

Universidade Federal de Santa Catarina

Curso de Pós-Graduação em Física

**ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER
DE COMPLEXOS $[\text{Fe}(\text{TPEN})]\text{X}_3$, ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$, PF_6^-
e $\text{B}\phi_4^-$) E $[\text{Fe}(\text{TPEN})]\text{Y}_2$, ($\text{Y} = \text{ClO}_4^-$ e PF_6^-)**

Dissertação

Submetida ao Curso de Pós-Graduação em Física

da Universidade Federal de Santa Catarina

para obtenção do grau de

MESTRE EM FÍSICA

Roselei Bertoldo Moro

Florianópolis, Abril 1996

**ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER
DE COMPLEXOS [Fe(TPEN)]X₃, (X = ClO₄⁻, PF₆⁻
e Bφ₄⁻) E [Fe(TPEN)]Y₂, (Y = ClO₄⁻ e PF₆⁻)**

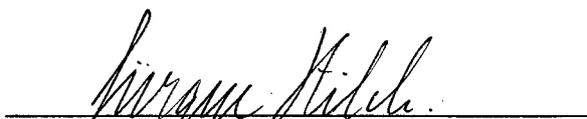
Roselei Bertoldo M^oro

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

MESTRE EM FÍSICA

especialidade Estado Sólido e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós-Graduação.


Valderes Drago
(Orientador)


Jürgen F. Stilck
(Coordenador)

Banca examinadora


Ademir Neves


Marcos Aires de Brito

A João Alberto e Vanessa, e aos meus pais

SUMÁRIO

Agradecimentos	vi
Resumo	vii
Abstract	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER E DA EXPERIMENTAÇÃO	5
2.1 Princípios da Espectroscopia Mössbauer	5
2.1.1 O Efeito Mössbauer e a Espectroscopia Mössbauer	5
2.1.2 Deslocamento Isomérico (IS)	7
2.1.3 Desdobramento Quadrupolar (QS)	9
2.1.4 Desdobramento Magnético (MS)	12
2.1.5 Fator f	13
2.2 Parte Experimental	14
2.2.1 Instrumentação Mössbauer	14
2.2.2 Sistema de Refrigeração Displex	17

2.2.3	Células de Aplicação de Pressão e de Campo Magnético	20
2.2.4	Sínteses dos Compostos $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})]\text{X}_2$ e $[\text{Fe}^{III}(\text{TPEN})]\text{X}_3$	21
3	ALGUNS ASPECTOS SOBRE TRANSIÇÃO DE SPIN	26
3.1	Introdução	26
3.2	Os Compostos $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})]\text{X}_2$	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1	$[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_2$	35
4.2	$[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})](\text{PF}_6)_2$	44
4.3	$[\text{Fe}^{III}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	48
4.4	$[\text{Fe}^{III}(\text{TPEN})](\text{PF}_6)_3$	61
4.5	$[\text{Fe}^{III}(\text{TPEN})](\text{B}\phi_4)_3$	70
5	CONCLUSÕES	74
A	FÓRMULAS QUÍMICAS DE ALGUNS LIGANTES CITADOS NO TEX-	
	TO	78
	Referências Bibliográficas	79

Agradecimentos

Ao professor Valderes Drago, pela sua orientação , com paciência e dedicação .

Aos professores Marcos Aires de Brito e Ademir Neves, pelas sínteses das amostras e por terem sido banca na defesa desta dissertação .

Aos professores e funcionários do curso de Pós - Graduação em Física da UFSC.

Ao funcionário da oficina mecânica de Dep. de Física, Sr. Joaquin Dutra Coelho, pela construção dos equipamentos usados nas medidas Mössbauer com pressão e campo magnético.

Aos professores da UFSM.

Ao CNPQ, pelo suporte financeiro.

Em fim, a todos que de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Estudamos uma família de complexos $[\text{Fe}^{III}(\text{TPEN})]\text{X}_3$ (TPEN = N,N,N',N' Tetrakis (2-piridilmetil) Etilenodiamino – ver apêndice), onde $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, PF_6^- e $\text{B}\phi_4^-$ (ϕ = fenil), por espectroscopia Mössbauer em diferentes temperaturas, com pressão externa e campo magnético. Eles apresentaram diferentes ordenamentos de spin. O complexo com $\text{B}\phi_4^-$ demonstrou estar no estado de spin alto (HS) no intervalo de temperatura de 298 K a 115 K. Para os casos dos complexos com ClO_4^- e PF_6^- , a espectroscopia Mössbauer mostrou dois perfis quadrupolares atribuídos aos estados de spin alto (HS) e de spin baixo (LS). O complexo com ClO_4^- exibiu na temperatura ambiente 93 % do ferro total no estado LS, e esta porcentagem aumentou com o decréscimo da temperatura.

Perto de 115 K foi detectada uma relaxação paramagnética complexa para os complexos com ClO_4^- e PF_6^- . Para clarificar a natureza desta relaxação, fizemos estudos com solução congelada, pressão e campo magnético. Esta relaxação mostrou ser mais lenta com o maior contra-íon, o PF_6^- , mas também demonstrou dependência da temperatura até 11 K, e pareceu ser devido a dois diferentes processos: uma relaxação intermolecular, dominante em temperaturas mais altas, e outra intramolecular, dominante nas temperaturas mais baixas.

Também re-estudamos a família de complexos $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})]\text{Y}_2$, onde Y

= ClO_4^- e PF_6^- , os quais eram conhecidos por apresentarem spin crossover. Nós confirmamos que ambos complexos estão no estado LS na temperatura ambiente. Porém, observamos que em diferentes sínteses, para o mesmo composto, mais do que uma conformação cristaloquímica pode estar presente. Propomos que este fato é um fator que pode justificar as discrepâncias no valor do momento magnético e a forma de sua dependência com a temperatura observada por diferentes autores.

Abstract

We have studied a family of iron complexes of $[\text{Fe}^{III}(\text{TPEN})]\text{X}_3$ (TPEN = N,N,N',N' Tetrakis (2-pyridylmethyl) Ethylenediamine), where $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, PF_6^- and $\text{B}\phi_4^-$ (ϕ = phenil) by Mössbauer Spectroscopy at diferent temperatures with external pressure and magnetic field. They have showed differents spins ordering. The $\text{B}\phi_4^-$ complex showed be in the high spin (HS) state from 298 K to 115 K. For the ClO_4^- and PF_6^- cases, the Mössbauer Spectroscopy have showed two quadrupolar profiles attributed to HS and LS (low spin) states. The ClO_4^- complex exhibited at room temperature 93 % of total iron in the LS state, whose percentage increase with decreasing temperature.

Near 115 K a complex paramagnetic relaxation was detected for both ClO_4^- and PF_6^- complexes. In order to clarify the nature of this relaxation we have made studies with frozen solutions, pressure and magnetic field. This relaxation is more slow with the bigger PF_6^- counter ion, but also is very temperature dependent until 11 K, and seems to be due to two differents process: one intermolecular, dominant at more higher temperature, and another intramolecular, dominant at lower temperature.

We have also re-studied the family $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})]\text{Y}_2$, where $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$ and PF_6^- , known to presents a spin crossover. We confirmed that both complexes are in the LS state at room temperature. But we have observed that in differents synthesis for the

same compound more than one crystallo-chemical conformation can be present. We propose that this fact is one more factor that can justify the discrepancies in the magnetic moment value and in the shape of its temperature dependence observed by different authors.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O fenômeno da transição de spin, ou "spin crossover" foi observado em vários complexos de Fe^{II} e Fe^{III} . Foram feitos estudos sobre transição de spin com os complexos $[\text{Fe}^{II}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ e $[\text{Fe}^{II}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ [1], (phen = fenantrolina – ver apêndice), e observou-se vários fatores que apontam para uma transição de fase de primeira ordem, entre eles a mudança repentina do momento magnético com variação da temperatura, o efeito de histerese na medida do momento magnético com variação de temperatura, e uma descontinuidade na medida do calor específico com variação de temperatura. Foi sugerido que a transição de spin é um fenômeno cooperativo e ocorre via o acoplamento entre a estrutura eletrônica do íon metal central e o sistema de fônons através da formação de pequenas regiões (domínios), de moléculas LS que se formam em um cristalito de moléculas HS e a subsequente expansão deste domínio. Essa expansão do domínio sofre as consequências dos defeitos no cristal. Se o limite do domínio encontra um defeito no cristal, então a energia de ativação para a expansão do domínio será aumentada. Os cristalitos geralmente apresentam defeitos

tais como vacâncias e impurezas. Ao mesmo tempo que os defeitos no cristal inibem a expansão do tamanho do domínio, eles também são sítios preferidos para o início da formação de um domínio. A sensibilidade aos defeitos poderia explicar porque o tamanho do domínio varia tanto de um composto para outro, bem como a influência de tratamentos na amostra como a dopagem ou a moagem e o fato de que um mesmo composto preparado em duas sínteses diferentes apresente comportamentos diferentes quando forem analisados.

O tamanho do domínio do $[\text{Fe}^{II}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ foi calculado por Sorai e Seki [1]. Eles concluíram que neste composto o domínio continha entre 70 a 100 moléculas. Gütlich [2] determinou o domínio médio do composto $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2 pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (onde pic = picolilamina), como sendo de 3,5 moléculas e observou que esse tamanho decresce com o decréscimo da concentração de ferro. Isto teria consequência no comportamento da transição HS \rightarrow LS. A dopagem do composto $[\text{Fe}(\text{2 pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ com zinco mostrou que aumentando a concentração de zinco, a transição HS \rightarrow LS se tornou mais gradual e deslocada para temperaturas mais baixas (diminui a temperatura crítica).

A dopagem com outros íons metálicos também foi feita em complexos de Fe^{III} com o ligante SalEen (ver apêndice) [3]. O composto $[\text{Fe}^{III}(\text{3 - OCH}_3 - \text{SalEen})_2]\text{PF}_6$ foi dopado com íons de cromo e cobalto. Observou-se que o composto $[\text{Fe}^{III}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{3 - OCH}_3 - \text{SalEen})_2]\text{PF}_6$ apresentou uma transição de spin mais gradual com o aumento da concentração de cromo e deslocada para temperaturas mais baixas (diminui a temperatura crítica). A dopagem tem as mesmas consequências que os defeitos no cristal, pois ela aumenta a energia de ativação de expansão do tamanho do domínio. O composto com dopagem de cobalto também apresentou uma transição mais gradual, porém deslocada para temperaturas mais altas, ao contrário do caso do cromo (aumentou a temperatura crítica). Isto é devido a

diferença no raio iônico do cromo e do cobalto. O íon cromo que tem raio iônico comparável ao Fe^{III} de spin alto, tem um efeito menor na temperatura crítica, porém os defeitos introduzidos tornam a transição mais lenta e diminuem a temperatura crítica. O íon cobalto tem raio iônico significativamente menor que o Fe^{III} de spin alto, por isso ele favorece o estado de spin baixo, fazendo com que a temperatura crítica aumente apesar do grande número de defeitos introduzidos.

A moagem da amostra produz um efeito semelhante a dopagem, pois a moagem aumenta o número de defeitos no cristal [3].

Paralelamente à transição de spin, alguns complexos de Fe^{III} podem apresentar relaxação paramagnética [1, 4, 5]. Uma relaxação do tipo spin - spin foi observada para os complexos $[\text{Fe}^{III}(3 - \text{OCH}_3 - \text{SalEen})_2]\text{Y}$ onde $\text{Y} = \text{PF}_6^-$, NO_3^- e $\text{B}\phi_4^-$ ($\phi = \text{fenil}$) [1]. Esta relaxação ficou evidente pela assimetria apresentada no espectro Mössbauer desses compostos. Observou-se que quanto maior é o contra-íon, maior é a assimetria indicando que a relaxação torna-se mais lenta com o aumento da distância entre dois sítios do metal [3, 6, 7].

Neste trabalho faremos um estudo dos complexos $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$ e PF_6^-) e $[\text{Fe}^{III}(\text{TPEN})]\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$, PF_6^- e $\text{B}\phi_4^-$), levando-se em conta a influência do contra-íon, a influência da variação de temperatura, da aplicação de pressão e da aplicação de campo magnético. Os compostos são estudados principalmente por espectroscopia Mössbauer. Também são feitas algumas medidas de susceptibilidade magnética e algumas medidas DSC. Primeiramente este trabalho apresenta uma descrição sobre a espectroscopia Mössbauer e o equipamento utilizado na obtenção dos espectros. Também contém uma breve descrição sobre o ligante TPEN e as sínteses das amostras. No capítulo seguinte,

apresentaremos um discussão sobre a transição de spin e os resultados encontrados na literatura sobre os complexos $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})]\text{X}_2$. Por fim apresentaremos os resultados obtidos juntamente com uma discussão e interpretação desses resultados.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER E DA EXPERIMENTAÇÃO

2.1 Princípios da Espectroscopia Mössbauer

2.1.1 O Efeito Mössbauer e a Espectroscopia Mössbauer

A base do efeito Mössbauer é a emissão de raios γ por um núcleo radioativo, e a absorção desses raios γ por outros núcleos do mesmo tipo.

Considerando que o núcleo emissor esteja em repouso e livre, devido a conservação do momento linear, ao emitir um raio γ ele sofre um recuo. O mesmo acontece com o núcleo absorvedor ao absorver um raio γ . Por isso a energia de decaimento do núcleo

emissor deve ser maior que a energia do primeiro estado excitado do absorvedor por uma quantidade $2E_R$ para compensar o recuo do emissor e o recuo do absorvedor.

Quando os átomos estão presos em cristais, o momento será transferido à rede como um todo, por isso a energia perdida no recuo será praticamente nula. A emissão, assim como a absorção ocorrerá praticamente sem recuo. Isto foi observado por Mössbauer em 1957 [8] e trata-se do caso onde a energia de recuo é menor que o mais baixo nível de energia vibracional da rede. Neste caso o cristal recua como um todo.

Pelo fato de que o núcleo emissor permanece um certo intervalo de tempo no estado excitado, e pelo princípio da incerteza, a linha de emissão se apresenta na forma de uma banda de emissão de largura Γ , seguindo uma lorentziana. O mesmo acontece com a linha de absorção. Para que ocorra a absorção ressonante, as bandas de emissão e absorção devem se sobrepor. Essa sobreposição pode ser atingida variando a energia do raio γ através do efeito Doppler de primeira ordem movimentando a fonte ou o absorvedor. É necessário também que a fonte e absorvedor apresentem algumas propriedades tais como [9]:

- É necessário que a fonte emita raios γ com energia menor do que 150 keV, conforme será visto com maiores detalhes no final do capítulo;

- É conveniente que a meia vida da fonte de radiação γ seja longo;

- É conveniente que o isótopo apresente spins nucleares razoavelmente simples como é o caso do ^{57}Fe que apresenta $I = 1/2$ no estado fundamental e $I = 3/2$ no primeiro estado excitado, resultando um espectro razoavelmente simples, conforme será visto nas próximas sessões. Casos com spins maiores, como por exemplo, $I_{fund} = 5/2$ e $I_{excit} = 7/2$ resultariam num espectro com muitas linhas que podem se sobrepor tornando difícil a análise.

Como o ^{57}Fe apresenta essas propriedades assim como o seu precursor, o ^{57}Co , a técnica Mössbauer é largamente usada para estudar compostos envolvendo o ferro, e é o caso deste trabalho.

Um espectro Mössbauer é caracterizado pela intensidade, posição, forma e número das linhas de absorção. Estes fatores dependem da natureza das interações hiperfinas que são as interações entre a distribuição de carga nuclear e os campos elétricos e magnéticos extranuclear. Outra informação obtida é com relação a absorção ressonante sem excitação de fônons, o chamado fator de Debye - Waller ou fator f . A intensidade das linhas é uma função da concentração dos núcleos Mössbauer do absorvedor e do fator de Debye - Waller ou fator f . Com estes resultados é possível obter informações da natureza do composto envolvido como informação sobre as ligações químicas, a estrutura do composto e a dinâmica do núcleo.

A espectroscopia Mössbauer permite medir a concentração relativa de diferentes formas químicas do núcleo Mössbauer tal como a concentração relativa de elementos em diferentes estados de oxidação.

O espectro Mössbauer é caracterizado por três interações hiperfinas que são deslocamento isomérico (IS), desdobramento quadrupolar (QS), e o desdobramento magnético (MS).

2.1.2 Deslocamento Isomérico (IS)

O deslocamento isomérico é o resultado da interação de monopolo elétrico entre a distribuição de carga nuclear e a densidade de elétrons s no núcleo. Ele surge devido a

diferença do volume nuclear entre os estados fundamental e excitado, e também da diferença entre a densidade de elétrons no núcleo Mössbauer entre fonte e absorvedor por isso ele pode ser expresso pela seguinte equação [8]:

$$\delta = 12,158Z(E_\gamma)^{-1} \frac{\partial R}{R} R^2 \frac{[|\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2]}{a_0^{-3}} \quad (2.1)$$

onde δ é dado em mm/s, Z é o número atômico, E_γ é a energia do raio gama dado em KeV, R é o raio nuclear em fm (10^{-15} m), a_0 é o primeiro raio de Bohr e $[|\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2]$ é a diferença na densidade eletrônica total no núcleo entre o absorvedor e a fonte.

A separação entre o estado excitado e fundamental é diferente na fonte e no absorvedor como mostra a figura 2.1. Esta diferença dá o deslocamento isomérico.

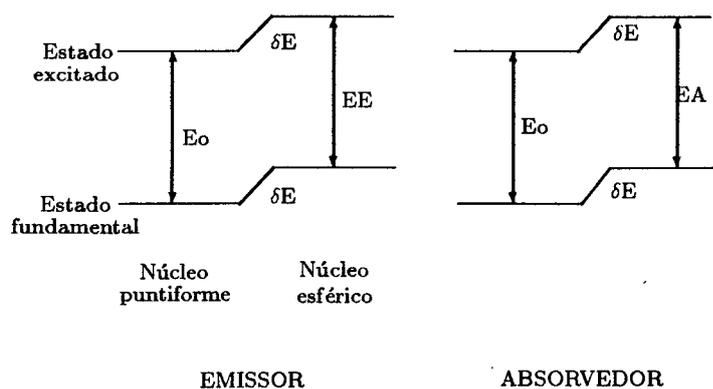


FIGURA 2.1 - Níveis de energia nuclear da fonte e absorvedor.

Vimos que o deslocamento isomérico depende diretamente da densidade de elétrons s no núcleo, mas essa densidade é modificada por mudanças na população p e d . Um aumento na população p ou d na camada de valência, decresce a densidade de elétrons s

no núcleo. Portanto o deslocamento isomérico nos permite obter algumas informações como o estado de oxidação, o caráter das ligações, o ordenamento espectroquímico dos ligantes, e diferenças no estado de spin. Gibb e Greenwood [10] apresentam tabelas com o deslocamento isomérico para elementos em diferentes estados de oxidação e diferentes estados de spin.

Um outro deslocamento dos níveis de energia pode também surgir do deslocamento Doppler de segunda ordem, o qual surge da diferença de energia térmica entre os átomos da fonte e absorvedor e é muito menor do que o deslocamento isomérico.

2.1.3 Desdobramento Quadrupolar (QS)

Um núcleo com um número quântico de momento angular nuclear $I > 1/2$ tem uma distribuição de carga não esférica caracterizada por um momento quadrupolar nuclear. Quando este momento de quadrupolo está na presença de um campo elétrico assimétrico, uma interação quadrupolar ocorre dando surgimento a um desdobramento dos níveis de energia nuclear, levantando parcialmente a degenerescência.

No caso do ^{57}Fe onde o primeiro estado excitado tem $I = 3/2$, a presença de um gradiente de campo elétrico (EFG) desdobra este estado em dois subestados caracterizados por $m_I = \pm 1/2$ e $m_I = \pm 3/2$ como mostra a figura 2.2. Nesse caso, uma análise matemática leva a seguinte expressão [10, 11]:

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

onde Q = momento de quadrupolo; $V_{zz} = eq$ é o gradiente de campo elétrico ao longo da

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

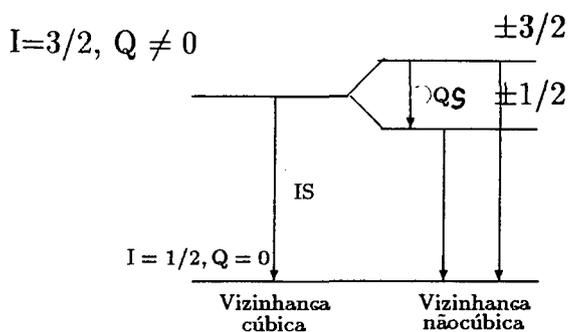


FIGURA 2.2 - Níveis de energia nuclear. O nível excitado ($I = 3/2$) desdobra em dois pela interação quadrupolar.

O gradiente de campo elétrico tem várias contribuições [9]. A mais importante delas surge da contribuição dos elétrons de valência do átomo Mössbauer e está associado com a contribuição de cada orbital. A tabela 2.1 mostra a contribuição para o gradiente de campo elétrico dos elétrons p e d.

TABELA 2.1: Valores das contribuições dos elétrons p e d de valência para o gradiente de campo elétrico.

Função de onda	$V_{zz}/e = q$	Função de onda	$V_{zz}/e = q$
p_x	$+2/5\langle r^{-3} \rangle_p$	d_{z^2}	$-4/7\langle r^{-3} \rangle_d$
p_y	$+2/5\langle r^{-3} \rangle_p$	$d_{x^2-y^2}$	$+4/7\langle r^{-3} \rangle_d$
p_z	$-4/5\langle r^{-3} \rangle_p$	d_{xy}	$+4/7\langle r^{-3} \rangle_d$
		d_{xz}	$-2/7\langle r^{-3} \rangle_d$
		d_{yz}	$-2/7\langle r^{-3} \rangle_d$

Outra contribuição é devido a rede e surge da assimetria do arranjo dos átomos ligantes quando a rede não é cúbica. Quando a rede é perfeitamente cúbica (figura 2.3), a contribuição da rede para o gradiente de campo elétrico é zero pois $V_{zz} = Ze r^{-3}(3\cos^2\theta - 1)$, onde θ é o ângulo formado com o eixo Z. Se a rede não é perfeitamente cúbica (por exemplo: comprimindo ou distendendo os ligantes 1 e 6), o valor de V_{zz} será diferente de zero.

O desdobramento quadrupolar pode dar informações sobre a população eletrônica dos orbitais, fenômenos de isomerização, estrutura do ligante, reação de curta-vida, propriedades semicondutoras e defeitos na estrutura do sólido.

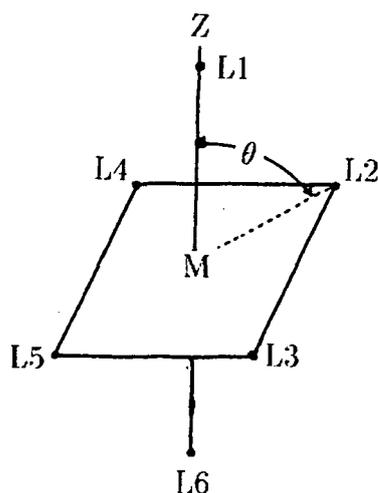


FIGURA 2.3: Distribuição do metal e ligantes para uma rede cúbica.

2.1.4 Desdobramento Magnético (MS)

Quando um núcleo é colocado em um campo magnético que pode ser externo ou interno, vai ocorrer interação magnética dipolar entre o momento nuclear magnético e o campo magnético. Esta interação levanta totalmente a degenerescência do estado nuclear com número quântico de momento angular $I > 0$ e desdobra em $2I+1$ subestados (desdobramento Zeeman nuclear). A regra de seleção para os subestados permitidos é $m = 0, \pm 1$. Neste caso leva a seis possíveis transições aparecendo seis linhas no espectro Mössbauer do ^{57}Fe .

As probabilidades de transição dependem da orientação relativa de B e a direção de raio γ e por isso pode ser medida por espectroscopia Mössbauer. O campo magnético total no núcleo é a soma dos campos magnéticos hiperfinos e campo magnético

externo aplicado. O campo magnético hiperfino surge devido aos elétrons não emparelhados. No caso de sistemas paramagnéticos, os campos magnéticos hiperfinos podem ser observados no espectro Mössbauer quando o tempo necessário para ocorrer uma mudança na vizinhança nuclear ou uma mudança na direção do spin do elétron é longo ($\approx 10^{-7}$ s para o ^{57}Fe).

O espectro Mössbauer desdobrado magneticamente permite investigar a ordem magnética e a estrutura de sistemas ordenados magneticamente, a natureza das interações magnéticas, a intensidade do momento magnético e detalhes da estrutura eletrônica dos átomos.

2.1.5 Fator f

Vimos que a ressonância nuclear só será possível se os núcleos emissores ou absorvedores pertencem a átomos ligados em sólidos, e quando as energias de recuo forem menores que a vibração do sólido.

Mas devemos considerar que mesmo nestes casos, existe probabilidade de que parte da energia envolvida seja transferida na forma de energia vibracional (fonons). O fator f denota a fração das transições nucleares ocorridas sem a excitação de fonons.

O fator f pode ser dado pela seguinte equação [10]:

$$f = \exp\left[-\frac{(E_\gamma)^2 \langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2}\right] \quad (2.3)$$

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

Desta equação vemos que o fator f decresce para raios γ de alta energia.

Isto limita as energias permitidas na observação de espectro Mössbauer para valores menores do que 150 KeV[9].

O fator f pode ser expresso também em termos da temperatura quando $T \ll \theta_D$ [11]:

$$f = \exp\left[\frac{-E_R}{K\theta_D}\left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2}\right)\right] \quad (2.4)$$

onde E_R é a energia de recuo, K é a constante de Boltzmann, θ_D é um parâmetro característico do sólido chamado temperatura de Debye.

Desta equação vemos que a fração de raios γ emitidos sem recuo cresce quando baixamos a temperatura; e quanto mais alta for a temperatura de Debye, maior será o fator f .

O fator f está relacionado com a área dos picos no espectro de absorção pois quando aumenta a probabilidade de transições com excitação de fonons, diminui a ocorrência de absorções ressonantes por parte do núcleo Mössbauer .

2.2 Parte Experimental

2.2.1 Instrumentação Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos com um equipamento típico de espectroscopia Mössbauer onde acrescentamos a instalação de um sistema (tipo "DISPLEX") de refrigeração a ciclo fechado de gás Hélio para obter medidas na temperatura de 11 K.

O equipamento Mössbauer é composto dos seguintes elementos:

- 1- Transdutor MA 250 - CMTE;
- 2- Drive 351 (MA 250/MR 351) - CMTE;
- 3- Fonte de radiação (^{57}Co em Rh) - DUPOMT;
- 4- Gerador de funções DFG 1200 - CMTE;
- 5- Detector proporcional (Kr.CO_2) - Reuter-Stokes;
- 6- Pré- amplificador 142 PC EG & G ORTEC;
- 7- Fonte de alta tensão 556 H EG & G ORTEC;
- 8- Amplificador e analisador mono canal 590A EG & G ORTEC;
- 9- Analizador Multicanal ACE MCS - EG & G ORTEC;
- 10-Microcomputador PC COBRA;
- 11-Sistema de refrigeração Displex - APD Cryogenics.

A figura 2.4 mostra um esquema da montagem do equipamento.

A contagem e armazenamento dos dados é feita através de um analisador multicanal na forma de placa ACE MCS de marca EG & G ORTEC colocada em um microcomputador COBRA-PC.

Foi usado uma fonte de ^{57}Co em uma matriz de Ródio com atividade de 20 mCi.

Como calibrador da velocidade usou-se um absorvedor de Nitroprussiato de Sódio. Estas calibrações foram feitas periodicamente. Os deslocamentos isoméricos em todo este trabalho são dados em relação ao α -Ferro à temperatura ambiente.

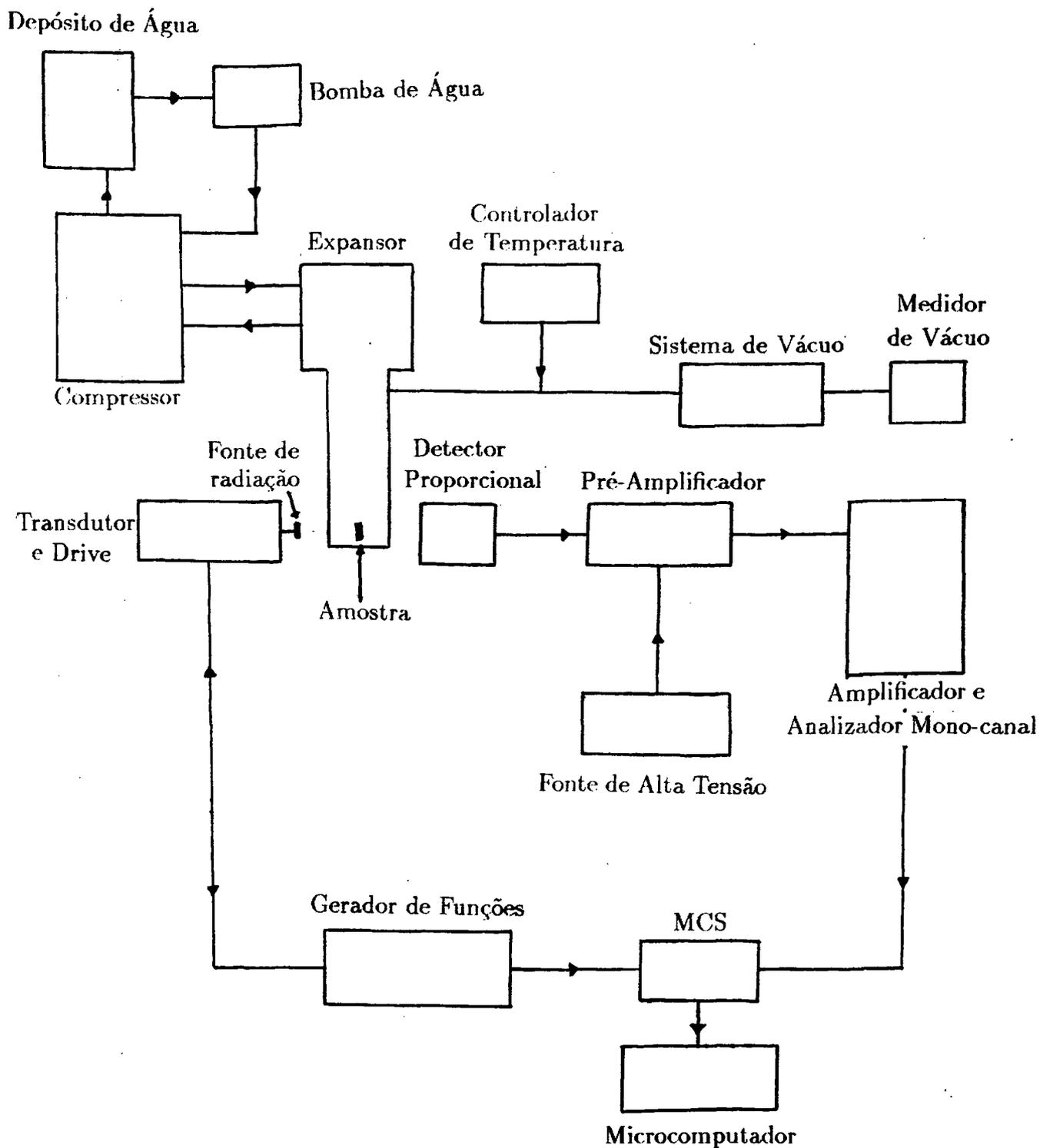


FIGURA 2.4- Esquema da montagem do equipamento Mössbauer .

Os espectros foram ajustados usando o programa Normos/Site¹. Neste programa, a curva teórica é obtida através da soma de lorentzianas, à partir dos parâmetros de entrada, tais como intensidades, larguras e posição das linhas. O ajuste é feito utilizando o método dos mínimos quadráticos entre a curva experimental e teórica.

2.2.2 Sistema de Refrigeração Displex

Foi associado ao equipamento Mössbauer um sistema de refrigeração a ciclo fechado de hélio com duplo estágio modelo "Displex" da firma APD Cryogenics.

Este sistema é composto dos seguintes equipamentos:

- 1- Compressor HC2 - APD Criogenics;
- 2- Expansor CS 202 - APD Criogenics;
- 3- Sistema de Vácuo;
- 4- Medidor de Vácuo;
- 5- Bomba de Água – 0,5 cv;
- 6- Controlador de Temperatura.

O sistema usa o princípio da troca de calor com um gás refringente. Neste caso o resfriamento é obtido através do gás He e a temperatura é reduzida a cada ciclo até o valor mínimo atingido de 11 K.

¹Ver manual de instruções do programa Normos

O compressor principal é resfriado a água e opera em um único estágio². O gás em baixa pressão vindo do expensor contém lubrificante e está aquecido. No compressor ele é resfriado, comprimido e limpado e então devolvido para o expensor. Uma linha de gás contendo uma válvula interna conecta as linhas de alta pressão com as linhas de baixa pressão.

O expensor opera em dois estágios³. A temperatura mínima atingida no segundo estágio é de 11 K. A passagem do raio γ Mössbauer é feita através de janelas de berílio na extremidade inferior do expensor. A figura 2.5 mostra uma vista externa do expensor.

²Maiores detalhes sobre o funcionamento do compressor ver no manual do compressor HC2 - APD Criogenics

³Maiores detalhes sobre o funcionamento do expensor, ver no manual do expensor CS 202 - APD Criogenics

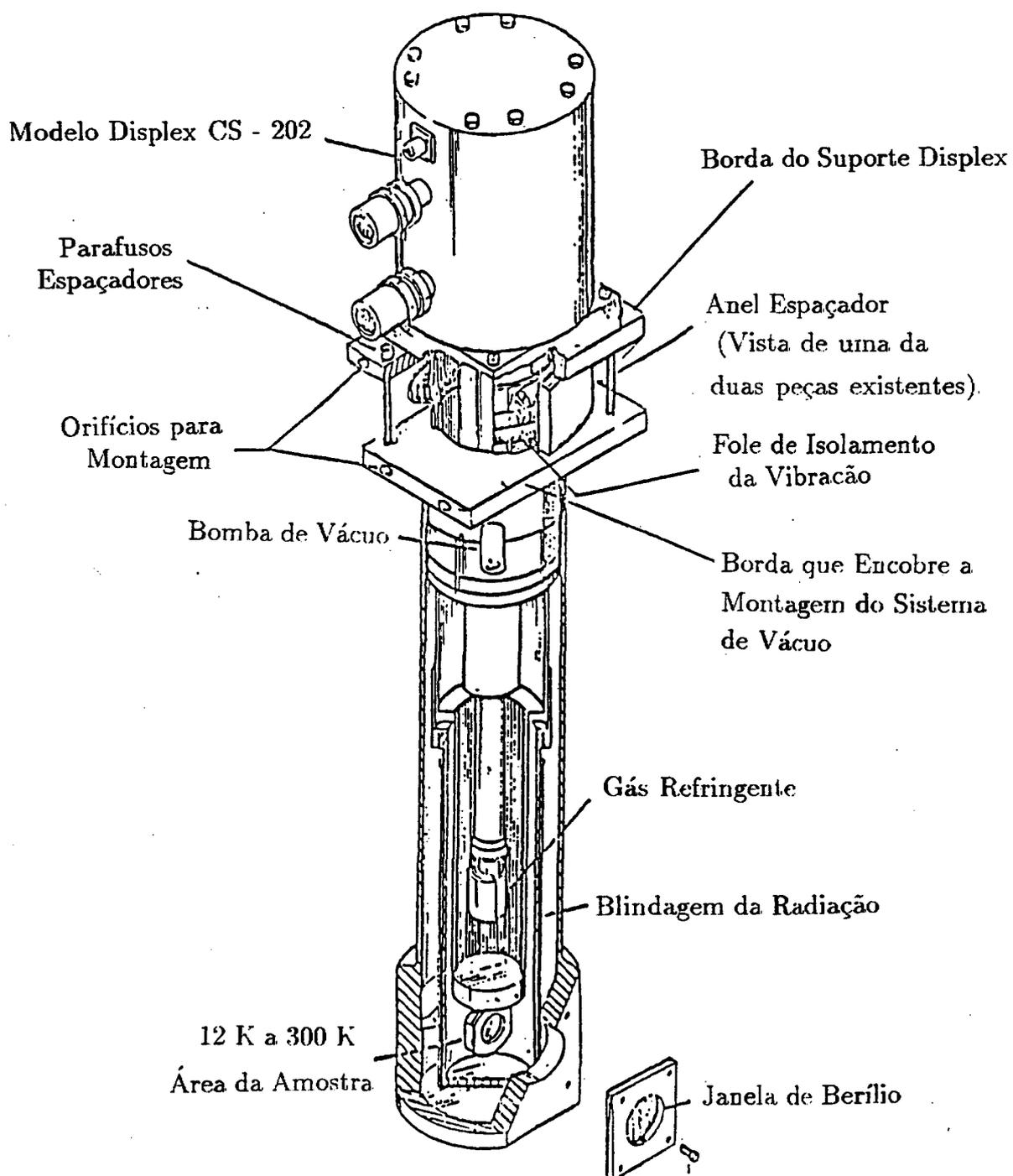


FIGURA 2.5: Vista externa do expansor.

2.2.3 Células de Aplicação de Pressão e de Campo Magnético

Para obter medidas Mössbauer com aplicação de pressão, foi construída uma célula constituída por dois discos de aço com um orifício no centro, tendo entre eles, dois discos de acrílico de 1 mm de espessura. O conjunto está mostrado na figura abaixo.

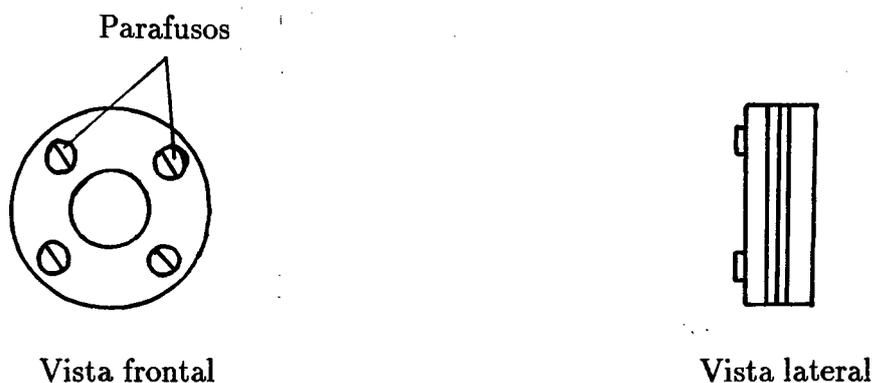


FIGURA 2.6: Célula de aplicação de pressão .

A amostra é colocada entre os dois discos de acrílico, ficando exposta ao raio γ que passa pelo orifício nos discos de aço. Os parafusos são apertados de maneira igual de modo que a pressão na amostra seja uniforme. À partir de uma estimativa da força em cada parafuso, estima-se que a pressão na amostra seja de 1 kbar.

Para obter-mos as medidas Mössbauer com aplicação de campo magnético, foi construída a célula mostrada na figura 2.7.

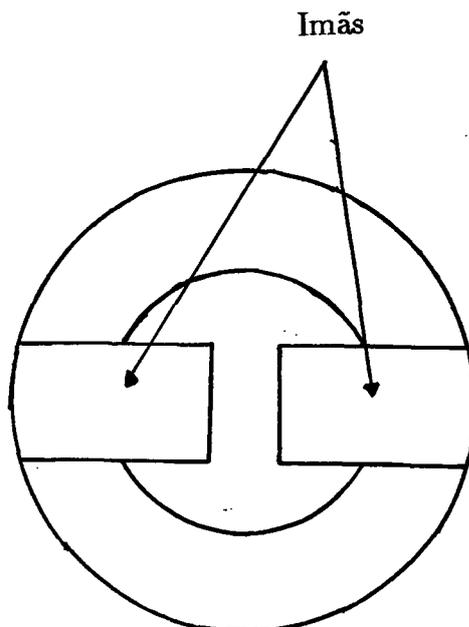


FIGURA 2.7: Célula de aplicação de campo magnético.

Os ímãs são de FeNdB e o campo no ponto central entre esses ímãs é de 0,5 T. A amostra é colocada entre os dois ímãs e o raio γ Mössbauer incide na amostra perpendicular ao campo magnético.

2.2.4 Sínteses dos Compostos $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})]\text{X}_2$ e $[\text{Fe}^{III}(\text{TPEN})]\text{X}_3$

A busca de medicamentos para o tratamento de tumores cancerígenos faz com que o estudo de modelos bioinorgânicos seja de grande interesse. Todos os medicamentos existentes até hoje agem sobre o tumor e também sobre células normais, por isso muitos estudos tem sido feito na tentativa de se encontrar uma solução para este problema.

O TPEN foi utilizado pela primeira vez em estudos celulares na medida

da concentração de cálcio livre intracelular, com o objetivo de verificar se havia influência na concentração em células tumorais [12].

O grupo de antibiótico antracilina é uma das mais importantes drogas usadas na quimioterapia. No entanto, a antracilina leva a produção de radicais hidroxil (OH). O poder oxidante do hidroxil é letal, provocando alterações no equilíbrio do cálcio, na produção de energia, na reprodução celular, com consequente cisão no DNA.

Estudos feitos com TPEN mostrou que ele diminui este efeito agindo como anticancerígeno.

O ligante TPEN - N,N,N',N' Tetrakis(2-piridilmetil) Etilenodiamino⁴ (figura 2.8) [13] foi preparado pelo método modificado de Toftlund e Anderegg [14a, 14b] a partir de uma solução de hidróxido de Sódio (10 M, 12,2 ml) que foi adicionada vagarosamente com agitação numa solução aquosa (25 ml) de cloreto de picolila (10g, 0,016 mol) e etilenodiamina (1,0 ml, 0,01015 mol) a 70°C durante 45 minutos. Esta solução foi esfriada até a temperatura ambiente e extraída com clorofórmio. Para secagem foi usado sulfato de magnésio anidro. O clorofórmio foi evaporado à pressão reduzida até se obter um óleo avermelhado. Foi adicionado éter de petróleo(30 - 60° C) e imediatamente precipitaram agulhas brancas.

⁴Síntese e análise do Prof. Marcos Aires de Brito - Departamento de Química - UFSC.

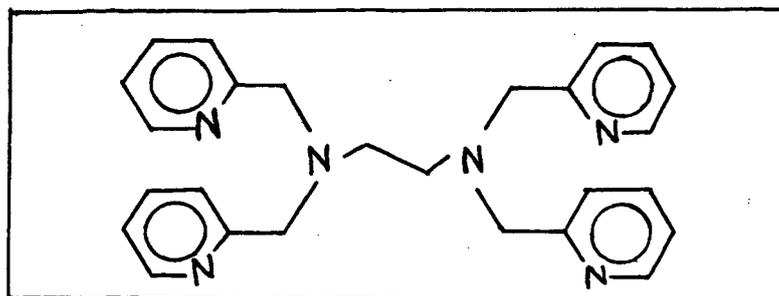


FIGURA 2.8: TPEN- N,N,N',N' Tetrakis (2-Piridilmetil) Etilenodiamino.

A análise RMN do ligante TPEN (figura 2.9) evidencia 16 prótons (piridinas) em $\delta \approx 6,5$ ppm - 9,0 ppm, onfr δ é o deslocamento químico; 8 prótons em $\delta \approx 3,3$ ppm - 3,8 ppm e 4 prótons em $\delta \approx 2,4$ ppm - 3,2 ppm o que somam 28 prótons e que está de acordo com a formulação $C_{26}H_{28}N_6$, porém um sinal em $\delta = 4,0$ ppm indica 10 prótons de origem desconhecida, como pode ser visto pela figura. Esse tipo de impureza no TPEN não pôde ser eliminada via purificação do ligante, concluiu-se então que estaria correlacionada com os reagentes (cloreto de picolila) utilizados nas sínteses. A medida da susceptibilidade magnética na temperatura ambiente teve como resultado $\chi = 712,32 \cdot 10^{-6}$ cgs/mol indicando que o ligante ficou paramagnético e não diamagnético conforme era esperado.

O complexo $[Fe^{III}(TPEN)](ClO_4)_3$ foi sintetizado a partir do sal de perclorato em uma solução previamente aquecida a $50^\circ C$ em atmosfera ambiente, (1:1 metanol/água), na qual o ligante foi adicionado com excesso de 20% (0,50 a 1,3 mmol) com agitação

constante durante cerca de 15 minutos. Os cristais formados foram filtrados e lavados com álcool e éter.

Os demais complexos Fe^{III} , na forma de sais PF_6^- e $\text{B}\phi_4^-$ foram obtidos através da troca dos contra-íons, dissolvendo-se o complexo perclorato em metanol, sob agitação e refluxo adicionando-se NH_4PF_6 e $\text{NaB}\phi_4$ respectivamente, que após filtração chegou-se aos complexos desejados.

O complexo $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_2$, foi sintetizado em atmosfera inerte e metanol como solvente.

O complexo $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})](\text{PF}_6)_2$ foi obtido à partir da metástese com NH_4PF_6 do complexo $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_2$ em solução metanólica.

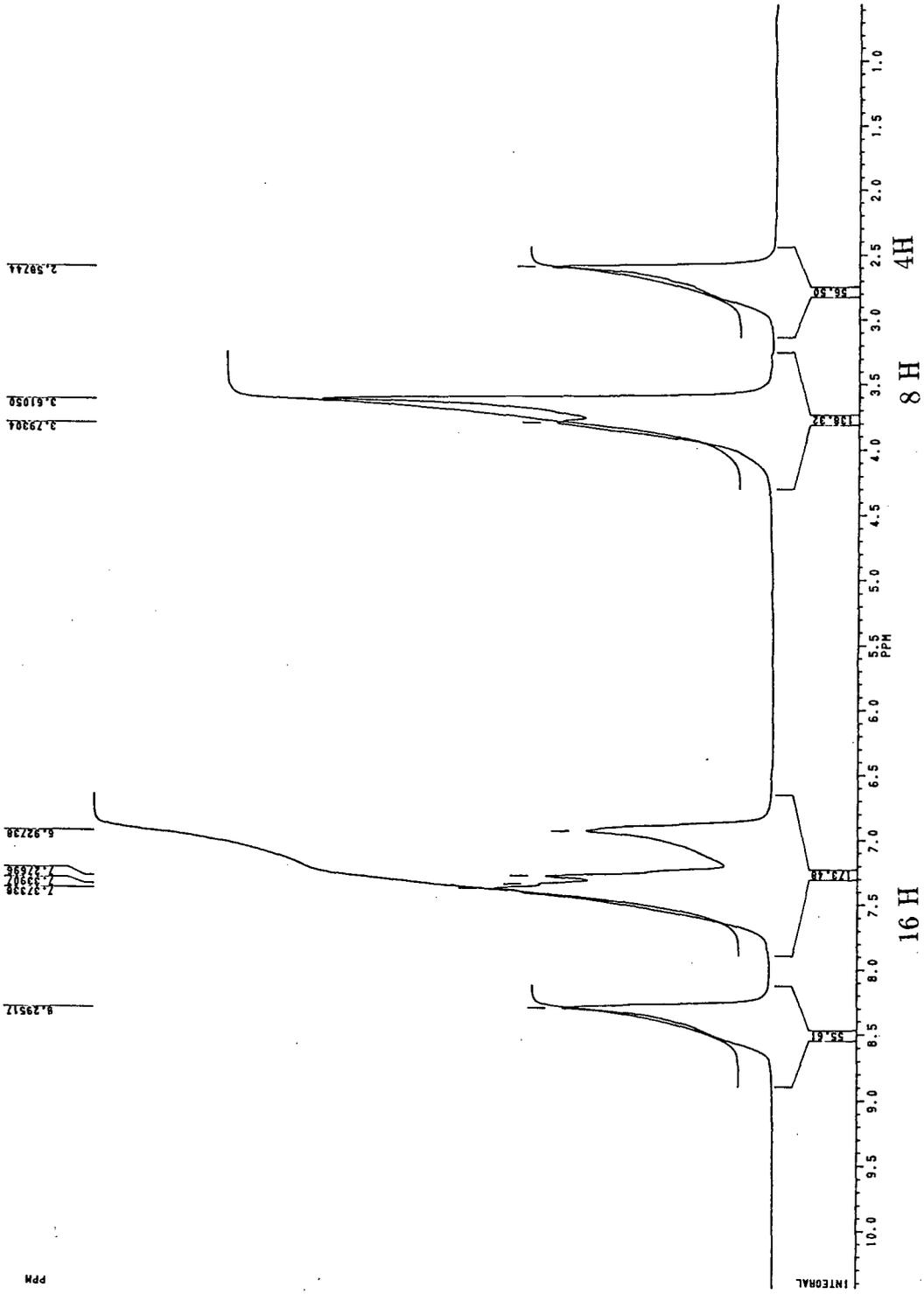


FIGURA 2.9: Análise RMN do ligante TPEN.

CAPÍTULO 3

ALGUNS ASPECTOS SOBRE TRANSIÇÃO DE SPIN

3.1 Introdução

O fenômeno da transição de spin, também chamado spin cross-over, cross-over magnético ou equilíbrio de spin, foi observado em complexos de metais de transição com a configuração eletrônica d^4 , d^5 , d^6 , d^7 , d^8 [2].

Pela teoria do campo cristalino [15, 16, 17], quando um íon metálico é colocado no campo eletrostático dos ligantes, os orbitais d do metal serão repelidos e conseqüentemente aumentarão de energia de maneira desigual dependendo da orientação dos orbitais em relação a direção de aproximação do ligante. Isto resulta num intervalo de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g denotado por $10 Dq$. O valor de $10 Dq$ é influenciado pela carga iônica do íon metal e pela natureza dos ligantes [2].

Dependendo do valor de $10 Dq$ em relação a energia de emparelhamento de spin, P , um metal de transição em um complexo pode apresentar-se em diferentes estados. Quando o desdobramento dos orbitais é pequeno em relação a energia necessária para emparelhar os elétrons ($P > 10 Dq$), ou seja, o caso de campo fraco, temos a configuração alto spin, HS. Do contrário, temos o caso de campo forte e a configuração é chamada baixo spin LS. No entanto, se a diferença de energia $| 10 Dq - P |$ for comparável com a energia térmica $K_{\beta}T$ (K_{β} = constante de Boltzmann), ambos estados de spin HS e LS podem coexistir em equilíbrio térmico. O aumento da temperatura permite que o sistema passe da forma LS para HS.

Na linguagem da termodinâmica, a transição de spin ocorre se a diferença na energia livre de Gibbs dos dois estados de spin é da ordem de RT [2]: $\Delta G = G(\text{HS}) - G(\text{LS}) = \Delta H - T\Delta S \approx RT$. Se os dois estados de spin estão presentes em quantidades iguais, $\Delta G = 0$. Então definimos uma temperatura de transição $T_c = \Delta H/\Delta S$.

A energia livre de Gibbs é função da fração de moléculas alto spin, $G = G(n_{HS})$. Então podemos chegar a uma relação para n_{HS} [18]:

$$n_{HS} = \frac{1}{1 + \exp(\Delta G/RT)} = \frac{1}{1 + \exp(-\Delta S/R)\exp(\Delta H/RT)} \quad (3.1)$$

A função n_{HS} reflete propriedades típicas da transição, tais como temperatura crítica, efeito de histerse, fração residual alto-spin em baixas temperaturas e outras [2].

Alterações químicas também interferem na função n_{HS} tais como a substituição de átomos específicos ou grupos nos ligantes, recolocando um ou mais ligantes na esfera de coordenação por ligantes de diferentes posições na série espectroquímica, mudando

o contra-íon, mudando o solvente, trocando o íon-metálico central por um íon-metálico de transição diferente para formar cristais mistos. A aplicação de pressão, exposição do material a radiação γ , tratamento mecânico como a moagem também modificam as características da transição. Foi mostrado também que o resfriamento rápido da amostra mantém muitas moléculas no estado HS quando comparada com a amostra que foi resfriada lentamente [1, 2, 3, 19].

Estudos feitos por Sorai e Seki [1] deram um passo significativo na compreensão das transições spin crossover. Eles mostraram que se trata de uma transição de fase de primeira ordem guiada pela diferença na entropia entre os dois estados de spin e é um fenômeno cooperativo de curto alcance que ocorre via um acoplamento entre a estrutura eletrônica do íon metálico e o sistema de fônons (vibrações intermoleculares e intramoleculares). Foi também sugerido que a transição spin crossover envolve a formação de domínios de moléculas baixo spin em um cristalito no estado alto spin e o subsequente crescimento dos domínios. A taxa de crescimento do domínio determina a natureza da transição (mais ou menos gradual) e a presença de resíduo alto spin em baixas temperaturas. Durante a transição existem domínios completamente HS e domínios completamente LS. O tamanho do domínio baixo-spin afeta o grau de cooperatividade e portanto a forma da curva $\mu_{ef} \times T$. Uma transição rápida, (num curto intervalo de temperatura), é caracterizado pela intensa cooperatividade. Sorai e Seki usaram um modelo fenomenológico para calcular o tamanho do domínio LS no composto $[\text{Fe}(\text{fhen})_2(\text{NCS})_2]$ e concluíram que ele envolve cerca de 70 a 100 moléculas, evidenciando que se trata de um fenômeno de curto alcance.

3.2 Os Compostos $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})]\text{X}_2$

Os compostos $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})]\text{X}_2$ já haviam sido estudados por espectroscopia Mössbauer e susceptibilidade magnética e foram classificados ou como baixo spin (LS) ($\text{X} = \text{PF}_6^-$, $\text{B}\phi_4^-$, I^- , Br^-) ou como equilíbrio de spin ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$). Verificou-se que o estado de spin variava com o contra-íon ou com solvente de cristalização. Observou-se que os solventes de cristalização polares tendem estabilizar as formas LS. Já a influência do contra-íon foi mais difícil de correlacionar com o estado de spin, pois não foi possível estabelecer uma correlação entre o tamanho de um ânion e o estado de spin do sal, de modo que a energia da rede não parece contribuir para o campo ligante. Para $\text{X} = \text{I}^-$, Br^- , PF_6^- e $\text{B}\phi_4^-$, o complexo é LS. Apenas o complexo com o perclorato tem uma temperatura crítica $T_c = 380$ K, onde T_c é definida como a temperatura onde as quantidades HS e LS são iguais. No entanto, o ClO_4^- não é nem o maior nem o menor contra-íon investigado.

Em um estudo por susceptibilidade magnética feito por Toftlund [20], encontramos o gráfico $\mu_{ef} \times T$ onde fica constatado que o $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})](\text{B}\phi_4)_2$, ($\phi = \text{fenil}$), tem momento magnético em torno de 1 MB em todo intervalo de temperatura de 100 K a 400 K e foi classificado como LS. O $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})](\text{PF}_6)_2$ apresentou momento magnético igual a 0,5 MB em 100 K aumentando até 1 MB em 400 K e também foi classificado como LS. Já o $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_2$ tem momento magnético igual a 0,38 MB em 100 K e 4,22 MB em 412 K e foi classificado como equilíbrio de spin pois o momento magnético varia gradualmente dentro de um intervalo maior do que 100 K, tendo T_c determinada em 380 K.

O momento magnético deste sistema mostrou-se ser o mesmo no sólido e em solução, o que evidencia que o equilíbrio de spin é de natureza "curto alcance" [1]. Então

conclui-se que existe um verdadeiro equilíbrio entre distintas espécies moleculares.

A espectroscopia Mössbauer é importante no estudo da transição de spin pois os espectros Mössbauer apresentam parâmetros hiperfinos distintos para cada estado de spin. Segundo Greenwood[10], o espectro de um Fe^{II} HS apresenta $IS \approx 0,7$ a $1,4$ mm/s e $QS \approx 1,5$ a 3 mm/s e um Fe^{II} LS apresenta $IS \approx - 0,3$ a $0,3$ mm/s e $QS \approx 0,2$ a $0,5$ mm/s. Em torno da temperatura crítica T_c tanto o espectro HS como o LS são observados.

O espectro Mössbauer para o $[Fe^{II}(TPEN)](ClO_4)_2$ e $[Fe^{II}(TPEN)](PF_6)_2$ em duas temperaturas apresentam o seguinte resultado[20]:

	T(K)	IS(mm/s)	QS(mm/s)
$[Fe^{II}(TPEN)](PF_6)_2$	240	0,359	0,493
	340	0,363	0,478
$[Fe^{II}(TPEN)](ClO_4)_2$	120	0,365	0,543
	350	0,482	0,352

Foi resolvida a estrutura na temperatura ambiente do complexo $[Fe^{II}(TPEN)](ClO_4)_2$ (figura 3.1), onde o sistema estava na forma LS [20]. Os parâmetros estruturais são dados na tabela 3.1.

TABELA 3.1: Parâmetros estruturais do $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})]$.

Distâncias	(Å)
Fe-N (alifático)	1,999(4)
Fe-N (picolil) _{eq}	1,988(6)
Fe-N (picolil) _{ax}	1,987(5)
N-C (alifático)	1,491(7)
N-C (picolil) _{eq}	1,488(7)
N-C (picolil) _{ax}	1,485(7)
N-C (imina quelato)	1,347(6)
C-C (alifático quelato)	1,514(8)
C-C (picolil quelato)	1,475(8)

Ângulos	(graus)
N-Fe-N(alifático)	86,4(2)
N-Fe-N(picolil) _{eq}	111,5(2)
N-Fe-N(picolil quelato) _{eq}	81,0(2)
N-Fe-N(picolil quelato) _{ax}	84,2(2)
Fe-N-C(picolil)	110,6(3)
Fe-N-C(alifático)	106,4(3)

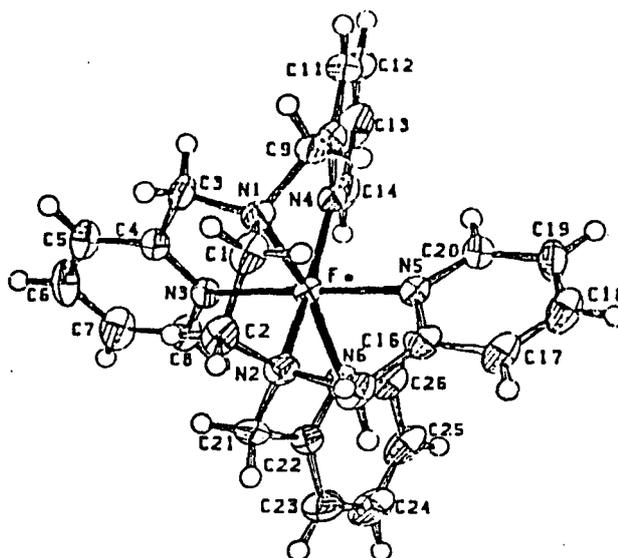


FIGURA 3.1: Estrutura molecular do cátion $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})]$ [20].

Um sistema equilíbrio de spin pode ser caracterizado em solução desde que ele seja razoavelmente inerte com relação a dissociação do ligante. Esta exigência é satisfeita por sistemas com ligantes hexadentados como o TPEN. A estrutura encontrada para o cátion $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})]$ no estado sólido representa a mesma geometria em estado líquido.

Foi feito o espectro eletrônico em água do $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})]^{+2}$ e obteve-se o seguinte resultado:

Complexo	MLCT		${}^1T_1 \leftarrow {}^1A_1$	
	$\lambda(\text{nm})$	ϵ	$\lambda(\text{nm})$	ϵ
$[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})]^{+2}$	414	7810	545	100

O espectro eletrônico é obtido via a absorção ou emissão de radiação

eletromagnética que implica na alteração dos níveis energéticos das moléculas. Eles evidenciam as transições eletrônicas, seja ela interna d - d ou metal - ligante. A transferência de carga metal - ligante (MLCT) são transições bastante intensas e ocorrem quando o metal for um bom doador de elétrons e o ligante for um bom receptor. As transições internas d - d do íon metal ocorrem devido ao fato do nível de valência apresentar-se incompleto. As transições ocorrem dentro do próprio nível. Estas transições são pouco intensas.

O espectro eletrônico pode ser usado na caracterização do equilíbrio de spin pois quando o sistema sofre transição de spin em solução aquosa, ele mostra uma variação contínua no seu espectro com a variação da temperatura. Quando os espectros das componentes LS e HS são conhecidos, pode-se calcular a constante de equilíbrio $K_{eq} = [HS]/[LS]$ para cada temperatura, onde [HS] e [LS] denotam as concentrações dos isômeros HS e LS respectivamente. À partir desses dados pode-se avaliar o valor de ΔH° , ΔS° e T_c [18].

Os parâmetros termodinâmicos ΔH° e ΔS° do $[Fe^{II}(TPEN)]X_2$ onde $X = ClO_4^-$ e I^- em diferentes solventes foram avaliados à partir do gráfico $\ln K_{eq} \times 1/T$ e obteve-se os seguintes resultados [20]:

Complexo	Solvente	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/K mol)	$T_c = \Delta H/\Delta S$
$[Fe^{II}(TPEN)](ClO_4)_2$	DMF	26,4	72,8	363
$[Fe^{II}(TPEN)](ClO_4)_2$	2-Metoxietanol-H ₂ O	23,9	67,0	356
$[Fe^{II}(TPEN)]I_2$	2-Metoxietanol-H ₂ O	29,6	74,5	398

ΔH° é definido como a diferença na entalpia entre o estado HS e o estado LS, e ΔS° é a diferença na entropia entre o estado HS e o estado LS.

O $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_2$ em estado sólido apresenta os seguintes parâmetros:

$$\Delta H^\circ = 25,6 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta S^\circ = 67,4 \text{ J/K mol}; \quad T_c = 380 \text{ K}.$$

A T_c é mais baixa em solução pois a energia da rede contribui mais para o campo ligante do que a energia da solução. Porém, a variação dos parâmetros termodinâmicos de um solvente para outro é relativamente pequeno.

Dessa revisão, vimos que a temperatura crítica T_c de transição LS – HS para um dado sistema depende da natureza do contra-íon e do solvente. A mudança de spin é sempre acompanhada por mudanças geométricas na esfera de coordenação em torno do íon metal, sendo que a espécie LS tem seus elétrons mais concentrados fazendo com que o íon metal tenha menor raio quando comparado com o íon no estado HS [18]. Essas mudanças interferem tanto na distância metal – ligante como na variação dos ângulos da coordenação [18, 20].

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_2$

Na literatura [20], (ver capítulo 3) encontramos resultados de medidas Mössbauer do composto $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_2$ a 350 K e 120 K. A 350 K o dubleto apresentou $IS = 0,482$ mm/s e $QS = 0,352$ mm/s. A 120 K os valores dos parâmetros são : $IS = 0,365$ mm/s e $QS = 0,453$ mm/s. Este composto foi estudado também por medida da susceptibilidade magnética (ver capítulo 3) e concluiu-se que o Fe^{II} sofria transição de spin crossover numa temperatura de transição igual a $T_c = 380$ K.

Neste trabalho foram sintetizadas duas amostras do composto $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_2$. Ambas foram estudadas por espectroscopia Mössbauer com variação de temperatura e para uma delas (amostra I)¹, foi feito o espectro Mössbauer (EM) na temperatura ambiente com aplicação de pressão e após pressão . Os resultados estão na tabela

¹Síntese de Denise da Luz - Pós Graduação em Química - UFSC.

4.1, e podem ser comparados com a literatura [20]. Também foi medida a susceptibilidade magnética de uma delas (amostra II)² na temperatura ambiente ³.

TABELA 4.1: Resultados das medidas Mössbauer do $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_2$. O IS, QS, W1 e W2 são dados em mm/s.

	T(K)	IS	QS	W1	W2	Atribuição	Área
Amostra I	298	0,384	0,49	0,34	0,34	LS	100 %
	115	0,454	0,54	0,26	0,26	LS	100 %
com pressão	298	0,374	0,43	0,29	0,32	LS	92,5 %
		-0,168	-	0,26	-	Pentacoordenada	7,5 %
após pressão	298	0,374	0,42	0,31	0,31	LS	91,5 %
		-0,166	-	0,28	-	Pentacoordenada	8,5 %
Amostra II	298	0,364	0,38	0,23	0,23	LS	92,5 %
		-0,164	-	0,22	-	Pentacoordenada	7,5 %
	115	0,434	0,39	0,25	0,23	LS	100 %
literatura*	120	0,365	0,453			LS	100 %

*Fonte e absorvedor a 120 K.

O EM da amostra I a 298 K mostrou a presença de um dubleto com uma pequena assimetria (figura 4.1), onde o pico de velocidades positivas tem maior intensidade.

²Síntese do Prof. Marcos Aires de Brito - Dep. de Química - UFSC.

³As medidas de susceptibilidade magnética foram feitas com a balança de torção Johnson Matthey.

Este EM apresentou os seguintes parâmetros: $IS = 0,384 \text{ mm/s}$, $QS = 0,49 \text{ mm/s}$, $W1 = 0,34 \text{ mm/s}$ e $W2 = 0,34 \text{ mm/s}$.

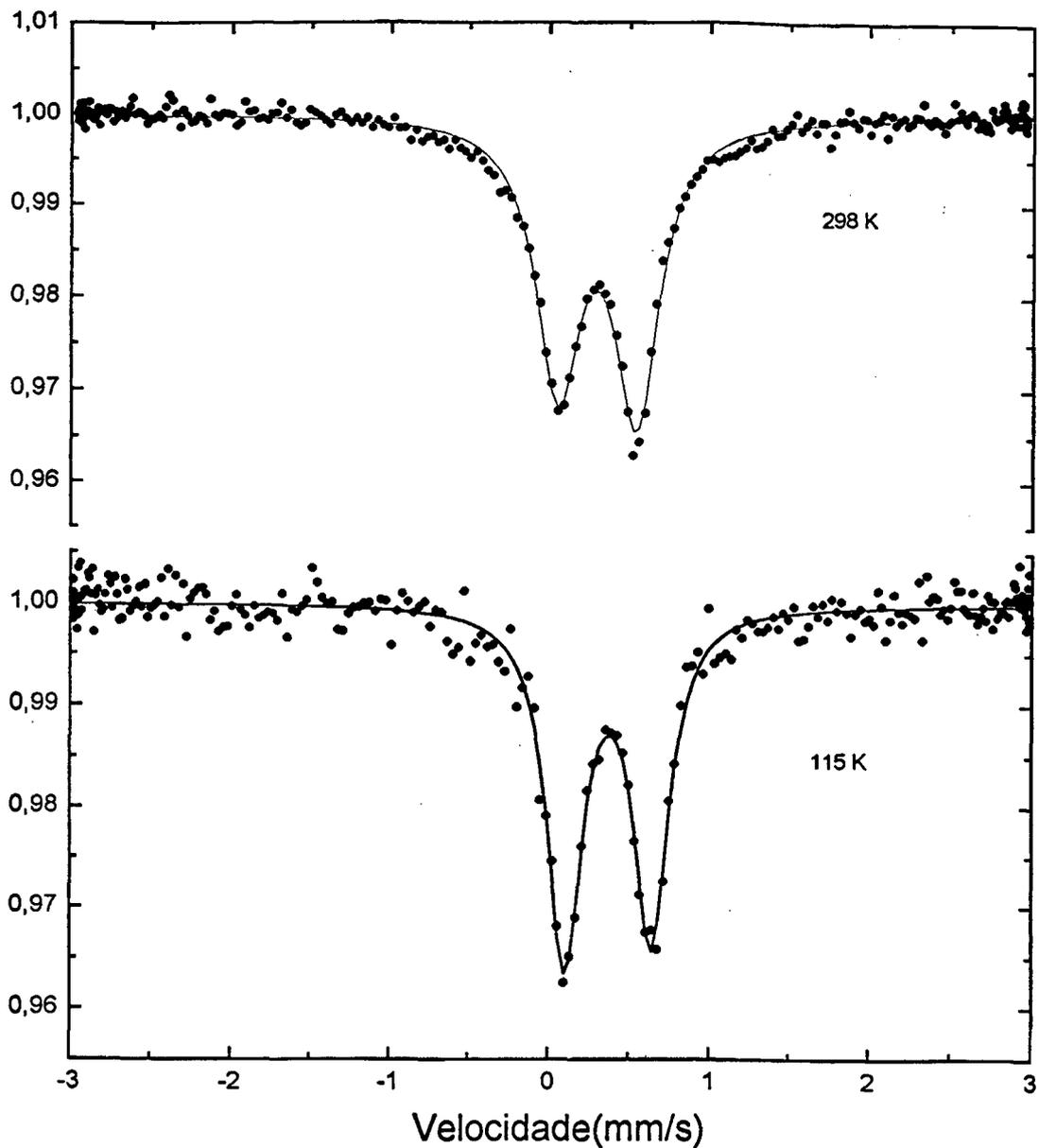


FIGURA 4.1: Espectros Mössbauer do $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_2$ (amostra

I).

O EM da amostra I a 115 K (figura 4.1) apresentou também um dubleto

levemente assimétrico, agora com $IS = 0,454$ mm/s, $QS = 0,54$ mm/s e $W1 = W2 = 0,26$ mm/s. Observamos que houve uma inversão na assimetria do dubleto, pois agora é o pico de velocidades negativas que tem maior intensidade. A inversão da assimetria do dubleto da amostra I causada por varredura térmica não pode ser explicada por efeitos de textura [21], Goldanski - Karyagin [10] ou relaxação, sugerindo a possibilidade de um dubleto composto por duas componentes. Observamos um aumento significativo no QS com a diminuição da temperatura; este parâmetro aumentou de $0,49$ mm/s em 298 K para $0,54$ mm/s em 115 K. Comparando o resultado a 115 K com o apresentado na literatura a 120 K, nota-se que o valor do QS encontrado para a amostra I é maior que o encontrado na amostra estudada na literatura (ver tabela 4.1). Considerando que a variação térmica do IS seja de $0,07$ mm/s quando diminuimos a temperatura de 298 K para 115 K, então o valor encontrado para o IS da amostra I a 115 K varia levemente do valor dado pela literatura a 120 K, (ver tabela 4.1). Apesar de não ter sido feita a medida magnética da amostra I, acredita-se que o Fe^{II} seja LS, pois os resultados das medidas Mössbauer apontam para esta conclusão concordando com o resultado da literatura.

O EM da amostra II a 298 K mostrou a presença de um dubleto simétrico, ($92,5$ % da área) e de um singleto ($7,5$ % da área), figura 4.2. O dubleto apresentou $IS = 0,364$ mm/s, $QS = 0,38$ mm/s, $W1 = W2 = 0,23$ mm/s. Nota-se as larguras de linhas bem mais finas do dubleto, quando comparadas com o seu correspondente da síntese I. O singleto apresentou $IS = - 0,164$ mm/s e $W = 0,22$ mm/s, e será atribuído à presença de uma impureza possivelmente pentacoordenada, como será discutida adiante.

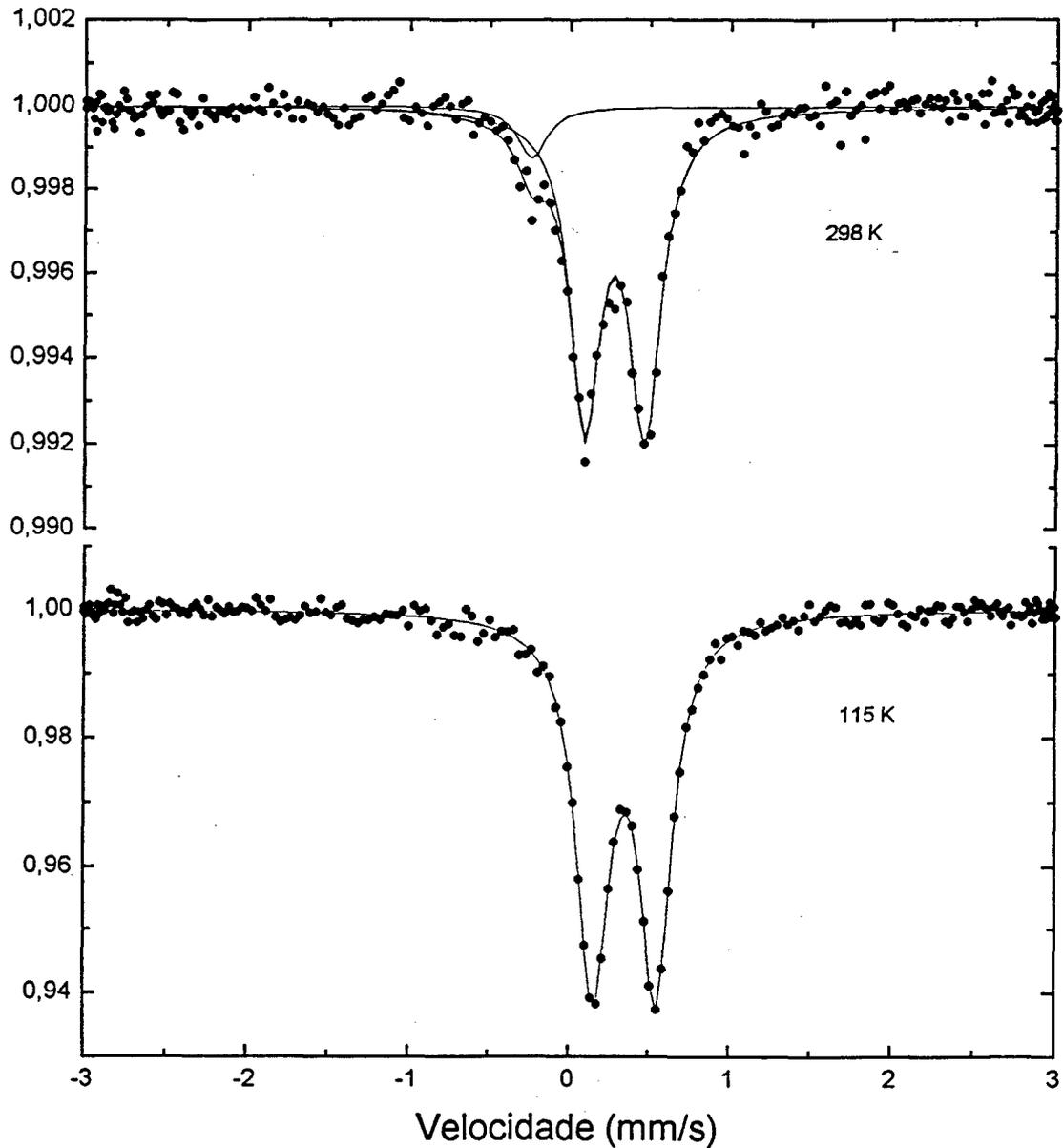


FIGURA 4.2: Espectros Mössbauer do $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_2$ (amostra II).

A 115 K, o EM da amostra II, (figura 4.2) apresentou apenas um dubleto com $\text{IS} = 0,434 \text{ mm/s}$, $\text{QS} = 0,39 \text{ mm/s}$, $\text{W1} = 0,25 \text{ mm/s}$ e $\text{W2} = 0,23 \text{ mm/s}$. Notemos

que o QS permaneceu praticamente constante com a diminuição da temperatura de 298 K para 115 K. Comparando os resultados a 115 K com os apresentados na literatura a 120 K e considerando o deslocamento térmico de $\approx 0,07$ mm/s, observamos que o IS do espectro da amostra II concorda plenamente com o da ref. [20]. Já o valor do QS referente a amostra II, é um pouco menor ($\Delta QS \approx -0,06$ mm/s) do que o encontrado na literatura.

O momento magnético μ_{ef} da amostra II na temperatura ambiente é de $2,24 \pm 0,18$ MB. À partir do gráfico μ_{ef} X T encontrado na literatura [20], podemos observar que o valor conhecido para μ_{ef} na temperatura ambiente era de aproximadamente 1,8 MB. Apesar dessa diferença o resultado da medida magnética junto com os resultados das medidas Mössbauer indicam que o Fe^{II} na amostra II está no estado LS, concordando com o resultado de Toftlund [20].

A 115 K, o singlete de impureza da amostra II não aparece mais no espectro. Isto significa que o fator de absorção (fator f) desta impureza é ainda muito pequeno a 115 K. A intensidade do fator f se manifesta na área de absorção. A área total do dubleto principal da amostra II a 298 K é de 0,005617 unidades relativas (u.r.) enquanto que a 115 K a área total deste dubleto é 0,043507 u.r., ou seja ela aumenta por um fator de 7,7 com o decréscimo da temperatura. Como o singlete não é observado a 115 K, significa que o seu fator f praticamente não cresceu com o decréscimo de temperatura, o que é uma característica de espécies moleculares mal coordenadas. Estudos feitos com o $[Cu^{II}(TPEN)](ClO_4)_2$ sugeriram que o ligante estaria pentacoordenado com o Cu [14]. De maneira semelhante, supomos que esta impureza seja do tipo pentacoordenada.

As larguras das linhas do dubleto da amostra II são de apenas 0,23 mm/s (equivalentes à largura de calibração, e portanto indicam a presença de uma única

espécie cristaló-química. Já o dubleto da amostra I apresentou QS maior, com variação térmica, larguras de linhas maiores e uma inversão de assimetria com o decréscimo da temperatura. Esse conjunto de fatores nos levam a interpretar o dubleto da amostra I como sendo devido à duas estruturas cristaló-química, cujos parâmetros Mössbauer não são resolvidos, semelhante ao caso do $[\text{Ni}^{II}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ [14]. Estudos feitos com o $[\text{Ni}^{II}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$, mostraram que existem duas conformações para a molécula, com simetria C_2 e forte distorção romboédrica.

Os diferentes comportamentos da variação térmica do QS de uma síntese para outra podem estar indicando variações na distorção romboédrica a depender da síntese. A figura 4.3 mostra um esquema do desdobramento orbital de um complexo octaédrico de $\text{Fe}(\text{II})$ LS com distorção romboédrica.

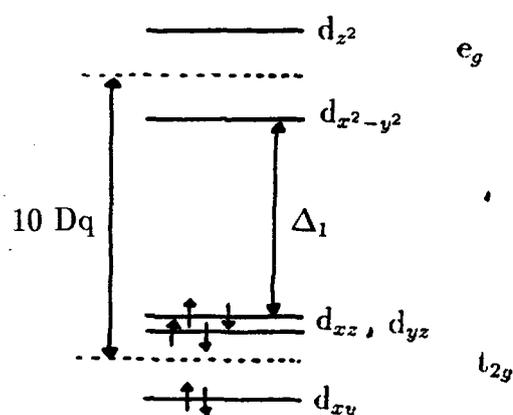


FIGURA 4.3: Diagrama de campo cristalino para o desdobramento orbital para um complexo octaédrico de Fe^{II} , $3d^6$, em campo forte, com distorção romboédrica.

Baseados nos valores de QS supomos que a amostra II esteja sofrendo uma distorção romboédrica menor do que a amostra I então Δ_1 para a amostra II será maior.

Com isso a população térmica dos níveis "e_g" seria menor na amostra II o que explicaria o pequeno corrimento térmico do QS observado. Já no caso da amostra I, considerando que a distorção romboédrica seja maior, o Δ_1 será menor, portanto a população dos níveis "e_g" vai aumentar com o acréscimo da temperatura e conseqüentemente o QS sofrerá maior variação térmica. Estes resultados indicam que para diferentes sínteses, a distância das ligações será diferente dependendo da distorção ser maior ou menor. A distância das ligações irá influir na transição HS \rightarrow LS, fazendo com que a curva μ_{ef} X T seja mais gradual ou menos gradual.

O EM da amostra I na temperatura ambiente com aplicação de pressão (figura 4.4) foi ajustado com um dubleto com 92,5 % da área do espectro, e um singleto com 7,5 % da área do espectro. O dubleto apresentou os seguintes parâmetros: IS = 0,374 mm/s, QS = 0,43 mm/s, W1 = 0,29 mm/s e W2 = 0,32 mm/s. O singleto apresentou IS = - 0,168 mm/s e W1 = 0,26 mm/s. O EM medido após o relaxamento da pressão (figura 4.4) mostra que este efeito, neste caso foi irreversível. O EM a 298 K, após o relaxamento da pressão apresentou ainda um dubleto e um singleto com praticamente as mesmas proporções de área. O dubleto apresentou IS = 0,374 mm/s, QS = 0,42 mm/s e W1 = W2 = 0,31 mm/s. O singleto apresentou IS = - 0,166 mm/s e W = 0,28 mm/s. Portanto, a aplicação de pressão na amostra I, fez surgir (e de forma irreversível), um singleto que tem os mesmos parâmetros Mössbauer daquele que apareceu naturalmente na síntese II. Acreditamos que a compressão da rede cristalina causada pela pressão tenha provocado em alguns sítios cristalográficos problemas de conformação estérica com a formação de uma fração (7,5 %) de estruturas mal coordenadas (talvez pentacoordenadas, como foi sugerido por Anderegg e Wenk [14] no caso de complexo [Cu^{II}(TPEN)](ClO₄)₂).

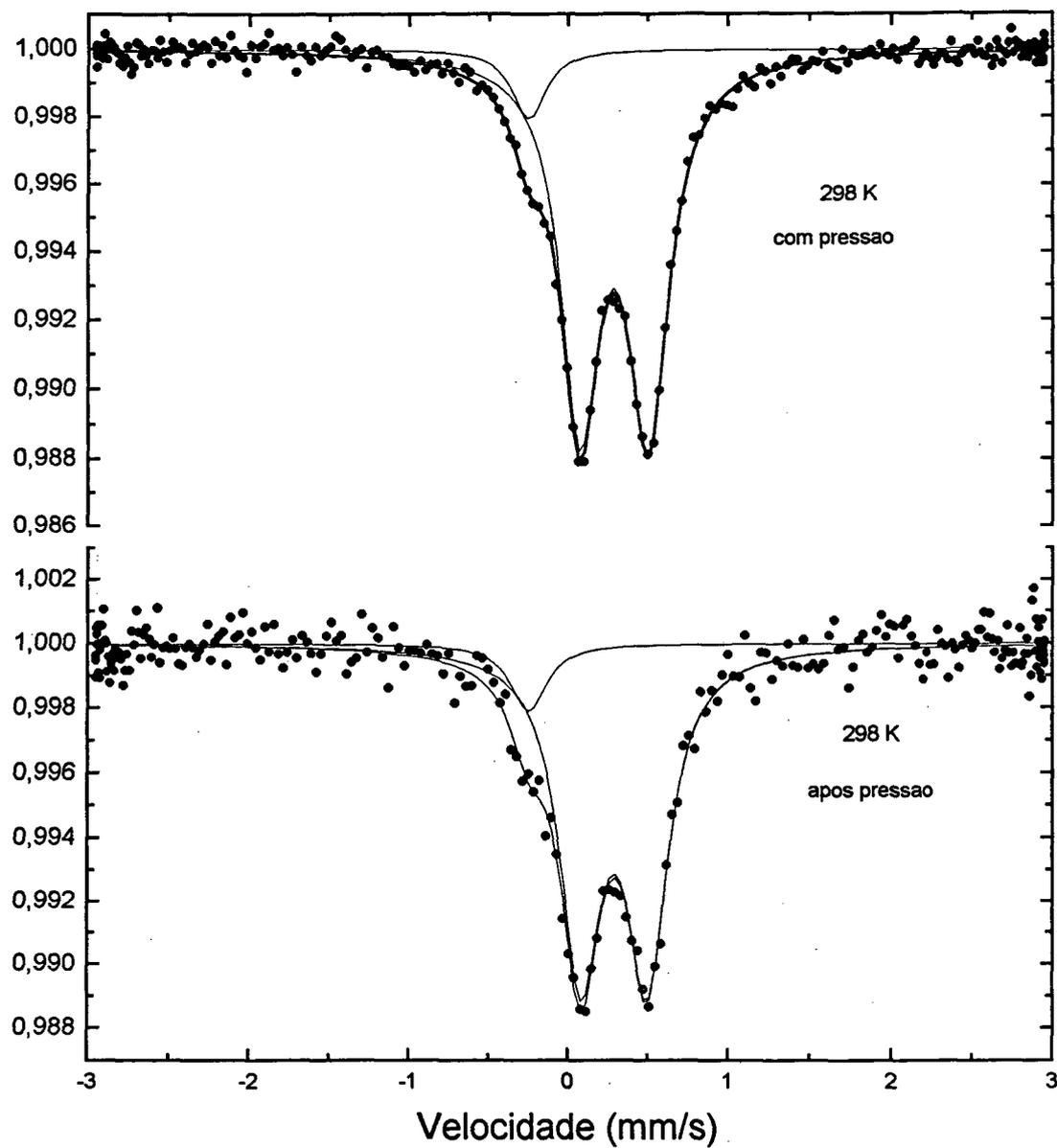


FIGURA 4.4: Espectros Mössbauer do $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_2$ (amostra I), com aplicação de pressão e após pressão .

NOTA: Uma espécie pentacoordenada deve apresentar uma simetria pontual mais baixa do que a correspondente hexacoordenada. Portanto esperaríamos que o seu EM apresentasse um dubleto, e não um singlete. Acreditamos que de fato seja um dubleto; entretanto devido a sua pequena proporção não foi possível ajustar os espectros de forma coerente com um segundo dubleto. Por isso o singlete com $IS \approx -0,16$ mm/s deve ser visto apenas com indicativo de sua presença.

4.2 $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})](\text{PF}_6)_2$

Conforme foi visto no capítulo 3, o composto $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})](\text{PF}_6)_2$ já havia sido estudado anteriormente por espectroscopia Mössbauer a 240 K e 340 K e medida da susceptibilidade magnética com variação de temperatura [20]. O EM a 240 K apresentou um dubleto com $IS = 0,359$ mm/s e $QS = 0,493$ mm/s. A 340 K o dubleto apresentou $IS = 0,363$ mm/s e $QS = 0,478$ mm/s. Com esses dados e com a medida da suscetibilidade magnética, os autores concluíram que o Fe^{II} estava no estado LS.

Neste trabalho foram sintetizadas duas amostras do composto $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})](\text{PF}_6)_2$ que foram estudadas por EM⁴. Os resultados estão na tabela 4.2.

⁴Síntese de Denise da Luz - Pós Graduação em Química - UFSC.

TABELA 4.2: Resultados das medidas Mössbauer do $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})]-(\text{PF}_6)_2$. O IS, QS, W1 e W2 são dados em mm/s.

	T(K)	IS	QS	W1	W2	Atribuição	Area
Amostra I	298	0,364	0,41	0,34	0,28	LS	100 %
	115	0,434	0,43	0,25	0,22	LS	100 %
Amostra II	298	0,364	0,43	0,34	0,26	LS	100 %
	115	0,435	0,44	0,25	0,22	LS	100 %
literatura	340	0,363	0,478			LS	100 %

O EM da amostra I a 298 K (figura 4.5) apresentou um dubleto com os seguintes parâmetros: IS = 0,364 mm/s, QS = 0,41 mm/s, W1 = 0,34 mm/s e W2 = 0,28 mm/s. Observa-se uma pequena assimetria no dubleto.

O EM a 115 K apresentou também um dubleto com os parâmetros IS = 0,434 mm/s, QS = 0,43 mm/s, W1 = 0,25 mm/s e W2 = 0,22 mm/s. Observamos que com o decréscimo da temperatura, a assimetria se mantém indicando um pequeno efeito de textura. Observamos também uma pequena variação no valor do QS.

Para a amostra II, o EM a 298 K (figura 4.6) apresentou os seguintes parâmetros: IS = 0,364 mm/s, QS = 0,43 mm/s, W1 = 0,34 mm/s e W2 = 0,26 mm/s. Observamos que o dubleto apresentou uma pequena assimetria semelhante a apresentada pela amostra I. O EM da amostra II a 115 K apresentou um dubleto com IS = 0,435 mm/s, QS = 0,44 mm/s, W1 = 0,25 mm/s e W2 = 0,22 mm/s. Observamos também neste caso que a assimetria se mantém com a diminuição da temperatura, indicando um pequeno efeito

textura.

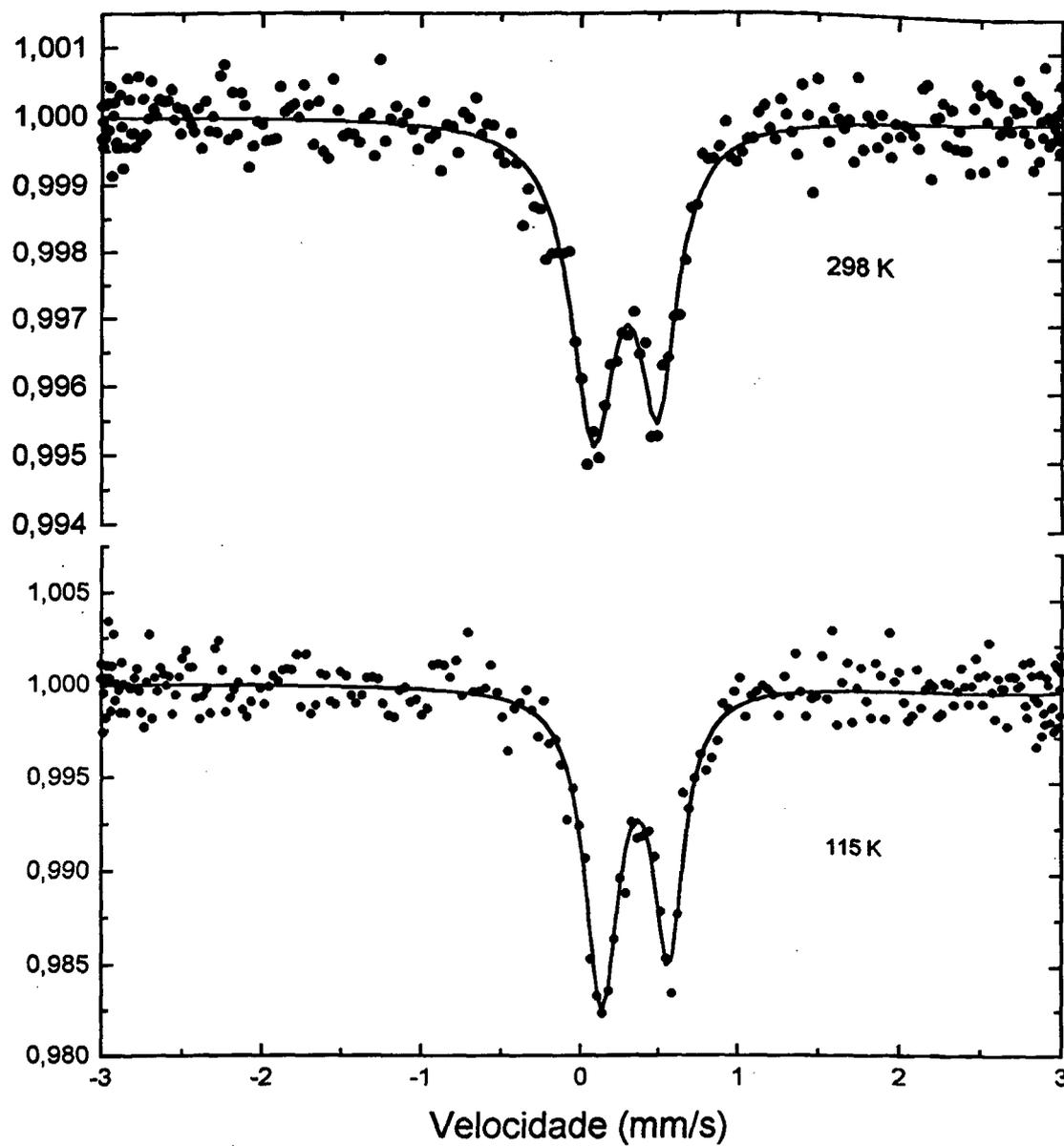


FIGURA 4.5: Espectros Mössbauer do $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})](\text{PF}_6)_2$ (amostra I).

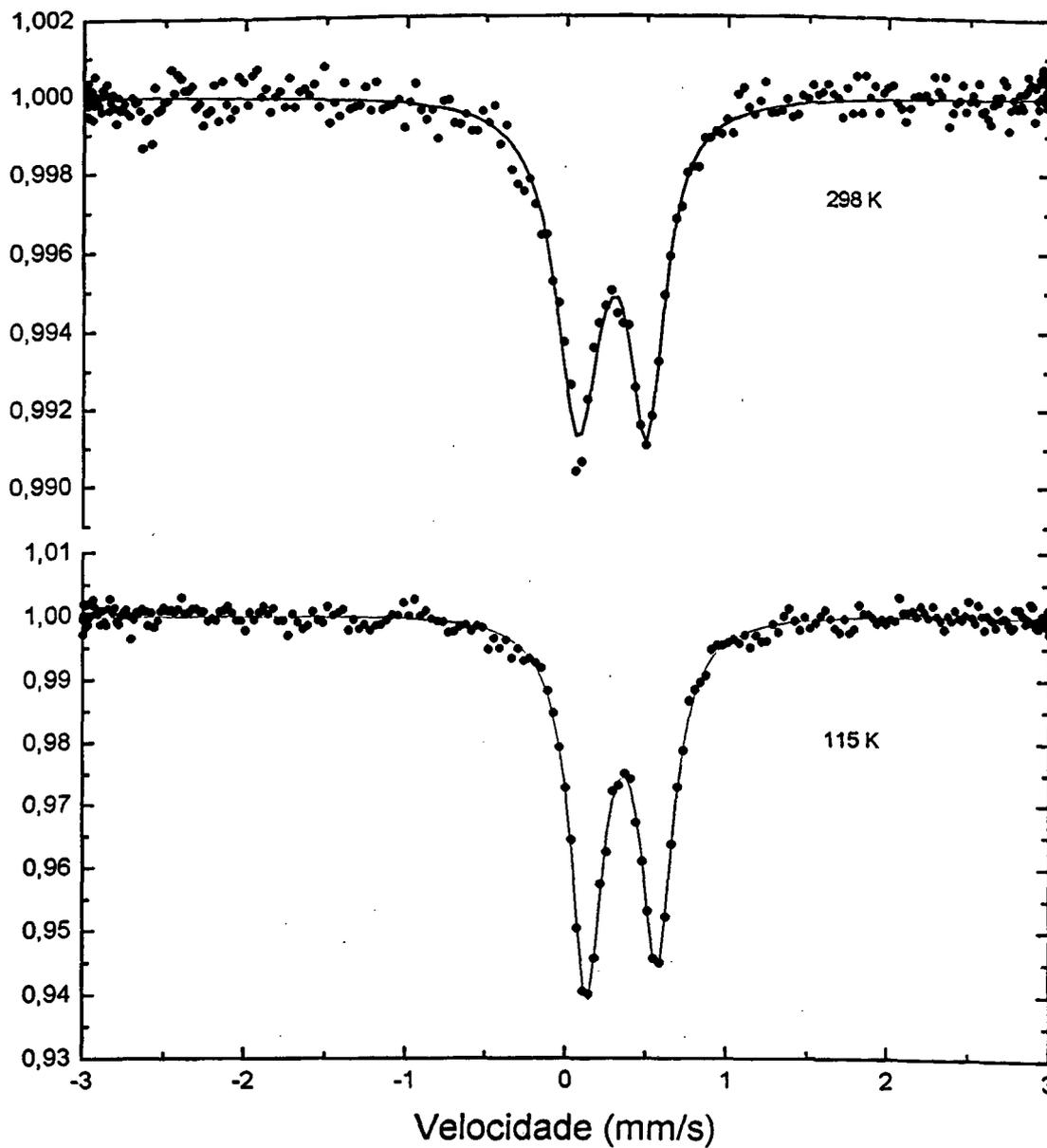


FIGURA 4.6: Espectros Mössbauer do $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})](\text{PF}_6)_2$ (amostra II).

Comparando os parâmetros da amostra I e amostra II, vemos que o QS varia levemente. Os demais parâmetros praticamente não variam. O valor do IS dessas duas amostras a 298 K comparado com a amostra apresentada na literatura a 340 K é praticamente

o mesmo. Porém, o valor do QS apresentou uma diferença bem mais significativa. Analizando os resultados das medidas Mössbauer admite-se que ambas amostras apresentam Fe^{II} LS concordando com o resultado de Toftlund.

Supomos que a diferença no valor do QS das sínteses I e II quando comparadas com a literatura, seja devido a diferenças na distorção romboédrica em diferentes sínteses semelhante ao caso de $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_2$.

4.3 $[\text{Fe}^{III}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Vários complexos Fe^{III} exibem propriedades características de equilíbrio de spin, como é o caso dos complexos $[\text{Fe}^{III}(\text{X-SalEen})_2]\text{Y}$, que foram estudados com detalhes por Haddad e colaboradores [1], onde $\text{X} = 3\text{-OCH}_3, 5\text{-OCH}_3$ e $\text{Y} = \text{NO}_3^-, \text{PF}_6^-, \text{B}\phi_4^-, \text{Cl}^-$.

Os complexos $[\text{Fe}^{III}(\text{X-SalEen})_2]\text{Y}$ [1], apresentaram transição de spin em temperaturas próximas a 150 K, sendo que alguns deles como o $[\text{Fe}(3\text{-OCH}_3\text{-SalEen})_2]\text{PF}_6$, apresenta uma rápida transição em 159 K. O momento magnético vai de 5,9 MB no estado HS para 2 MB no estado LS, dentro de uma faixa de temperatura de 2 K. Outros apresentaram uma transição bastante gradual como é o caso do $[\text{Fe}(\text{SalEen})]\text{PF}_6$ que ocorre numa faixa de 281,8 K. A transição é praticamente completa com μ_{ef} indo de 5,56 MB em 286 K para 2,1 MB em 4,2 K. Os compostos $[\text{Fe}(3\text{-OCH}_3\text{-SalEen})_2]\text{NO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Fe}(5\text{-OCH}_3\text{-SalEen})_2]\text{NO}_3$ são essencialmente LS já na temperatura ambiente, enquanto que o $[\text{Fe}(\text{SalEen})_2](\text{B}\phi_4)1/2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é um complexo HS em toda a faixa de temperatura de 286 K a 4,2 K.

Já para o complexo $[\text{Fe}(3\text{-OCH}_3\text{-SalEen})_2]\text{B}\phi_4$, Haddad observou no seu

EM a 104 K 10,6 % da área referente a espécie HS e 89,4 % referente a espécie LS, sendo que o duplete LS se tornou fortemente assimétrico onde o pico de velocidades negativas se tornou muito alargado mas a área dos dois picos permaneceu constante. Isto foi interpretado como uma relaxação spin - spin entre dois sítios de Fe na espécie LS.

Os complexos de SalEen guardam uma certa semelhança com os de TPEN por apresentarem átomos de nitrogênio amínicos coordenados ao metal.

O fenômeno de transição de spin também tem sido estudado com a aplicação de altas pressões. Na grande maioria dos casos a pressão externa induz a transição HS \rightarrow LS. Entretanto, para alguns casos tal como o complexo $\text{Fe}^{II}[\text{HB}(\text{pz})_3]_2$ (HB(pz) = hidrottris-borato pirazolil) [22], detectou-se uma transição LS \rightarrow HS sob efeito da pressão. Este complexo na temperatura ambiente se encontra no estado LS. No entanto, quando foi aplicado pressão de 45 kbar, observou-se a presença de 15 % da área total do espectro referente a espécie Fe^{II} HS. Drickamer e colegas [22, 23] observaram um fenômeno similar para o composto $\text{Fe}^{II}(\text{fenantrolina})_3\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ que era LS na temperatura e pressão ambientes. A aplicação de pressão de 50 kbar neste complexo, converteu cerca de 15 % do Fe^{II} para a forma HS. Isto foi interpretado como sendo o resultado da população térmica de um estado π -antiligante já que a aplicação de pressões produz uma redução do campo cristalino com estabilização deste orbital π - antiligante.

Os complexos de Fe.fenantrolina, bem como os de pirazolil (pz), guardam uma certa semelhança com os de TPEN, por apresentarem nitrogênios aromáticos coordenados ao metal.

O composto $[\text{Fe}^{III}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ já havia passado por uma análise

CHN, garantindo a pureza deste composto e a presença da molécula de água na estrutura

⁵. Este composto foi estudado por espectroscopia Mössbauer com variação de temperatura, aplicação de pressão e aplicação de campo magnético. Também foi medida a susceptibilidade magnética na temperatura ambiente.

O EM na temperatura ambiente apresentou uma pequena assimetria no dubleto (figura 4.7). No entanto, quando o composto foi misturado com açúcar moído, o resultado foi um dubleto quase simétrico evidenciando que o efeito de textura, neste caso é muito pequeno. Este EM a 298 K foi ajustado com dois dubletos, sendo que um deles com $IS = 0,074 \text{ mm/s}$, $QS = 0,86 \text{ mm/s}$, $W1 = 0,26 \text{ mm/s}$ e $W2 = 0,25 \text{ mm/s}$ ocupa 93 % da área. O outro com $IS = 0,244 \text{ mm/s}$, $QS = 0,62 \text{ mm/s}$ e $W1 = W2 = 0,28 \text{ mm/s}$ ocupa apenas 7 % da área (ver tabela 4.3).

⁵Síntese e análise do Prof. Ademir Neves. Dep. de Química-UFSC.

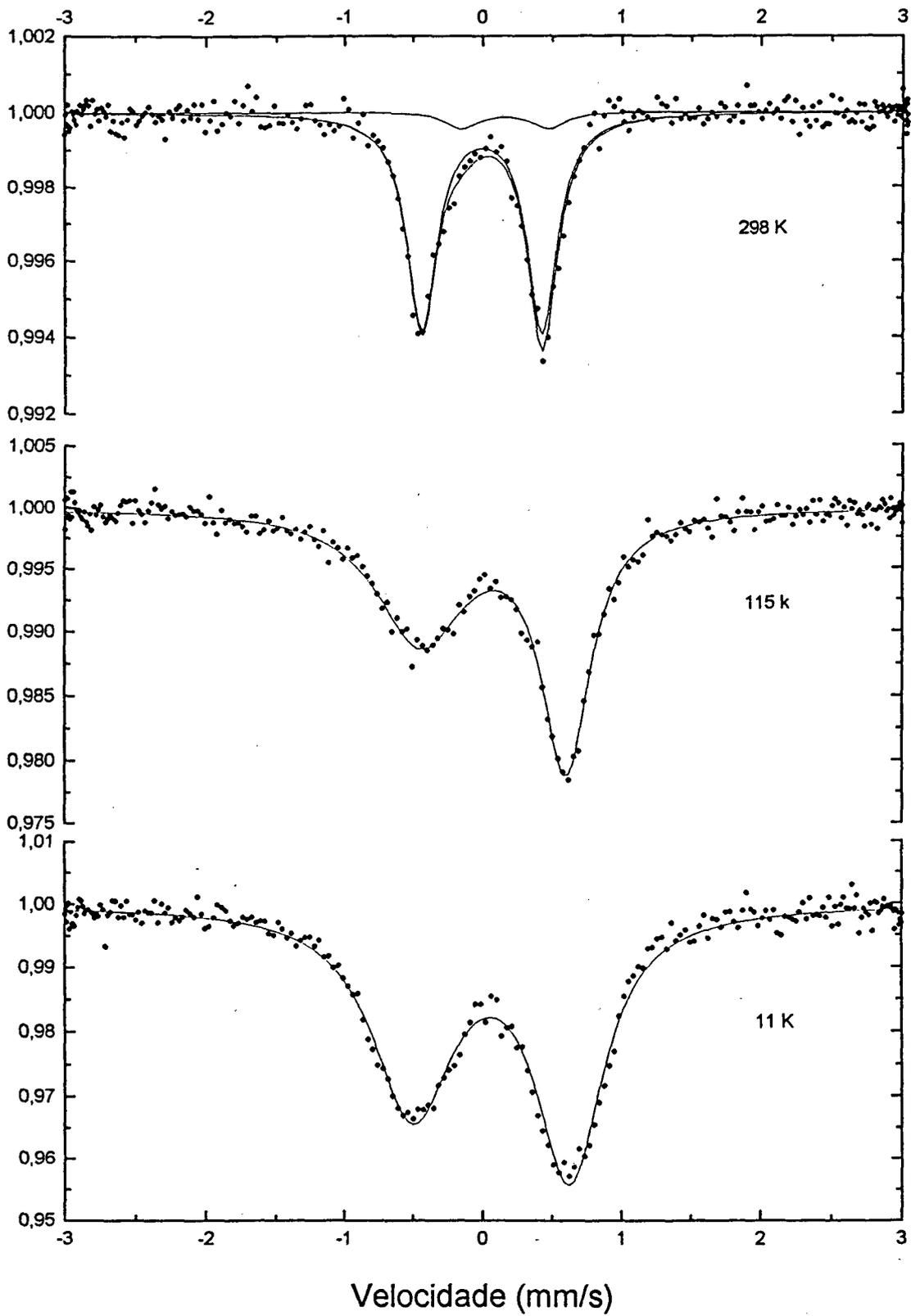


FIGURA 4.7: Espectros Mössbauer do $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

TABELA 4.3: Resultados das medidas Mössbauer do $[\text{Fe}^{III}(\text{TPEN})-(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. O IS, QS, W1 e W2 são dados em mm/s.

	T(K)	IS	QS	W1	W2	Atribuição	Área
	298	0,074	0,86	0,26	0,25	LS	93 %
		0,244	0,62	0,28	0,28	HS	7 %
com	298	0,074	0,88	0,32	0,29	LS	81 %
campo		0,244	0,62	0,44	0,44	HS	19 %
com	298	0,074	0,85	0,30	0,30	LS	77 %
pressão		0,224	0,62	0,31	0,31	HS	23 %
	115	0,164	1,04	0,80	0,42	LS	100 %
com	115	0,174	1,09	0,69	0,62		
campo							
com	115	0,224	0,98	1,05	0,71		
pressão							
	11	0,134	1,12	0,70	0,59	LS	100 %

Quando aplicamos pressão, observamos que o EM na temperatura ambiente (figura 4.8) praticamente manteve o mesmo valor para o IS e QS em seus dois dubletos (ver tabela 4.3). As larguras das linhas de seus dois dubletos aumentaram notadamente devido possivelmente a distorções angulares das ligações químicas provocadas pela pressão. Observou-se também que o dubleto com menor desdobramento quadrupolar aumentou sua área de 7 % para 23 %.

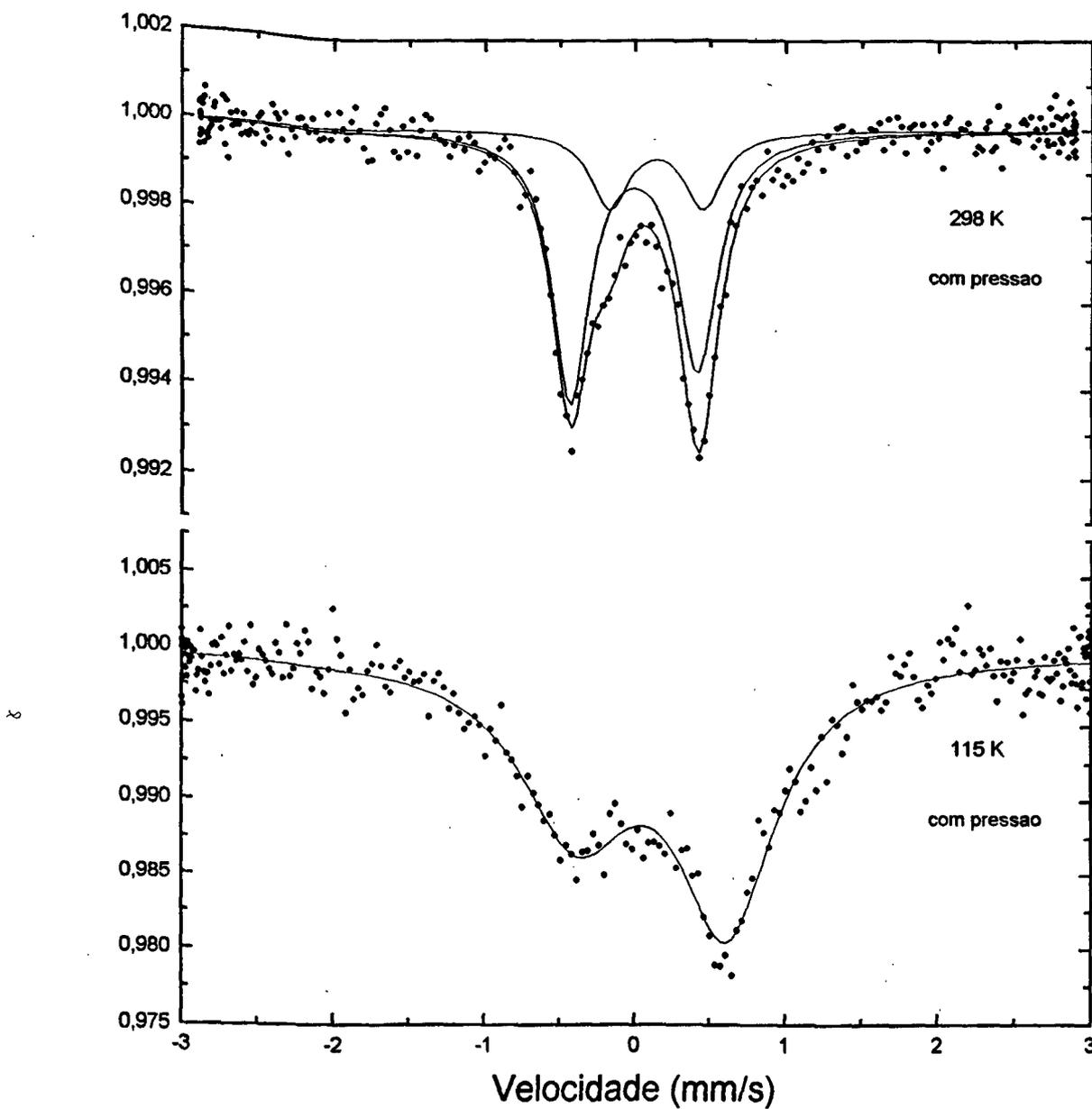


FIGURA 4.8: Espectros Mössbauer do $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com aplicação de pressão.

A medida do momento magnético do $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na temperatura ambiente teve como resultado $\mu_{ef} = 2,7 \text{ MB}$. Este valor indica a predominância do

estado LS.

Com base nestes resultados, atribuímos ao composto $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na temperatura de 298 K uma coexistência de estados HS (7 %) e de estados LS (93 %). Estas atribuições são coerentes com aquelas das referências [1], [22], [23] em complexos de ferro nitrogenados. O ligante TPEN tende a produzir um forte campo cristalino [14] favorecendo a presença dos estados LS, mas apesar disso vimos que a aplicação de pressão de apenas 1 kbar favoreceu a espécie HS aumentando a sua proporção de 7 % para 23 %.

O EM na temperatura ambiente com aplicação de campo magnético externo de 0,5 T, perpendicular ao raio γ (figura 4.9) também foi ajustado com dois dubletos sendo que um deles referente a espécie LS apresentou $IS = 0,074$ mm/s, $QS = 0,88$ mm/s, $W1 = 0,32$ mm/s, $W2 = 0,29$ mm/s. O dubleto referente a espécie HS apresentou $IS = 0,244$ mm/s, $QS = 0,62$ mm/s, $W1 = W2 = 0,44$ mm/s. Observamos que a aplicação de campo magnético provocou um aumento da espécie HS de 7 % para 19 % (ver tabela 4.3).

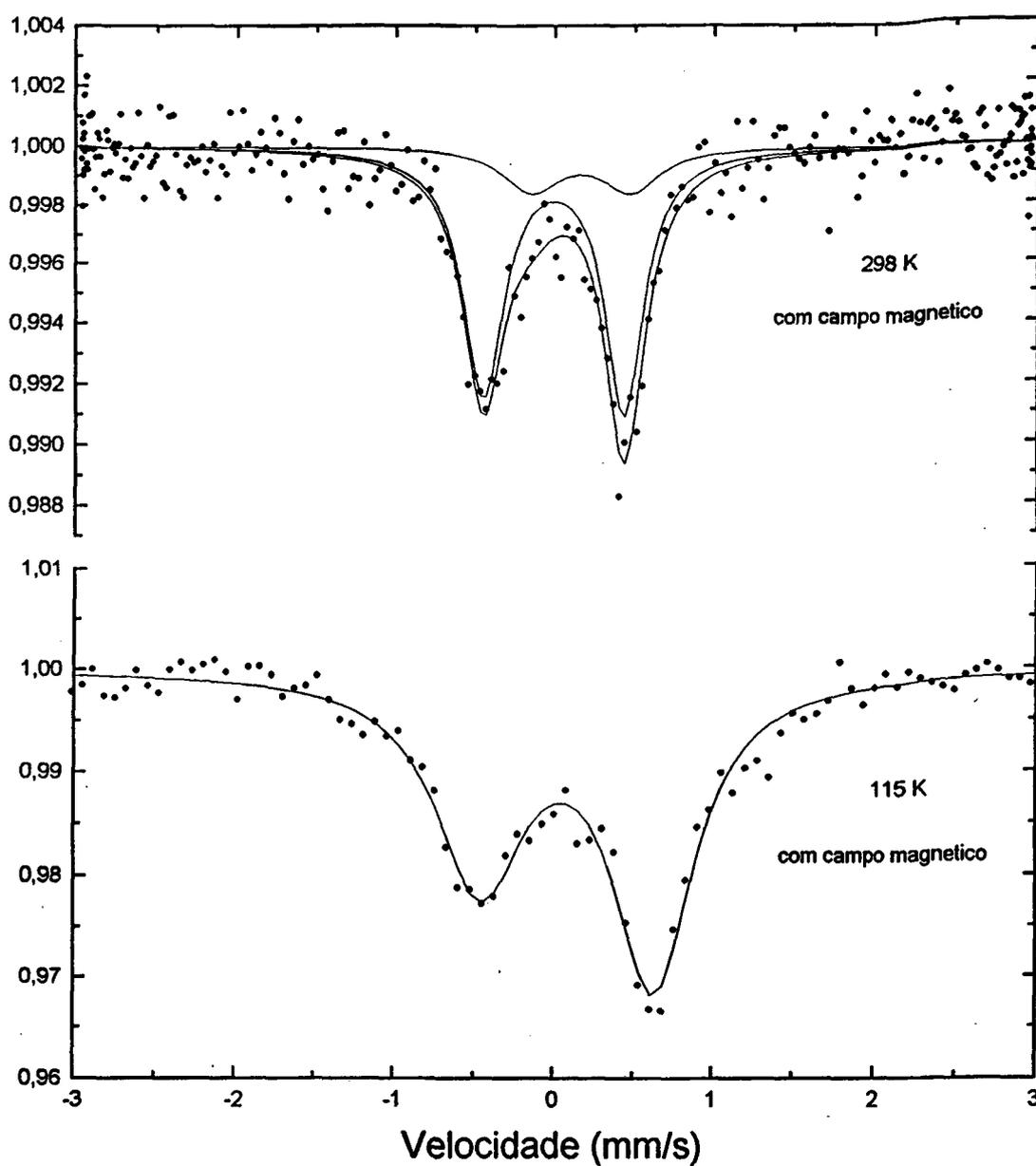


FIGURA 4.9: Espectros Mössbauer do $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com aplicação de campo magnético.

Com o abaixamento da temperatura seria esperado um aumento na concentração da espécie LS. Aparentemente, como vemos na figura 4.7, a 115 K todo o sistema se encontra no estado LS. Tentativas de ajuste por distribuição de quadrupolo ou distribuição

de campo não apresentaram resolução conclusiva para a presença ou não de uma possível fração HS. O EM ajustado para um dubleto apresentou os seguintes parâmetros: $IS = 0,164$ mm/s, $QS = 1,04$ mm/s, $W1 = 0,80$ mm/s e $W2 = 0,424$ mm/s. O dubleto apresentou uma forte assimetria, onde o pico das velocidades negativas se tornou extremamente alargado em relação ao outro mas suas áreas permaneceram iguais. O fato da área de cada pico do dubleto ser igual aponta para uma relaxação paramagnética. O elétron desemparelhado de uma molécula de spin baixo produz um campo magnético local intenso. Dependendo da eficiência do processo de relaxação paramagnética presente, a frequência de flutuação do campo magnético local pode ser lenta, intermediária ou rápida em relação à relaxação dos estados nucleares $m_I = \pm 1/2$ e $m_I = \pm 3/2$. Para frequências de flutuação intermediárias do campo magnético hiperfino é esperado que as componentes $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$ (que gerariam as linhas 1 e 6 do sexteto) devem ser mais alargadas do que as componentes $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$. Como a linha de relaxação mais alargada surgiu em velocidades negativas, podemos concluir que V_{zz} é negativo [1, 10]. O EM a 11 K (figura 4.7), mostrou ainda um dubleto bastante assimétrico, onde os picos apresentam larguras de linha diferentes, porém, áreas iguais (ver tabela 4.3), indicando que esta relaxação ainda está presente a 11 K, ou seja, este processo de relaxação continua a ocorrer em larga faixa de temperatura.

Para testar a natureza desta relaxação fizemos uma diluição do sistema. Na figura 4.10 mostramos o EM da solução congelada a 0,2 molar, ou seja, $1,204 \cdot 10^{20}$ moléculas / cm^3 . Apesar da estatística (devido a dificuldades experimentais) pode-se dizer que o EM da solução congelada é semelhante ao da figura 4.7 do sólido a 115 K. Portanto, apesar da forte diluição do sistema, o tipo de relaxação se apresentou semelhante. Podemos concluir que não se trata de uma relaxação spin - rede. Além disso, a relaxação spin -

rede ocorre via uma interação de spin com a rede através de fônons, portanto ela tende a desaparecer com o abaixamento da temperatura. Acreditamos portanto, se tratar de uma relaxação intermolecular spin - spin entre dois sítios de Fe junto com uma relaxação de spin intramolecular entre os diferentes sub-níveis de energia, amplamente discutida por Blume [24, 25]. A primeira depende da distância entre os íons, tornando - se mais lenta à medida que a distância aumenta. Este tipo de relaxação deve ser independente da temperatura, porém sofre a influência da pressão e campo magnético. A segunda depende da temperatura e é dominante em temperaturas mais baixas. Ambas produzem campo magnético flutuante que interage com o núcleo produzindo assimetria no dubleto. De fato, conforme veremos adiante, o processo de relaxação no $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sofreu a influência da pressão e campo magnético e da diminuição da temperatura para 11 K. Isso concorda com a interpretação da presença dos dois processos de relaxação .

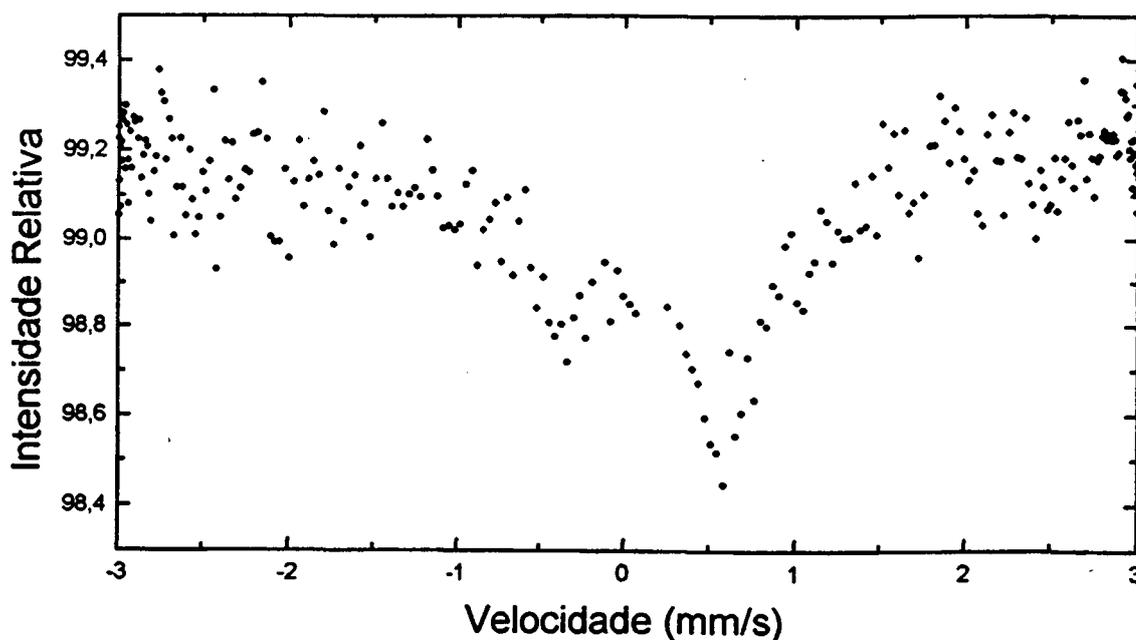


FIGURA 4.10: Espectro Mössbauer da solução congelada de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

O EM a 115 K com aplicação de pressão de 1 kbar (figura 4.8), apresentou um pequeno aumento no IS e aumentos significativos nas larguras das linhas de absorção W1 e W2 (ver tabela 4.3). O aumento das larguras de linha indica que a pressão introduz distorções pronunciadas nos ângulos das ligações químicas ligante - metal, indicando que a simetria pontual se tornou não só mais distorcida mas estatisticamente distribuída. O pequeno aumento no IS (ao contrário do que se observou em sistemas onde existe banda s [10, 26, 27]), tende a indicar que ocorre um pequeno aumento da densidade de elétrons d no metal. Este fato é razoável tendo em vista que o ligante TPEN é um forte π -aceptor, e que as distorções angulares introduzidas pela pressão tenderiam a dificultar a transferência π para o ligante. Note que o EM a 115 K com pressão possui uma assimetria aparentemente menor comparado ao EM a 115 K. Este fato é atribuído ao forte alargamento das linhas e não ao aumento da frequência de flutuação do campo hiperfino (que seria esperado no caso de uma relaxação spin - spin).

No EM do $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 115 K com aplicação de campo magnético de apenas 0,5 T (perpendicular ao γ) (figura 4.9 e tabela 4.3) vemos que houve alterações pouco significativas no IS e QS, mas que ocorreu um estreitamento de W1 e um alargamento de W2. Também se observa uma diminuição da assimetria do dubleto, indicando que agora a relaxação é mais rápida. O estreitamento de W1 e alargamento de W2 é compatível com o perfil de "dubleto - tripleto", que esperaríamos surgir quando fosse possível aplicar campos magnéticos mais intensos, com o "dubleto" surgindo em velocidades negativas e portanto novamente indicando que $V_{zz} < 0$.

A 11 K, o EM (figura 4.7) ainda mostra um dubleto assimétrico com picos de larguras diferentes porém áreas iguais. A assimetria é claramente menor do que a 115 K

indicando que a relaxação agora é mais rápida. Ele foi ajustado com $IS = 0,134$ mm/s, $QS = 1,12$ mm/s, $W1 = 0,70$ mm/s e $W2 = 0,59$ mm/s. Curiosamente houve uma diminuição no IS.

Foi feita a medida DSC ("differential scanning calorimetry"), tomada de 173 K a 300 K em segunda varredura, (figura 4.11), e não se detectou nenhum fenômeno térmico, portanto não ocorre transição de fase nesta faixa de temperatura. Por isso a diminuição do IS não pode ser entendida atualmente, exigindo estudos mais detalhados. A medida em primeira varredura, foi feita esfriando-se a amostra até 173 K, e à partir desse ponto, aquecendo-se até 300 K. Na segunda varredura, esfriou-se novamente a amostra até 173 K e à partir desse ponto, a temperatura foi aumentada até 300 K. Durante a primeira varredura, a amostra sofreu um processo de acomodação, portanto o resultado confiável da medida DSC é o obtido em segunda varredura.

O processo de relaxação no $[Fe^{III}(TPEN)](ClO_4)_3 \cdot H_2O$ parece não ser simples. Em primeiro lugar porque em temperaturas ambientes há uma coexistência de espécies LS (93 %) com HS (7 %). A aplicação tanto de pressão quanto de campo magnético tende a deslocar este equilíbrio para a fase HS. A análise da solução congelada mostra que processos de spin - rede devem ser descartados. A 115 K a relaxação "responde pouco" ao campo magnético, e desta temperatura até 11 K evolui lentamente.

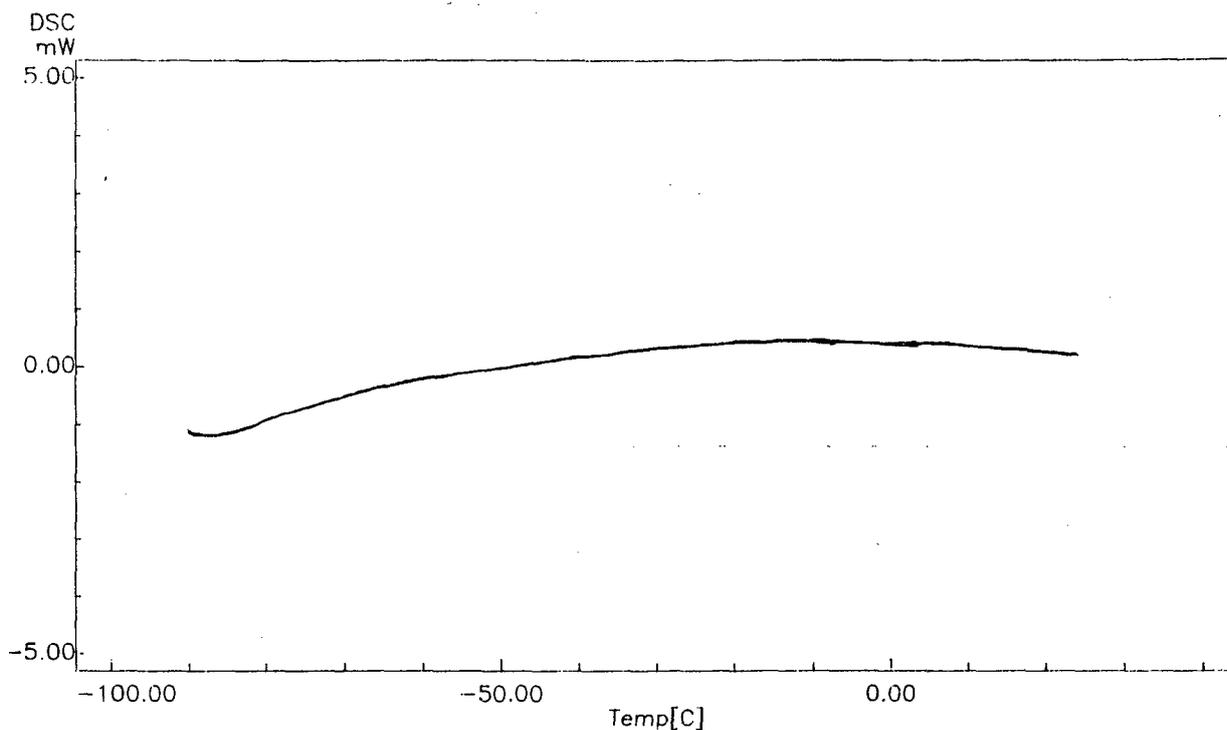


FIGURA 4.11: Medida DSC na segunda varredura do $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Como será mostrado na próxima secção (resultados com PF_6), esta relaxação irá depender moderadamente do tamanho do contra-íon – se tornará mais lenta com o PF_6 . Acreditamos que ocorra dois regimes na relaxação. Em temperaturas mais altas, o processo é dominado por uma relaxação tipo spin-spin, que é independente da temperatura, mas fortemente dependente da distância metal-metal. EM 115 K acreditamos que todo o sistema esteja na fase LS e que a relaxação à partir de então seja intramolecular semelhante aquela descrita por Blume [24, 25], para compostos de Fe^{III} HS.

Considerando o esquema de campo cristalino para o desdobramento orbital em complexo octaédrico de Fe^{III} LS, com distorção romboédrica (simetria C_2 e o fato

experimental que $V_{zz} < 0$, o dubleto de Kramer do estado atômico fundamental para o $[\text{Fe}^{III}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é o dubleto onde o elétron desemparelhado ocupa o orbital d_{xy} .

4.4 $[\text{Fe}^{III}(\text{TPEN})](\text{PF}_6)_3$

O composto $[\text{Fe}^{III}(\text{TPEN})](\text{PF}_6)_3$ logo após ser sintetizado, foi estudado por espectroscopia Mössbauer na temperatura ambiente e a 115 K⁶. Também foi medida a susceptibilidade magnética na temperatura ambiente. Após um ano de envelhecimento, o composto foi estudado por espectroscopia Mössbauer com variação de temperatura, aplicação de pressão e aplicação de campo magnético. O EM da amostra recém sintetizada na temperatura ambiente (figura 4.12), apresentou uma pequena assimetria no dubleto. Analogamente ao composto com perclorato, o EM do composto misturado com açúcar moído resultou num dubleto quase simétrico, evidenciando que os efeitos de textura são muito pequenos. O EM da amostra recém sintetizada a 298 K foi ajustado com dois dubletos, sendo que um deles apresentou $IS = 0,076$ mm/s, $QS = 0,81$ mm/s, $W1 = 0,27$ mm/s e $W2 = 0,28$ mm/s. Este dubleto ocupou 70 % da área total do espectro. O outro dubleto com 30 % da área total apresentou $IS = 0,284$ mm/s, $QS = 0,72$ mm/s e $W1 = W2 = 0,32$ mm/s (ver tabela 4.4).

⁶Síntese do Prof. Marcos Aires de Brito - Dep. de Química - UFSC.

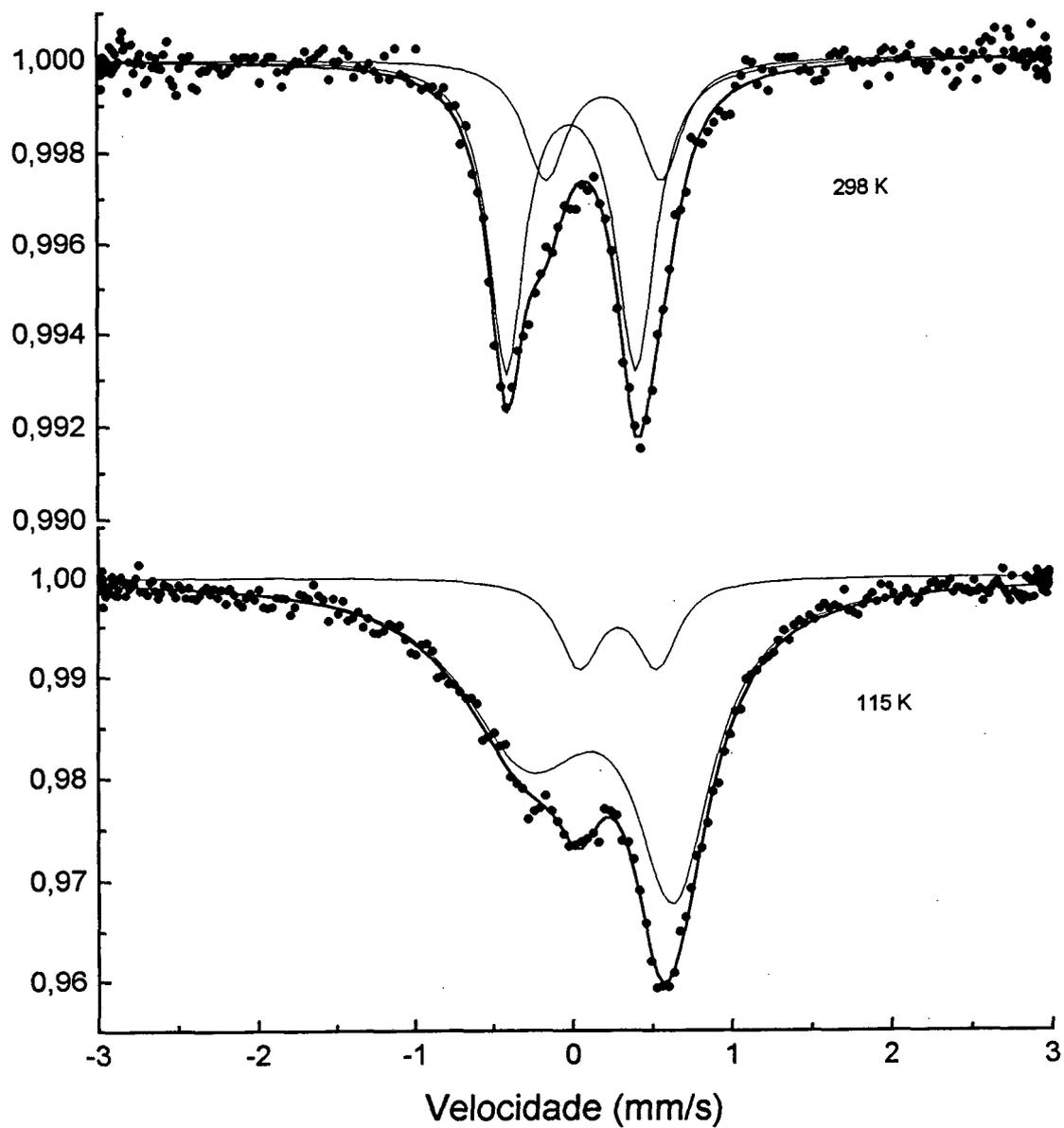


FIGURA 4.12: Espectros Mössbauer do $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})](\text{PF}_6)_3$ recém sintetizado.

TABELA 4.4 Resultados Mössbauer para o $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})](\text{PF}_6)_3$. O IS, QS, W1 e W2 são dados em mm/s.

	T(K)	IS	QS	W1	W2	Atribuição	Area
	298	0,076	0,81	0,27	0,28	LS	70 %
		0,284	0,72	0,32	0,32	HS	30 %
	115	0,254	0,91	1,01	0,64	LS	86 %
		0,364	0,48	0,32	0,32	HS	14 %
	298*	0,095	0,81	0,41	0,36	LS	65 %
		0,384	0,67	0,32	0,32	HS	35 %
	228*	0,129	0,93	0,32	0,24	LS	56 %
		0,444	0,67	0,32	0,32	HS	44 %
	115*	0,324	0,85	1,01	0,64	LS	85 %
		0,414	0,46	0,32	0,32	HS	15 %
com campo	298*	0,119	0,79	0,42	0,33	LS	71,5 %
		0,414	0,69	0,32	0,32	HS	28,5 %
com pressao	115*	0,304	0,99	1,06	0,52	LS	75 %
		0,364	0,51	0,32	0,32	HS	25 %

* Amostra envelhecida.

O EM da amostra recém sintetizada a 115 K (figura 4.12), também apresentou dois dubletos sendo que um deles com IS = 0,254 mm/s, QS = 0,91 mm/s, W1

= 1,01 mm/s e $W_2 = 0,64$ mm/s ocupou 86 % da área total do espectro. O outro dubleto com 14 % da área apresentou $IS = 0,364$ mm/s, $QS = 0,48$ mm/s, $W_1 = W_2 = 0,32$ mm/s. Notamos que a diminuição da temperatura provocou uma diminuição na proporção de área do dubleto com menor desdobramento quadrupolar de 30 % na temperatura ambiente para 14 % a 115 K. Observamos também que o dubleto de maior desdobramento quadrupolar a 115 K se tornou fortemente assimétrico, onde o pico de velocidades negativas se tornou bastante alargado, porém as áreas dos dois picos permaneceram iguais. Observando esses resultados nota-se uma grande semelhança ao caso do composto com perclorato (secção 4.3). Isto nos faz supor que o composto $[Fe^{III}(TPEN)](PF_6)_3$ apresenta na temperatura ambiente uma coexistência de estados HS (30 %) e estados LS (70 %). Conforme era esperado, a proporção HS diminui com o decréscimo da temperatura de 298 K para 115 K. De maneira análoga ao composto $[Fe^{III}(TPEN)]ClO_4)_3$, a forte assimetria no dubleto referente a espécie LS foi atribuída a fenômenos de relaxação. Podemos inferir que o gradiente de campo elétrico é negativo pois o pico que se tornou alargado foi o de velocidades negativas (ver secção 4.3).

O EM da amostra envelhecida a 298 K (figura 4.13) apresentou também dois dubletos. O dubleto atribuído a espécie LS apresentou $IS = 0,095$ mm/s, $QS = 0,81$ mm/s, $W_1 = 0,41$ mm/s e $W_2 = 0,36$ mm/s e ocupou 65 % da área do espectro. O dubleto referente a espécie HS com 35 % da área, apresentou $IS = 0,384$ mm/s, $QS = 0,67$ mm/s e $W_1 = W_2 = 0,32$ mm/s. Nota-se variações nos parâmetros Mössbauer com o envelhecimento da amostra, principalmente na espécie LS (ver tabela 4.4). Observamos que o envelhecimento da amostra provocou um aumento da porcentagem HS na temperatura ambiente.

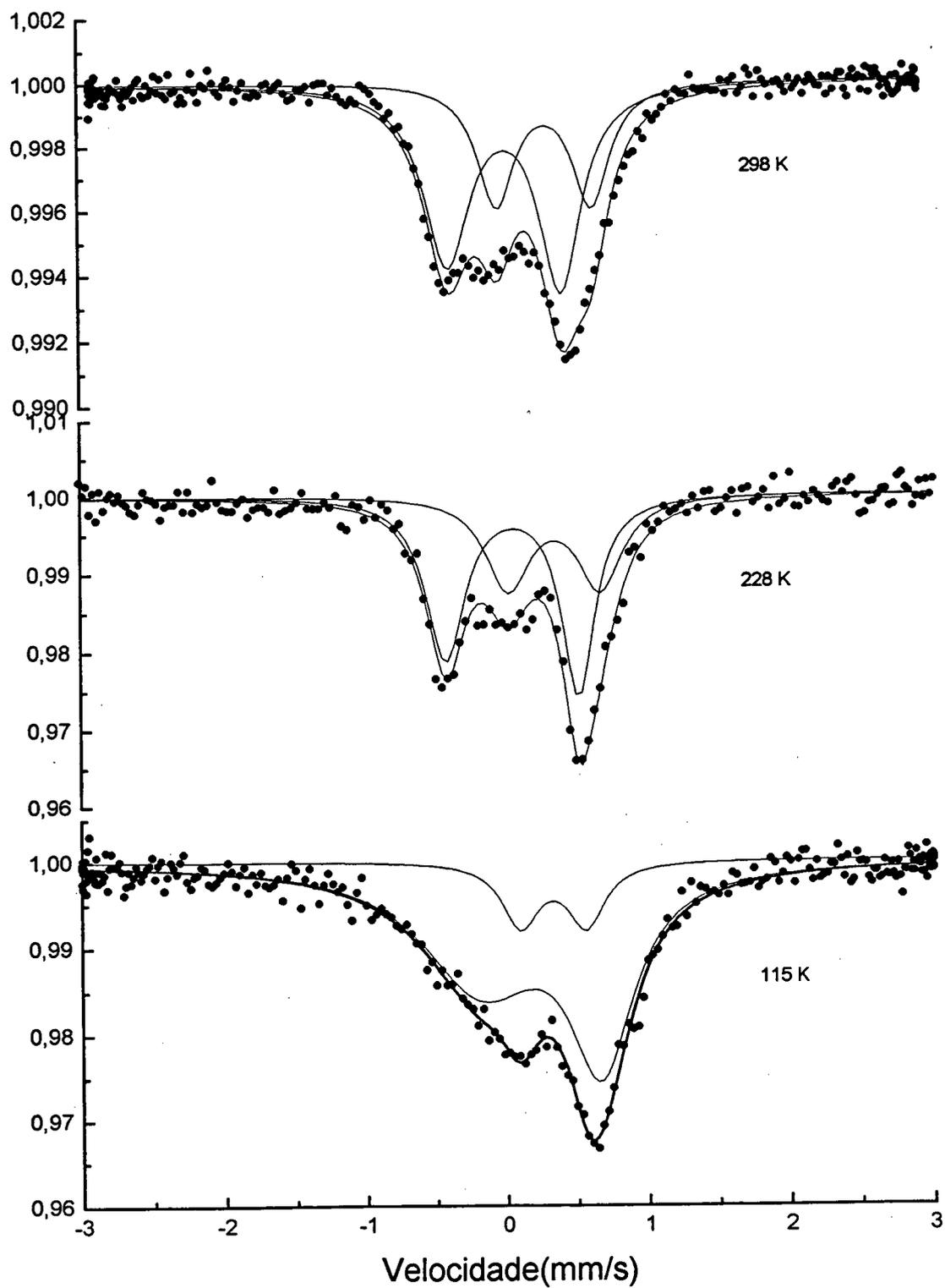


FIGURA 4.13: Espectros Mössbauer do $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})](\text{PF}_6)_3$ envelheci-

do.

Diminuindo a temperatura para 228 K (figura 4.13) observamos um EM que foi ajustado também com dois dubletos sendo que um deles com 56 % da área apresentou $IS = 0,129$ mm/s, $QS = 0,93$ mm/s, $W1 = 0,32$ mm/s e $W2 = 0,24$ mm/s. O outro dubleto com 44 % da área apresentou $IS = 0,444$ mm/s, $QS = 0,67$ mm/s e $W1 = W2 = 0,32$ mm/s. Observamos que o dubleto referente a espécie LS começa a se tornar assimétrico, onde o pico de velocidades negativas se tornou alargado em relação ao outro, mas suas áreas permaneceram iguais, o que indica uma relaxação paramagnética.

Diminuindo ainda mais a temperatura para 115 K, o EM apresentou também dois dubletos sendo que o referente a espécie LS com 85 % da área total do espectro tem $IS = 0,324$ mm/s, $QS = 0,85$ mm/s, $W1 = 1,06$ mm/s e $W2 = 0,52$ mm/s. O dubleto referente a espécie HS com 15 % da área apresentou $IS = 0,414$ mm/s, $QS = 0,46$ mm/s e $W1 = W2 = 0,32$ mm/s.

O dubleto referente ao Fe^{III} LS no EM a 115 K se tornou ainda mais assimétrico, onde cada pico apresenta larguras de linha bastante diferentes, porém áreas iguais. A grosso modo, observamos a 115 K uma relaxação análoga ao composto $[Fe^{III}(TPEN)](ClO_4)_3 \cdot H_2O$. Observamos que as proporções de áreas da espécies LS e HS a 115 K na amostra envelhecida são praticamente as mesmas da amostra recém sintetizada, porém os demais parâmetros Mössbauer variam com o envelhecimento da amostra. Supõe-se que as variações nos parâmetros Mössbauer, tanto na temperatura ambiente como a 115 K, sejam devido a decomposição na amostra com o envelhecimento. No entanto, os fenômenos de transição de spin e relaxação permaneceram. Comparando os EM a 115 K do $[Fe^{III}(TPEN)](ClO_4)_3 \cdot H_2O$ (figura 4.7) com o do $[Fe^{III}(TPEN)](PF_6)_3$, vemos que o EM do composto com PF_6^- é mais assimétrico e portanto a relaxação neste caso é mais lenta. Como o PF_6^- é um contra-íon

maior que o ClO_4^- , pode-se inferir que existe uma dependência da relaxação com a distância dos centros metálicos. Esta é uma característica da relaxação spin - spin. Entretanto, a relaxação spin - spin deve ser independente da temperatura. Porém os EM com variação de temperatura contradizem esta hipótese. Portanto, a interpretação atual é no sentido de admitir dois processos de relaxação: Uma relaxação spin - spin intermolecular, dominante em temperaturas mais altas, e que sofre a influência de campo magnético e pressão e outra intramolecular dependente da temperatura e dominante em temperaturas mais baixas, semelhante ao caso do $[\text{Fe}^{III}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

O EM da amostra envelhecida na temperatura ambiente com aplicação de campo magnético de 0,5 T, perpendicular ao γ (figura 4.14), apresentou os seguintes parâmetros para o dubleto referente a espécie Fe^{III} LS: $IS = 0,119$ mm/s, $QS = 0,79$ mm/s, $W1 = 0,42$ mm/s e $W2 = 0,33$ mm/s. Este dubleto ocupa 71,5 % da área total do espectro. O dubleto referente a espécie HS apresentou $IS = 0,414$ mm/s, $QS = 0,69$ mm/s e $W1 = W2 = 0,32$ mm/s com 28,5 % da área. Observamos que a aplicação de campo magnético de 0,5 T aumentou a propoção de área referente a espécie LS de 65 % para 71,5 %. Este fato (contrário ao observado no composto com ClO_4^-) não pode ser explicado atualmente. Suspeita-se da possibilidade da amostra não estar pura. Apesar disso nota-se que o dubleto se tornou assimétrico, indicando que já existe um acoplamento magnético na temperatura ambiente.

A medida do momento magnético na temperatura ambiente da amostra recém sintetizada, teve como resultado $\mu_{ef} = 7,3$ MB. Este resultado está de acordo com a hipótese da presença da relaxação spin - spin, possivelmente via processo de super - troca, já na temperatura ambiente.

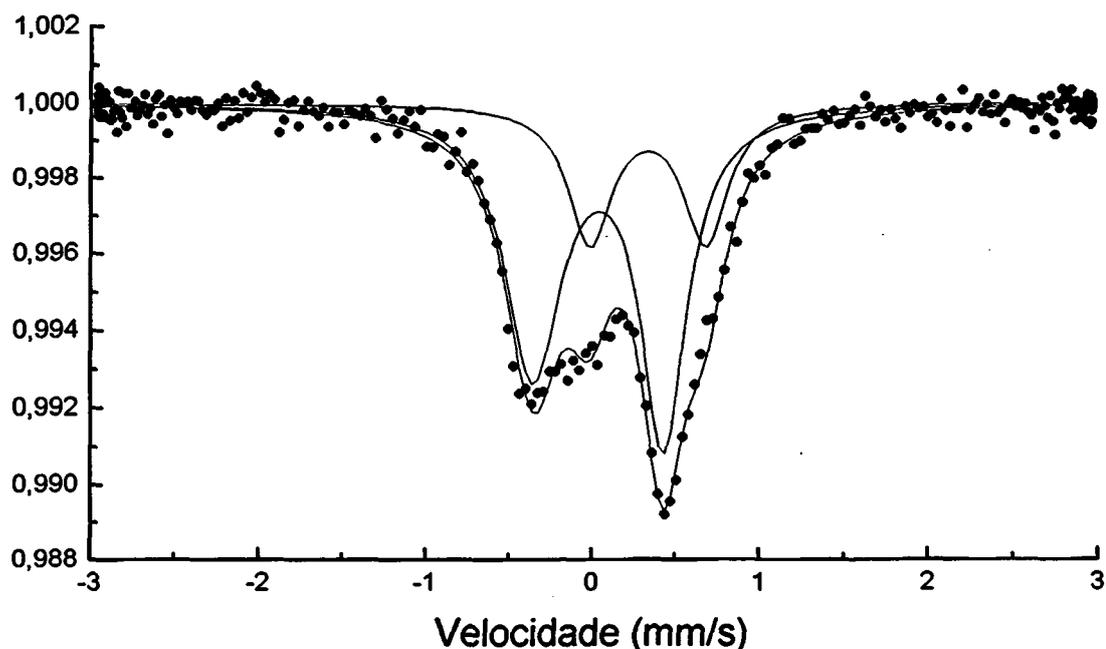


FIGURA 4.14: Espectro Mössbauer do $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})](\text{PF}_6)_3$ a 298 K com aplicação de campo magnético (amostra envelhecida).

O EM da amostra envelhecida a 115 K com aplicação de pressão de 1 kbar (figura 4.15) apresentou dois dubletos, sendo que o dubleto referente a espécie LS ficou com 75% da área total do espectro. Este dubleto tem $\text{IS} = 0,304 \text{ mm/s}$, $\text{QS} = 0,99 \text{ mm/s}$, $\text{W1} = 1,06 \text{ mm/s}$ e $\text{W2} = 0,52 \text{ mm/s}$. O dubleto referente a espécie HS apresentou $\text{IS} = 0,364 \text{ mm/s}$, $\text{QS} = 0,51 \text{ mm/s}$ e $\text{W1} = \text{W2} = 0,32 \text{ mm/s}$ e ocupou 25 % da área total do espectro. Observamos que a pressão favoreceu a espécie HS aumentando sua proporção de 15 % para 25 % (ver tabela 4.4). Este fato também foi observado para o composto $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e foi explicado como sendo devido a ocupação de orbitais π -antiligantes.

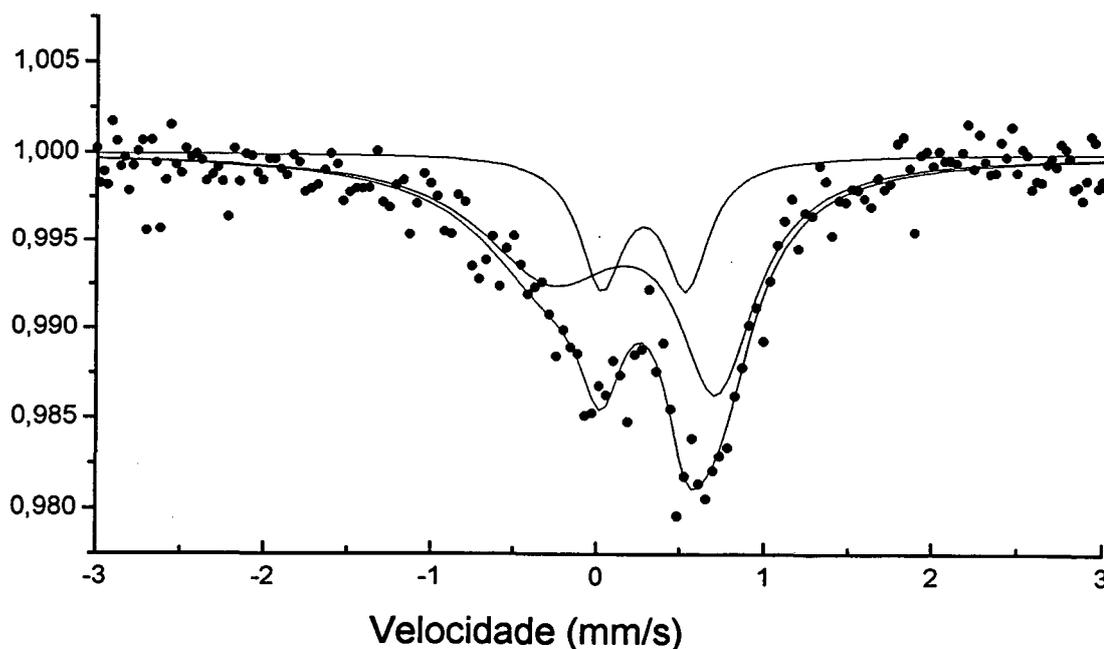


FIGURA 4.15: Espectro Mössbauer do $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})](\text{PF}_6)_3$ a 115 K com aplicação de pressão (amostra envelhecida).

Em síntese, vimos que o composto com PF_6^- apresenta comportamento semelhante ao composto com ClO_4^- . Ambos apresentam transição de spin e processos de relaxação. Tanto para o composto com PF_6^- como para o composto com ClO_4^- , a pressão favoreceu a espécie HS. Observou-se que a relaxação presente depende do tamanho do contra-íon, sendo mais lenta com o maior deles. Isto é uma característica de relaxação spin-spin que varia com a distância metal-metal. Porém observou-se também variações na relaxação com a mudança da temperatura. Portanto acreditamos que também no caso do composto com PF_6^- exista dois regimes: Em temperaturas mais altas a relaxação spin-spin é dominante. Ao contrário do composto com ClO_4^- , esta relaxação já está presente na temperatura ambiente, o que justificaria o $\mu_{\text{ef}} = 7,3$ MB e também a observação de

que o campo magnético tornou o dubleto LS assimétrico. Em temperaturas mais baixas, acreditamos que a relaxação intramolecular [24, 25] é dominante.

4.5 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})](\text{B}\phi_4)_3$

O composto $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})](\text{B}\phi_4)_3$ (ϕ = fenil)⁶, foi estudado por EM a 298 K e 115 K. Os resultados estão na tabela 4.5.

TABELA 4.5: Resultados das medida Mössbauer do $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})](\text{B}\phi_4)_3$.

O IS, QS, W1 e W2 são dados em mm/s.

T(K)	IS	QS	W1	W2	Atribuição	Área
298	0,339	0,40	0,30	0,34	HS	86 %
	-0,17	-	0,235	-	Pentacoordenada	14 %
115	0,424	0,41	0,266	0,266	HS	97 %
	-0,25	-	0,133	-	Pentacoordenada	3 %

O EM deste composto a 298 K (figura 4.16) foi ajustado com um dubleto e um singlete, sendo que o dubleto ocupou 86 % da área e apresentou os seguintes parâmetros: IS = 0,339 mm/s, QS = 0,40 mm/s, W1 = 0,30 e W2 = 0,34 mm/s. O singlete ocupou 14 % da área e apresentou IS = - 0,170 mm/s e W1 = 0,235 mm/s.

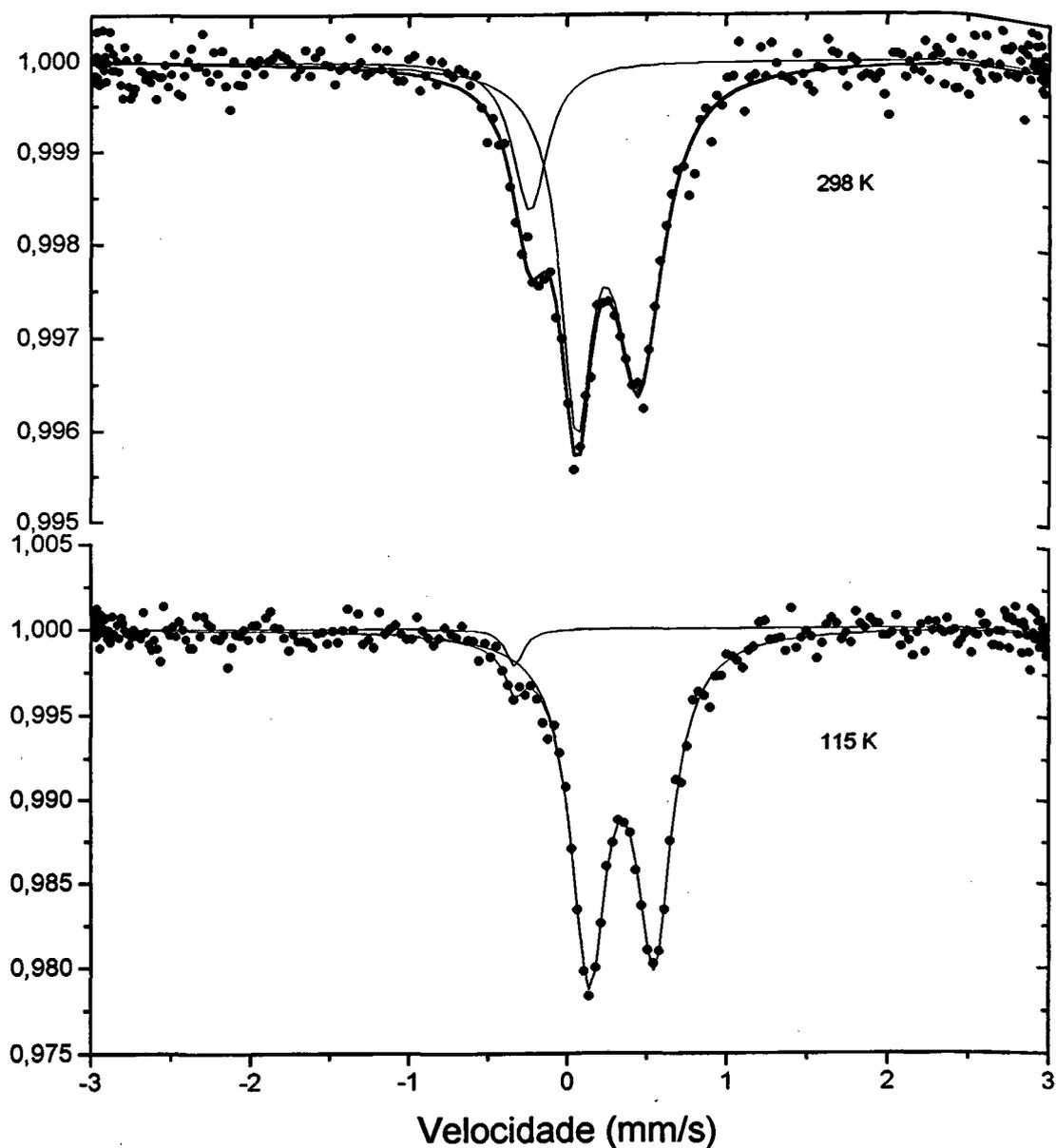


FIGURA 4.16: Espectros Mössbauer do $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})](\text{B}\phi_4)_3$.

O EM a 115 K (figura 4.16), também apresentou um dubleto e um singlete, sendo que o dubleto tem $\text{IS} = 0,424 \text{ mm/s}$, $\text{QS} = 0,41 \text{ mm/s}$ e $\text{W1} = \text{W2} = 0,266 \text{ mm/s}$ ocupando 97 % da área total do espectro. O singlete apresentou $\text{IS} = -0,25 \text{ mm/s}$ e

$W1 = 0,133$ mm/s com 3 % da área do espectro. Observamos que a proporção de área do singleto diminuiu com o decréscimo de temperatura. Os parâmetros Mössbauer apresentados pelo dubleto tanto a 298 K como a 115 K são típicos de Fe^{III} HS. A medida da susceptibilidade magnética na temperatura ambiente forneceu um momento de dipolo magnético $\mu_{ef} = 3,8$ MB, indicando a possibilidade de uma predominância de espécies de spin alto. Com base nestes resultados supomos que o composto $[Fe^{III}(TPEN)](B\phi_4)_3$ esteja no estado HS e apresente uma impureza mal coordenada representada pelo singleto. Os parâmetros do singleto são praticamente os mesmos daqueles encontrados no singleto de impureza para o $[Fe^{II}(TPEN)](ClO_4)_2$ (secção 4.1). Naquela secção o singleto foi interpretado como devido a presença de um dubleto não resolvido, o qual foi atribuído a presença de uma espécie pentacoordenada, com um grupo piridil solto, tal qual detectado no $[Cu(TPEN)]^{2+}$ por Anderegg e Wenk [14]. A possibilidade de surgir uma impureza de Fe^{II} pentacoordenada na síntese do $[Fe^{III}(TPEN)](B\phi_4)_3$ não é impossível, já que o ligante TPEN tende a estabilizar a forma reduzida, o que pode de fato acontecer por redução do Fe^{III} pelo metanol utilizado na síntese. Mais ainda, a presença de uma fração de moléculas de Fe^{II} diamagnética (14 % pelo seu EM a 298 K, e que pela baixa absorção deve ser entendida como uma proporção real ainda maior), poderia justificar o baixo momento magnético medido $\mu_{ef} = 3,8$ MB para a amostra "bulk".

A curva de DSC na faixa de temperatura de 173 K a 300 K em segunda varredura, (figura 4.17) não apresentou nenhum evento de troca térmica mensurável.

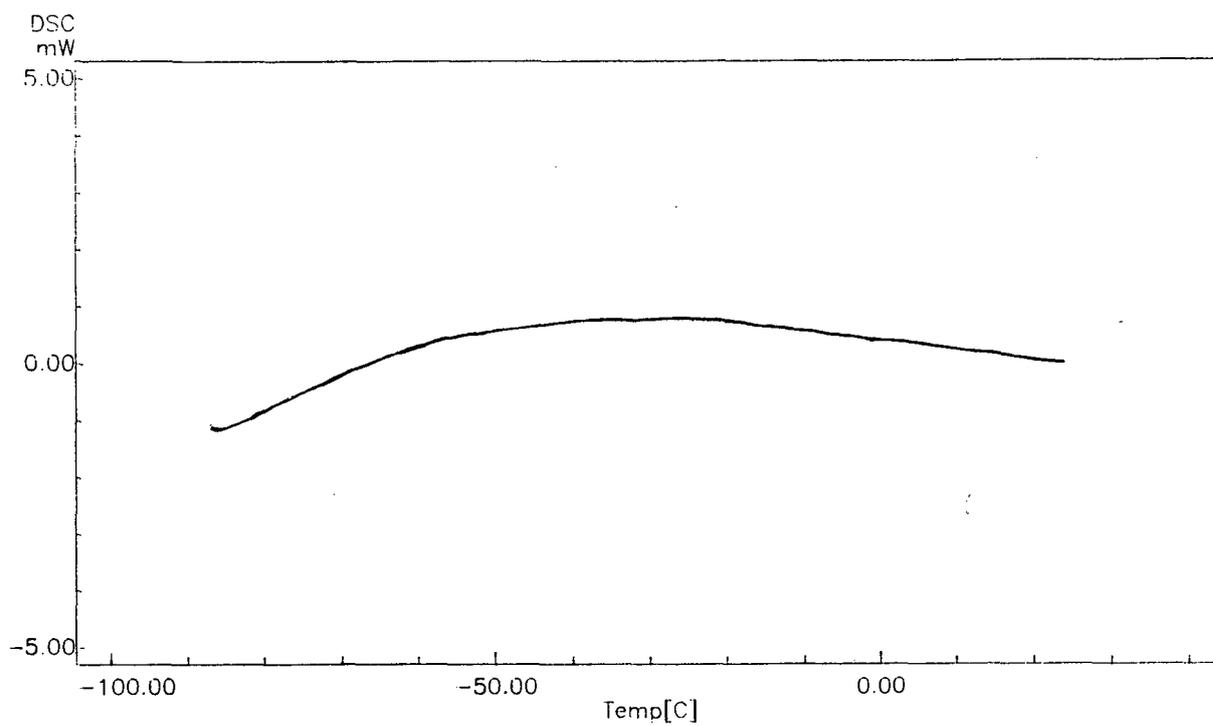


FIGURA 4.17: Medida DSC na segunda varredura do $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})] \cdot (\text{B}\phi_4)_3$.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os complexos $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$ e PF_6^-) e $[\text{Fe}^{III}(\text{TPEN})]\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$, PF_6^- e $\text{B}\phi_4^-$ onde $\phi = \text{fenil}$), foram estudados e a análise dos resultados obtidos nos permitiu tirar as seguintes conclusões:

– Os EMs das amostras de $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_2$ obtidas em duas sínteses apresentaram variações térmicas diferentes. Este fato foi atribuído a variações na distorção romboédrica dependendo da síntese.

– Os EMs da amostra obtida em uma das sínteses (amostra I) evidenciaram características que nos levaram acreditar na presença de duas estruturas cristaló-química.

– Os parâmetros Mössbauer obtidos para esta amostra permitiram concluir que o Fe^{II} é LS.

– A aplicação de pressão nesta amostra fez surgir de maneira irreversível uma fração de estrutura mal coordenada. Foi sugerido que esta fração seja pentacoordenada.

– Os EMs da amostra obtida na segunda síntese (amostra II) apresentaram evidências da presença de uma impureza mal coordenada surgida naturalmente na

síntese, semelhante a surgida na amostra I com a aplicação de pressão .

– Os parâmetros Mössbauer e o resultado da medida magnética permitiram concluir que o Fe^{II} é LS também neste caso.

– Os EMs das amostras $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})](\text{PF}_6)_2$ obtidas em duas sínteses apresentaram pequenas assimetrias que foram atribuídas a efeitos de textura.

– Os parâmetros Mössbauer das duas amostras apresentaram variações térmicas levementes diferentes o que foi atribuído a variações na distorção romboédrica.

– Os resultados das medidas Mössbauer de ambas amostras nos permitiram concluir que o Fe^{II} é LS.

– O complexo $[\text{Fe}^{III}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ apresentou EMs e medida magnética que nos permitiram concluir que há uma transição de spin HS – LS, sendo que na temperatura ambiente 93 % do sistema está no estado LS.

– A aplicação de pressão , bem como a aplicação de campo magnético favoreceu o estado HS.

– Os EMs desta amostra apresentaram características que indicam a presença de relaxação paramagnética na espécie LS. Esta relaxação sofreu variações com a mudança de temperatura, aplicação de pressão e aplicação de campo magnético. O EM da solução congelada apresentou as mesmas características, indicando que não se trata de relaxação spin - rede. Isto nos levou a concluir que existe a presença de dois regimes de relaxação: Uma relaxação do tipo spin - spin dominante em temperaturas mais altas que é

independente da temperatura, varia com a distância metal - metal e sofre a influência da pressão e do campo magnético e outra relaxação interna dominante em temperaturas mais baixas (abaixo de 115 K) que depende da temperatura.

- O gradiente de campo elétrico neste composto é negativo e o elétron desemparelhado no Fe^{III} LS ocupa no estado fundamental o orbital d_{xy} .

- A curva DSC não detectou nenhuma transição de fase na faixa de temperatura de 173 K a 300 K.

- O complexo $[\text{Fe}^{III}(\text{TPEN})](\text{PF}_6)_3$ apresenta comportamento muito semelhante ao $[\text{Fe}^{III}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

- A amostra de $[\text{Fe}^{III}(\text{TPEN})](\text{PF}_6)_3$ sofreu decomposição com o envelhecimento.

- Este composto apresenta transição de spin sendo que o envelhecimento da amostra favoreceu o estado HS, pois na temperatura ambiente a fração HS na amostra envelhecida é maior que na amostra recém sintetizada.

- A aplicação de pressão também favoreceu o estado HS como no caso do composto com perclorato.

- O composto com PF_6^- também apresenta relaxação paramagnética. O envelhecimento da amostra pareceu não interferir no processo de relaxação. Porém observou-se que a relaxação neste composto é mais lenta que no composto com ClO_4^- . Isto nos levou a concluir que a relaxação se torna mais lenta com o aumento do tamanho do contra-íon (aumento da distância metal - metal).

- Acredita-se que também neste caso exista dois regimes de relaxação

semelhantes ao caso do composto com perclorato.

- O EM na temperatura ambiente com aplicação de campo magnético e a medida do momento magnético na temperatura ambiente nos permitiu concluir que a relaxação já está presente nesta temperatura. Acredita-se que na temperatura ambiente a relaxação dominante seja do tipo spin - spin. Mas estudos mais detalhados são necessários.

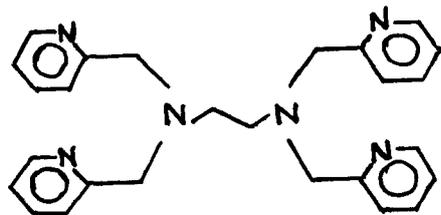
- Os EMs do complexo $[\text{Fe}^{III}(\text{TPEN})](\text{B}\phi_4)_3$ (ϕ = fenil), apresentaram características que nos levaram a concluir que o Fe^{III} é HS ao contrário dos complexos estudados anteriormente que são essencialmente LS.

- Os EMs deste composto demonstraram a presença de uma impureza com características semelhantes às existentes nas amostras de $[\text{Fe}^{II}(\text{TPEN})](\text{ClO}_4)_2$. Supõe-se que esta impureza seja de Fe^{II} pentacoordenado.

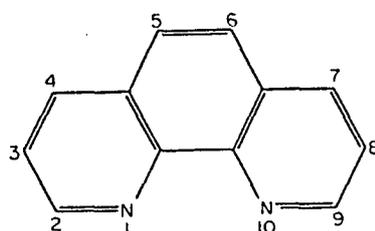
- A curva DSC não mostrou nenhuma transição de fase na faixa de temperatura de 173 K a 300 K.

Apêndice A

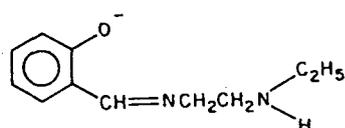
FÓRMULAS QUÍMICAS DE ALGUNS LIGANTES CITADOS NO TEXTO



TPEN - N,N,N',N' Tetrakis(2-piridilmetil) Etilenodiamino



fenantrolina



SalEen

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]- HADDAD, M. S., LYNCH, M. W., HENDRICKSON, D. N. et al. **Inorg. Chem.**, v. 20, p. 123 - 131, 1981.
- [2]- LONG, G. J. **Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry**, New York and London: Plenum Press, 1984, v 1.
- [3]- HADDAD, M. S., LYNCH, M. W., HENDRICKSON, D. N. **Inorg. Chem.**, v. 20, p. 131 - 139, 1981.
- [4]- BUCKLEY, A. N., MURRAY, K. S. **Solid State Communications**, v. 7, p. 471 - 474, 1969.
- [5]- COX, M., FITZSIMMONS, B. W., SMITH, A. W. et al. **Chemical Communications**, p. 183 - 184, 1969.
- [6]- BANCROFT, G. M., MADDODK, A. G., RANDL, R. D. **J. Chem. Soc, (A)**, p. 2939 - 2944, 1968.
- [7]- WIGNALL, J. W. G. **J. Chem. Phys.**, v. 44, p. 2462 - 2467, 1966.
- [8]- DICKSON, D. P. E., BERRY, F. J. **Mössbauer Spectroscopy**, Cambridge: Cambridge University Press, 1986.
- [9]- BANCROFT, G. M. **Mössbauer Spectroscopy - An Intoduction for Inorganic**

Chemists and Geochemists, London: Mc Graw Hill Book Company (UK) Limited, 1973.

- [10]- GREENWOOD, N. N., GIBB, T. C. **Mössbauer Spectroscopy**. London: Chapman and Hall Ltd, 1961.
- [11]- WERTHEIM, G. K. **Mössbauer Effect: Principles and Applications**, New York: Academic Press, 1964.
- [12]- ARSLAN, P., DI VIRGILIO, F., BELTRAME, M. et al. **The Journal of Biol. Chem.**, v. 260, n. 5, p. 2719 - 2727, 1985.
- [13]- BOGGES, R. K., HUGHES, J. W., CHEW, C. W. et al. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 43, p.939 - 945, 1981.
- [14a]- DA LUZ, D. **Síntese e Estudo Eletroquímico dos Metais de Transição (Fe, Co, Ni, Cu, Cr e Mn) com o Ligante TPEN - N, N, N', N' Tetrakis (2 - piridil metil) Etilenodiamino. Estrutura do Complexo de [Ni(TPEN)] (ClO₄)₂.2/3H₂O**, Florianópolis, Dissertação (Mestrado em Química) – Dep. de Química – UFSC.
- [14b]- DA LUZ, D. **J. Coord. Chem.**, v. 26, p. 269 - 283, 1992.
- [15]- BALLHAUSEN, C. J. **Introduction to Ligand Field Theory**. New York: Mc Graw - Hill, 1962.
- [16]- FIGGIS, B. N. **Introduction to Ligand Fields**. New York: Interscience Publishers, 1966.
- [17]- SCHLÁFER, H. L., GLIEMANN, G. **Basic Principles of Ligand Field Theory**. London: Wiley - Interscience, 1969.
- [18]- KÖNIG, E., BLASSE, G., PADHYE, S. B. et al. **Structure and Bonding** 76

- **Complex Chemistry**, Springer - Verlag, p. 51, 1991.

- [19]- MAEDA, Y., TSUTSUMI, N. TAKASHIMA, Y. **Inorg. Chem.**, v. 23, p. 2440 - 2447, 1984.
- [20]- TOFTLUND, H. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 94, p. 67 - 108, 1989.
- [21]- ERICSSON, T. WÄPPLING, R. **Journal de Physique - Colloque C6**, Tome 37, n. 12, p. 719 - 723, Décembre 1976.
- [22]- STEVENS, J. G., SHENOY, G. K. **Mössbauer Spectroscopy and Its Chemical Applications**. Washington: American Chemical Society, p. 458, 1981.
- [23]- DRICKAMER, H. G., BARGERON, C. B. **J. Chem. Phys.**, v. 55, p. 3471 - 3482, 1971.
- [24]- BLUME, M. **Phys. Rev. Lett.**, v. 18, p. 305 - 308, 1967.
- [25]- BLUME, M., TJON, J. A. **Phys. Rev.**, v. 165, n. 2, p. 446 - 461, 1968.
- [26]- SU, G., LI, F., XUE, D. S. et al. **Hiperfine Interations**, v. 68, p. 389 - 392, 1991.
- [27]- LI, F., KONG, Y., ZHON, R. **J. Phys. Condens. Matter**, v. 7, p. 235 - 238, 1995.