dias e recozida a 350 K por 5 horas.

Nota-se também uma mudança no Deslocamento Isomérico ( $IS = 0.402 \text{ mm/s}$ ) e um aumento da área do segundo pico, que aparece em 1,10  $\text{mm/s}$  da distribuição de

quadrupolos da amostra envelhecida e recozida (figura 4.10) em comparação com as distribuições das amostra somente envelhecidas. Estas diferenças podem ser decorrentes da perda de moléculas de água de cristalização e/ou perda de moléculas de água nas posições axiais, já que a posição das moléculas de água axiais nestes complexos é questionada. Silver <sup>35</sup> propõe a não existência de água no seu complexo nas posições axiais, estando o ferro numa coordenação 5.

Após o recozimento um espectro *UV-Vis* foi feito com a amostra demonstrando não ter havido nenhuma decomposição térmica neste complexo.

## Capítulo 5

### Conclusões

O objetivo do presente trabalho visa a investigação sistemática do complexo  $[Fe^{II}(TIM)(L)_2]^{+n}$  em função da troca do ligante  $L$  por espectroscopia Mössbauer e o acompanhamento do processo de dimerização do complexo  $[Fe^{III}(TIM)(H_2O)_2]^{+3}$  por esta mesma técnica.

Da análise dos dados da família de complexos  $[Fe^{II}(TIM)(L)_2]^{+n}$ , pode-se observar os seguintes resultados:

- os dados de Espectroscopia Mössbauer vem reforçar as suposições de estruturas trans, bem como de espécies de ferro (II) de baixo spin com coordenação 6, para estes complexos;
- a existência de uma competitividade entre os mecanismos de doação e retrodoação dos ligantes axiais nestes complexos;
- um ordem de rigidez das ligações do átomo de ferro com seus ligantes é proposta

comparando os dados do fator  $f$  e de calorimetria;

- a comparação entre os dados de Espectroscopia Mössbauer com os dados de espectroscopia  $UV-Vis$  indica uma tendência entre o Deslocamento Isomérico e as propriedadesceptoras dos ligantes axiais, que vem reforçar o modelo que  $IS$  é proporcional a soma dos mecanismos de doação e retrodoação dos ligantes;

- o aparecimento de uma possível relaxação de spin no composto com ligante  $CN$  nas posições axiais é discutida em termos de uma forte distorção tetragonal do esquema de campo cristalino, ficando a prova desta relaxação para estudos posteriores.

Do processo de dimerização do complexo  $[Fe^{III}(TIM)(H_2O)_2]^{+3}$ , a análise da cinética de transformação por Espectroscopia Mössbauer mostrou o aparecimento de diversos dubletos correspondentes a diversas espécies cristaloquímicas, as quais evoluem, seja por envelhecimento, seja por tratamento térmico no sentido de um dubleto característico e bem definido, o qual é atribuído ao dímero com ponte  $\mu$ -peroxo.

## Bibliografia

- [1] BALDWIN, D.A., PFEIFFER, R.M., REICHGOTT, D.W., ROSE, NORMAN J. Synthesis and reversible ligation studies of new low-spin iron(II) complexes containing a planar cyclic tetradentate ligand and other donor molecules including carbon monoxide. *J. Amer. Chem. Soc.* v.95, n.16, p.5152-5158, 1973.
- [2] LEVI, N.M., STADLER, E. *Proceedings do 7. Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*. Ribeirão Preto, 8 a 11 abril 1990.
- [3] LONG, G.J. *Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry*. New York, Plenum Press, 1984. v.1.
- [4] WERTHEIM, G.K. *Mössbauer effect: principles and applications*. New York, Academic Press, 1964.
- [5] GIBB, T.C. *Principles of Mössbauer spectroscopy*, Norwich, Chapman and Hall, 1976.
- [6] COHEN, R.L. *Applications of Mössbauer Spectroscopy*. New York, Academic Press, 1976. v.1, p.7-18.
- [7] GÜTLICH, P., LINK, R., TRAUTWEIN A. *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry*. Berlin, Springer-Verlag, 1978.
- [8] GIBB, T.C., GREENWOOD N.N. *Mössbauer spectroscopy*. London, Chapman and Hall, 1971.

- [9] HUHEEY, J.E. *Inorganic chemistry - principles of structure and reactivity*. London, Harper e Row, 1975.
- [10] TRAVIS, J.C. The electric field gradient tensor. In: MAY, L. (ed.). *An introduction to Mössbauer spectroscopy*. New York, Plenum Press, 1971. c.4, p.81-87.
- [11] SOUZA, N.G. *Espectroscopia Mössbauer de complexos de Fe(II) com ligantes tris(2-piridinalimina) e tris(2-piridilcetoimina)*. Tese de Mestrado. CBPF. 1977.
- [12] PARTITI, C.S.M, PICCINI, A., RECHEMBERG, H.R. Quadrupole interaction and molecular dynamics in  $A_2FeCl_5 \cdot H_2O$  ( $A = K, Rb, NH_4$ ):... *Solid States Comm.* v.56, p.687-691, 1985.
- [13] HAZONY, Y. Mössbauer investigation of the intra- and inter-molecular of  $K_3Fe(CN)_6$ . *Disc. Far. Soc.* v.48, p.148-155, 1969.
- [14] NAGY, S.L, SZILÁGYI, E. SCA window optimization in Mössbauer spectroscopy:... *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters*. v.137, n.5, p.389-395, 1989.
- [15] Engineering Data Bulletin 3.00. Reuter Stokes
- [16] STEVENS, J.G., GETTYS, W.L.. *Isomer Shift Reference Scales*. Mössbauer Effect Data Center, 10 set. 1979.
- [17] GRANT, R.W., HOUSLEY, R.M., GONSER, U. Nuclear electric field gradient and mean square displacement of the iron sites in sodium nitroprusside. *Phys. Rev.* v.178, p.523, 1969.
- [18] BANCROFT, G.M., MAYS, M.J., PRATER, B.E. A Mössbauer study of structure and bonding in iron (II) low-spin compounds. *J. Chem. Soc. A*. p.956, 1970.
- [19] DALE, B.W., WILLIAMS, R.J., EDWARDS, P.R., JOHNSON, C.E. Nature of electric-gradient tensor in strong-field tetragonal and pseudo-tetragonal complexes of divalent iron. *Trans. Far. Soc.* v.64, p.3011-3013, 1968.

- [20] BANCROFT, G. M. *Mössbauer spectroscopy - an introduction for inorganic chemists and geochemists*. England, McGraw-Hill, 1973. p.102-107, p.121-127.
- [21] BANCROFT, G.M., MAYS, M.J., PRATER, B.E. Bonding and structure in Fe(II) low-spin compounds using the Mössbauer effect. *Disc. Far. Soc.* v.47, p.136-148, 1969.
- [22] DABRIWIAK, J.C., MERRELL, PHILIP H., STONE, JOHN A., BUSCH, D.H. Mössbauer spectra of iron complexes with macrocyclic ligands... *J. Amer. Chem. Soc.* v. 95, p.6613-6622, 1973.
- [23] OUÉDRAGO, G.V., MORE, C., RICHARD, Y., BENLIAN, D. Charge-transfer and Mössbauer spectra of acially substituted iron phthalocyanines. *Inorg. Chem.* v.20, p.4387-4393, 1981.
- [24] DALE, B.W., WILLIAMS, R.J.P. Mössbauer spectra of compounds containing iron(II) in strong-field tetragonal environments. *Trans. Far. Soc.* v.64, p.620-629, 1968.
- [25] NORMAN, J.G.Jr., CHEN, LUANN M.L., PERKINS, C.M., ROSE, N.J. Electronic structure of iron complexes containing extended ligand  $\pi$  systems. *Inorg. Chem.* v.20, p.1403-1409, 1981.
- [26] TOMA, H.E., MORINO, LUIZ A., RECHEMBERG, H.R. Correlation of Mössbauer and charge-transfer spectra of bis(dimethylglyoximato)iron(II) complexes containing axial n-heterocyclic ligands. *Spectroscopy Letters*. v.22, p.795-807, 1989.
- [27] MORINO, L.A.. *Estrutura Eletrônica de ferro-dimetilglioximatos - Um estudo de correlações espectroscópicas em modelos do heme*. Tese de Doutorado. USP. 1988. p. 145.

- [28] DABROWIAK, J.C., BUSCH, D.H. Iron complexes with macrocyclic ligands containing the  $\alpha$  diimine functional unit and its position-specific formation under the influence of the iron atom. *Inorg. Chem.* v. 14, p.1881-1188, 1975.
- [29] AHMAD, Salman et al. Raman Spectroscopic evidence for side-on binding of peroxide ion to  $Fe^{III}$ . *Inorg. Chem.* v. 27, p.2230, 1988.
- [30] LUCAS, B., SILVER, J. Mössbauer spectroscopy studies on protoporphyrin IX iron(III) cyanide. *Inorg. Chim. Acta.* v. 124, p.97, 1986.
- [31] SILVER, J., TAIES, J.A. Mössbauer and electronic absorption spectra of dicyano(meso(p-substituted)-tetraphenylporphyrinato)iron(III) complexes. *Inorg. Chim. Acta.* v.159, p.231, 1989.
- [32] BALLHAUSEN, C.J. *Introduction to Ligand Field Theory*. New York. Mc Graw-Hill. 1962. p.99-103.
- [33] KIMURA, E., KODAMA, M., MOCHIDA, R., ISHIZU, K. A new pyridyl-containing pentaaza macrocyclic ligand... *Inorg. Chem.* v.21, p.595, 1982.
- [34] MILLER, J.R., TAIES, J.A., SILVER, J. Mössbauer and spectroscopic studies on substituted tetraphenylporphyrinato iron(III) complexes in aqueous solutions and formation of the  $\mu$ -oxo-bridged species. *Inorg. Chem. Acta.* v.138, p.205-214, 1987.
- [35] SILVER, J., LUCAS, B. Mössbauer studies on protoporphyrin IX iron(III) solutions. *Inorg. Chem. Acta.* v.78, p.219-224, 1983.
- [36] DUNN, J.B.R., SHRIVER, D.F., KLOTZ, I.M. Resonance raman studies of hemerythrin-ligand complexes. *Biochemistry.* v.14, p.2689, 1975.
- [37] ARAUJO, J.H. de. *Estudo dos complexos de Pentacionoferrato (II) por Espectroscopia Mössbauer*. Tese de Mestrado. UFC - Fortaleza. 1987.

- [38] LEVY, Noel Messinhan. Dados a serem publicados.
- [39] BURSTYN, Judith N. et al. Magnetic and spectroscopic characterization of an iron porphyrin peroxide complex peroxoferrioctaethylporphyrin (-1). *J. Am. Chem. Soc.* v.110, p.1382, 1988.