

Dissertação de mestrado

**“ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DE CLUSTERS  
TRINUCLEARES  $\mu$ -OXO DE METAIS DE TRANSIÇÃO”.**

por

***Christiane Fernandes***

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Stadler

Co-orientador: Prof. Dr. Valderes Drago

Submetida à Universidade Federal de Santa Catarina  
para obtenção do grau de Mestre em Química.

Florianópolis

Fevereiro/1997

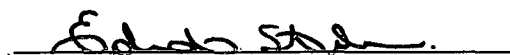
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DE CLUSTERS  
TRINUCLEARES  $\mu$ -OXO DE METAIS DE TRANSIÇÃO”.**

CHRISTIANE FERNANDES

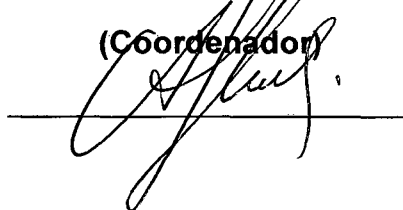
Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de Mestre em Química, especialidade Química Inorgânica, e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.

**Prof. Dr. Eduardo Stadler.(Orientador)**

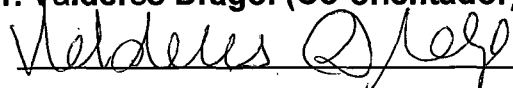


**Prof. Dr. Adilson Curtius**

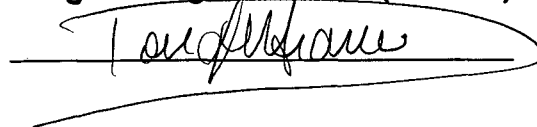
(Coordenador)



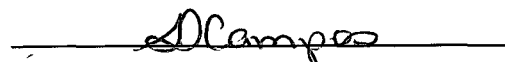
**Prof. Dr. Valderes Drago. (Co-orientador)**



**Prof. Dr. Douglas Wagner Franco.(IQ-USP)**



**Prof. Dra. Sílvia Denofre de Campos.**



Florianópolis, 20 de fevereiro de 1997.

*“Trabalhamos não só para produzir, senão para dar valor ao tempo.”*

*(Eugene Delacroix)*

*Aos meus pais dedico, com gratidão.*

## ***Agradecimentos***

- Ao professor Dr. Eduardo Stadler pela oportunidade, liberdade de trabalho e dedicação.
- Ao professor Dr. Valderes Drago, do Departamento de Física da UFSC, pela valiosa contribuição, discussões e receptividade.
- Aos professores Dr.<sup>os</sup> Maria S. Takasugi, Carlos J. da Cunha e Izaura H. Kuwabara, do Departamento de Química da UFPR, pelo acompanhamento durante a Iniciação Científica e preocupação com a minha formação acadêmica.
- Às professoras Dr.<sup>as</sup> Shirley N. Bastos e Sueli M. D. Erthal, do Departamento de Química da UFPR, pelo apoio e amizade.
- Ao professor Dr. Antônio Sálvio Mangrich, do Departamento de Química da UFPR, pelos espectros de EPR e proveitosas discussões.
- Aos professores Dr.<sup>os</sup> Ademir Neves, Eduardo Stadler, Ivo Vencato e Valderes Drago pelos cursos fornecidos no Mestrado.
- Ao professor Dr. Miguel S. B. Caro pelos espectros de RMN e sugestões.
- À professora Cristina D. G. de Borba, do LABMAT - Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, pelos difratogramas de raios-X de pó e discussões.
- À UFSC pela acolhida.
- Aos funcionários da Secretaria do Departamento de Química e Central de Análise pela eficiência.
- Aos funcionários da Biblioteca Setorial pelos serviços prestados.
- Aos colegas do QMC 313 pelo convívio e amizade.
- Aos colegas da pós-graduação pela amizade e experiências compartilhadas.
- Ao CNPq e FINEP pelo apoio financeiro.

## SUMÁRIO

Resumo	i	
Abstract	ii	
Glossário	iii	
Lista de Figuras	iv	
Lista de Tabelas	viii	
<b>CAPÍTULO 1 :</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 :</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>15</b>
	2.1. Materiais, métodos e equipamentos.....	15
<b>CAPÍTULO 3 :</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>17</b>
	3.0. Síntese dos Clusters.....	17
	3.0.1. Síntese dos clusters de fórmula [Fe <sup>III</sup> <sub>3</sub> O(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> , onde L é um ligante N- heterocíclico.....	17
	3.0.2. Síntese dos clusters de valência mista [Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> Fe <sup>II</sup> O(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> L <sub>3</sub> ], onde L = H <sub>2</sub> O ou py, de metais mistos [Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> M <sup>II</sup> O(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ].3H <sub>2</sub> O, onde M = Mn, Co e Ni, e de clusters com ponte bromoacetato.....	17
	3.0.3 Rendimentos.....	18
	3.1. Análise Elementar (CHN).....	19
	3.2. Espectroscopia no Infravermelho.....	20
	3.3. Espectroscopia Eletrônica.....	28
	3.4. Voltametria Cíclica.....	32
	3.5. Espectroscopia Mössbauer.....	36
	3.5.1. Clusters trinucleares com ligantes N- heterocíclicos.....	36

3.5.2. Clusters de Valência Mista.....	43
3.5.2.1. Efeito da Temperatura.....	43
3.5.2.2. Efeito da Pressão.....	45
3.5.3. Clusters de Valência Mista com ponte bromoacetato.....	53
3.5.4. Clusters de Metais Mistos.....	57
3.6. Difratomia de Raios-X de Pó.....	59
3.7. Momento Magnético Efetivo.....	61
3.8. Ressonância Magnética Nuclear de Próton ( <sup>1</sup> H RMN).....	64
3.9. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)..	67
<b>CAPÍTULO 4 : CONCLUSÕES.....</b>	<b>70</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>74</b>
<b>APÊNDICE A : Medidas de Susceptibilidade Magnética .....</b>	<b>83</b>
<b>APÊNDICE B : Compostos de Valência Mista : Classificação de Robin e Day.....</b>	<b>87</b>
<b>APÊNDICE C : Espectroscopia Paramagnética Eletrônica : Conceitos Básicos.....</b>	<b>91</b>
<b>APÊNDICE D : Valores das Constantes de Pascal para Correção Magnética usados neste trabalho, em 10<sup>6</sup> χ<sub>A</sub> (cgs)..</b>	<b>93</b>
<b>CURRICULUM VITAE .....</b>	<b>94</b>

## RESUMO

Neste estudo nós investigamos por espectroscopias IV, UV-Vis e Mössbauer, Eletroquímica e Magnetoquímica, oito complexos de fórmula geral :  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ , onde L é um ligante heterocíclico : piridina *p*-substituídas. Seus espectros Mössbauer mostram deslocamentos isoméricos e desdobramentos quadrupolares que caracterizam complexos de ferro III alto-spin. Os desdobramentos quadrupolares mostram assimetrias que são atribuídas principalmente ao efeito Goldanskii-Karyagin. Correlações são propostas entre os parâmetros Mössbauer, eletroquímicos e energia da banda de transferência de carga com o pKa dos ligantes N-heterocíclicos.

Nos complexos de valência mista de fórmula  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]$  onde L é água ou piridina, e de metais mistos de fórmula  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$ , onde M é Mn, Co e Ni, nós investigamos o processo de transferência eletrônica por espectroscopias Vibracional e Mössbauer,  $^1\text{H}$  NMR e Magnetoquímica, como também realizamos estudos de espectroscopia Mössbauer sob pressão. Complexos com pontes bromoacetato foram sintetizados para estudar a influência da ponte acetato no processo de transferência eletrônica.



**ABSTRACT**

In this study we have investigated by IR, UV-Vis and Mössbauer spectroscopies, Electrochemistry and Magnetochemistry eight complexes of the general composition :  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$  where L is a heterocyclic ligand : 4-pyridine substituted. Their Mössbauer spectra showed isomer shifts and quadrupole splitting that characteristic iron III high spin complexes. The Mössbauer quadrupolar doublets showed asymmetries that are attributed principally to Goldanskii-Karyagin effect. A correlation is proposed between the Mössbauer, electrochemistry parameters and the energy of the charge transfer spectra with the pKa of the N-heterocyclic ligands.

In this complexes of mixed-valence of composition  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]$  where L is  $\text{H}_2\text{O}$  and pyridine, and mixed-metal of general composition  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$ , where M is Mn, Co and Ni, we have investigated the electron transfer processes by Vibration and Mössbauer Spectroscopies,  $^1\text{H}$  NMR and Magnetochemistry , and we are reported the study of Mössbauer spectroscopy under pressure. Complexes with bromoacetate bridge went sintetized to study the influence of acetate bridge in the electron transfer process.

## GLOSSÁRIO

- ( $\mu$ -OAc)  $\Rightarrow$  ponte acetato  
 ( $\mu$ -BrOAc)  $\Rightarrow$  ponte bromoacetato  
 Da  $\Rightarrow$  dalton (unidade de massa atômica unificada)  
 DSC  $\Rightarrow$  calorimetria de varredura diferencial  
 EPR  $\Rightarrow$  ressonância paramagnética eletrônica  
 MB  $\Rightarrow$  magneton de Bohr  
 $^1\text{H}$  RMN  $\Rightarrow$  ressonância magnética nuclear de próton  
 $\varepsilon$   $\Rightarrow$  coeficiente de extinção molar  
 $\delta$  (mm/s)  $\Rightarrow$  deslocamento isomérico  
 $E_{\text{PC}}$   $\Rightarrow$  potencial de redução catódico  
 $\varphi_{\text{ef}}$   $\Rightarrow$  momento magnético efetivo  
 $\Delta$  (mm/s)  $\Rightarrow$  desdobramento quadrupolar  
 $\lambda_{\text{máx}}$   $\Rightarrow$  comprimento de onda, no máximo de absorção  
 $\text{FC}^+/\text{FC}$   $\Rightarrow$  par redox ferrocínio/ferroceno  
 J  $\Rightarrow$  constante de acoplamento antiferromagnético  
 S  $\Rightarrow$  número quântico de spin  
 $H_{\text{S}}$   $\Rightarrow$  Hamiltoniano de Spin  
 kK  $\Rightarrow$  kilo Kaiser, unidade de energia (1kK = 37,2 nm)  
 LMCT  $\Rightarrow$  transferência de carga ligante  $\rightarrow$  metal  
 g  $\Rightarrow$  constante de Landé, relacionada ao EPR  
 pKa  $\Rightarrow$  constante de dissociação  
 $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$   $\Rightarrow$  nitrato de tri(aquo) hexakis( $\mu$ -acetato)( $\mu_3$ -oxo)triferro (III)  
 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$   $\Rightarrow$  Tri(aquo) hexakis( $\mu$ -acetato)( $\mu_3$ -oxo) triferro (III/III/II)  
 cnpy  $\Rightarrow$  *p*-cianopiridina  
 acpy  $\Rightarrow$  *p*-acetilpiridina  
 cipy  $\Rightarrow$  *p*-cloropiridina  
 ppco  $\Rightarrow$  *p*-formilpiridina  
 py  $\Rightarrow$  piridina  
 ppic  $\Rightarrow$  *p*-metilpiridina  
 tbpy  $\Rightarrow$  *p*-tercbutilpiridina

## LISTA DE FIGURAS

**FIGURA 1** : Mecanismo de incorporação do oxigênio pela Met-Hemeretrina.

**FIGURA 2** : Estrutura do complexo dinuclear de acetato de Cobre II onde cada metal tem  $S = 1/2$ .

**FIGURA 3** : Estrutura dos clusters  $[M_3^{III}O(OOCCH_3)_6L_3]^+$ .

**FIGURA 4** : Estrutura do cluster  $[Fe_3^{III}O(OOCCH_3)_6L_3]NO_3$ .

**FIGURA 5** : Estrutura molecular do cluster  $[Fe^{III}_2Fe^{II}O(OOCMe_3)_6(py)_3]$ , a temperatura ambiente.

**FIGURA 6** : Esquema de interação magnética no cluster  $[Fe_3^{III}O(OOCCH_3)_6(H_2O)_3]NO_3$ .

**FIGURA 7** : Espectros no IV para os clusters a)  $[Fe^{III}_3O(OOCCH_3)_6(H_2O)_3]NO_3$  b)  $[Fe^{III}_2Co^{II}O(OAc)_6(H_2O)_3].3H_2O$ ; c)  $[Fe^{III}_2Fe^{II}O(OOCCH_3)_6(H_2O)_3].2H_2O$

**FIGURA 8** : Espectros no IV para os clusters a)  $[Fe^{III}_3O(OOCCH_3)_6(H_2O)_3]NO_3$  e b)  $[Fe^{III}_3O(OOCCH_3)_6(acpy)_3]NO_3$ .

**FIGURA 9** : Espectro no IV para os clusters a)  $[Fe^{III}_2Fe^{II}O(OAc)_6(H_2O)_3].2H_2O$  e b)  $[Fe^{III}_2Fe^{II}O(OOCCH_3)_6py_3]$

**FIGURA 10** : Espectros no IV para os clusters a)  $[Fe^{III}_2Fe^{II}O(OOCCH_3)_6(H_2O)_3].2H_2O$ ; b)  $[Fe^{III}_2Fe^{II}O(BrOAc)_6(H_2O)_3].2H_2O$ .

**FIGURA 11** : Espectro UV-VIS para os clusters a)  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$  e b)  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{tbpy})_3]\text{NO}_3$ .

**FIGURA 12** : Correlação entre energia da banda LMCT ( $E_{\text{TC}}$ ) e pKa para os clusters da série  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ .

**FIGURA 13** : Voltamograma Cíclico para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{cnpy})_3]\text{NO}_3$

**FIGURA 14** : Correlação entre  $E_{\text{pc}}$  e pKa para os clusters da série  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ .

**FIGURA 15** : Sobreposição dos voltamogramas para os clusters  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{py}_3]\text{NO}_3$  e  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]3\text{H}_2\text{O}$ .

**FIGURA 16** : Espectros Mössbauer para os clusters  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$  a)  $\text{H}_2\text{O}$  b)cnpy c)py d)ppic e)tbpy à temperatura ambiente f)tbpy à 115 K.

**FIGURA 17** : Gráfico (A)  $\delta$  e (B)  $\Delta$  versus pKa para os clusters da série  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ .

**FIGURA 18** : DSC para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{tbpy})_3]\text{NO}_3$ .

**FIGURA 19** : Correlação entre os parâmetros Mössbauer Desdobramento Quadrupolar ( $\Delta$ ) e Deslocamento Isomérico ( $\delta$ ) para os clusters da série  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ .

**FIGURA 20** : Espectros Mössbauer para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a)298 K b) 298k, sob pressão c)228 K d)115 K.

**FIGURA 21** : Espectros Mössbauer para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{py})_3]$   
a)298 K b)228 k c)115 K.

**FIGURA 22** : Espectros Mössbauer para o cluster de valência mista  
 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{Br})_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$  a)298 K b)228 K c)115 K.

**FIGURA 23** : Espectros Mössbauer para os clusters de metais mistos  
 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$  a) M = Mn b)M = Co c) M = Ni,  
obtidos a 115 K d) M = Mn e) M = Co f) M = Ni, obtidos a 298 K.

**FIGURA 24** : Difractogramas de Raios-X de Pó para os clusters  
a) $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{py}_3]$  b) $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$  c)  
 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$ .

**FIGURA 25** : Arranjo triangular e o fenômeno da Frustração de Spin.

**FIGURA 26** : Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ .

**FIGURA 27** : Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o cluster  
 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ .

**FIGURA 28** : Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{py}_3]\text{NO}_3$ .

**FIGURA 29** : Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{py}_3]$ .

**FIGURA 30** : Efeito da redução na temperatura na geometria do arranjo triangular.

**FIGURA 31** : Espectros de EPR para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$   
a)300 K b)77K

**APÊNDICE B :**

**FIGURA 1a** : Movimentação assimétrica da coordenada Q, no composto dinuclear da valência mista  $\text{A}^+ - \text{B} \leftrightarrow \text{A} - \text{B}^+$ , com sítios A e B quimicamente semelhantes

**FIGURA 2a** : Curvas de energia potencial para composto dinuclear de valência mista com sítios diamagnéticos.

**APÊNDICE C :**

**FIGURA 1 b** : Efeito do campo magnético aplicado em uma molécula contendo elétrons desemparelhados.

## LISTA DE TABELAS

**TABELA 1** : Rendimentos obtidos nas sínteses dos clusters  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ , onde L é o ligante N-heterocíclico.

**TABELA 2** : Resultados de Análise Elementar para os clusters  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ , onde os dados experimentais estão entre parênteses.

**TABELA 3** : Resultados de Análise Elementar para os clusters de Valência Mista e de Metais Mistos, onde os dados experimentais estão entre parênteses.

**TABELA 4** : Resultados de espectroscopia no IV para os clusters  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ , onde L é um ligante N-heterocíclico.

**TABELA 5** : Resultados de espectroscopia no IV para os clusters de Valência Mista  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3]$  e de Metais Mistos  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$ , onde M = Mn, Co e Ni.

**TABELA 6** : Resultados de espectroscopia eletrônica para os clusters  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ , onde L é um ligante N-heterocíclico.

**TABELA 7** : Potencial de redução para o processo redox



**TABELA 8** : Potencial de redução para o processo redox



**TABELA 9** : Resultados de absorção Mössbauer para os clusters da série  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ , onde L é um ligante N-heterocíclico.

**TABELA 10** : Parâmetros Mössbauer para os clusters de Valência Mista  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{py}_3]$ .

**TABELA 11** : Parâmetros Mössbauer para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{Br})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

**TABELA 12** : Parâmetros Mössbauer para os clusters de Metais Mistos  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , onde M = Mn, Co e Ni.

**TABELA 13** : Resultados de  $\varphi_{\text{ef}}$ /trímero para os clusters da série  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ , a 298 K.

**TABELA 14** : Resultados de  $\varphi_{\text{ef}}$  /trímero para os clusters de Valência Mista e de Metais Mstos, a 298 K.

**TABELA 15** : Resultados de  $^1\text{H}$  NMR para os Clusters em estudo.

## **APÊNDICE A**

**TABELA 1 a** : Resultados de Medidas Magnéticas, para os clusters da série  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ .

**TABELA 2 a** : Resultados de Medidas Magnéticas para os clusters de Valência Mista  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]$ .



**TABELA 3 a** : Resultados de Medidas Magnéticas para os clusters de Metais Mistos, de fórmula  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$ , onde M = Mn, Co e Ni.

**TABELA 4 a** : Resultados de Medidas Magnéticas para os clusters com ponte bromoacetato  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{Br})_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$  (CLUSTER A) e  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{Br})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3.3\text{H}_2\text{O}$  (CLUSTER B).

## CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

A natureza tem selecionado elaborados sítios polinucleares para acompanhar processos como fixação de oxigênio, processos redox, transformações químicas de substratos, transportes de elétrons; sendo assim, muitas proteínas contêm sítios ativos formados por íons metálicos unidos por grupos químicos tais como ácidos carboxílicos, imidazóis e ânions pequenos como  $O^{2-}$  e  $S^{2-}$ .

Como exemplos de proteínas dinucleares de importância biológica temos a Met-hemeretrina, formada por dois íons de Ferro III unidos por ponte  $\mu$ -oxo e dois grupos carboxilatos formando a estrutura  $[Fe^{III}_2O(RCO_2)_2]^{2+}$ , a Hemocianina, formada por dois íons Cobre II não ligados, a Catalase com estrutura bem similar à Met-Hemeretrina, apenas com Manganês III no lugar do Ferro. Dentre estas, a Hemeretrina é a mais estudada. Ela é uma proteína do tipo não-heme, presente em vermes marinhos como *Themiste Zostericola*, com a função de armazenar e transportar oxigênio. A proteína é um octâmero com peso molecular de 108 000 Da ( 1 Da =  $1,66054 \times 10^{-27}$  kg ), onde cada subunidade ( que forma o centro ativo da proteína ) é binuclear, contendo um Ferro octaédrico e o outro pentacoordenado no qual liga-se o oxigênio. Um esquema da cinética do transporte de oxigênio pela Met-Hemeretrina é mostrado a seguir:

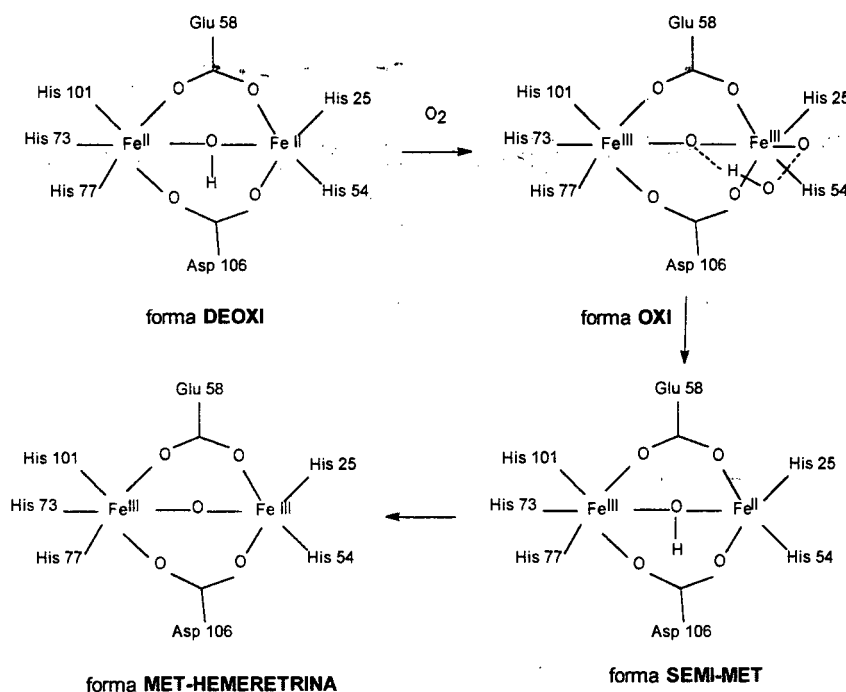


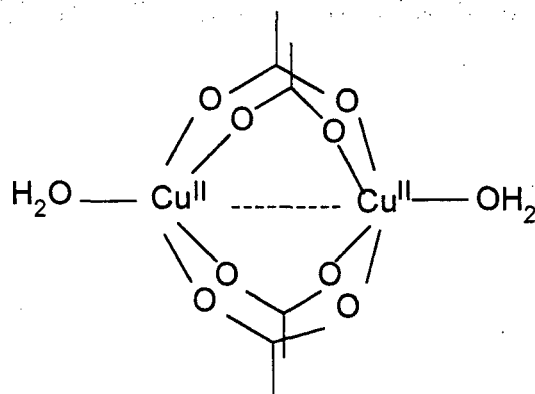
FIGURA 1 : Mecanismo de incorporação do oxigênio pela Met-Hemeretrina.

Como exemplos de proteínas trinucleares temos as proteínas Ferro-enxofre : Ferredoxina II, que possui dois íons de Ferro III e um íon de Ferro II unidos por quatro ânions  $S^{2-}$  ( $[Fe_3S_4]^{2-}$ ). Estas proteínas estão associadas a processos de transferência eletrônica e fotossíntese, estando presentes em plantas superiores e bactérias. O mesmo tipo de sítio é conhecido para a Aconitase inativa.

As proteínas tetranucleares mais conhecidas são as clusters Ferro-Enxofre, contendo três centros de Ferro III e um centro de Ferro II. Os clusters contendo quatro centros de Manganês estão presentes em plantas como catalisadores na oxidação da água a oxigênio. Outro exemplo de proteína tetranuclear é a Ferritina, que nos organismos tem a função de armazenar Ferro<sup>3</sup>.

Sendo assim, há grande interesse na obtenção de compostos modelo de sítios metálicos biológicos, e a compreensão de suas propriedades espectroscópicas. Os químicos inorgânicos têm preparado complexos polinucleares que além de possuírem interessantes propriedades bioquímicas são de interesse também para os físicos, sendo a oportunidade de estudos experimentais e teóricos de processos eletrônicos fundamentais como "exchange" eletrônico e transferência eletrônica intramolecular.

O processo de "exchange" eletrônico resulta em compostos com propriedades magnéticas drasticamente diferentes daquelas encontradas em compostos contendo íons individuais. O sistema dinuclear de Cobre II é um dos complexos sintetizados com o objetivo de se estudar este processo de "exchange".



**FIGURA 2** : Estrutura do complexo dinuclear de acetato de Cobre II onde cada metal tem  $S = 1/2$ .

A investigação do processo de “exchange” eletrônico é talvez a área de maior interesse no campo da Magnetoquímica, sendo os compostos de Cobre II uns dos mais estudados <sup>4</sup>. Há uma sistemática comparação entre a constante de acoplamento  $J$  e o ângulo de ponte ( $\phi$ ) formado pelos átomos de Cobre II e o oxigênio no complexo dimérico de Cobre II unido por ponte hidroxô (Cu-OH-Cu). Estudos indicam que a razão ângulo da ponte e distância internuclear ( $\phi/R$ ) tem efeito no sinal e magnitude da constante de acoplamento em sistemas diméricos de Cobre II.

- O processo de “exchange” eletrônico é um fenômeno puramente eletrostático, no qual os elétrons circulam de um centro ao outro com a condição de que os centros metálicos tenham  $S \neq 0$ . O estudo deste processo é vital na compreensão de propriedades espectroscópicas de sítios ativos polinucleares naturais.

Outro composto estudado do ponto de vista de “exchange” eletrônico é a Met-Hemeretina, já que cada íon de Ferro III tem  $S = 5/2$ . A interação entre os spins nucleares  $S_A$  e  $S_B$  pode ser representado pelo Hamiltoniano de spin  $H_S = -JS_A \cdot S_B$ , onde  $J$  é a energia da interação, podendo ser determinada por medidas de susceptibilidade magnética dependente da temperatura, NMR e EPR.

Já o processo de transferência eletrônica intramolecular pode ser estudado em clústers contendo íons metálicos com diferentes estados de oxidação. São os chamados compostos de Valência Mista.

Um dos compostos mais conhecidos no estudo de transferência eletrônica é o íon de Creutz-Taube, contendo íons de Rutênio III e Rutênio II, de fórmula  $[(NH_3)_5Ru^{III}PzRu^{II}(NH_3)_5]^{5+}$ , onde pz é pirazina. Nestes compostos de Valência Mista o elétron se desloca do centro de um íon metálico ao outro devido a atração eletrostática do núcleo sobre o elétron. Peter Ford e Henry Taube sintetizaram este íon pela primeira vez em 1967 <sup>5</sup> motivados pela curiosidade a respeito das propriedades destes compostos. A forma reduzida é preparada por substituição usando pirazina e  $[Ru^{II}(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ . Complexos de Rutênio II unidos a ligantes N-heterocíclicos mostram forte banda de absorção no visível (MLCT) sendo a cor do complexo inalterada quando se tem a espécie dimérica parcialmente oxidada. Em junho de 1968, Carol Creutz obteve resultados eletroquímicos que indicavam que o estado de valência mista era mais estável que o isovalente, sugere-

rindo que o acoplamento eletrônico na espécie de valência mista seria mais forte. Trabalhos publicados por Hush, Robin e Day sugeriram que deveria existir uma banda de intervalência, a qual foi localizada por Creutz na região do IV próximo ( $\lambda_{\text{máx}}$  1570 nm), região que não tem influência na cor do complexo <sup>6</sup>.

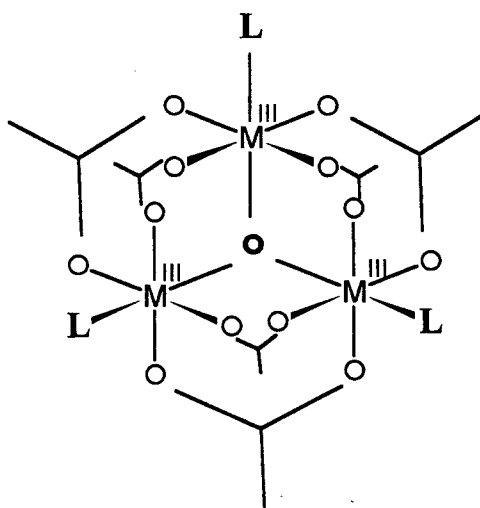
Estas bandas de intervalência surgem quando se utiliza a energia de um fóton para transferir um elétron de um centro metálico reduzido para um centro metálico oxidado, sujeito a restrição de Frank-Condon, que prediz que as velocidades nucleares e as distâncias interatômicas não devem ser modificadas durante uma transição eletrônica. No íon de Creutz-Taube pode-se formular a questão : o sistema é localizado, consistindo de Ru II e Ru III ou é delocalizado, o que resultaria em átomos de Rutênio equivalentes, com um estado de oxidação intermediário de +2,5. O problema pode ser expresso escrevendo a função de onda  $\psi$  para Ru II - Ru III e outra  $\psi'$  para Ru III - Ru II, e expressando o estado fundamental totalmente delocalizado pela função de onda :  $\psi = c\psi + c'\psi'$ , sendo que quando  $c = 0$  ou  $c' = 0$ , há Completa Localização, e quando  $c^2 = c'^2$  há Completa Delocalização. Uma discussão mais detalhada é apresentada no Apêndice B.

Ainda com relação aos compostos de valência mista há o interesse em se estudar a delocalização da valência nos centros metálicos. Neste sentido, o grupo de Weighardt<sup>7</sup> isolou um composto de fórmula  $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_3].(\text{ClO}_4)_2.2\text{MeOH}.2\text{H}_2\text{O}$ , onde L = *N,N',N''*- trimetil-1,4,7-triazaciclononano. As valências são delocalizadas, numa grande faixa de temperatura, e o estado fundamental possui  $S = 9/2$ . Há uma forte banda de intervalência em  $13.193 \text{ cm}^{-1}$ . O grupo de Que<sup>8</sup> publicou estudo detalhado de um composto dimérico contendo íons de Ferro III e Ferro II de fórmula  $[\text{Fe}_2\text{BPMP}(\text{RCO}_2)_2]^{2+}$  onde BPMP é o ânion 2,6-bis {[bis(2-metilpiridil)amino]metil}-4-metilfenol, o qual apresenta banda de intervalência em  $7.420 \text{ cm}^{-1}$ .

Os carboxilatos de metais de transição, oxo-centrados, também conhecidos como carboxilatos "básicos" de metais de transição tem sido investigados do ponto de vista estrutural, em suas propriedades físicas, catalíticas e biológicas<sup>9</sup>.

Elementos como V, Cr, Mn, Fe, Ru, Rh e Ir, principalmente no estado de oxidação  $3^+$  tem uma tendência de formar clusters de fórmula geral  $[\text{M}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]^+$ , onde L é uma base de Lewis <sup>10</sup>.

Um número considerável de clusters trinucleares foram preparados pela primeira vez no século passado, como o carboxilato de Cromo III, formulado como  $2 \text{Cr}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH})_3$ . Entretanto, sua verdadeira estrutura só foi conhecida após o desenvolvimento da stereoquímica. Em 1908, R. F. Weiland<sup>11</sup> e A. Werner<sup>12</sup> independentemente publicaram os primeiros resultados relativos ao carboxilato de Cromo, propondo um arranjo triangular  $\mu$ -oxo, confirmado mais tarde com base em estudos magnéticos realizados por Welo em 1928 e por Orgel em 1960<sup>13</sup>.



**FIGURA 3** : Estrutura dos clusters  $[\text{M}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]^+$ .

Estes clusters permitem a formação de espécies de valência mista e de metais mistos, possibilitando o estudo de interações eletrônicas e magnéticas entre centros homo e heterometalados. Há também a possibilidade de espécies spin-frustradas e a investigação deste fenômeno. Muitos deles são catalisadores homogêneos para uma variedade de reações de oxidação, incluindo oxigenação de alifáticos cíclicos. De modo geral, há muito interesse com relação às propriedades eletrônicas, magnéticas e redox destes clusters<sup>14</sup>.

A formação de complexos verde-escuros de Ru III foi observada pela primeira vez por Mond em 1930, e relatados por Wilkinson e colaboradores<sup>15</sup>. A reação entre  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e acetato de sódio em ácido acético e etanol leva à formação do cluster  $[\text{Ru}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OOCCH}_3]$ , cuja estrutura de raios-X foi determinada em 1993 por Bino e colaboradores<sup>16</sup>. A história da química dos carboxilatos trimeros de Rutênio é caracterizada pelo grande número de identi-

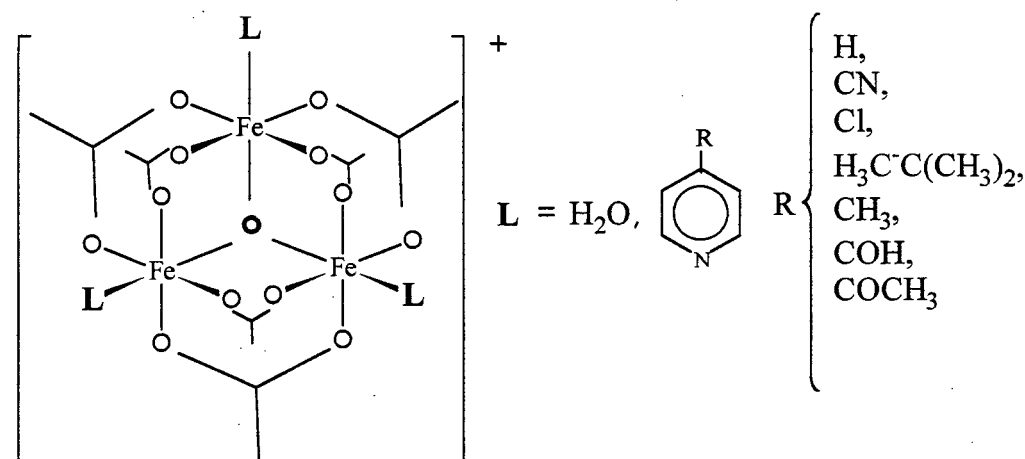
cações falsas. Foram formulados como  $\text{Ru}_3(\text{OAc})_7(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_7$  e  $\text{Ru}_3(\text{OAc})_6(\text{py})_5(\text{PtCl}_6)\text{Cl}$  por Martin, em 1952<sup>17</sup>, entretanto estas fórmulas podem ser reescritas como  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]^+$ , onde  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{py}$ , a qual tem sido encontrada em diferentes compostos e confirmada por difração de raios-X de monocristal. Neste cluster as pontes acetato são firmemente ligadas : elas só se alteram na presença de ácido trifluoracético com aquecimento e após 48 horas de reação. As moléculas de água, contudo, são mais lábeis. O complexo com piridina pode ser obtido pela reação em metanol, à temperatura ambiente.

O complexo triaquo é facilmente reduzido, obtendo-se o análogo de valência mista  $\text{Ru}_2^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}$ , sólido verde claro e sensível ao ar. O trinuclear com piridina é reduzido mais facilmente. Estas reduções podem ser feitas por hidrogenação ou eletroquimicamente, e mostram-se totalmente reversíveis. Nestes clusters trinucleares, a cavidade central é ocupada por um átomo de oxigênio que participa das ligações  $\pi$  envolvendo os orbitais 4d ( $\pi$ ) parcialmente cheios do metal. Quando o cluster é reduzido os orbitais 4d ( $\pi$ ) tornam-se completos impossibilitando este tipo de ligação. Dessa forma o oxigênio central é eliminado, deixando a cavidade vazia. Reoxidando-se o cluster, este manifesta capacidade de reconhecimento molecular, incorporando novamente o oxigênio na cavidade central

18,19

Clusters trinucleares de Rutênio são particularmente interessantes do ponto de vista eletrocromico e para uso em dispositivos de armazenagem de sinais por camadas poliméricas<sup>20</sup>. Isto se deve à existência de um grande número de estados de oxidação acessíveis, cada qual com uma coloração característica, decorrente das múltiplas transições de transferência de carga e intervalência no sistema.

Nesta família de clusters, os de Ferro são bem conhecidos pois são de fácil obtenção. Eles apresentam uma estrutura trigonal com duas pontes acetato unindo cada par de íons metálicos, uma ponte  $\mu$ -oxo, num arranjo triangular planar de sítios de Ferro equivalentes, como mostrado na Figura 4.



**FIGURA 4 :** Estrutura do cluster  $[Fe_3^{III}O(OOCCH_3)_6L_3]NO_3$ .

Estes clusters de Ferro são utilizados como compostos modelos na química bioinorgânica de centros de oxidação de água em cadeias de transporte de elétrons em processos fotossintéticos, ou em proteínas, as quais tem dois ou mais átomos de ferro unidos por pontes  $\mu$ -oxo, tais como hemeretrina e ferritina.

O primeiro composto de valência mista contendo Ferro III e Ferro II foi preparado em 1944 por Chrétien e Lous<sup>21</sup>, como produto da oxidação ao ar de uma solução de acetato de ferro II e ácido acético. O sólido marrom escuro cristalino foi identificado, com base em estudos analíticos, como tendo estrutura similar aos trímeros de Ferro III de Weinland.

Estudos de Polarografia com eletrodo de mercúrio gotejante mostram para estes clusters de valência mista ondas quase-reversíveis, sugerindo decomposição parcial dos produtos de reduções subsequentes<sup>22</sup>.

O cluster de valência mista aquo em piridina forma uma solução marrom escura, da qual rapidamente se obtém um sólido negro, formulado como  $[Fe_2^{III}Fe^{II}O(OOCCH_3)_6(py)_3]py$ <sup>23</sup>. Recristalizações em benzeno resulta no composto  $[Fe_2^{III}Fe^{II}O(OOCCH_3)_6(py)_3]C_6H_6$  e muitos derivados análogos, os quais tem sido estudados por Hendrickson e colaboradores<sup>24,25,26,27</sup>,  $([Fe_2^{III}Fe^{II}O(OOCCH_3)_6(py)_3]S$ , onde S = tolueno, benzeno, acetonitrila, clorofórmio e outros) com relação ao efeito do solvente de hidratação no processo de transferência eletrônica intramolecular. O mais recente trabalho de Hendrickson e colaboradores<sup>28</sup> sugere que há dois tipos de interações intermoleculares presentes nestes clusters: a primeira e claramente a mais forte ocorre entre as unida-



des  $\text{Fe}_3\text{O}$ ; a segunda é a sobreposição dos ligantes piridínicos, sendo ambas afetadas pela molécula de solvente S. Este cluster pode ser considerado como um modelo aproximado de proteínas transportadoras de elétrons, como as Ferredoxinas, cujos resultados de espectroscopia Mössbauer indicam a presença de um par Ferro III/Ferro II delocalizado e um íon de Ferro III localizado, como o encontrado para esta proteína<sup>59</sup>.

As interações entre as unidades  $\text{Fe}_3\text{O}$  e os anéis piridínicos se propagam pelas moléculas do solvente, assim, a natureza deste solvente afeta o estado de valência delocalizado. Resultados teóricos e experimentais<sup>29</sup> indicam que o estado de valência delocalizado ocorre com uma transição de fase, o que pode estar associado a orientação da molécula de solvente.

Esta questão da delocalização da valência é estudada por IV, RMN  $^1\text{H}$ , EPR e espectroscopia Mössbauer. Estudos por espectroscopia no infravermelho com variação de temperatura foram realizados por Cannon e colaboradores<sup>30</sup> para o cluster de valência mista com ponte pivalato  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCMe}_3)_6(\text{py})_3]$ , onde  $\text{Me} = \text{CH}_3$ . As vibrações são atribuídas as duas componentes do estiramento assimétrico  $\nu_{\text{ass}}$  ( $\text{Fe}_3\text{O}$ ), vibração do átomo de oxigênio central no plano<sup>23</sup>. Estas vibrações mostram excepcional dependência com a temperatura, o que é interpretado que o processo de transferência eletrônica está associado ao arranjo triangular da unidade  $\text{Fe}_3\text{O}$  com uma constante de  $10^{11} \text{ s}^{-1}$  a 300 K. Para o cluster na forma oxidada somente uma banda é observada para o estiramento  $\nu_{\text{ass}}$ , estando em  $530 \text{ cm}^{-1}$ . Com a redução de um centro metálico há redução na simetria puntual de  $D_{3h}$  para  $C_{2v}$ , então duas bandas são observadas para este estiramento, o que pode ser visto nas Figuras 7, 9 e 10.

Quando a temperatura varia de 80 a 410 K estas bandas tornam-se largas e a frequência de separação entre elas diminui. Para o cluster de metal misto  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCMe}_3)_6(\text{py})_3]$  o estiramento  $\nu_{\text{ass}}$  varia pouco com a temperatura, quando comparado ao cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCMe}_3)_6(\text{py})_3]$ , o qual apresenta valência localizada na escala de tempo do IV, ou seja, a transferência eletrônica é lenta na escala de tempo desta espectroscopia, mas é rápida na escala de tempo do RMN  $^1\text{H}$ , onde se observa somente uma ressonância das metilas, uma clara

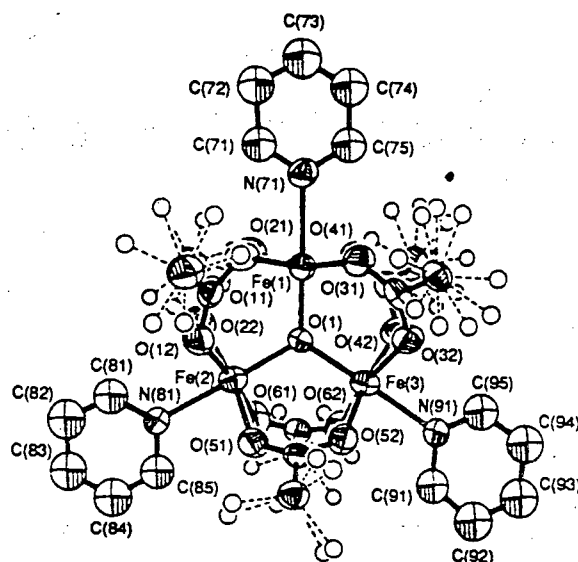
indicação que a troca eletrônica entre os átomos de Ferro é rápida o suficiente para tornar os metais semelhantes.

Estudos realizados por Hendrickson e colaboradores<sup>31</sup> para o cluster de valência mista  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCMe})_6\text{py}_3](\text{py})$  através de RMN e espectroscopia Mössbauer indicam uma constante associada ao processo de transferência eletrônica intramolecular de  $k < 3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  a  $T \approx 173 \text{ K}$  e  $k > 10^7$  a  $T \approx 190 \text{ K}$ .



Na região de 100 - 200 K ocorrem discretas transições de fase com fortes interações cooperativas, e o comportamento de Arrhenius não é mais observado. Rotações das moléculas de piridina não coordenadas estão envolvidas com estas transições de fase, como mostrado por RMN e espalhamento de nêutrons<sup>32</sup>.

A estrutura cristalina obtida para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCMe}_3)_6\text{py}_3]$ , a temperatura ambiente, mostrada na Figura 5, indica que o átomo de Ferro 1 tem distâncias metal-ligante consistente com um átomo de Ferro em estado de oxidação III. Os outros dois apresentam geometrias intermediárias entre as esperadas para Ferro III e Ferro II, mas são cristalograficamente distintos. É observado que o processo de transferência eletrônica envolve o último par<sup>30</sup>.



**FIGURA 5** : Estrutura molecular do cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCMe}_3)_6\text{py}_3]$ , a temperatura ambiente.

Segundo estes estudos realizados por Cannon e colaboradores, os dados de IV devem ser satisfeitos por um modelo no qual dois ou mais átomos de Ferro do cluster são estruturalmente inequivalentes. Em um modelo estático o estado eletrônico fundamental deveria ser expresso como uma mistura de estados de oxidação +2 e +3, obtendo-se um valor médio de 8/3. Estes autores propõem um modelo dinâmico para explicar estes resultados.

A espectroscopia Mössbauer mostra-se muito eficiente na determinação das propriedades eletrônicas destes clusters, possibilitando empregar a classificação de Robin e Day<sup>33</sup>. Estudos realizados por Dziobkowski e colaboradores<sup>34</sup> por espectroscopia Mössbauer abaixo de 200 K sugerem para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$  um sistema eletronicamente localizado, observando-se os dubletos relativos aos Ferro III e Ferro II. Com aumento da temperatura apenas uma linha de absorção larga é observada. A energia de ativação para a transferência eletrônica intramolecular é estimada em 1,3 kcal/mol e a constante extrapolada a temperatura ambiente é  $k \approx 10^9 \text{ s}^{-1}$ , sendo estes clusters intermediários entre Classe III e Classe II.

Estudos de espectroscopia Mössbauer sob pressão são de importância na compreensão não somente da estrutura eletrônica de compostos de Ferro, mas também do mecanismo de redução do Ferro no interior da Terra. A pressão promove alterações no estado de valência delocalizado ("average valence" ou, de forma abreviada, a.v.), o que pode ser justificado em termos de polarização dos orbitais s. Consta na literatura o estudo realizado com o composto  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ <sup>35</sup>, onde acac é o ligante acetilacetato, o qual sofre um processo de redução reversível quando obtém-se espectros Mössbauer de amostra submetida a elevadas pressões. Neste composto a pressão é suficientemente elevada para provocar alterações nos orbitais d, os quais tornam-se energeticamente semelhantes aos orbitais do ligante, facilitando a passagem do elétron do ligante para o metal.

Segundo Gibb<sup>36</sup>, aplicando-se pressões extremas (200.000 atm) há compressão do material e aumento do "overlap" entre as camadas s internas e os orbitais de valência dos ligantes. Isto leva a um aumento na densidade de elétrons s no núcleo e um decréscimo no valor do Deslocamento Isomérico. Este decréscimo no valor do Deslocamento Isomérico tem sido observado em um

grande número de compostos, mas somente confirmado através de cálculos de funções de onda no caso do  $\text{KFeF}_3$ .<sup>37</sup>

Estudos tem sido realizados nos quais os clusters de Valência Mista de Ferro atuam como catalisadores na oxidação de substratos orgânicos, como ciclohexano. Em 1983, Barton e colaboradores<sup>38</sup>, apresentaram um novo sistema biomimético para a oxidação seletiva de hidrocarbonetos à temperatura ambiente. A idéia original era imitar o sistema da enzima CP 450. Muitas oxigenases (enzimas que promovem a reação do oxigênio molecular com substratos, produzindo compostos oxigenados) apresentam em sua composição o citocromo P-450, assim denominado em virtude da banda Soret do derivado que contém CO ocorrer em 450 nm.



Este sistema foi chamado de Gif em homenagem à cidade francesa onde as pesquisas se desenvolveram. O sistema se constitui inicialmente de oxigênio molecular, ácido acético, piridina como solvente, ferro em pó como fonte de elétrons, sulfeto de hidrogênio como catalisador, o qual forma a ligação Fe-S como na enzima. Quando o ferro em pó é tratado com ácido acético e piridina sob argônio, a mistura resultante, após remoção do ferro em pó que não reagiu e adição de adamantano e zinco, leva à oxidação do hidrocarboneto com oxigênio molecular. Claramente a oxidação procede via complexo de ferro. Um composto cristalino e negro foi isolado da reação e identificado como  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{py}_3]$ , o que permitiu testar a hipótese de que esta espécie poderia atuar como catalisador na presença de ácido acético, piridina e agente redutor na oxidação de hidrocarbonetos com oxigênio molecular. Este sistema foi chamado de Gif IV.

Kanai e colaboradores<sup>39</sup> estudaram a oxidação catalítica do estireno e cumeno tendo como catalisador o trinuclear de Ferro III, o qual apresentou atividade catalítica inferior ao similar de valência mista. A distância metal-metal no cluster trinuclear  $\mu$ -oxo de Ferro III de 3,3 Å não permite uma sobreposição adequada dos orbitais dos metais. A substituição de um centro de Ferro III por Ferro II provoca aumento na interação de "superexchange" entre os metais, que segundo estudos magnéticos ocorre preferencialmente via ponte  $\mu$ -oxo.

Compostos de metais mistos de fórmula genérica  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$ , onde  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ , são objeto de estudo <sup>40,41</sup> pois oferecem a oportunidade de investigar propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas decorrentes da presença de um íon metálico divalente.

Os complexos de metais mistos, os clusters isovalentes de  $\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$  e  $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Fe}_2^{\text{III}}$  foram sintetizados pela primeira vez por Weinland e Gusmann, em 1909 <sup>42</sup>. Foram obtidos (acidentalmente) pela reação de cloretos de Cromo VI e de Ferro III em ácido acético. Compostos de metais mistos trivalentes e divalentes são conhecidos somente tendo a combinação de valência  $\text{M}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}$ . Weinland e Holtmeier <sup>43</sup> inicialmente formularam estes compostos como sais contendo uma estrutura trimérica ( $\text{M}_3^{\text{III}}$ ) e uma estrutura monomérica ( $\text{M}^{\text{II}}$ ). Entretanto, Blake e colaboradores <sup>44</sup> mostraram mais tarde, por difração de raios-X e estudos magnéticos, que os produtos do procedimento de Weinland eram clusters trinucleares de fórmula  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$ .

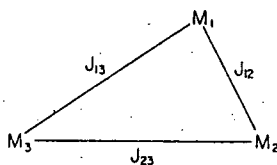
Estes clusters trinucleares atraíram a atenção desde o início, com relação às suas propriedades magnéticas. Os primeiros dados foram obtidos por Rosenbohm em 1919 <sup>45</sup>, e posteriormente seguiu-se uma série de medidas realizadas por Welo, tendo início em 1928 <sup>46</sup>. Embora Welo tenha interpretado seus resultados em termos do modelo mecânico pré-quântico, ele deduziu corretamente a estrutura triangular. Os resultados de Welo são interessantes também pelo fato de ter trabalhado com amostras fornecidas por Weinland.

Estes clusters mostram forte acoplamento antiferromagnético, e o momento magnético medido à temperatura ambiente é consistente com quase um máximo de elétrons emparelhados. Nestes clusters trinucleares há a possibilidade de ocorrer a formação de espécies denominadas spin-frustradas, como resultado da tentativa de acoplamento simultâneo de três spins. (Quando não ocorre intervalência, o sistema, devido ao arranjo triangular, é considerado intrinsecamente frustrado). O fenômeno da frustração de spin, como todo fenômeno magnético, apresenta dependência com a temperatura, e um sistema magneticamente frustrado à temperatura de hélio líquido é conhecido como Vidro de Spin, fascinante tópico na física da matéria condensada, desenvolvido na década de setenta <sup>47</sup>. Os sistemas do tipo Vidro de Spin apresentam como características calor especí-

fico linear, magnetização dependente da temperatura e anomalias nas medidas de EPR.

A reavaliação das medidas de Susceptibilidade Magnética de clusters de valência mista de Manganês, de fórmula  $[\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{py})_3]$ , realizadas por G. Christou e D. N. Hendrickson <sup>48</sup> estabeleceram o estado fundamental como  $S = 3/2$ , confirmando forte acoplamento antiferromagnético.

Estes clusters trinucleares permitem examinar criticamente as teorias de "exchange" magnético entre os metais. Há também a possibilidade de estudos teóricos e experimentais da natureza das interações cooperativas no estado sólido. Os complexos de Ferro estão entre os mais estudados desta classe de trímeros. O Hamiltoniano isotrópico de Heisenberg  $H = -2J\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j$  não é adequado para descrever as interações de "exchange" presentes nestes complexos. Grande variedade de teorias tem sido propostas: interações de exchange interclusters, bi-quadrática e de ressonância tem sido sugeridas para descrever a estrutura eletrônica destes clusters. Quando três centros paramagnéticos estão interagindo magneticamente, uma variedade de geometrias de "exchange" são possíveis. A Figura 6 mostra uma típica configuração trimérica. O Hamiltoniano de Spin para a configuração trimérica generalizada é :  $H = -2J_{12}\mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_2 - 2J_{23}\mathbf{S}_2\cdot\mathbf{S}_3 - 2J_{13}\mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_3$ .



**FIGURA 6** : Esquema de interação magnética no cluster  $[\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ .

Num arranjo equilátero, como mostrado na Figura anterior, se a interação de "exchange" entre os íons de Ferro (1) e (2) são antiferromagnéticas, o terceiro íon de Ferro sente simultaneamente spins paralelos e anti-paralelos, sendo assim, a minimização de energia com o emparelhamento anti-paralelo de três spins

simultaneamente, leva ao fenômeno da Frustração de Spin. O termo frustração reflete os conflitos a nível microscópico a que é levado o sistema quando seus momentos magnéticos tendem a responder a interações antagônicas, como nestes clusters trinucleares.

Neste trabalho relatamos o estudo realizado com os clusters  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$  onde  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ , *p*-cianopiridina (cnpy), *p*-acetilpiridina (acpy), *p*-cloropiridina (clpy), *p*-formilpiridina (ppco), piridina (py), *p*-metilpiridina (ppic) e *p*-tercbutilpiridina (tbpv), com os quais observou-se mudança nas propriedades espectroscópicas ao se variar o ligante L. Realizou-se correlações entre propriedades espectroscópicas, eletroquímicas e parâmetros Mössbauer com o pKa do ligante. O estudo com os clusters de valência mista  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]$  onde  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$  e py, e de metais mistos  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$ , onde  $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{Co}$  e  $\text{Ni}$  forneceu informações a respeito do processo de transferência eletrônica intramolecular e interessantes estudos de espectroscopia Mössbauer sob pressão. Apresentamos os resultados de espectroscopia Mössbauer sob pressão e seu efeito na delocalização eletrônica e discutimos em termos de polarização dos orbitais s.

## CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiais, métodos e equipamentos.

Os clusters foram preparados com reagentes Aldrich e Merck e apresentaram resultados satisfatórios de análise elementar, que podem ser vistos nas Tabelas 2 e 3. Espectros na região do IV foram obtidos em KBr em um espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR 16 PC. Medidas de espectroscopia UV-VIS foram obtidas em etanol, em um espectrofotômetro HITACHI modelo U-3000. As medidas voltamétricas para os clusters da série  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ , foram realizadas em um voltâmetro cíclico da Bioanalytical System Inc, modelo CV-27, acoplado a uma registradora X-Y da Houston Instruments, mod. Omnigraf 100. Foi utilizado um sistema de três eletrodos, sendo o de trabalho carbono vítreo, de referência calomelano e o auxiliar de platina. Os voltamogramas foram obtidos em solução de acetonitrila, deaerada com Argônio ultra-puro, utilizando  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NPF}_6$  como eletrólito suporte e ferroceno como padrão interno. Para os clusters  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\cdot\text{NO}_3$  onde  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{py}$  e  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  os voltamogramas foram obtidos em um potenciostato MQPG-01, da Microquímica, empregando-se eletrodo de trabalho carbono vítreo, de referência Ag/AgCl e o auxiliar de platina, em solução aquosa, utilizando KCl como eletrólito suporte. Espectros Mössbauer foram obtidos de amostras sólidas em um equipamento Wissel, operando a aceleração constante, usando uma fonte radioativa de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Ródio, com intensidade inicial de 10 mCi e 0,28 mm/s de largura de linha quando medido contra um absorvedor de nitroprussiato de sódio. Os espectros foram obtidos para todas as amostras a 298 e 115 K. Para o cluster de valência mista na forma aquo foram obtidos espectros a 228 K empregando-se uma mistura criogênica de gelo seco e etanol. Para alguns clusters foram obtidos espectros Mössbauer sob pressão em temperaturas de 298, 228 e 115 K. Para tal, usou-se uma cela de aço dotada de janelas de acrílico com diâmetro de 5 mm. A pressão sobre a amostra, considerando a força exercida sobre os parafusos da cela foi estimada em  $1 \times 10^9$  Pa. Os valores de Deslocamento Isomérico ( $\delta$ ) são dados em relação ao  $\alpha$ -ferro, à temperatura am-



biente. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  foram obtidos em um equipamento Bruker, 200 MHz, em  $\text{D}_2\text{O}$  e  $\text{CDCl}_3$ , utilizando tetrametilsilano como padrão interno. As medidas de Momento Magnético foram feitas de amostras no estado sólido, devidamente compactadas em tubos de vidro Pyrex, em uma balança de torção Johnson Mathey, utilizando-se  $\text{HgCo}(\text{CNS})_4$  como padrão interno, à temperatura ambiente. Os difratogramas de pó foram obtidos em um Difratômetro Philips, X-Pert, utilizando-se geometria Bragg-Bretano, com radiação de cobre ( $K_{\alpha 1}$ ,  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$  e  $K_{\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$ ), com faixa de leitura de  $2\theta$  de 5 a  $50^\circ$ . Espectros de EPR foram obtidos de amostras sólidas, firmemente acomodadas em tubos de quartzo, em um equipamento da Bruker, modelo ESP 300E, a 77 e 300K, com a colaboração do prof. Dr. Antônio Sálvio Mangrich, do Lab. EPR- UFPR.

## **CAPÍTULO 3 : RESULTADOS E DISCUSSÃO.**

### **3.0. Síntese e Caracterização dos clusters.**

#### **3.0.1. Síntese dos clusters de fórmula $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ onde L é um ligante N-heterocíclico.**

O cluster de partida  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$  foi obtido segundo método de Cannon<sup>50</sup>, reagindo-se nitrato férrico nonahidratado e acetato de sódio trihidratado, em meio aquoso, obtendo-se rendimento de 74%. As reações do cluster na forma aquo com os ligantes N-heterocíclicos foram feitas empregando-se excesso de ligante. Os clusters foram precipitados e lavados com etanol. Os rendimentos obtidos estão na Tabela 1. Os resultados de análise elementar (C,H,N) mostram-se compatíveis com as fórmulas moleculares propostas, o que pode ser visto na Tabela 2.

#### **3.0.2. Síntese de clusters de valência mista $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]$ onde L = $\text{H}_2\text{O}$ e py, de metais mistos $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$ , onde M = Mn, Co e Ni e clusters com ponte bromoacetato.**

Os clusters de valência mista foram preparados de acordo com método de Brown.<sup>34</sup> O cluster na forma aquo foi obtido pela reação de sulfato ferroso heptahidratado com acetato de sódio em ácido acético glacial e meio aquoso, com rendimento de 25%. Vale salientar que a estabilidade do cluster, na forma III III II é maior em solução que no estado sólido. O cluster com piridina foi obtido fazendo-se reagir o cluster na forma aquo com piridina por trinta minutos, em atmosfera de nitrogênio, obtendo-se um sólido escuro com rendimento de 84%.

Os clusters de metais mistos foram obtidos de acordo com Blake<sup>41</sup>, fazendo-se reagir o sal do metal divalente com acetato de sódio em meio aquoso, obtendo-se sólidos com tonalidades de marrom e rendimentos em torno de 90%.

O cluster de valência mista com ponte bromoacetato, de fórmula  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{BrOAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$  foi sintetizado adicionando-se ácido bromoacéti-

co a uma solução aquosa de ácido acético glacial, ajustando-se o pH em 6 com solução de NaOH, e reagindo-se com sulfato ferroso heptahidratado, obtendo-se um produto negro, semi-cristalino em forma de placas, com rendimento de 40 %. O cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{Br})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  foi sintetizado de maneira similar ao análogo de valência mista, apenas substituindo o sulfato ferroso por nitrato férrico nonahidratado, obtendo-se um produto avermelhado, com rendimento de 55%.

### 3.0.3. Rendimentos.

**TABELA 1** : Rendimentos obtidos nas sínteses dos clusters  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ , onde L é o ligante N-heterocíclico.

L	pKa	cor do complexo	Rendimento (%)
cnpy	1,86	marron	15
acpy	3,60	verde	74
clpy	3,83	marron	45
ppco	5,00	marron	76
py	5,28	verde	73
ppic	5,98	verde	61
tbpy	6,14	verde	47

### 3.1. Análise Elementar (CHN)

**TABELA 2** : Resultados de Análise Elementar para os clusters  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ , onde os dados experimentais estão entre parênteses.

L	C(%)	H(%)	N(%)
cnpy	38,5 (39,5)	3,2 (3,3)	10,4 (10,7)
acpy	40,2 (40,1)	4,0 (4,0)	5,6 (5,8)
clpy	34,4 (34,5)	3,2 (3,2)	5,7 (6,0)
ppco	38,1 (39,1)	3,5 (3,6)	6,3 (6,1)
py	37,6 (37,9)	4,0 (4,1)	6,4 (6,5)
ppic	38,8 (38,6)	4,5 (4,8)	5,6 (5,8)
tbpy	45,6 (45,6)	5,4 (5,7)	5,5 (5,6)

**TABELA 3** : Resultados de Análise Elementar para os clusters de Valência Mista e de Metais Mistos, onde os dados experimentais estão entre parênteses.

CLUSTER	C(%)	H(%)	N(%)
$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$	22,8 (22,6)	4,4 (4,2)	0,0 (--)
$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3]$	41,8 (41,8)	4,3 (4,3)	5,4 (5,7)
$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{BrOAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$	13,5 (13,3)	1,7 (1,6)	0,0 (--)
$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$	22,3 (22,1)	4,7 (4,4)	0,0 (--)
$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$	22,2 (22,0)	4,6 (4,4)	0,0 (--)
$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$	22,1 (22,2)	4,6 (4,5)	0,0 (--)

### 3.2. Espectroscopia no Infravermelho.

Espectros na região do IV ( $300-2000\text{ cm}^{-1}$ ), para os clusters estão sumarizados nas Tabelas 4 e 5, e mostram predominância dos modos vibracionais dos grupos acetato em ponte, como os estiramentos simétricos e assimétricos do grupo carboxilato, que ocorrem aproximadamente em  $1.440\text{ cm}^{-1}$  e  $1.560\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Os ligantes *p*-substituídos apresentam sinal de absorção entre  $835-840\text{ cm}^{-1}$ . Para o cluster de valência mista com ponte bromoacetato há uma banda em  $1242\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo vibracional  $\text{CH}_2 - \text{Br}$ , e ausente no cluster com ponte acetato.

Para os clusters de valência mista e de metais mistos, a substituição de um Fe III por Fe II ou outro metal divalente provoca redução na simetria puntual do metal de  $D_{3h}$  para  $C_{2v}$ , quebrando a degenerescência do estiramento assimétrico  $\text{Fe}_3\text{O}$ , e então duas bandas são observadas.

Na Figura 7 apresentamos os espectros na região do IR para os clusters  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ . Em cada um dos casos nota-se a presença dos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo carboxilato (região de  $1400-1600\text{ cm}^{-1}$ ) e o estiramento assimétrico da unidade  $\text{M}_3\text{O}$  (região de  $500-700\text{ cm}^{-1}$ ).

Como mostra a Figura 7, não há apreciável variação na posição dos estiramentos dos grupos carboxilatos para os três compostos. Basicamente duas bandas intensas são vistas nesta região de  $1400$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$ . A separação entre estes estiramentos do grupo carboxilato ( $\Delta$ ) é maior para o cluster de metal misto com Cobalto ( $168\text{ cm}^{-1}$ ).

A região do estiramento assimétrico  $\text{M}_3\text{O}$  é mais relevante. O cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$  mostra somente um estiramento, o qual é marcado com a letra A no espectro, e atribuído ao estiramento assimétrico  $\nu_{\text{ass}}(\text{Fe}_3\text{O})$ , estando na região de  $530\text{ cm}^{-1}$ , identificado por Cannon e colaboradores para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+^{51}$ . O cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$  exibe duas bandas, marcadas com as letras B e C. O cluster de valência mista  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$  também exibe estas duas bandas, podendo-se concluir que os clusters de metais mistos e de valência mista apresentam-se

menos simétricos que o cluster totalmente oxidado, e estão eletronicamente localizados na escala de tempo desta espectroscopia. Sendo assim, a velocidade de transferência eletrônica intramolecular deve ser superior a  $10^{-12} \text{ s}^{-1}$ .

O modo vibracional mais ilustrativo do processo de transferência eletrônica é o estiramento assimétrico  $\nu_{\text{ass}}$  ( $\text{Fe}_3\text{O}$ ). No cluster simétrico  $[\text{M}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ , Cannon e colaboradores tem atribuído este modo vibracional para a banda em  $660 \text{ cm}^{-1}$  para carboxilatos de Cromo III e em  $609 \text{ cm}^{-1}$  para carboxilatos de Ferro. Esta atribuição difere de outras presentes na literatura, que indicam para este estiramento  $\text{Fe}_3\text{O}$  as bandas em 588, 526 e  $520 \text{ cm}^{-1}$ .

Neste trabalho, atribuímos ao estiramento  $\text{M}_3\text{O}$  a banda em aproximadamente  $530 \text{ cm}^{-1}$  sendo que para os clusters de valência mista e de metais mistos a quebra de degenerescência origina uma banda em  $560 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída também ao estiramento  $\text{M}_3\text{O}$ . Há também para estes clusters de metais e valência mistos uma banda em  $700 \text{ cm}^{-1}$  (marcada com a letra D nos espectros), ausente no cluster  $\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}$  e também atribuída ao estiramento assimétrico  $\text{M}_3\text{O}$ . Os resultados obtidos coincidem com os encontrados por Cannon<sup>30</sup> realizados com variação de temperatura para o cluster de valência mista  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCMe}_3)_6\text{py}_3]$ , onde  $\text{M} = \text{CH}_3$ .

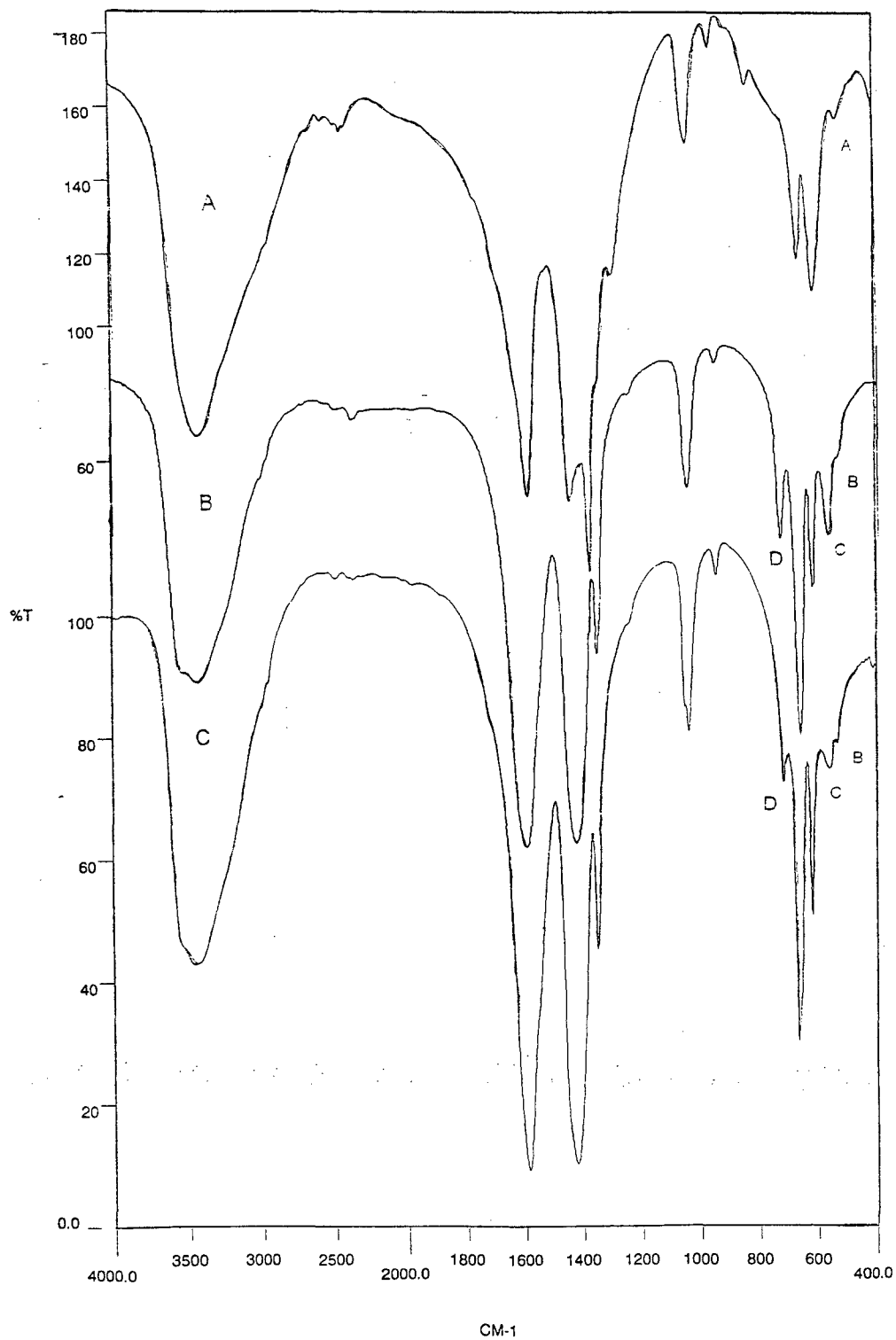
**TABELA 4** : Resultados de espectroscopia no IV para os clusters  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ , onde L é um ligante N-heterocíclico, em  $\text{cm}^{-1}$ , em KBr.

$\nu$ / L	cnpy	acpy	clpy	ppco	py	ppic	tbpy	H <sub>2</sub> O
$\nu_{\text{ass}}(\text{M}_3\text{O})$	530	—	520	530	525	520	520	530
$\nu_{\text{ass}}(\text{COO})$	1580	1580	1620	1590	1600	1590	1590	1580
$\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$	1445	1430	1480	1430	1450	1440	1440	1430
$\nu(\text{C-C})$	940	—	—	925	940	940	950	930
bend (CO <sub>2</sub> )	660	650	650	650	670	660	660	665
bend (CO <sub>2</sub> )	600	600	620	610	620	610	600	620
sim bend (CH <sub>3</sub> )	1345	1350	1350	1340	1350	1350	1340	1350
rock (CH <sub>3</sub> )	1020	1010	1010	1015	1020	1030	1020	1030
rock (CH <sub>3</sub> )	1380	1350	1380	1370	1390	1380	1370	1380
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1070	1050	1070	1050	1050	1045	1060	1050
py	1220	1210	1230	1215	1220	1210	1220	—
py	700	690	690	700	705	710	700	—
py <i>p</i> -subst.	830	820	840	835	—	820	840	—

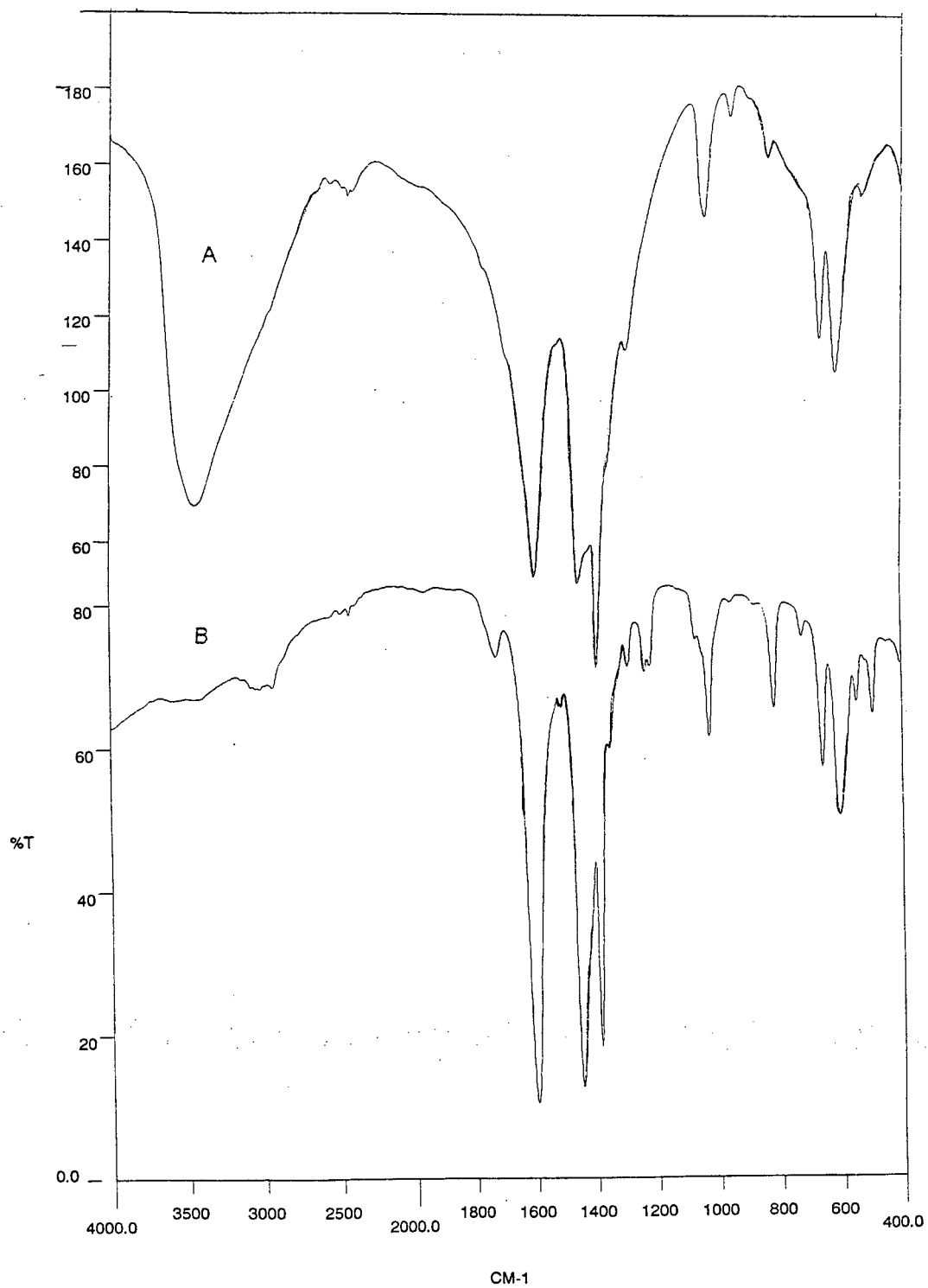
**TABELA 5** : Resultados de espectroscopia no IV para os clusters de Valência Mista  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6\text{py}_3]$  e de Metais Mistos  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , onde M = Mn, Co e Ni.

$\nu$ Cluster ( $\text{cm}^{-1}$ )	$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$			$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6\text{L}_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}$	
	M = Mn	M = Co	M = Ni	L = $\text{H}_2\text{O}$	L = py
$\nu_{\text{ass}}(\text{M}_3\text{O})$	530	530	530	530 560	520 560
$\nu_{\text{ass}}(\text{COO})$	1588	1590	1588	1575	1588
$\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$	1420	1422	1422	1425	1430
$\nu(\text{C-C})$	942	942	944	935	930
bend (COO)	662	664	666	662	660
bend (COO)	618	620	620	608	615
sim bend ( $\text{CH}_3$ )	1348	1350	1350	1348	1350
$\nu_{\text{rock}}(\text{CH}_3)$	1036	1038	1040	1028	1030
$\nu$ py	--	--	--	--	1220
$\nu$ py	--	--	--	--	690

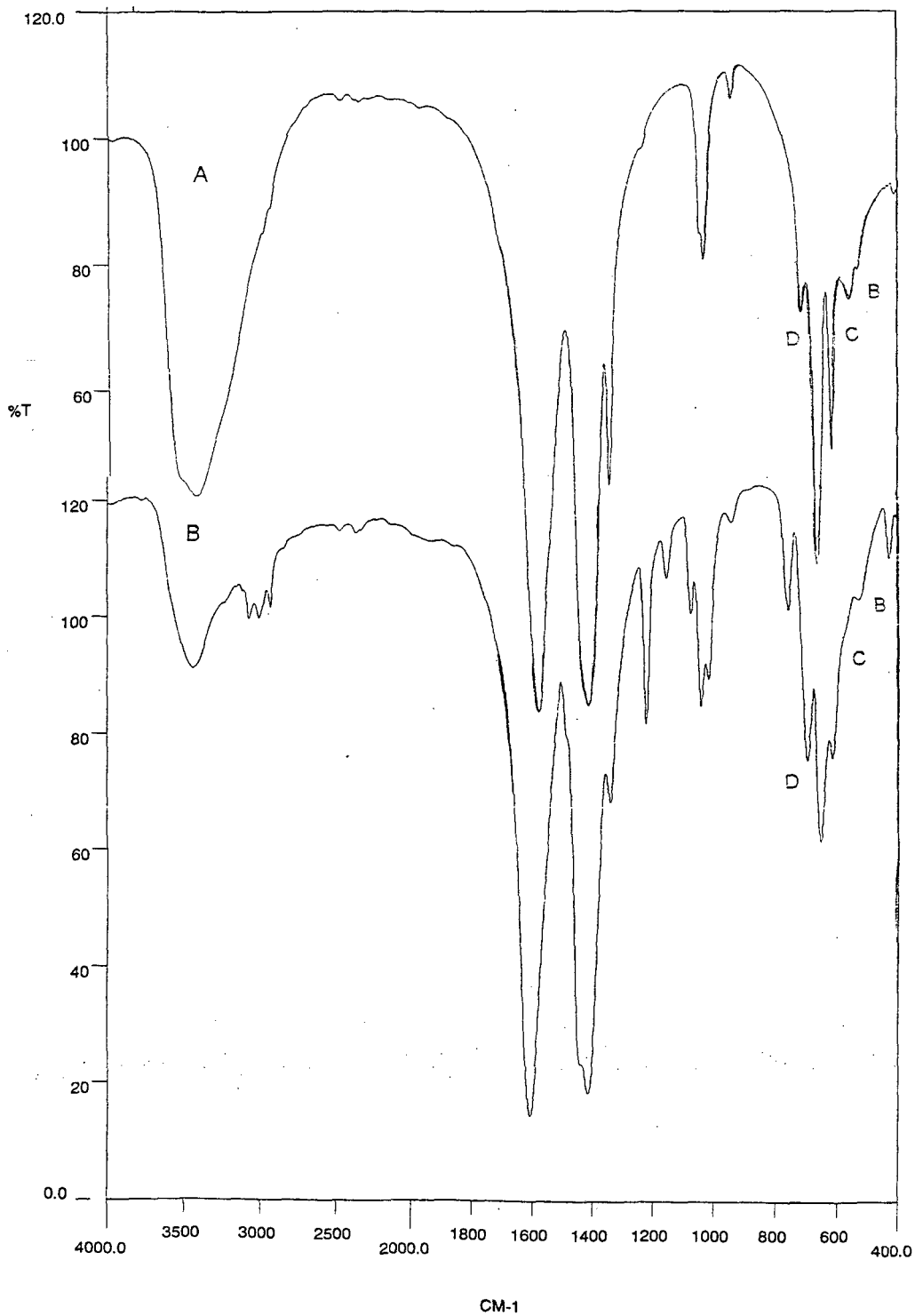




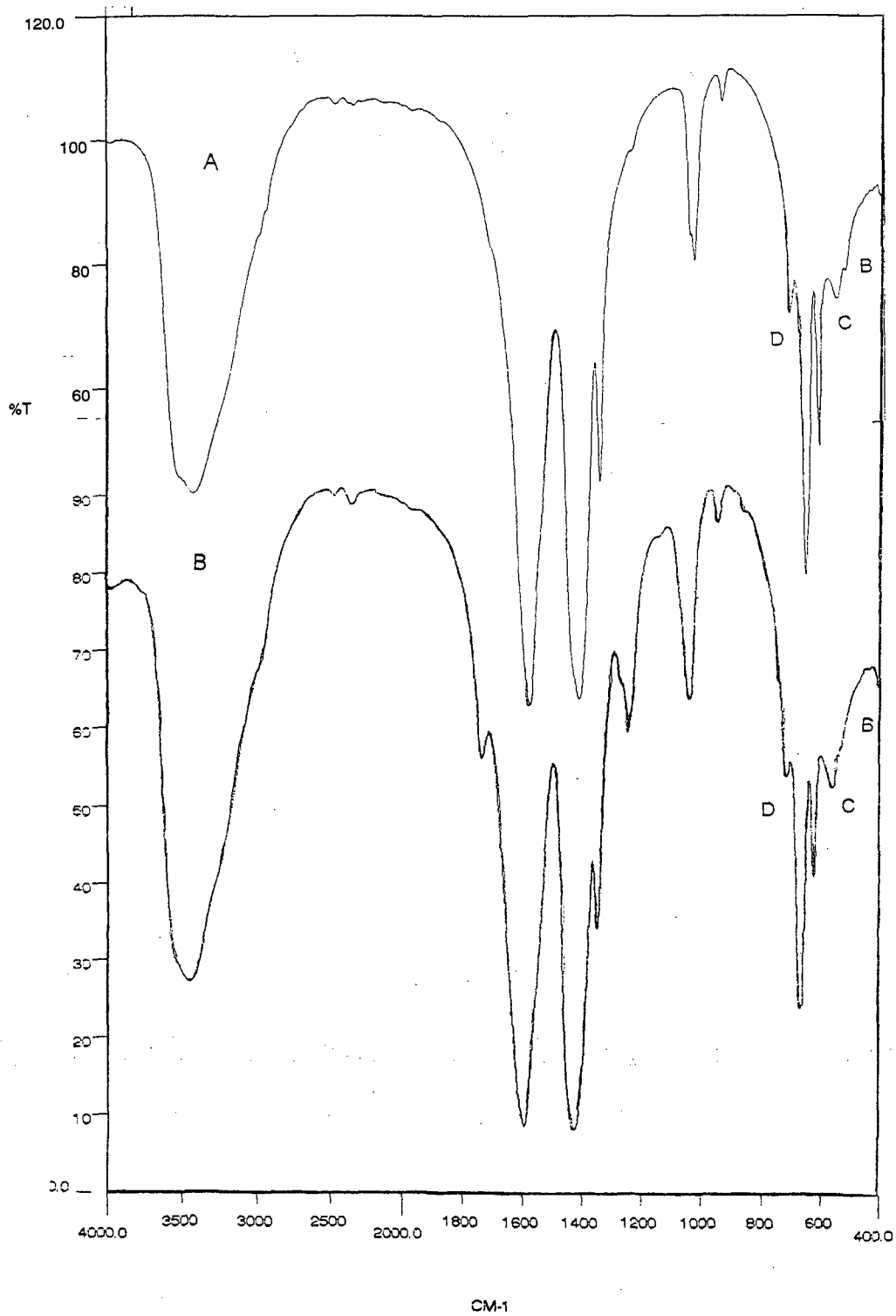
**FIGURA 7 :** Espectros no IV para os clusters a)  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$   
 b)  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e c)  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



**FIGURA 8 :** Espectros no IV para os clusters a)  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$  e b)  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{acpy})_3]\text{NO}_3$ .



**FIGURA 9 :** Espectro no IV para os clusters a)  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e b)  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{py}_3]$ .



**FIGURA 10** : Espectros no IV para os clusters a)  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e b)  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{BrOAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.3. Espectroscopia Eletrônica.

Os clusters de fórmula genérica  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$  onde L é um ligante N-heterocíclico, absorvem luz fortemente na região do UV próximo (banda larga e intensa em aproximadamente 330 nm), e na região do ultravioleta, relativa a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ , e atribuída ao ligante N-heterocíclico.

A alta absorvidade na região do UV-próximo é relativo a ponte  $\mu$ -oxo, como nos compostos  $[(\text{bpy})_2\text{ClRuORuCl}(\text{bpy})_2]^{2+}$ , onde bpy é o ligante 4,4'-bipiridina. Esta banda de intensa absorção pode ser atribuída a transições entre os níveis que surgem da mistura d  $\pi$  (Ru) - p(O)<sup>52</sup>.

O espectro eletrônico da Met-hemeretrina e do complexo análogo ( $\mu$ -oxo)bis( $\mu$ -carboxilato)diferro (III) são bastantes similares. Baseados em estudos de Dicroísmo Circular com variação de temperatura, Solomon e colaboradores<sup>53</sup> atribuíram para a banda intensa no UV a transição de transferência de carga oxo  $\rightarrow$  Ferro III.

Propomos uma correlação entre o  $\lambda_{\text{máx}}$  da banda na região do UV próximo (atribuída a uma transição de transferência de carga  $\mu$ -oxo  $\rightarrow$  FeIII) e o pKa do ligante N-heterocíclico (Figura 12). Esta correlação é uma maneira indireta de se investigar o efeito do poder  $\sigma$ -doador do ligante sobre a estrutura eletrônica do metal. Nota-se que com aumento do poder  $\sigma$ -doador do ligante a LMCT  $\mu$ -oxo  $\rightarrow$  FeIII ocorre em região de maior energia, dada em kilo Kaiser (onde 1 kK = 37,2 nm). Isto pode ser explicado pois com o aumento do poder  $\sigma$ -doador do ligante o metal passa a exigir menos densidade eletrônica via ponte  $\mu$ -oxo, assim, a transição  $\mu$ -oxo  $\rightarrow$  FeIII ocorre em região de maior energia.

**TABELA 6** : Resultados de espectroscopia eletrônica para os clusters  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ , onde L é um ligante N-heterocíclico.

L	pKa	ETC (kK) $\mu\text{-oxo}\rightarrow\text{Fe(III)}$	$\epsilon_{\text{max}} (10^3) \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
H <sub>2</sub> O	----	32.05	3.75
cnpy	1.86	29.41	6.27
acpy	3.60	30.12	7.11
clpy	3.83	30.30	2.75
ppco	5.00	30.03	5.36
py	5.28	32.05	6.85
ppic	5.98	32.47	6.78
tbpy	6.14	31.85	6.14

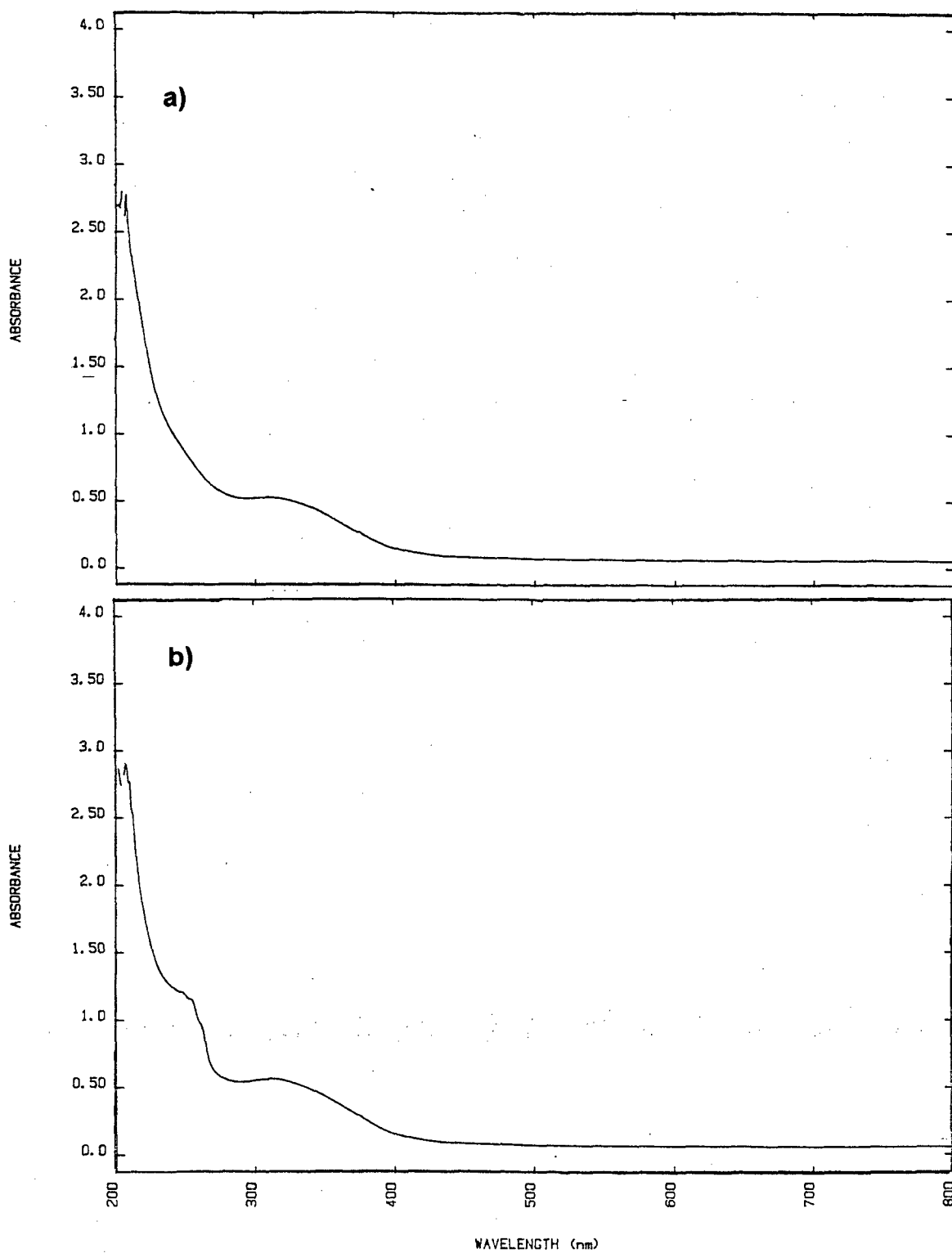


FIGURA 11 : Espectro UV-VIS para os clusters a)  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$  e b)  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{tbpy})_3]\text{NO}_3$ .

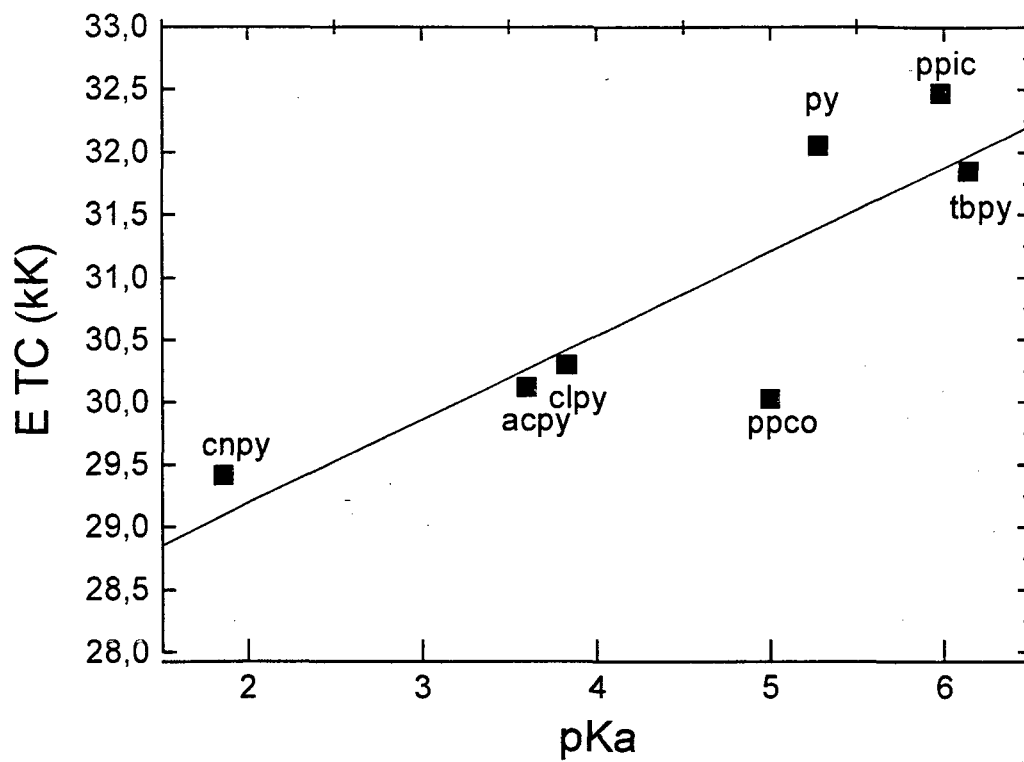


FIGURA 12 : Correlação entre energia da banda LMCT ( $E_{TC}$ ) e pKa para os clusters da série  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ .



### 3.4. Voltametria Cíclica.

Os voltamogramas cíclicos para os clusters da série  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$  apresentaram um comportamento bastante similar. É visto na Figura 13 o voltamograma cíclico para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{cnpy})_3]\text{NO}_3$ , o qual apresenta três ondas catódicas relativas aos processos de redução a)  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ , b)  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ , c)  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ , sendo o primeiro processo quasi-reversível. Sugere-se que a redução sucessiva dos centros metálicos favoreça fenômenos de adsorção na superfície do eletrodo, os quais estão associados à irreversibilidade dos dois outros processos redox.

A correlação entre o potencial de redução para o processo mais reversível ( $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ ) não foi satisfatória incluindo todos os clusters, devido a presença de influência mútua dos efeitos  $\sigma$  e  $\pi$ , também observado por espectroscopia Mössbauer, através da correlação Desdobramento Quadrupolar ( $\Delta$ ) e Deslocamento Isomérico ( $\delta$ ) que pode ser vista na Figura 19. Assim, correlacionamos apenas os potenciais dos clusters com ligantes  $\sigma$  doadores (ppic e tppy) e ligantes  $\pi$  aceptores (cnpy e clpy). Os ligantes com características intermediárias não foram considerados. A correlação é vista na Figura 14.

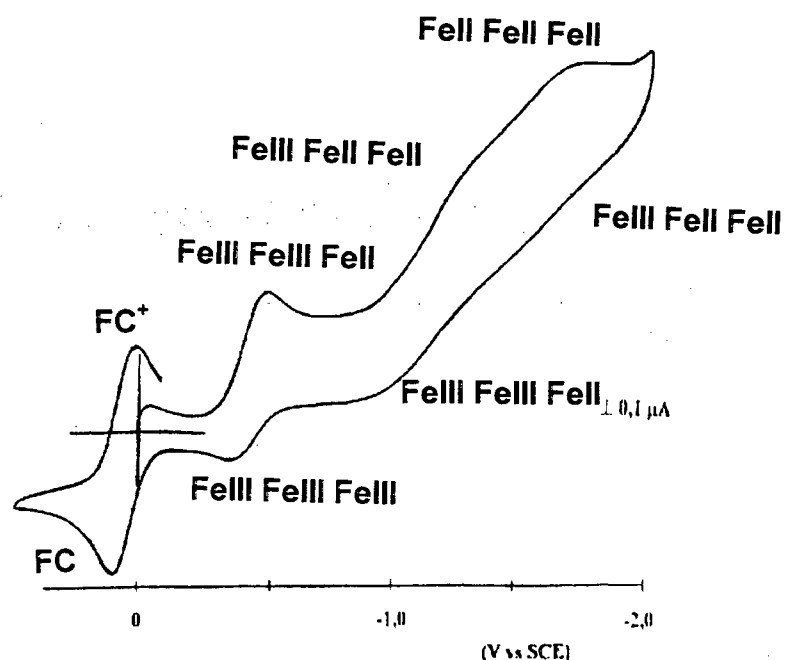


FIGURA 13 : Voltamograma Cíclico para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{cnpy})_3]\text{NO}_3$

TABELA 7 : Potencial de redução para o processo redox  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}} + 1 e^- \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$  em V vs Ferroceno.

L	pKa	$E_{\text{pc}}$ (V vs Ferroceno)
cnpy	1,86	-0,38
clpy	3,85	-0,39
ppic	5,98	-0,41
tbpy	6,14	-0,41

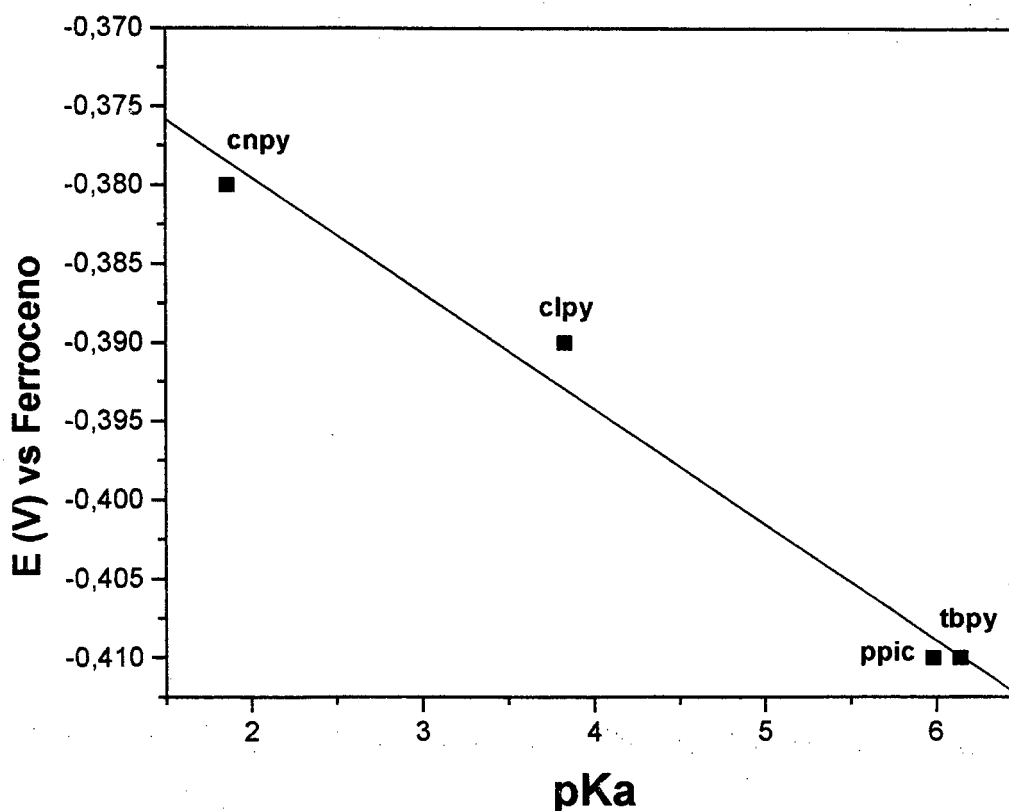


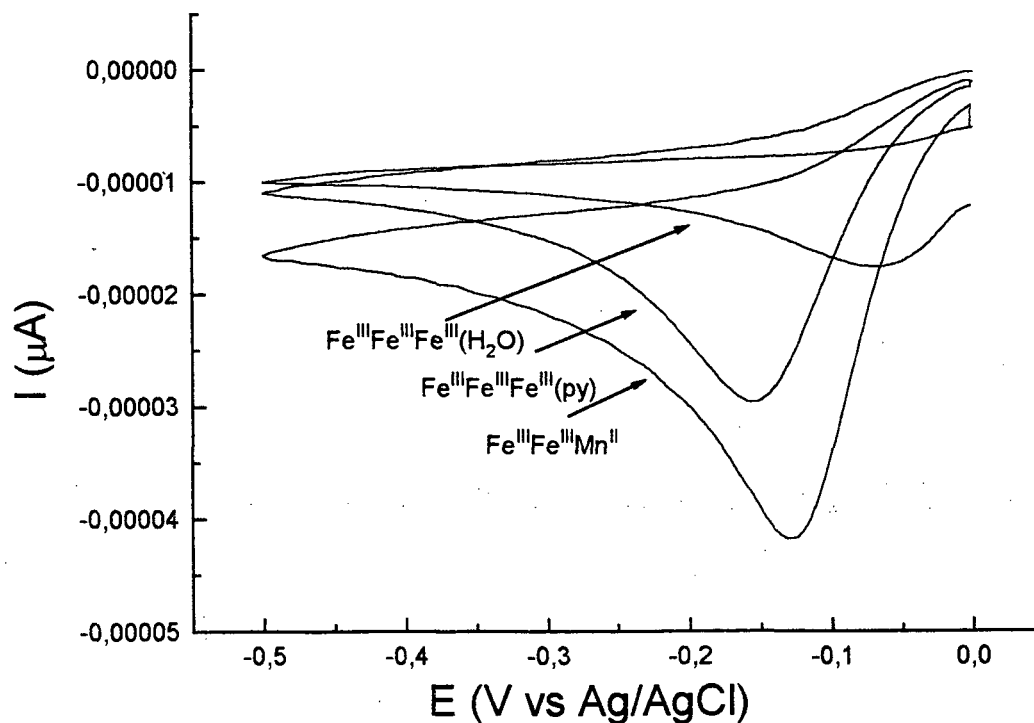
FIGURA 14 : Correlação entre  $E_{\text{pc}}$  e pKa para os clusters da série  $[\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ , onde L é um ligante N-heterocíclico.

Os resultados eletroquímicos correlacionados com o pKa do ligante indicam que há tendência de queda no potencial de redução com o aumento do pKa, pois aumentando-se o poder  $\sigma$ -doador do ligante (maior pKa) a ligação  $\text{L} \rightarrow \text{M}$  é favorecida, e o potencial de redução do metal torna-se mais negativo.

Na Tabela 8 apresentamos os resultados eletroquímicos obtidos em solução aquosa para os clusters  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{py})_3]\text{NO}_3$  e  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , sendo a sobreposição dos voltamogramas apresentada na Figura 15.

**TABELA 8** : Potencial de redução para o processo redox  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$  em V vs Ag/AgCl.

CLUSTER	$E_{pc}$ (V vs Ag/AgCl)
$[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$	-0,065
$[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{py})_3]\text{NO}_3$	-0,157
$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-0,129



**FIGURA 15** : Sobreposição dos voltamogramas.

A substituição de água por piridina no cluster aquo  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ , provoca aumento do potencial de redução do metal para o processo  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ , devido à maior habilidade  $\sigma$ -doadora da piridina em relação à água. No cluster de metal misto com Manganês,  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  nota-se que a substituição de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  por  $\text{Mn}^{\text{II}}$  provoca aumento do potencial de redução do Ferro. O Manganês doa elétrons para o Ferro, aumentando a interação magnética, dificultando o recebimento de elétrons via eletrodo, tornando o potencial de redução mais negativo para o cluster de metal misto em relação ao cluster aquo.

### 3.5. Espectroscopia Mössbauer.

#### 3.5.1. Clusters trinucleares com ligantes N-heterocíclicos.

Espectros Mössbauer da série de clusters em estudo podem ser vistos na Figura 16. Os espectros dos clusters de fórmula genérica  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ , apresentam dubletos assimétricos com Deslocamentos Isoméricos ( $\delta$ ) próximos de 0,38 mm/s (referido ao  $\alpha$ -ferro) à temperatura ambiente, e Desdobramento Quadrupolar ( $\Delta$ ) na faixa de 0,59 a 0,80 mm/s, sendo os Deslocamentos Isoméricos característicos de sítios de Ferro III alto spin.

As assimetrias dos dubletos são pouco dependentes da orientação do raio gama (indicando um fraco efeito de textura), mas principalmente dependentes da temperatura. A dependência da assimetria do dubleto com a temperatura é atribuída ao efeito Goldanskii-Karayagin (G-K). A presença do efeito G-K ao longo da série de clusters com diferentes ligantes é uma evidência do forte desvio da simetria octaédrica no sítio metálico, assim as ligações químicas do átomo de Ferro com os ligantes L são diferentes (e provavelmente mais fracas) do que com as pontes  $\mu$ -oxo e acetato.

Para os clusters de Ferro III da série  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ , modificando o ligante, a energia de separação entre os orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$  é também modificada. O resultado é que em geral o poder  $\sigma$  doador do ligante aumenta a energia dos orbitais  $e_g$ , enquanto o poder  $\pi$  acceptor diminui a energia dos orbitais  $t_{2g}$ , então a separação entre os orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$  pode ser expressa como a soma dos efeitos  $\sigma$  e  $\pi$ <sup>54</sup>.

Na Figura 17 A correlacionamos os valores de Deslocamento Isomérico ( $\delta$ ) para os clusters da série como função do pKa dos ligantes correspondentes. Nota-se que a variação no  $\delta$  não é significativa. Este resultado pode ser compreendido estabelecendo-se a relação  $\delta \propto (\sigma + \pi)$ . Então, com aumento do pKa, na direção cnpy a tppy, aumenta-se a capacidade  $\sigma$  doadora mas decresce a capacidade  $\pi$  receptora na mesma proporção.

Toma et al<sup>55</sup> observaram um significativo decréscimo do  $\delta$  com o aumento do pKa para complexos de Ferro II. Em se tratando de Ferro II, um aumento do

poder  $\sigma$  doador causa aumento na habilidade  $\pi$  aceptora, onde a retrodoação  $\pi$  do metal para o ligante é observada ( $\pi$  M $\rightarrow$ L).

A ausência de variação no Deslocamento Isomérico com pKa, na série estudada, sugere um comportamento destes clusters similar aos complexos [Fe(dmgh)<sub>2</sub>(4-aminopiridina)<sub>2</sub>] e [Fe(dmgh)<sub>2</sub>(4-cianopiridina)<sub>2</sub>], estudados por Shafranskii<sup>56</sup> e denominadas de "antípodas eletrônicas". Nestes complexos de Ferro II os valores de Deslocamento Isomérico para os dois é igual a 0,27 mm/s, o que pode ser explicado considerando-se que o Deslocamento Isomérico depende da soma da influência doadora e receptora dos elétrons. Na série de clusters estudada, para o cluster com cnpy o  $\delta$  é devido ao poder  $\pi$  receptor, o qual no cluster com tbpy é compensado pela capacidade  $\sigma$  doadora do substituinte.

O Desdobramento Quadrupolar ( $\Delta$ ) está associado com a natureza, simetria e distribuição espacial dos ligantes ao redor do átomo de Ferro, e também às habilidades doadoras e aceptoras, pela relação  $\Delta \propto (\sigma - \pi)$ . Assim como feita com o Deslocamento Isomérico, a correlação entre Desdobramento Quadrupolar e pKa foi proposta. Aumentando-se o pKa há tendência de aumento do  $\Delta$ , visto na Figura 17 B. Portanto, um aumento na capacidade  $\sigma$  doadora promove um aumento da assimetria molecular, o que está traduzido como uma inclinação positiva da curva. A intensidade do valor de  $\Delta$  observada para o cluster com tbpy indica que este cluster contendo ligante com maior capacidade  $\sigma$  doadora da série (maior pKa) apresenta maior assimetria e diferentes comprimentos para as ligações Fe-N e Fe-O. A ausência de efeito G-K para o cluster com cnpy indica que as ligações Fe-N e Fe-O tenham comprimentos semelhantes.

O cluster com tbpy merece uma discussão especial. Seus espectros Mössbauer obtidos a 298 e 115 K são mostrados na Figura 16e e 16f. A 115 K o espectro mostra somente um dubleto com linhas finas (Tabela 9) com uma absorção Mössbauer dez vezes maior que aquela à temperatura ambiente. A 298 K o espectro mostra claramente evidências de mais de um dubleto, e foi ajustado como tendo dois dubletos e um terceiro com linhas bem alargadas.

Para compreender mais sobre o cluster com tbpy, realizou-se medidas de DSC. Dois picos de absorção endotérmicos são observados a 268,8 e 280,5 K

(ver detalhes na Figura 18). O primeiro pico apresenta  $\Delta H = -0,57$  cal/g e o segundo  $\Delta H = -61,21$  kcal/g. Em contraste, a análise de DSC para o cluster com cnpy não indica nenhum sinal de absorção. Estes sinais de absorção no cluster com tcpy são atribuídos a excitações térmicas do grupo terc-butila, as quais resultam na formação de clusters chamados de isômeros geométricos, o que ocorre em uma fração do sólido. Isto justifica a presença do segundo dubleto observado no espectro, com parâmetros  $\delta = 0,34$  e  $\Delta = 1,03$  mm/s. O terceiro dubleto, com linhas alargadas surge pela interconversão térmica entre as formas isoméricas, já que trata-se de um processo dinâmico.

**TABELA 9** : Resultados de absorção Mössbauer para os clusters da série  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ , onde L é um ligante N-heterocíclico.

L	T (K)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	W <sub>1</sub> (mm/s)	W <sub>2</sub> (mm/s)	A <sub>1</sub> %	A <sub>2</sub> %
H <sub>2</sub> O	300	0.39	0.59	0.34	0.31	3.23	2.70
cnpy	300	0.36	0.60	0.37	0.34	3.49	3.12
acpy	300	0.37	0.66	0.42	0.42	2.71	2.34
clpy	300	0.39	0.56	0.37	0.35	2.18	1.76
ppco	300	0.35	0.80	0.47	0.47	4.90	4.61
py	300	0.38	0.62	0.39	0.36	1.13	0.90
	115	0.48	0.66	0.35	0.37	4.67	4.43
ppic	300	0.38	0.69	0.42	0.40	2.35	1.95
	300	0.38	0.64	0.27	0.27	5.78	2.95
tbpy	300	0.34	1.03	0.27	0.28	4.05	2.07
	300*	0.38	0.68	0.49	0.39	12.11	7.6
	115	0.48	0.72	0.28	0.28	4.3	3.8



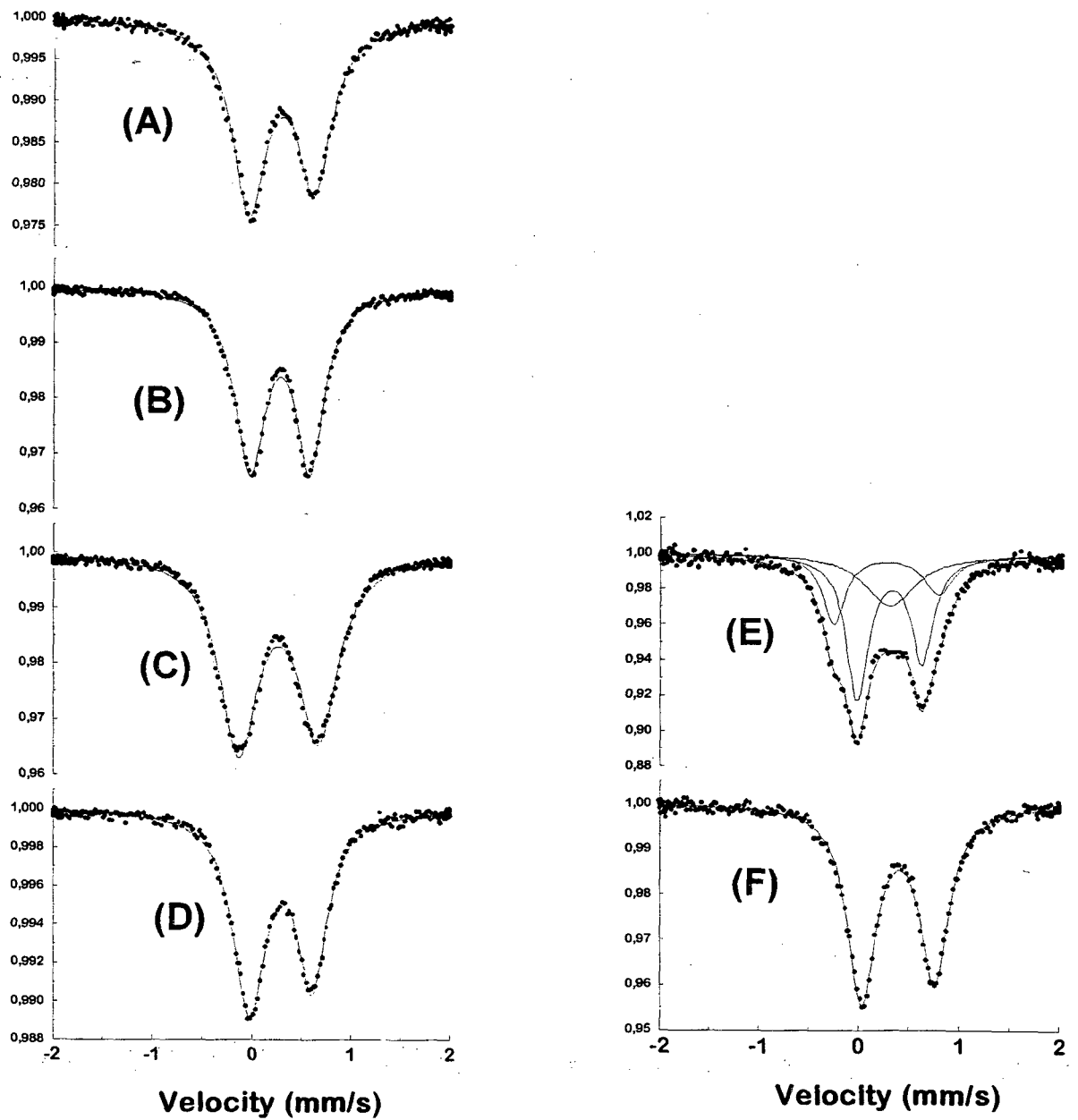


FIGURA 16 : Espectros Mössbauer para os clusters  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$   
 a)  $\text{H}_2\text{O}$  b)  $\text{cnpy}$  c)  $\text{py}$  d)  $\text{ppic}$  e)  $\text{tbpy}$  à temperatura ambiente f)  $\text{tbpy}$  à 115 K.

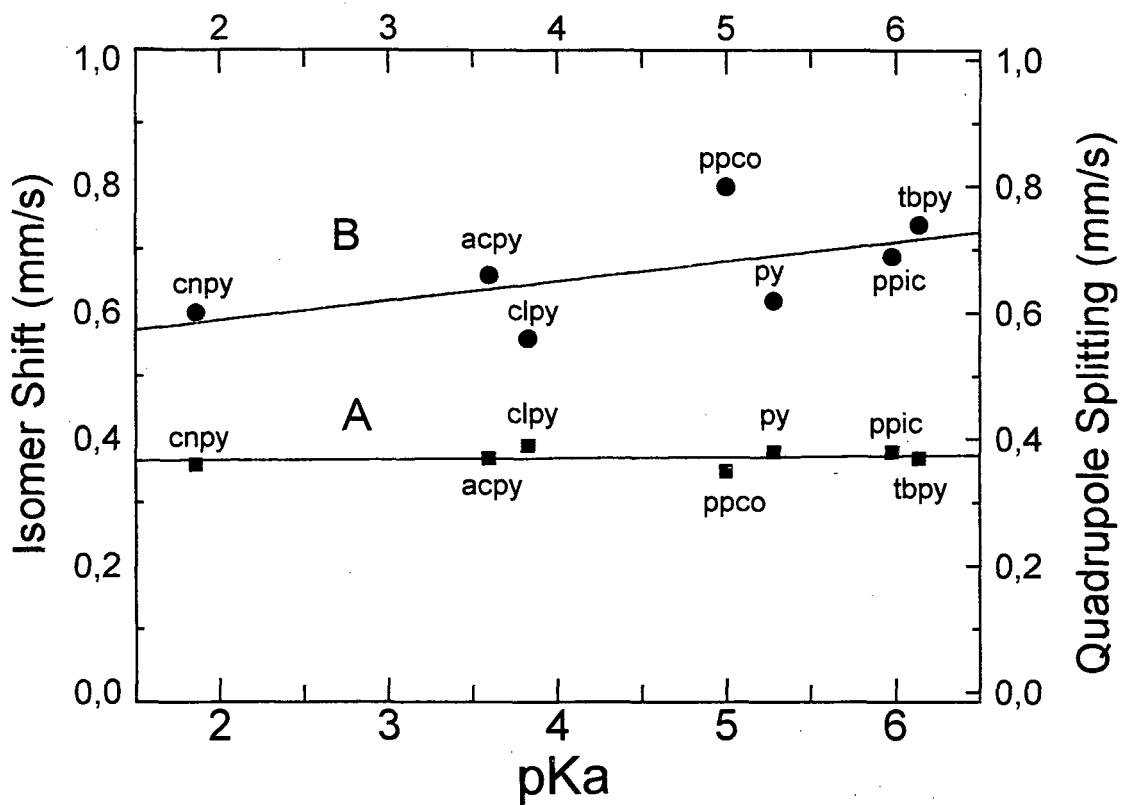


FIGURA 17 : Gráfico (A)  $\delta$  e (B)  $\Delta$  versus pKa para os clusters da série  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ .

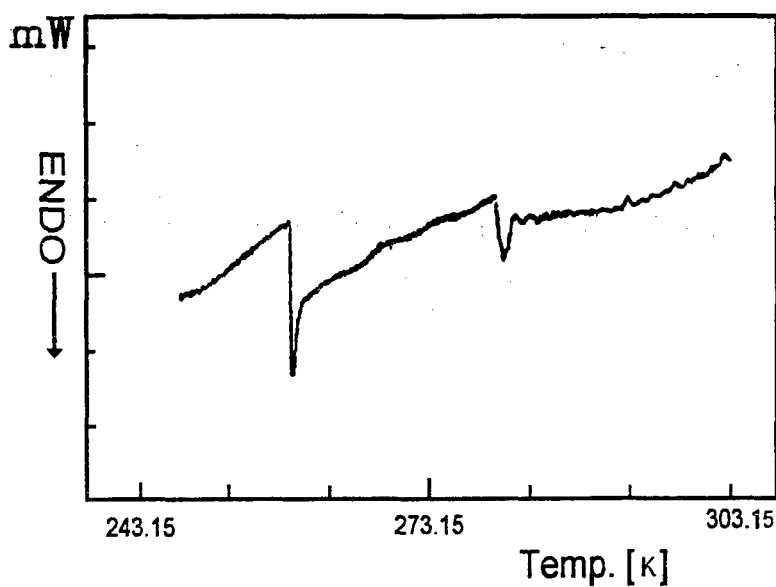
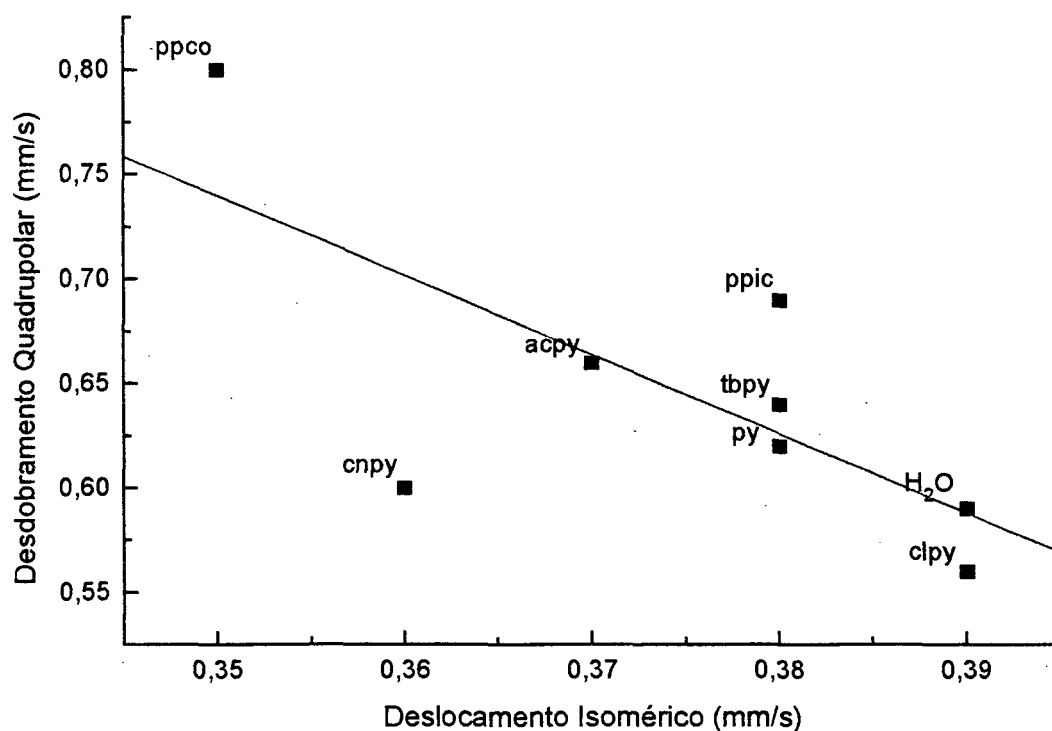


FIGURA 18 : DSC para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{tbpy})_3]\text{NO}_3$ .



**FIGURA 19** : Correlação entre os parâmetros Mössbauer Desdobramento Quadrupolar ( $\Delta$ ) e Deslocamento Isomérico ( $\delta$ ), para os clusters da série  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ .

De acordo com estudos realizados por Morino <sup>57</sup>, num gráfico  $\Delta \times \delta$  se a correlação for pequena indica que há influência mútua dos efeitos  $\sigma$  e  $\pi$ . Esta correlação para compostos dentro de uma série, onde somente a influência  $\sigma$  ou  $\pi$  fosse importante deveria fornecer uma reta.

Sendo assim, de acordo com a correlação mostrada na Figura 19, concluímos que temos influência de ambos os efeitos nesta série de clusters em estudo.

### 3.5.2. Clusters de Valência Mista.

#### 3.5.2.1. Efeito da Temperatura.

Os espectros Mössbauer para os clusters de Valência Mista aquo e com piridina podem ser vistos nas Figuras 20 e 21, nas temperaturas de 298, 228 e 115 K, e os melhores ajustes podem ser vistos na Tabela 10.

Para o cluster de valência mista na forma aquo  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , nota-se que a medida que a temperatura aumenta vai ocorrendo um colapso das absorções da espécie de Ferro III com a espécie de Ferro II, indicando a formação de um sistema de valência delocalizada.

A 298 K somente uma linha assimétrica de absorção é observada, e os ajustes indicam a presença de 33% de "Ferro III" (dubleto com linhas largas, e com parâmetros  $\delta = 0,44$  mm/s, típico de Ferro III e  $\Delta = 0,20$  mm/s, valor não usual para Ferro III, alto spin) e 67% de a.v. (estado de valência intermediária), ou seja, o sistema não é totalmente delocalizado, e aparentemente, um íon de Ferro não participa do processo de transferência eletrônica, mantendo aproximadamente as características de Ferro III. Sendo assim, o triângulo não é equilátero e não há eixo  $C_3$ . Este resultado está de acordo com o obtido por Cannon e colaboradores, no estudo de clusters trinucleares de valência mista com ponte pivaleto, por cristalografia de raios-X de monocristal.<sup>58</sup>

A 228 K o espectro apresenta dois dubletos relativos aos Ferro III e Ferro II, e um singleto atribuído ao estado de valência delocalizada. As proporções encontradas foram : 60% de Ferro III (agora, um Ferro III com parâmetros típicos), 19% de Ferro II (não é um Ferro II típico) e 21% de a.v., notando-se que o sistema torna-se mais localizado com o decréscimo da temperatura (o estado a.v. diminui de 67 para 21%). Isto está de acordo com estudos realizados por Hendrickson e colaboradores<sup>30</sup> os quais sugerem uma constante associada ao processo de transferência eletrônica intramolecular da ordem de  $10^4$  s<sup>-1</sup> a temperaturas em torno de 173 K, e superior a  $10^7$  s<sup>-1</sup> a temperatura de 190 K.

A temperatura de 115 K observa-se a presença de 70% de Ferro III, dois dubletos relativos ao Ferro II, com as proporções de 24 e 6%, respectivamente denominados de Ferro A e B, como visto na Tabela 10. Estes dois dubletos de Ferro II surgem devido a fenômenos de desordem, relacionados a posição cristalográfica das águas de cristalização. Nesta temperatura o sistema está eletronicamente localizado.

Para o cluster de valência mista com piridina  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{py}_3]$  temos de salientar que este cluster difere dos relatados na literatura, pela ausência de molécula de piridina não-coordenada. Estudos extensivos tem sido realizados, e sugerem a participação desta molécula não coordenada no processo de transferência intramolecular.

A 298 K, o espectro para o cluster de Valência Mista com piridina apresenta três dubletos relativos aos Ferro III, "Ferro III" (não é um Ferro III típico) e ao estado de valência delocalizado, com as proporções: 33%, 13% e 54%, respectivamente. A 228 K observa-se apenas dois dubletos, relativos ao Ferro III e ao estado de valência delocalizado, com as proporções de 40 e 60% respectivamente. A 115 K tem-se 80% de Ferro III e 20% de Ferro II, concluindo-se que nesta faixa de temperatura utilizada esta espectroscopia elucidada as variações decorrentes do processo de transferência eletrônica intramolecular. Neste cluster também observou-se a ocorrência do processo de transferência num par de íons metálicos, mantendo o outro características de Ferro III. Este cluster apresenta-se mais localizado que o cluster na forma aquo, pois a temperatura ambiente seu espectro Mössbauer indica, além dos 33% de Ferro III esperados, mais 13% de Ferro, denominado Ferro III B. Sendo assim, sugere-se que neste cluster tem-se uma menor barreira para a transferência eletrônica, provavelmente associada ao efeito  $\sigma$ -doador da piridina.

### 3.5.2.2. Efeito da Pressão.

O processo de transferência eletrônica intramolecular pode ser acompanhado variando-se a temperatura e menos comum, variando-se a pressão.

O resultado da aplicação de pressão de ~ 1Kbar nos clusters de valência mista  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{py}_3]$  é discutido abaixo, e os melhores ajustes estão na Tabela 10.

#### a) Cluster de Valência Mista na forma aquo $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

A 298 K, sob pressão, as proporções de Ferro III e estado de valência intermediária (a.v.) não sofreram modificações, entretanto, confirmando estudos anteriores, o Deslocamento Isomérico para o Ferro III não sofre alteração, já que este íon praticamente não participa do processo de transferência eletrônica intramolecular. O pequeno aumento no Desdobramento Quadrupolar para este íon reflete que este sente algum tunelamento eletrônico do processo de transferência eletrônica que se dá no outro par de íons metálicos, denominados de a.v. Entretanto o Deslocamento Isomérico para o estado de valência intermediária (a.v.) aumenta de valor com emprego de pressão, o que sugere que com pressão houve aumento do caráter de Ferro II deste estado de valência intermediária, assim, pode-se sugerir que a pressão impede, de certo modo a transferência eletrônica, pois com pressão deve haver aumento de repulsão eletrostática entre os orbitais que surgem devido ao processo de delocalização eletrônica, e ocorre uma localização do sistema.

A 228 K, sob pressão, houve aumento da localização do sistema com redução de 5% no estado de valência delocalizada (a.v.). Não se observou variação no valor do Deslocamento Isomérico para o Ferro III não participante do processo de transferência eletrônica, já para os íons denominados Ferro II e a.v. houve, respectivamente, aumento e queda nos valores de Deslocamento Isomérico. Para o Ferro II este aumento no Deslocamento Isomérico reflete que a pressão impede a transferência eletrônica, diminuindo a troca entre Ferro III e Ferro II, aumentando a densidade eletrônica no Ferro II, o que leva a um aumento no

valor do Deslocamento Isomérico para este íon. Para o estado de valência delocalizada (a.v.), com emprego de pressão, ele adquire um maior caráter de Ferro III, o que aumenta a proporção do Ferro III de 60 para 66%, por isso seu Deslocamento Isomérico diminui.

A 115 K há um leve aumento no Deslocamento Isomérico para o Ferro III, entretanto nesta temperatura o sistema já se encontra localizado. Para os dois íons de Ferro II houve aumento no valor do Deslocamento Isomérico, aumento na densidade de elétrons  $d$ , pois a pressão localiza mais o sistema, aumentando a barreira para a transferência eletrônica. Nesta temperatura, como não se observa o estado de valência intermediária (a.v.), e o aumento de barreira para a transferência eletrônica é acompanhado por aumento no valor do Deslocamento Isomérico para o Ferro II (aumento de caráter de Ferro II) e leve aumento do Deslocamento Isomérico para Ferro III, o que significa que com emprego e pressão os centros tornam-se mais distintos ainda, não em termos de proporção, mas em termos de características eletrônicas mais típicas de Ferro III e Ferro II.

Em todos os casos, com emprego de pressão houve aumento no valor do Desdobramento Quadrupolar para o Ferro III, o que sugere aumento de distorção do ambiente do Ferro com emprego de pressão. Para o Ferro II também observou-se aumento no valor do Desdobramento Quadrupolar, o que sugere aumento do caráter de Ferro II. Já para o estado de valência intermediária (a.v.) há redução no valor do Desdobramento Quadrupolar, o que indica aumento do caráter de Ferro III para este estado delocalizado, e mais uma vez indica que a pressão atua no sentido de reduzir o processo de transferência eletrônica intramolecular.

A sensibilidade deste cluster a pequena pressão empregada induz a se pensar numa estrutura tipo "layer" (a molécula de solvente se localiza em uma cavidade formada por três moléculas do cluster), com as moléculas de água de cristalização entre as unidades dos clusters, unindo-as por ligações do tipo pontes de hidrogênio.

**b) Cluster de Valência Mista com piridina  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{py}_3]$**

Foi realizado o estudo de espectroscopia Mössbauer somente a 115 K, onde observou-se a mesma proporção de Ferro III e Ferro II e praticamente nenhuma variação nos parâmetros Mössbauer, quando comparados aos valores encontrados sem emprego de pressão.

Esta ausência de efeito pode estar associada ao arranjo das moléculas de piridina coordenadas, o que torna a estrutura mais rígida, resultando em efeito desprezível quando pressionado mecanicamente. A 115 K o ajuste das áreas indica 20% de Ferro II e 80% de Ferro III, a mesma proporção encontrada sem emprego de pressão.

**c) Cluster de Valência Mista com ponte bromoacetato  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{Br})_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ .**

Uma comparação entre os clusters  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{Br})_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ , indica que o primeiro é mais delocalizado eletronicamente a 298 K, então a pressão afeta o estado de valência delocalizado (a.v.), provocando aumento no valor do Deslocamento Isomérico do estado a.v. para este cluster. Este aumento no valor do Deslocamento Isomérico indica que está ocorrendo aumento na densidade de elétrons d no par de íons envolvidos no processo de transferência eletrônica intramolecular, sugerindo, mais uma vez, que a pressão atua no sentido de impedir (de certo modo) o processo de transferência eletrônica. Embora a pressão provoca aumento nos valores de Deslocamento Isomérico para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ , esta não afeta as proporções de Ferro III e do estado de valência delocalizada. Já para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{Br})_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$  provoca aumento de 2% no estado de valência delocalizada. (Tabela 11)

Neste cluster de valência mista com ponte bromoacetato, considerando que o estado delocalizado ocorre num par de íons de Ferro e via ponte  $\mu$ -oxo, a presença de Bromo na ponte acetato provoca maior localização do sistema pelo efeito elétron-retirador do Bromo e uma conseqüente menor mistura dos orbitais s



internos do Ferro com os orbitais de valência dos ligantes. Com emprego de pressão há aumento desta interação, aumento na densidade eletrônica dos orbitais s internos do Ferro, aumento de blindagem dos orbitais d e queda no valor de Deslocamento Isomérico para este átomo de Ferro que quase não participa do processo de transferência eletrônica intramolecular. Para o par envolvido no processo de transferência eletrônica nota-se aumento no valor do Deslocamento Isomérico para o Ferro II e queda para o estado de valência delocalizado. O aumento no valor do Deslocamento Isomérico para o Ferro II reflete que com a coordenação dos átomos de Bromo o processo de transferência eletrônica tem sua frequência de salto diminuída, ou seja, torna-se mais difícil que no cluster similar com ponte acetato, assim, com pressão, a troca eletrônica entre os íons diminui, a densidade eletrônica no Ferro II está menos comprometida com o processo de transferência eletrônica, o que resulta em aumento de Deslocamento Isomérico para o íon de Ferro II.

A pressão influi no processo de transferência eletrônica pois impede, de certo modo o "overlap" dos orbitais, já que no cluster de valência mista com ponte bromoacetato há uma considerável repulsão eletrostática imposta pela presença de seis átomos de Bromo por cluster e também deve ser considerado que o estado a.v. gera um orbital de delocalização que também impede uma aproximação maior entre as unidades do cluster.

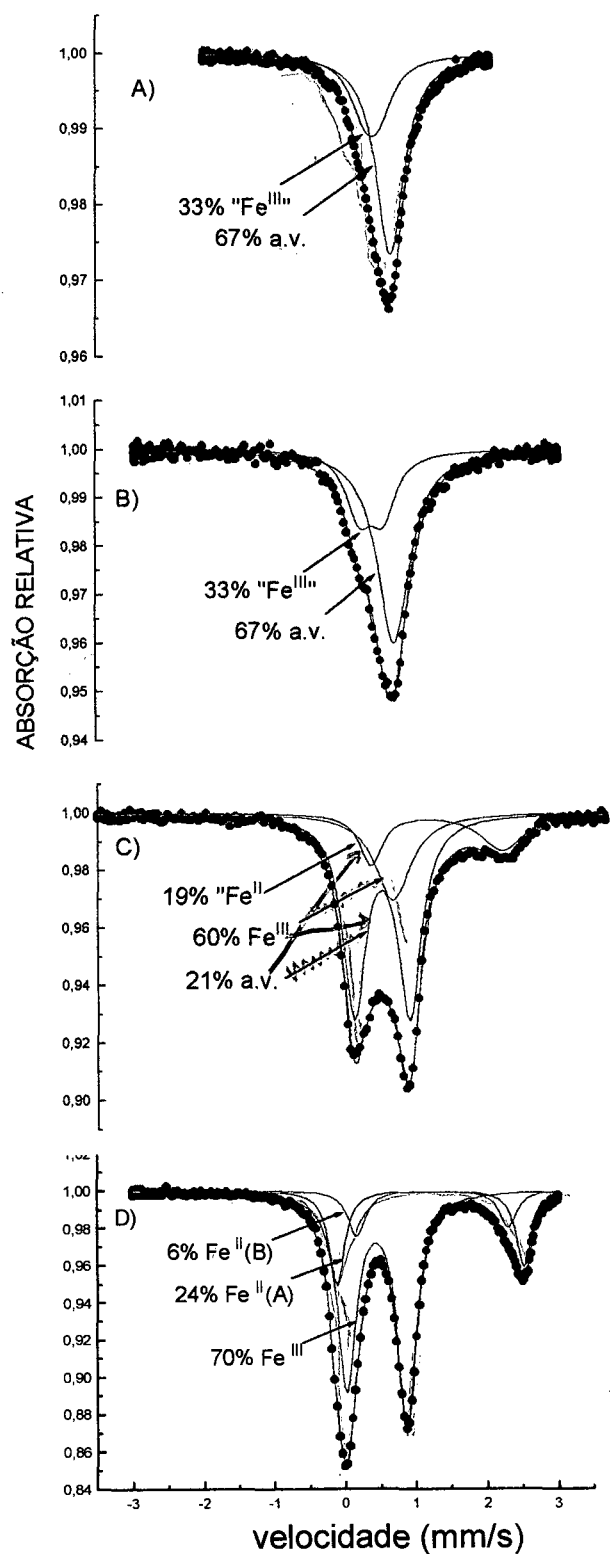
**d) Cluster de Metal Misto com Manganês  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .**

Realizou-se similar estudo com o cluster de Metal Misto com Manganês, a 298 K. Nenhum efeito foi observado. Considerando-se que este cluster é isoestrutural ao cluster de Valência Mista na forma aquo, conforme estudos realizados por Difração de Raios-X de Pó, pode-se sugerir que a velocidade da transferência eletrônica no cluster de Metal Misto é incompatível com a escala de tempo desta espectroscopia (taxa de transferência maior que  $10^7 \text{ s}^{-1}$  a 298 K), então não é possível acompanhar eventuais variações no espectro Mössbauer, já que a pressão atua no sentido de localização do sistema, como verificado para os Clusters de Valência Mista nas formas aquo e com piridina.

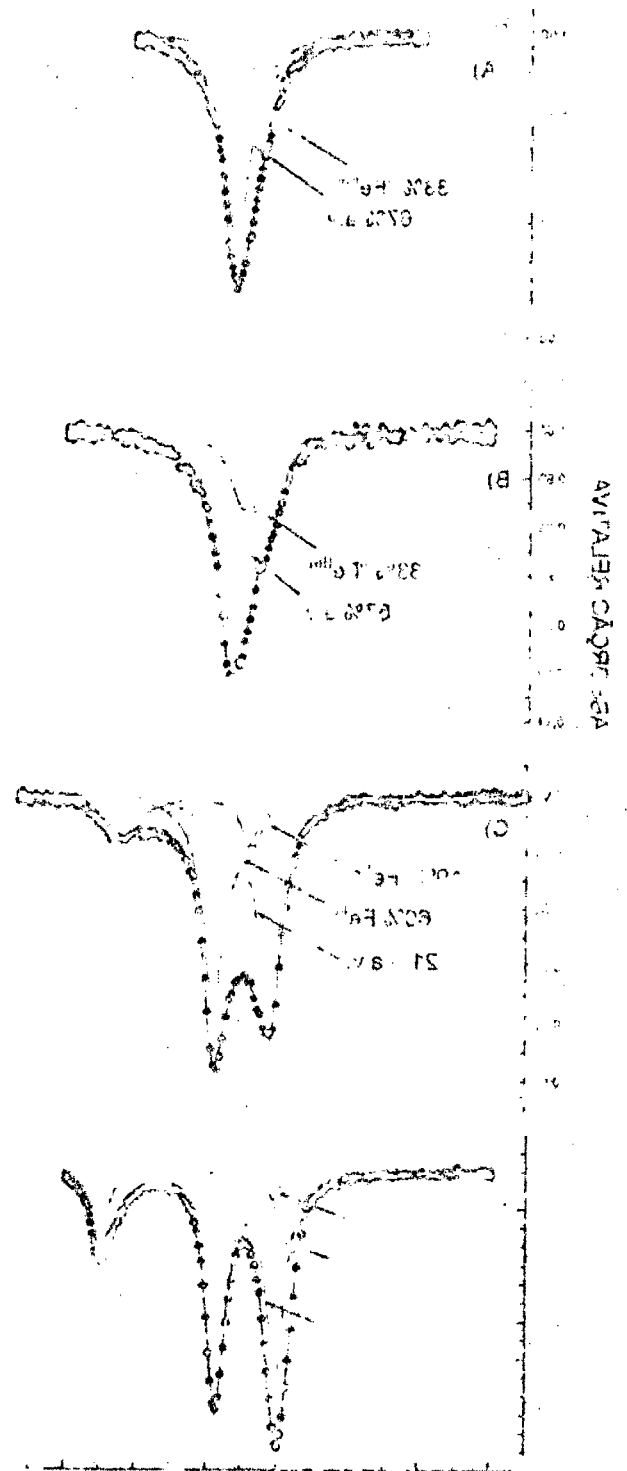
Vale salientar que os resultados obtidos com emprego de pressão também nos informam sobre a estabilidade termodinâmica destes compostos. Nestes clusters, em que não se verificou decomposição das amostras durante os experimentos, pode-se concluir que o arranjo é bastante estável, provavelmente devido às pontes acetato. Não se detectou variação em seus espectros Mössbauer com liberação da pressão, indicando que as variações dos parâmetros são reversíveis.

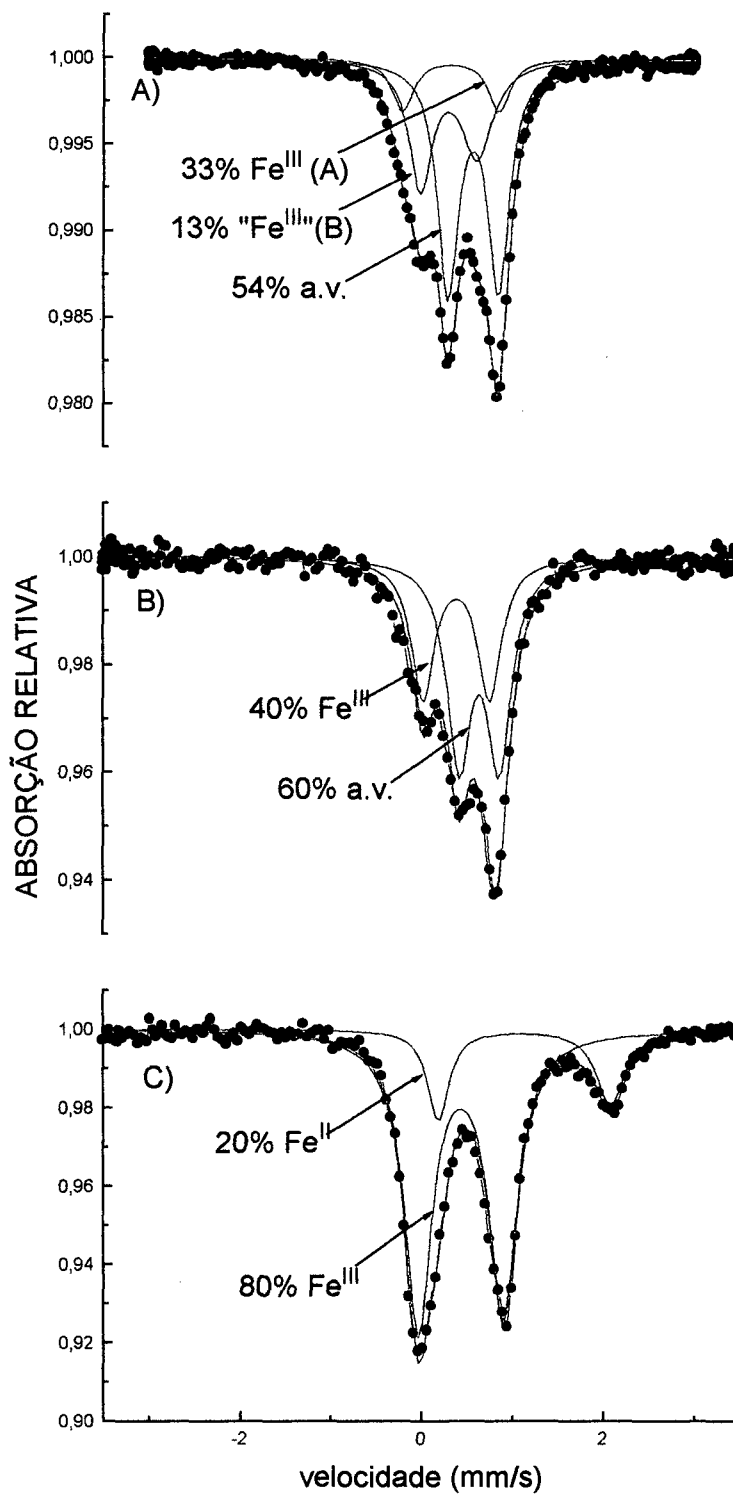
TABELA 10 : Parâmetros Mössbauer para os clusters de Valência Mista  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{py}_3]$ .

CLUSTER	T(K)	$\delta(\text{mm/s})$	$\Delta(\text{mm/s})$	$W_1/W_2$	atribuição
$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	298	0,44	0,20	0,50/0,50	33% "Fe III"
		0,69	--	0,61	67% a.v.
	298*	0,44	0,33	0,43/0,43	33% "Fe III"
		0,76	--	0,68	67% a.v.
	228	0,50	0,77	0,38/0,38	60% Fe III
		1,25	1,80	0,38/0,71	19% "Fe II"
		0,65	--	0,60	21% a.v.
	228*	0,50	0,77	0,38/0,38	66% Fe III
		1,30	1,90	0,38/0,70	18% "Fe II"
		0,62	--	0,60	16% a.v.
	115	0,49	0,91	0,32/0,32	70% Fe III
		1,38	2,39	0,30/0,30	24% Fe II A
1,32		1,98	0,30/0,30	6% Fe II B	
115*	0,51	0,96	0,32/0,32	70% Fe III	
	1,44	2,54	0,30/0,30	24% Fe II A	
	1,40	2,18	0,30/0,30	6% Fe II B	
$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OAc})_6\text{py}_3]$	298	0,38	0,63	0,29/0,42	33% Fe III A
		0,36	1,02	0,28/0,28	13% Fe III B
		0,65	0,57	0,28/0,28	54% a.v.
	228	0,47	0,73	0,31/0,31	40% Fe III
		0,72	0,44	0,32/0,32	60% a.v.
	115	0,52	0,93	0,36/0,38	80% Fe III
		1,22	1,89	0,28/0,37	20% Fe II
	115*	0,52	0,94	0,36/0,37	80% Fe III
		1,23	1,92	0,28/0,37	20% Fe II

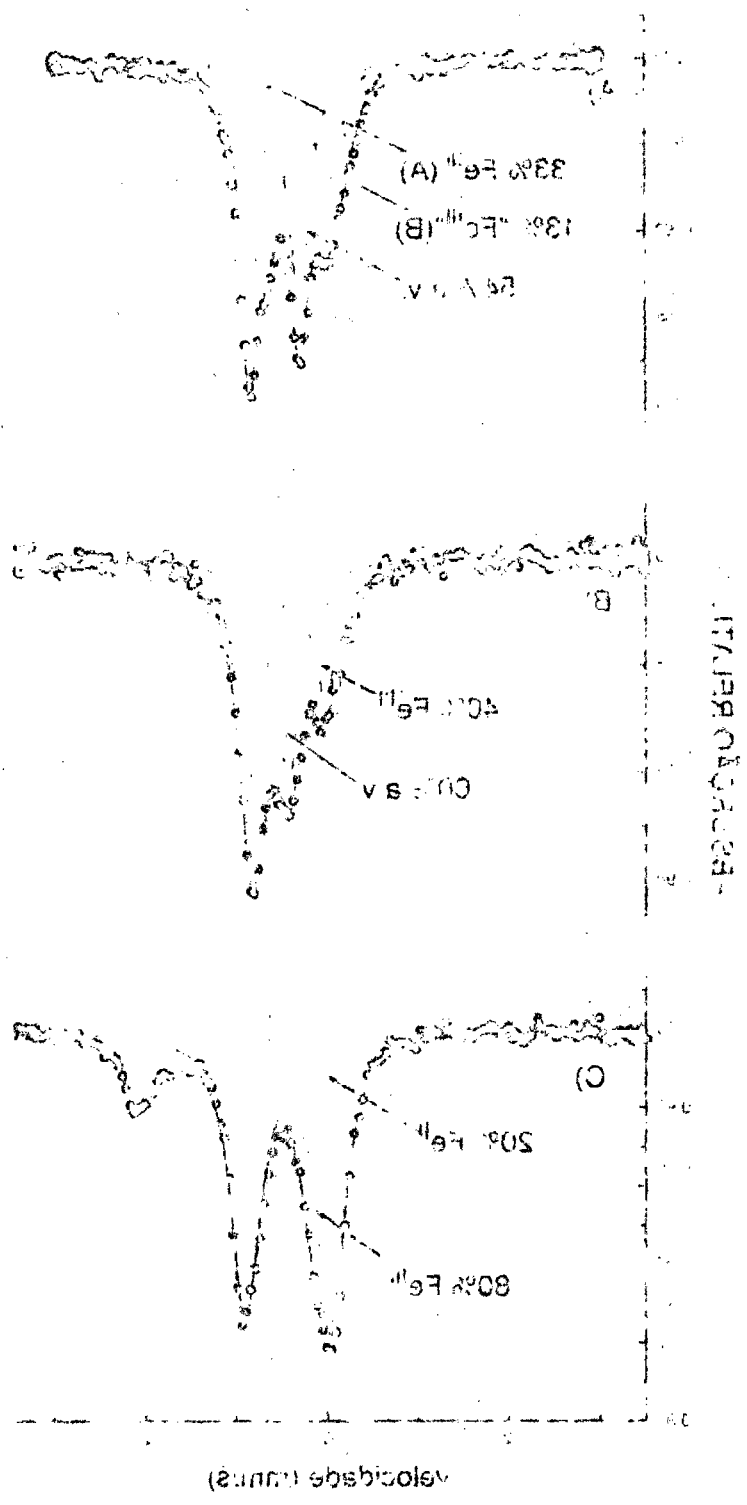


**FIGURA 20 :** Espectros Mössbauer para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a)298 K b)298 K, sob pressão c)228 K d)115 K.





**FIGURA 21** : Espectros Mössbauer para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{py}_3]$   
a) 298 K b) 228 K c) 115 K.



### 3.5.3. Cluster de Valência Mista com ponte bromoacetato.

O cluster de valência mista com ponte bromoacetato foi sintetizado com o objetivo de estudar a influência das pontes  $\mu$ -acetato no processo de transferência eletrônica intramolecular através de comparações com o cluster de valência mista com ponte acetato, em termos do efeito de um grupo retirador de elétrons na delocalização eletrônica, como também possibilita considerações a respeito da rigidez da estrutura triangular  $M_3O$ .

O espectro Mössbauer para o cluster  $[Fe^{III}_2Fe^{II}O(OOCCH_2Br)_6(H_2O)_3].2H_2O$  a 298 K sugere um sistema bastante delocalizado, pertencendo a Classe II de Robin e Day. Entretanto este cluster é menos delocalizado que o cluster de valência mista com ponte acetato, já que se nota a existência de uma parcela ainda que pequena de Ferro II nesta temperatura, o que pode ser explicado pelo efeito elétron-retirador do Bromo.

A presença do Bromo no cluster foi primeiramente observada pela menor absorção de radiação por este composto, em relação ao cluster de valência mista com ponte acetato, já que um átomo com elevada densidade eletrônica, como o Bromo, provoca espalhamento da radiação gama, diminuindo sua absorção pelos átomos de Ferro da amostra.

A presença de 13% de Ferro II no espectro ajustado a 298 K (Figura 22) sugere que a ponte bromoacetato está aumentando a barreira para a transferência eletrônica entre Ferro III e Ferro II, localizando mais este sistema em relação ao outro com ponte acetato.

Com emprego de pressão, a 298 K, obtém-se praticamente a mesma proporção : 33% de Ferro III, 12% de "Ferro II" e 55% de a.v., entretanto há variação nos valores dos parâmetros Mössbauer, vistos na Tabela 11.

A comparação com o cluster de valência mista com ponte acetato permite-nos sugerir que o Bromo está promovendo distorções estruturais no arranjo triangular, observado pelos valores de Desdobramento Quadrupolar ( $\Delta$ ) para Ferro III, que a 115 K aumenta de 0,91 para 0,93 mm/s, ao se substituir a ponte acetato por bromoacetato. A maior localização do cluster com ponte bromoacetato é confirmada pelo aumento no valor do Deslocamento Isomérico ( $\delta$ ) para Ferro II, a



115 K, que varia de 1,32 para 1,41 mm/s, ao se substituir a ponte acetato por bromoacetato. Isto ocorre porque a ponte bromoacetato retira elétrons do processo de delocalização (que envolve apenas um par de íons de Ferro), diminuindo a transferência eletrônica  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1e^-$ , localizando mais este sistema em relação ao similar com ponte acetato, aumentando o caráter de Ferro II. As proporções, a temperatura ambiente, de 34% de "Ferro III", 53% de a.v. e 13% de "Ferro II" indicam que o processo de transferência eletrônica se dá preferencialmente com um dos centros de Ferro III, logo os centros de Ferro III não são equivalentes. Comparando com o cluster similar com ponte acetato, a temperatura ambiente, pode-se concluir que a frequência de salto do estado a.v. diminui, o que possibilita observar 13% de ferro com características de Ferro II. Já para o cluster com ponte acetato não se observa Ferro II, o que está de acordo com a maior frequência de salto para este cluster.

A 228 K este cluster apresenta estar localizado, mas os parâmetros Mössbauer para o Ferro II ainda não são característicos de Ferro II, alto-spin, sugerindo que há tunelamento de elétrons. Já a 115 K os parâmetros encontrados são típicos de centros de Ferro III e Ferro II, alto-spin, podendo-se dizer que o sistema está localizado a esta temperatura.

Aparentemente a ponte bromoacetato influi no processo de transferência eletrônica intramolecular, obtendo-se pelo efeito elétron-retirador do Bromo, um composto mais localizado eletronicamente.

Uma comparação interessante pode ser feita com os clusters  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{py}_3]$  e  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{Br})_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ . Os dois últimos compostos apresentam um comportamento similar, sendo eletronicamente mais semelhantes entre si, com 54% e 53% de estado de valência intermediária a temperatura ambiente. Entretanto uma comparação mais ilustrativa pode ser feita a 228 K, onde obtemos:

**60% de Ferro III, 19% de Ferro II, 21% de a.v.  $\Rightarrow$  Cluster aquo**

**40% de Ferro III, 60% de a.v.  $\Rightarrow$  Cluster com py**

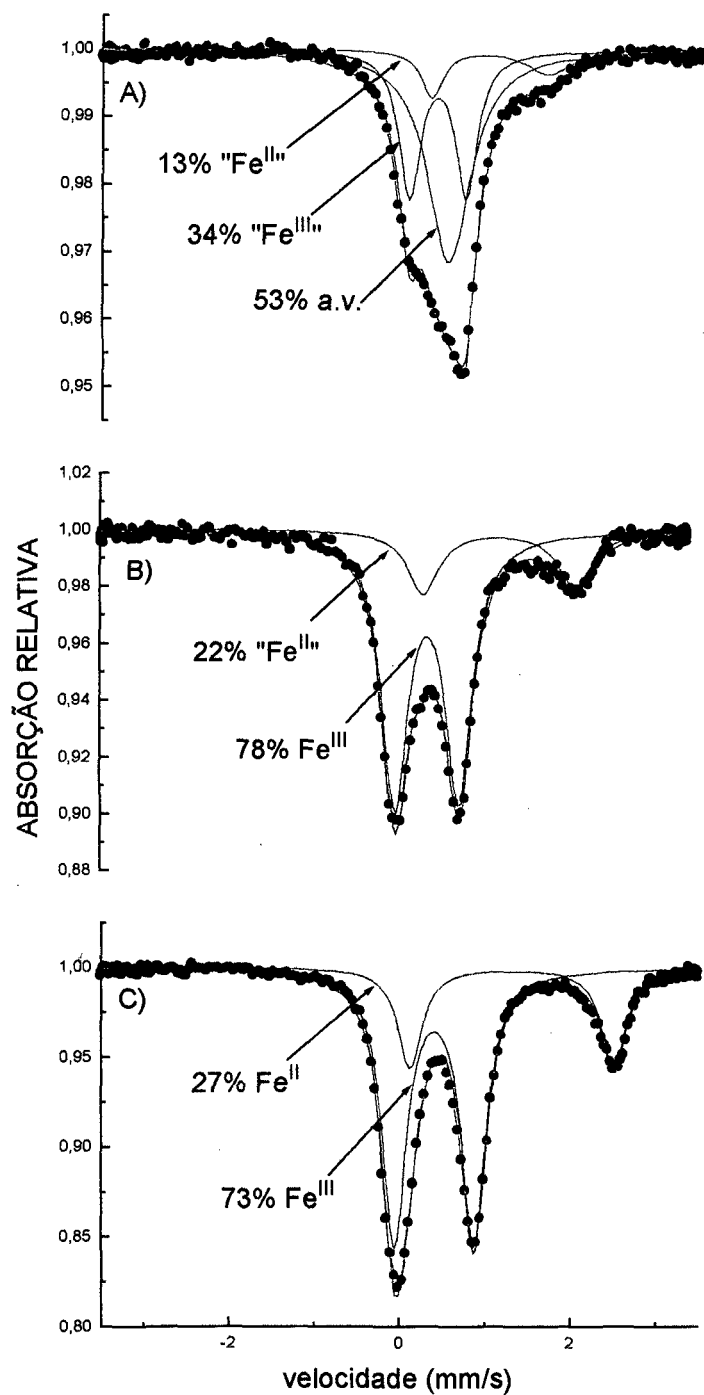
**78% de Ferro III, 22% de Ferro II  $\Rightarrow$  Cluster com ponte bromoacetato**

de onde conclui-se que na presença de um ligante doador (piridina) há aumento do estado de valência delocalizada. Quando o ligante é retirador de elétrons (ponte bromoacetato) não observamos o estado de valência intermediária.

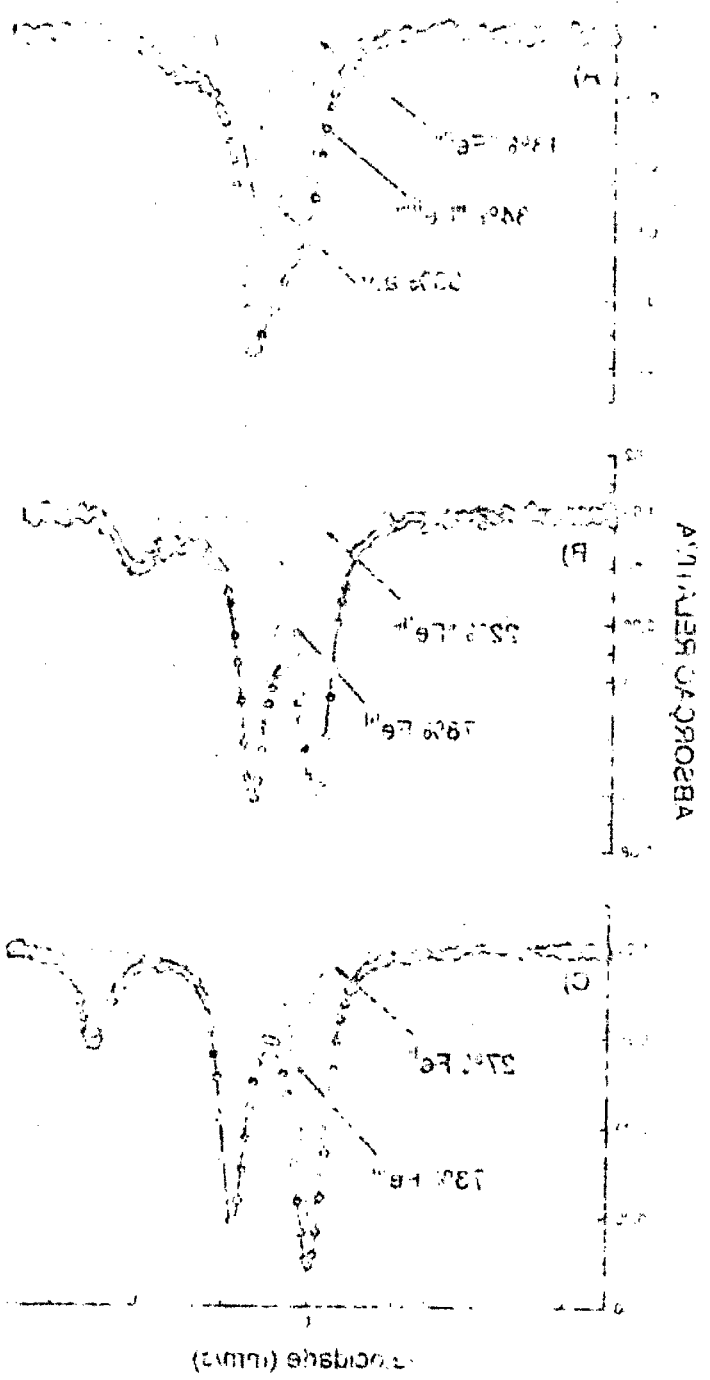
**TABELA 11** : Parâmetros Mössbauer para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{Br})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

T (K)	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$W_1/W_2$	atribuição
298	0,50	0,67	0,30/0,30	34% "Fe III"
	1,05	1,33	0,30/0,60	13% "Fe II"
	0,64	--	0,59	53% a.v.
298*	0,47	0,64	0,30/0,30	33% Fe III
	1,08	1,32	0,30/0,60	12% "Fe II"
	0,62	--	0,65	55% a.v.
228	0,49	0,76	0,38/0,39	78% Fe III
	1,34	1,80	0,44/0,51	22% "Fe II"
115	0,50	0,93	0,34/0,34	73% Fe III
	1,41	2,39	0,33/0,33	27% Fe II

\* parâmetros Mössbauer obtidos sob pressão.



**FIGURA 22** : Espectros Mössbauer para o cluster de valência mista  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{Br})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a) 298 K b) 228 K c) 115 K.



### 3. 5.4. Clusters de Metais Mistos.

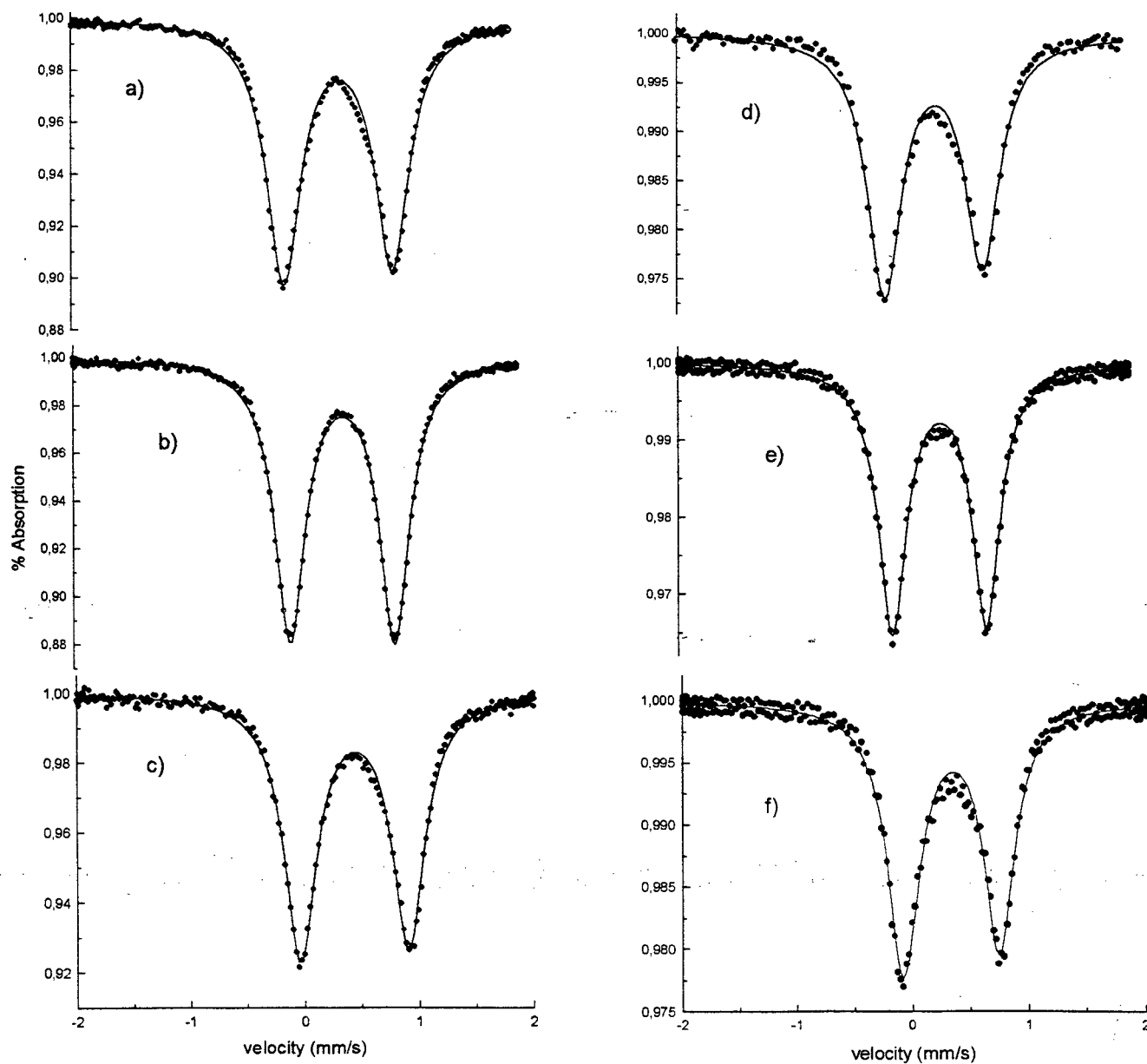
Os clusters de Metais Mistos de fórmula  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , onde M = Mn, Co e Ni, foram estudados por espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente e a 115 K (Figura 23 e Tabela 12). Os clusters apresentaram um comportamento bastante similar, obtendo-se maior valor de Deslocamento Isomérico para o cluster com Manganês, e portanto aumento da densidade de elétrons d no Ferro III.

Para todos os clusters há acentuado aumento no valor do Desdobramento Quadrupolar quando obtém-se espectros a 115 K, significando que a coordenação de um metal divalente como Mn, Co e Ni, provoca maiores distorções a nível local. A variação térmica acentuada do Desdobramento Quadrupolar para o Ferro III indica que não se trata de um íon de Ferro III típico, ou seja, este Ferro III está com uma densidade d levemente envolvida num processo de transferência eletrônica, ou seja, é sensível a algum tunelamento.

A espectroscopia Mössbauer não elucidada nestes clusters o processo de transferência eletrônica, já que a presença de um metal divalente acelera o processo, mas é de se esperar um estado a.v. em regiões de mais alta energia. Outra hipótese é que este sistema ainda está localizado a 300 K.

**TABELA 12 :** Parâmetros Mössbauer para os clusters de Metais Mistos  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , onde M = Mn, Co e Ni.

M	T(K)	$\delta(\text{mm/s})$	$\Delta(\text{mm/s})$	$W_1/W_2$
Mn	298	0,43	0,90	0,38/0,37
	115	0,53	0,99	0,38/0,37
Co	298	0,41	0,84	0,31/0,29
	115	0,51	0,94	0,33/0,32
Ni	298	0,41	0,82	0,35/0,32
	115	0,51	0,95	0,35/0,34



**FIGURA 23 :** Espectros Mössbauer para os clusters de metais mistos  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a)M = Mn b)M = Co c)M = Ni, obtidos a 115 K d)M = Mn e)M = Co f)M = Ni, obtidos a 298 K.

### 3.6. Difractometria de Raios-X de Pó.

A análise dos difratogramas de raios-X de pó obtidos para os clusters de valência mista  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]$  onde L = água e piridina, sugere que o cluster com piridina pertença a um sistema cristalino diferente do cluster similar na forma aquo.

Os difratogramas para os clusters  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$  são bem similares, devendo refletir que ambos pertencem ao mesmo sistema cristalino, com aproximadamente a mesma cela unitária. Os difratogramas são vistos na Figura 24.

Obteve-se o difratograma de raios-X de pó para o cluster de Valência Mista com ponte bromoacetato  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{Br})_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ , o qual mostrou-se bem similar aquele obtido para o cluster análogo, com ponte acetato, podendo-se sugerir que ambos pertençam ao mesmo sistema cristalino. Nota-se um alargamento das linhas de difração, que devem estar associados à pequenas distorções estruturais provocadas pela presença do átomo de Bromo. Estas distorções podem ser consideradas pequenas, e como sugerem nossos resultados de parâmetros Mössbauer, são distorções locais, envolvendo apenas a unidade triangular  $\text{M}_3\text{O}$ , ou seja, não alteram a célula unitária. A partir deste resultado sugere-se que há uma relativa distância entre os clusters, o que resulta em interações inter-clusters desprezíveis, pois a presença de um átomo volumoso como o Bromo não afetou os parâmetros da cela unitária, quando comparamos visualmente os difratogramas obtidos para os cluster análogos de valência mista com pontes acetato e bromoacetato. Esta distância entre os clusters deve ser ocupada por solventes de hidratação, que nestes clusters são moléculas de água, que promovem interações do tipo pontes de hidrogênio entre os clusters.

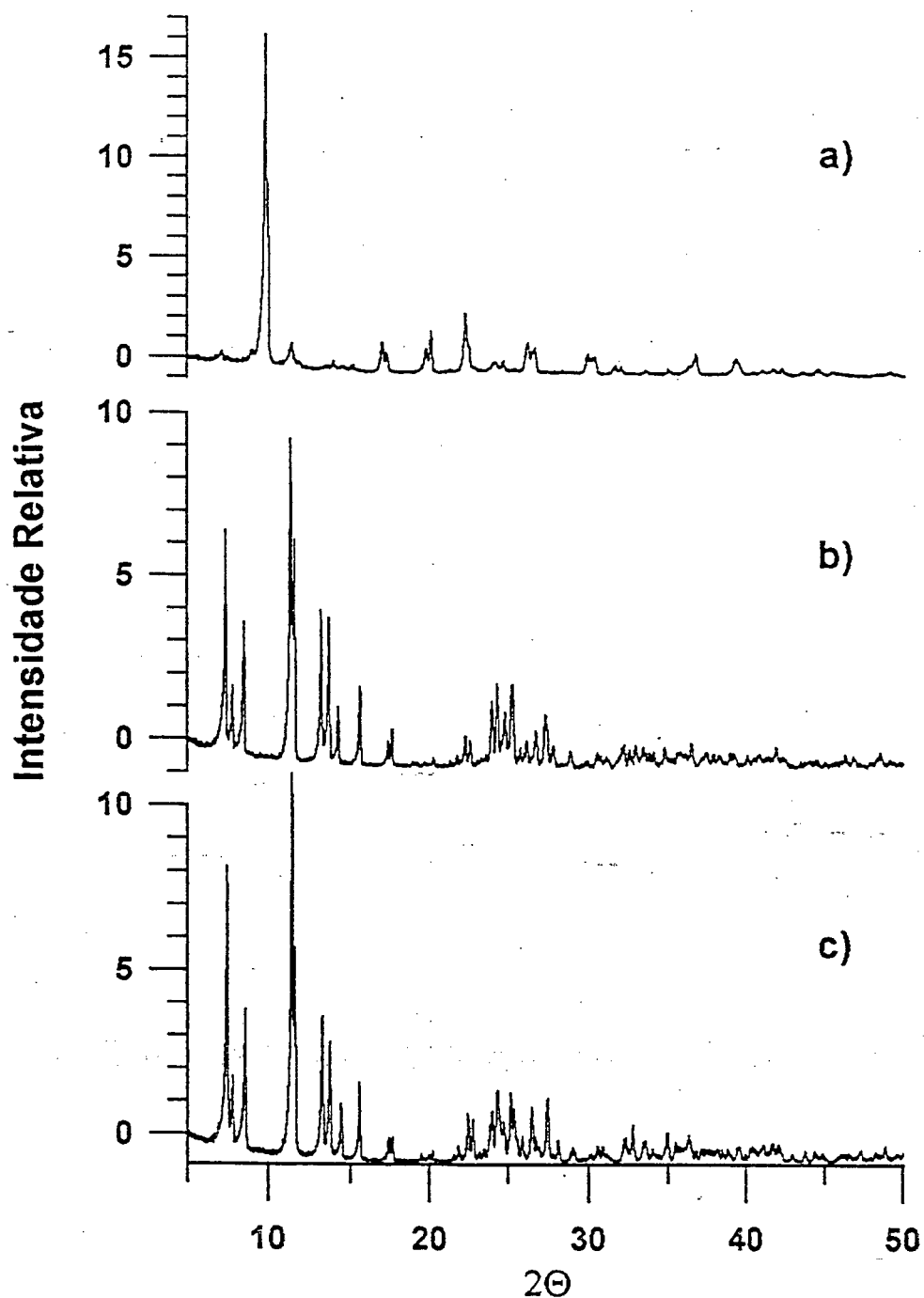


FIGURA 24 : Difractogramas de Raios-X de Pó para os clusters  
 a)  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{py}_3]$     b)  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$     c)  
 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .



### 3.7. Momento Magnético Efetivo.

Os valores de  $\varphi_{\text{ef}}/\text{trímero}$  foram obtidos a temperatura ambiente, e podem ser vistos nas Tabelas 13 e 14. Maiores esclarecimentos são dados no Apêndice A.

**TABELA 13** : Resultados de  $\varphi_{\text{ef}}/\text{trímero}$  para os clusters da série  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ , a 298 K.

L	$\varphi_{\text{ef}}/\text{trímero}$ (MB)
H <sub>2</sub> O	5,09 ± 0,41
cnpy	5,09 ± 0,41
acpy	5,57 ± 0,45
clpy	5,24 ± 0,42
ppco	5,31 ± 0,43
py	5,47 ± 0,44
ppic	5,03 ± 0,40
tbpy	4,89 ± 0,39
$[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{Br})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5,49 ± 0,44

**TABELA 14** : Resultados de  $\varphi_{\text{ef}}/\text{trímero}$  para os clusters de Valência Mista e de Metais Mistos, a 298 K.

CLUSTER	$\varphi_{\text{ef}}/\text{trímero}$ (MB)
$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,68 ± 0,45
$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{py}_3]$	5,27 ± 0,42
$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,01 ± 0,16
$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,03 ± 0,16
$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,98 ± 0,16
$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{Br})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,76 ± 0,46

Os valores encontrados para a série  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ , vistos na Tabela 13 sugerem forte acoplamento antiferromagnético entre os centros metálicos.

Empregando-se a fórmula  $\varphi_{\text{ef}} = 2\sqrt{S(S+1)}$ , obtemos um spin resultante por trímico de 3/2. A análise Mössbauer indica Ferro III, alto-spin, com  $S_1 = S_2 = S_3 = 5/2$ . Considerando que temos três sítios de Ferro III, alto-spin, magneticamente acoplados, a medida de  $\varphi_{\text{ef}}$  reflete o fato de que este acoplamento deva ser do tipo Vidro de Spin, uma interação "tipo antiferromagnética".

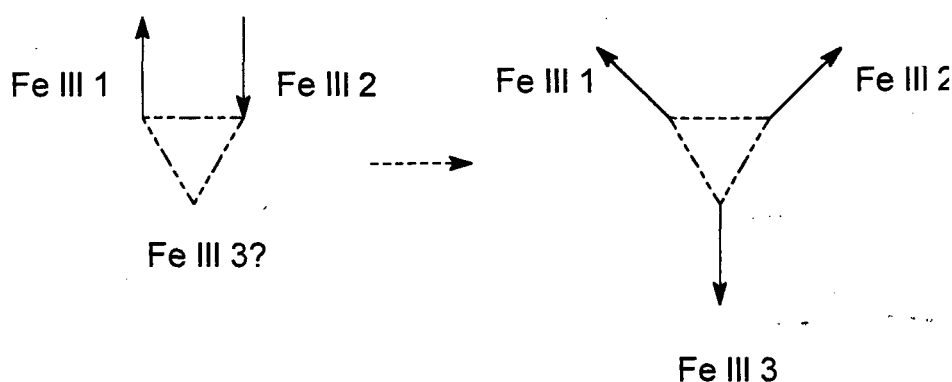


FIGURA 25: O arranjo triangular e o enômeno da "frustração de spin".

Os clusters de valência mista  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{py}_3]$  e  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{Br})_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ , apresentam os valores de 5,7 ; 5,3 e 5,8 MB, respectivamente. Nestes casos a intervalência ocorre num par de íons metálicos (metais nos estados de oxidação III e II), favorecendo um acoplamento ferromagnético, resultando em :

$$S_{\text{TOTAL}} = 5/2 + 2 = 9/2.$$

Este spin de 9/2 se acopla antiferromagneticamente com o outro íon de Ferro III, resultando em :

$$S_{\text{TOTAL}} = 9/2 - 5/2 = 2$$

o que deveria originar um  $\varphi_{\text{ef}}$  de 5 MB por trímico. O fato de observarmos a 298 K um valor maior para o  $\varphi_{\text{ef}}$  indica influência da temperatura neste acoplamento antiferromagnético. Este mesmo tipo de tratamento foi ajustado aos dados de Susceptibilidade Magnética para as Ferredoxinas<sup>59,60</sup> (proteínas trinucleares, de fórmula  $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ ) com boa concordância, e denominado de "double-exchange".

Nos clusters de metais mistos  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  onde  $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{Co}$  e  $\text{Ni}$  os baixos valores de  $\varphi_{\text{ef}}$  por trímico a 298 K refletem o fato que nesta temperatura a interação "tipo antiferromagnética" é bem mais forte que nos correspondentes clusters do tipo III III III, resultando em alto grau de frustração. Isto aponta no sentido de que o sistema esteja em grande parte localizado nesta temperatura, como foi visto pelas medidas de espectroscopia Mössbauer.

### 3.8. Ressonância Magnética Nuclear de Próton ( $^1\text{H NMR}$ ).

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton para os compostos de valência mista  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]$ , onde  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$  ou piridina, indicam que para o cluster aquo existe equivalência dos prótons das metilas, resultando em um único sinal em 2,067 ppm. Correlacionando com resultados de espectroscopia Mössbauer, este dado é concordante com um sistema delocalizado à temperatura ambiente.

O cluster de valência mista com piridina apresenta sinais em 24,706; 9,112 e 7,752 ppm, cuja integração sugere cinco prótons (uma piridina) e para os dois últimos picos bem próximos, vinte e oito prótons (duas piridinas e seis acetatos). A correlação com os resultados da espectroscopia Mössbauer para este cluster é satisfatória, já que a mesma indica para o sistema um processo de transferência eletrônica ocorrendo em um par de íons metálicos, e o outro metal mantém as características ( $\delta$  e  $\Delta$ ) de Ferro III. Assim, o Ferro III não participante efetivamente do processo de transferência eletrônica intramolecular apresenta sinais dos prótons da piridina a ele coordenada em região de campo baixo, ou seja, o efeito elétron-retirador do metal (Ferro III) é pronunciado. Já os sinais dos prótons das outras piridinas estão em campo alto, e o efeito elétron-retirador dos metais (com um estado de valência intermediário entre Ferro III e Ferro II, resultado do processo de transferência eletrônica) não é pronunciado.

Pode-se concluir que estes clusters estão delocalizados na escala de tempo desta espectroscopia, de acordo com o encontrado por Cannon e colaboradores.<sup>61</sup>

TABELA 15 : Resultados de RMN  $^1\text{H}$  para os clusters em estudo.

Cluster	$\delta$ (ppm)
$[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$	2,127
$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$	2,067
$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{py}_3]$	24,706; 9,112 ,7,752 e 7,255
$[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{py}_3]\text{NO}_3$	27,388; 7,824 e 1,243

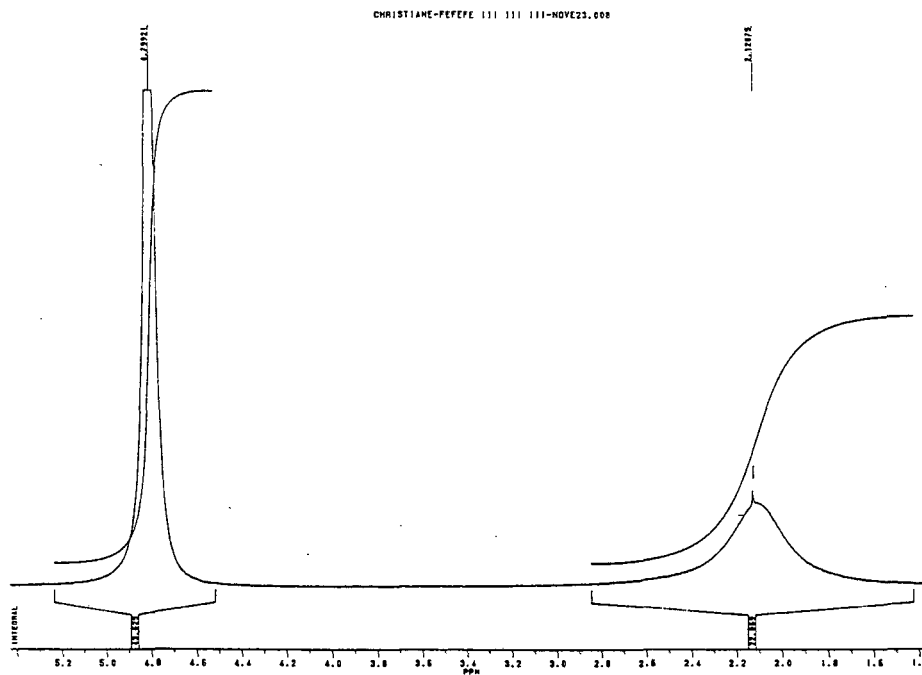


FIGURA 26 : Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ .

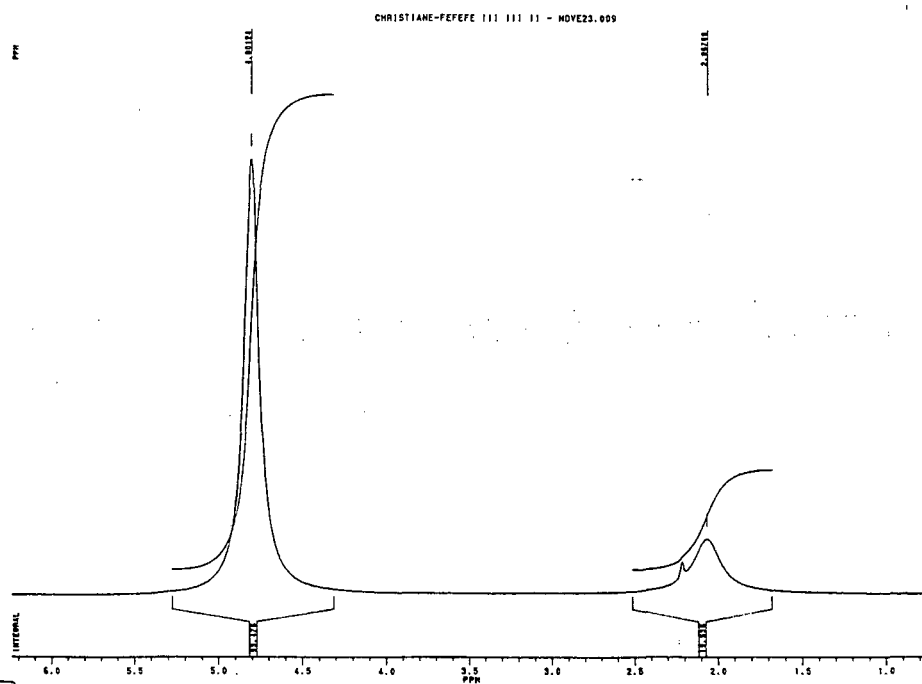


FIGURA 27 : Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ .

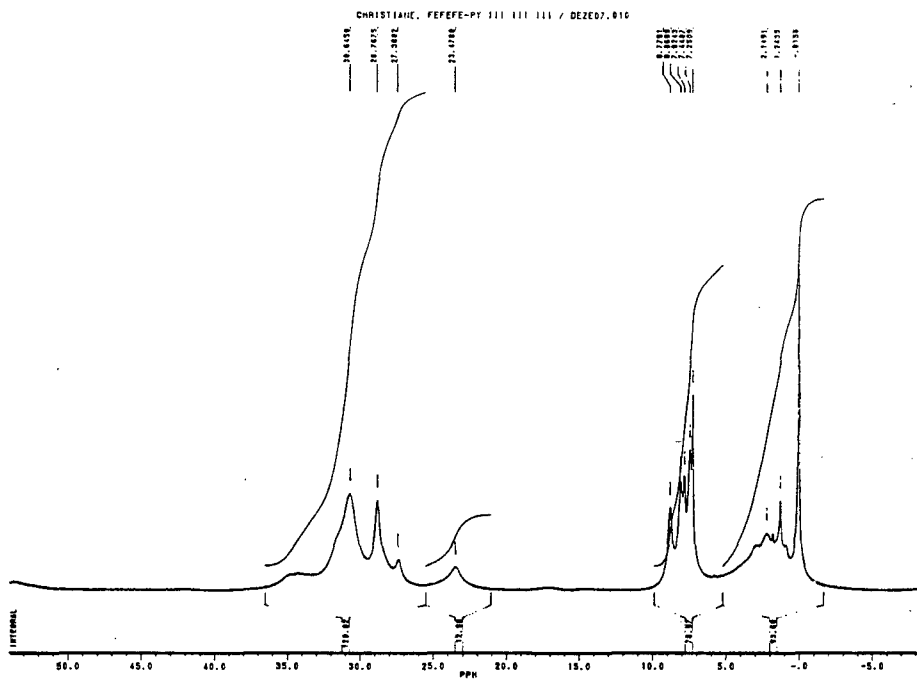


FIGURA 28 : Espectro de RMN <sup>1</sup> H para o cluster  $[Fe^{III}_3O(OOCCH_3)_6(py)_3]NO_3$ .

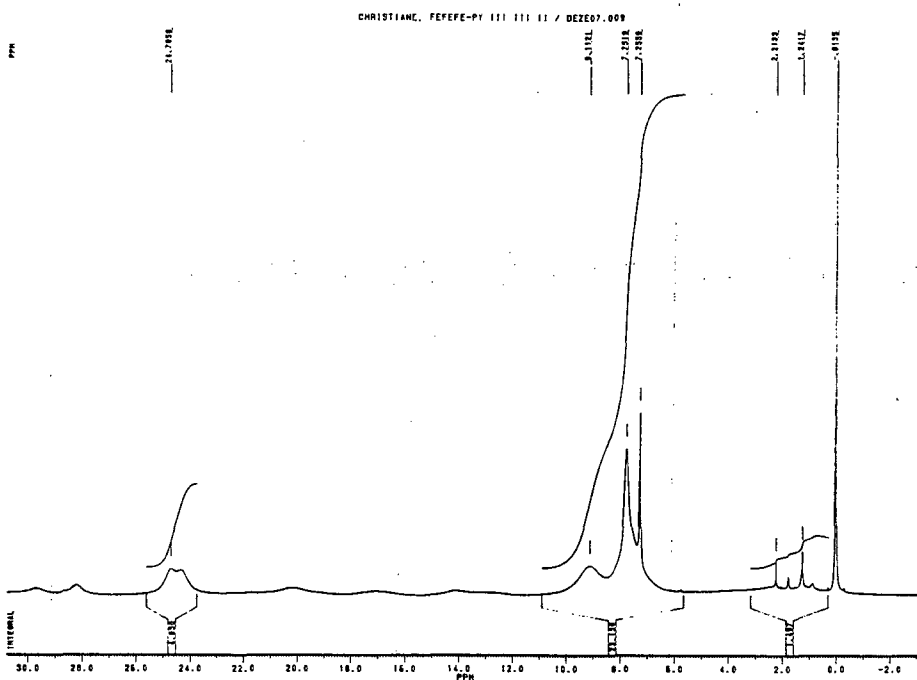


FIGURA 29 : Espectro de RMN <sup>1</sup> H para o cluster  $[Fe^{III}_2Fe^{II}O(OOCCH_3)_6(py)_3]$ .

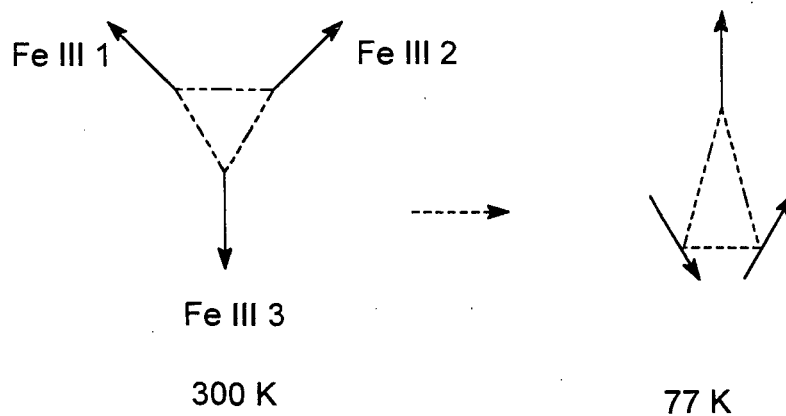
### 3.9. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).

As primeiras medidas de EPR em clusters trinucleares foram realizadas em monocristais de  $\text{Cr}^{\text{III}}_3$  e em clusters de metais mistos como  $\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}$  por Clad e Wucher em 1965<sup>62</sup>. Yablokov e colaboradores estudaram um considerável número de clusters de  $\text{Cr}^{\text{III}}_3$  e  $\text{Fe}^{\text{III}}_3$  e clusters mistos de Cr-Fe. Discussões teóricas tem sido desenvolvida por Yablokov e colaboradores<sup>63</sup>.

Em quase todos os casos os espectros mostram complicadas sobreposições de linhas à temperatura ambiente, as quais simplificam à temperatura de hélio líquido para uma linha mais estreita, porém ainda assimétrica.

Espectros de EPR para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$  são mostrados na Figura 31. O espectro obtido a 300 K (Figura 31 a) sugere a existência de centros metálicos equivalentes, e a linha alargada indica a presença de forte "exchange" magnético entre os íons metálicos. O sistema com  $g = 2,05$  e spin total de  $3/2$  apresenta-se magneticamente frustrado à temperatura ambiente. Este valor de  $S_{\text{TOTAL}} = 3/2$  é concordante com o resultado de medida magnética. A 77 K, (Figura 31 b) a linha torna-se mais estreita já que a redução na temperatura reduz o processo de relaxação spin-rede. É possível identificar, a 77 K, os seguintes valores de  $g = 1,6; 2,1; 4,3$  e  $9,0$ ; sendo o sinal em  $4,3$  o mais intenso, pois de acordo com o diagrama de Kramer's neste valor de  $g$  coexistem três níveis atômicos. O sistema apresenta, a 77 K, spin total de  $5/2$ , com razão E/D de  $0,3$ , ou seja, há um máximo de rombicidade para os centros metálicos. Conclui-se que a 77 K os centros metálicos sejam equivalentes, mas fortemente distorcidos da geometria octaédrica.

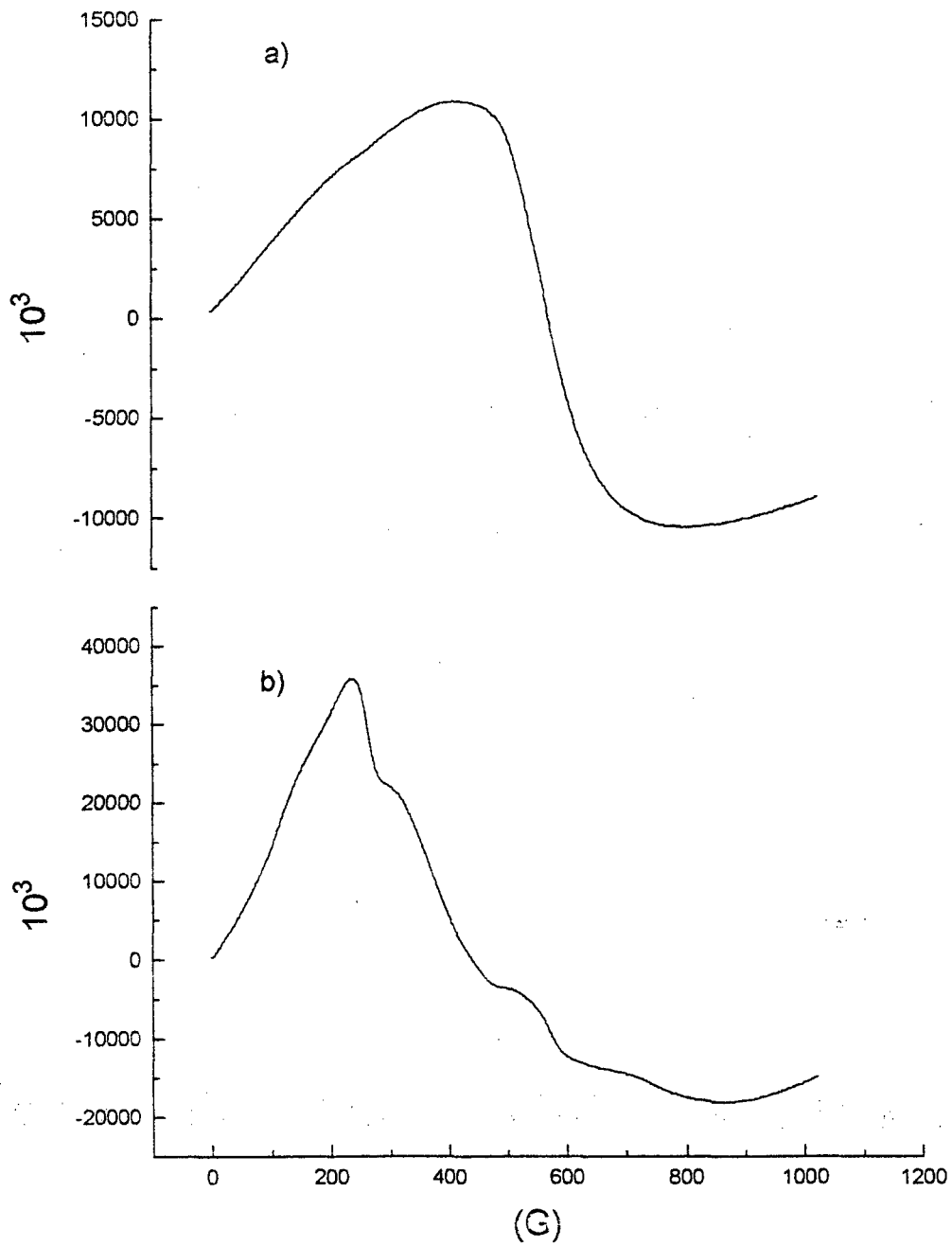
Podemos propor uma dependência na geometria do arranjo triangular com a temperatura, para justificar o valor de  $S_{\text{TOTAL}} = 5/2$ , a 77 K, como visto na Figura 30.



**FIGURA 30** : Efeito da redução na temperatura na geometria do arranjo triangular.

De acordo com a literatura,<sup>64</sup> com redução na temperatura há decréscimo da simetria do triângulo, o qual passa de equilátero para isósceles. Desta forma, a 77 K, há favorecimento de acoplamento antiferromagnético entre dois dos três spins, e assim obtém-se um Spin resultante de 5/2 por trímero.





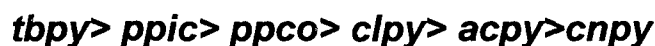
**FIGURA 31** : Espectros de EPR para o cluster  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$   
a) 300 K b) 77K

## CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES

Com relação aos clusters de fórmula genérica  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$  :

\* A ausência do Efeito Goldanskii no cluster com *cnpy* é devido a retrodoação metal → ligante o que torna as ligações Fe-N e Fe-O de comprimentos semelhantes.

\* Nesta série de clusters sob investigação, as correlações entre as espectroscopias eletrônica e Mössbauer com os valores de pKa dos ligantes piridínicos indicam tendência de aumento da energia da banda LMCT ( $\mu$ -oxo → metal) e aumento da assimetria molecular com aumento do pKa, então é possível se propor a seguinte sequência :



onde *tbpy* apresenta o maior pKa da série e maior assimetria e por esta razão sugere-se para este cluster maior comprimento para a ligação Fe-N.

\* Estudos de espectroscopia na região do infravermelho confirmam a coordenação em ponte dos grupos acetato, bem como a coordenação dos ligantes N-heterocíclicos, com bandas na região de  $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ .

\* Medidas magnéticas desta série de clusters indicam forte acoplamento magnético entre os centros metálicos, resultando em Frustração de Spin, o que não ocorre no caso dos Clusters de Valência Mista, onde temos duas interações : ferro e antiferromagnética.

\* Estudos de Voltametria Cíclica indicam que há provavelmente decomposição do cluster após reduções de mais de um centro metálico, e que o processo  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}} + 1\text{ e}^- \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$  é quase-reversível.

Com relação aos clusters de Valência Mista  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]$ , onde L =  $\text{H}_2\text{O}$  e piridina.

\* Resultados de espectroscopia Mössbauer a 298 K indicam que os sítios metálicos não são equivalentes, não havendo eixo de simetria  $C_3$ , e que o estado de valência delocalizado ("a.v.") é estabelecido, a grosso modo, somente entre um dos sítios de Ferro III e o sítio de Ferro II. A proporção de 33% de Ferro III reforça esta hipótese de que um centro metálico não participa do processo de transferência eletrônica intramolecular.

\* Para este sítio de Ferro III que não participa do processo que origina o estado a.v., nota-se variação do parâmetro Mössbauer  $\Delta$  com emprego de pressão. Também nota-se variação dos parâmetros Mössbauer durante o processo de localização da valência que ocorre com a queda na temperatura. Isto sugere um certo grau de tunelamento eletrônico para este sítio de Ferro III. Então, provavelmente o modelo do oscilador harmônico duplo não é mais suficiente, devendo-se considerar um modelo tridimensional assimétrico de osciladores triplo.

\* Para explicar os resultados de medidas magnéticas, podemos, considerando o fato de que um sítio de Ferro III não participa efetivamente do estado a.v., a seguinte suposição :

O íon de Ferro II  $S=2$  acopla ferromagneticamente com um dos sítios de Ferro III,  $S=5/2$ , originando um estado delocalizado com  $S=9/2$ , que, por sua vez, acopla antiferromagneticamente com o sítio de Ferro III que não participa efetivamente do processo de transferência eletrônica, resultando em  $S_{\text{TOTAL}} = 9/2 - 5/2 = 2$ , que resulta em  $\varphi_{\text{eff}}$  de 5 MB, que concorda razoavelmente com o valor experimental encontrado para este cluster a temperatura ambiente : 5,8 MB.

\* Estudos de espectroscopia Mössbauer sob pressão sugerem que a rede do cluster de valência mista na forma aquo seja relativamente menos rígida que a do cluster similar com piridina. O cluster na forma aquo apresenta interações intra-

clusters do tipo pontes de hidrogênio, que resultam em rede menos rígida. Estas pontes devem se formar entre as moléculas de água coordenadas e as de hidratação. A pressão influi nas distâncias e ângulos de ligação, assim há variação no valor do Desdobramento Quadrupolar para este cluster quando submetido a pequena pressão de 1 Kbar.

\* O sítio de Ferro III que apresenta-se localizado (estado "trapped") é muito diferente dos sítios de Ferro presentes nos clusters  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ , apresentando-se fortemente distorcido, ou seja, ao se reduzir um sítio de Ferro III provoca-se fortes distorções na simetria local do cluster.

\* A pressão atua no sentido de localizar eletronicamente o sistema.

**Para os clusters de metais mistos  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , onde M = Mn, Co e Ni.**

\* Para estes clusters não observou-se por espectroscopia Mössbauer delocalização eletrônica até 300 K, mas é de se esperar que ela possa ser observada como uma banda na região do infravermelho próximo ( $400 - 14.290 \text{ cm}^{-1}$ ). Supondo que estes trimeros de metais mistos são localizados a temperatura ambiente, o pequeno valor de  $\phi_{\text{eff}}$  observado indica que estes clusters apresentam um maior grau de frustração que os clusters do tipo  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ , e portanto a sua interação "tipo antiferromagnética" é consideravelmente mais forte.

**Para o cluster de valência mista com ponte bromoacetato  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{Br})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .**

\* Um sítio de Ferro III não participa do estado delocalizado (estado a.v.) mas sente algum efeito de tunelamento, observado por espectroscopia Mössbauer a 298 K.

\* O sistema apresenta-se localizado a 228 K, mas o sítio de Ferro II sente também algum efeito de tunelamento.

\* A ponte bromoacetato aumentou a barreira térmica para o processo de delocalização eletrônica.

\* Não se observa variação dos parâmetros Mössbauer com emprego de pressão de 1Kbar, provavelmente devido a repulsão eletrostática dos elétrons dos átomos de Bromo.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.**

1- KAIM, W.; SCHWEDERKI, B. - **Bioinorganic Chemistry : Inorganic Elements in the Chemistry of the Life.** New York : Ed. John Willey & Sons, 1994.

2 - GAYDA, J. - P.; BERTRAND, P.; THEODULE, F. - X. - **Three-iron clusters in iron-sulfur proteins : an EPR study of the interactions.** J. Chem. Phys., v. 77, p. 3387-3391, 1982.

3 - TAFT, K. L.; PAPAETHYMIU, G. C.; LIPPRD, S. J. - **Synthesis, structure, and electronic properties of a mixed-valence dodecairon oxo complex, a model for the biomineralization of ferritin.** Inorg. Chem., v. 33, p. 1510 - 1520, 1994.

4 - BLEANEY, B.; BOWERS, K. D. Proc. R. Soc. London., v. 214, p. 451, 1952  
Apud BLONDIN, G.; GIRERD, J.J. - **Interplay of electron exchange and transfer in metal polynuclear complex in proteins or chemical models.** Chem. Rev., v. 8, p. 1359 - 1376, 1990.

5 - FORD, P.; RUDD, D.F.P.; GAUNDER, R.; TAUBE, H. - **Synthesis and properties of pentaamminepyridineruthenium (III) and related pentaammineruthenium complexes of aromatic nitrogen heterocycles.** J. Am. Chem. Soc., v. 90, p. 1187-1194, 1968.

6 - CREUTZ, C.; TAUBE, H. - **A direct approach to measuring the Franck-Condon barrier to electron transfer between metal ions.** J. Am. Chem. Soc., v. 91, p. 3988-3989, 1969.

7 - DRÜEKES, S.; CHAUDHURI, P.; POHL, K.; WIEGHARDT, K.; DING, X.- Q.; BILL, E.; SAWARYNA, A.; TRAUTWEIN, A. X.; WINKLER, H.; GURMAN, S.J. - **The novel mixed-valence, exchange-coupled, class III dimer  $[L_2Fe_2(\mu-OH)_3]^{2+}$**

(L = N, N', N''- trimethyl - 1,4,7 - triazacyclononane) J. Chem. Soc., Chem. Commun., v. , p.59-62, 1989.

8 - BOROVIK, A. S.; PAPAETHYMIU, V.; TAYLOR, L. F.; ANDERSON, O. P.; QUE, L., Jr. - **Models for iron-oxo proteins. Structures and properties of FeII-FeIII, ZnIIFeIII and FeIIIGall complexes with ( $\mu$ -phenoxo) bis ( $\mu$ -carboxilate) dimetal cores.** J. Am. Chem. Soc.; v. 111, 6183-6195, 1989.

9 - JONES, D. H.; SAMS, J. R.; THOMPSON, R. C. - **The magnetic behavior of clusters of the type  $[M_3O(RCOO)_6L_3]^+$ . An isotropic model involving dynamic distortions.** J. Chem. Phys., v. 81, 440-447, 1984.

10 - UEMURA, S.; SPENCER, A.; WILKINSON, G. -  **$\mu_3$ - oxotrimetal acetate complexes of Chromium, Manganase, iron, Cobalt, Rhodium, and Iridium.** J. Chem. Soc. Dalton. Trans., v.23, p. 2565-2571, 1993.

11 - WEINLAND, R.F. - Chem. Z., v. 32, p. 812, 1908 Apud CANNON, R.D. ; WHITE, R. P. Prog. Inorg. Chem., v. 36, p. 196 - 285, 1988.

12 - WERNER, A. - Berichte der Deustschen Chemischen gesellschaft, v. 41, p. 2110 , 1908 Apud CANNON, R.D. ; WHITE, R. P. Prog. Inorg. Chem., v. 36, p. 196 - 285, 1988.

13 - ORGEL, L.E. - **Structure of the trinuclear basic acetates.** Nature., v. 187, p. 504-505, 1960.

14 - BLAKE, A. B.; YAVARI, A. - **Heterotrinnuclear basic acetates containing Chromium (II), Iron (III), and a divalent metal : spectroscopic consequences of metl-metal interaction.** J. Chem. Soc. , Chem. Commun., v, p.1247-1249, 1982.

- 15 - SPENCER, A.; WILKINSON, G.J. - J. Chem. Soc. Dalton Trans., v. , p. 786, 1974 Apud CANNON, R.D. ; WHITE, R. P. Prog. Inorg. Chem., v. 36, p. 196 - 285, 1988.
- 16 - ALMONG, O.; BINO, A.; SHWEKT, D.G. - **The structure of oxo-bridged trinuclear ruthenium and iridium hexacarboxylates.** Inorg. Chim. Acta., v. 213, p. 99 - 102, 1993.
- 17 - MARTIN, F.S. - J. Chem. Soc., v. , p. 2682, 1952 Apud CANNON, R.D. ; WHITE, R. P. Prog. Inorg. Chem., v. 36, p. 196 - 285, 1988.
- 18 - TOMA, H. E. ; CIPRIANO, C. - J. Electroanal. Chem., v.263 , p. 313 , 1989 Apud TOMA, H. E. - **Desenvolvimento de Supermoléculas (em rumo à química supramolecular).** Química Nova., v. 14, p. 189 - 195, 1991.
- 19 - TOMA, H. E.; CUNHA, C.J. - **Spectroelectrochemical behaviour of the trinuclear  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{isonicotinamide})_3]$  clusters.** Can. J. Chem., v. 67, p. 1632-1635, 1989.
- 20 - CHIDSEY, C. E. F.; MURRAY, R. W. - **Electroactive polymers and macromolecular electronics.** Science., v. 231, p. 25, 1986.
- 21 - CHRÉTIEN, A.; LOUS, E. - **Memories presents a la société chimique.** Bull. Soc. Chim. France., v. 11, p. 446 - 451, 1944.
- 22 - KUKHARENKO, S.V.; STRELETS, V. V.; EFIMOV, O.N. - Elektrokhimiya., v. 19, p. 1597, 1983 Apud CANNON, R.D. ; WHITE, R. P. Prog. Inorg. Chem., v. 36, p. 196 - 285, 1988.
- 23 - SORAI, M.; KAJI, K.; HENDRICKSON, D.N.; OH, S. M. - **Heat capacity and phase transitions of the mixed-valence compound  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{py})_3]\text{py}$ .** J. Am. Chem. Soc., v. 108, p. 702-708, 1986.



24 - OH, S. M. ; HENDRICKSON, D.N.; HASSET, K. L.; DAVIS, R.E. - **Valence detrapping modes for electron transfer in the solid state of mixed-valence, oxo-centered, trinuclear iron acetate complexes : X - ray structure and physical data for  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(4\text{-Et-py})_3](4\text{-E-py})$ .** J. Am. Chem. Soc., v. 107, p. 8009-8010, 1985.

25 - WOEHLER, S. E.; WITTEBORT, R. J.; OH, S. M.; HENDRICKSON, D. N.; INNIS, D.; STROUSE, C.E. - **Solid state  $^2\text{H}$  NMR,  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer, and X - ray structural characteristics of  $\mu_3$ -oxo-bridged mixed-valence  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(4\text{-Me-py})_3](\text{C}_6\text{H}_6)$  : dynamics of the benzene solvate molecules influencing intramolecular electron transfer.** J. Am. Chem. Soc., v. 108, p. 2938 - 2946, 1986.

26 - OH, S. M.; WILSON, S.R.; HENDRICKSON, D.N.; WOEHLER, S.E.; WITTEBORT, R.J.; INNIS, D.; STROUSE, C. E. - **Micromodulation : induction of intramolecular electron transfer by solvate molecule dynamics in mixed-valence  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(4\text{-Me-py})_3](\text{solvate})$ .** J. Am. Chem. Soc., v. 109, p. 1073 - 1090, 1987.

27 - JANG, H. G.; WITTEBORT, R. J.; SORAI, M.; KANEKO, Y.; NAKANO, M.; HENDRICKSON, D. N. - **Subtle effects of molecules on the rate of intramolecular electron transfer of mixed-valence complexes in the state solid.** Inorg. Chem., v. 31, p. 2265 - 2271, 1992.

28 - WU, C.; JANG, H. G.; RHEINGOLD, A.L.; GÜTLICH, P.; HENDRICKSON, D. N. - **Solvate molecule effects and unusual  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer line broadening in the valence detrapping of mixed-valence  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(3\text{-Et-py})_3]\text{S}$ .** Inorg. Chem., v. 35, p. 4137 - 4147, 1996.

29 - JANG, H. G.; GEIB, J.; KANEKO, Y.; NAKANO, M.; SORAI, M.; RHEINGOLD, A. L.; MONTEZ, B.; HENDRICKSON, D. N. - **Lattice-engineered micromodula-**

tion of intramolecular electron-transfer rates in trinuclear mixed-valence iron acetate complexes. J. Am. Chem. Soc., v. 111, p. 173 - 186, 1989.

30 - WU, R.; KOSKE, S. K. A.; WHITE, R.P.; ANSON, C.E.; JAYASOORIYA, U. A.; CANNON, R. D. - Electron transfer in a trinuclear mixed-valence iron (III III II) molecule : a variable-temperature infrared spectroscopy study. J. Chem. Soc., Chem. Commun., v. , p. 1657 - 1658, 1994.

31 - SORAI, M.; SHIOMI, Y.; HENDRICKSON, D.N.; OH, S. M.; KAMBARA, T. - Heat capacity and phase transitions of the mixed-valence compound  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(3\text{-Me-py})_3](3\text{-Me-py})$ . Inorg. Chem., v. 26, p. 223 - , 1987.

32 - CANNON, R.D.; JAYASOORIYA, U. A.; KOSKE, S. K. A.; WHITE, R.P.; WILLIAMS, J. H. - Phase transitions in compound  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCCD}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$  : evidence from incoherent neutron scattering. J. Am. Chem. Soc., v. 113, p. 4158 - 4160, 1991.

33 - ROBIN, M. B.; DAY, P. - Mixed-valence chemistry - a survey and classification. Inorg. Chem. Radiochem., v. 10, p. 247 - 422, 1967.

34 - DZIOBLOWSKI, C. T.; WROBLESKI, J. T.; BROWN, D. B. - Magnetic and spectroscopy properties of III III II acetate, L = H<sub>2</sub>O or pyridine. Direct observation of the thermal barrier of electron transfer in a mixed-valence complex. Inorg. Chem., v. 20, p. 679 - 684, 1981.

35 - BANCROFT, G. M. - Mössbauer spectra of inorganic compounds : bonding and structure. Adv. Inorg. Radiochem., v. 15, p. 59 - 241, 1972.

36 - GIBB, T. C. - Principles of Mössbauer spectroscopy. New York, Chapman and Hall, p. 121 - 123, 1976.

37 - SIMANEK, E.; WONG, A. Y. C. - Phys. Rev., v. 160, p. 348, 1968 Apud GIBB, T. C. - **Principies of Mössbauer spectroscopy**. New York, Chapman and Hall, p. 121 - 123, 1976.

38 - BARTON, D. H. R.; GASTIGER, M. J.; MOTHERWELL, W. B. - **A new procedure for the oxidation of saturated hydrocarbons**. J. Chem. Soc., Chem. Commun., p. 41-43, 1983.

39 - KANAI, H.; HAYASHI, KOIKE, T.; OHSUGA, M.; MATSUMOTO, M. - **Oxidation of styrene by  $\mu$ -oxotrinuclear mixed-valence and mixed-metal carboxylate complexes**. Journal of Catalysis., v. 138, p. 611 - 616, 1992.

40 - BLAKE, A.B.; YAVARI, A.; KUBICKI, H. - **Exchange interactions in a series of novel heteronuclear basic carboxylate complexes containing two iron (III) ions and a divalent metal ion**. J. Chem. Soc. Chem., Commun. v. , p. 796 - 797, 1981.

41 - BLAKE, A.B.; YAVARI, A. - **Magnetic and spectroscopy properties of some heterotrinuclear basic acetates of Chromium (III), Iron (III), and divalent metal ions**. J. Chem. Soc. Dalton. Trans., v. , p. 2509 - 2519, 1985.

42 - WEINLAND, R.; GUSSMANN, E. - Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, v. 42, p. 3881, 1909 Apud CANNON, R.D. ; WHITE, R. P. Prog. Inorg. Chem., v. 36, p. 196 - 285, 1988.

43 - WEINLAND, R.; HOLTEMEIER, H. - Z. Anor. Chem., v. 173, p. 49, 1928 Apud CANNON, R.D. ; WHITE, R. P. Prog. Inorg. Chem., v. 36, p. 196 - 285, 1988.

44 - BLAKE, A.B.; YAVARI, A.; KUBICKI, H. - **Exchange interactions in a series of novel heteronuclear basic carboxylate complexes containing two iron (III)**

ions and a divalent metal ion. J. Chem. Soc., Chem. Commun., v., p. 796 - 797, 1981,

45 - ROSENBOHM, E. - Z. Phys. Chem., v. 93, p. 711, 1919 Apud CANNON, R.D.; WHITE, R. P. Prog. Inorg. Chem., v. 36, p. 196 - 285, 1988.

46 - WELO, L. A. Phys. Rev., v. 32, p. 320, 1928 Apud CANNON, R.D.; WHITE, R. P. Prog. Inorg. Chem., v. 36, p. 196 - 285, 1988.

47 - FISCHER, K. H.; HERTZ, J. A. - **Spin Glasses**. Cambridge University press, 1993.

48 - McCUSKER, J. K.; JANG, H. G.; WANG, S.; CHRISTOU, G.; HENDRICKSON, D.N. - **Ground state variability in  $\mu_3$ -oxide trinuclear mixed-valence Manganese complex : Spin Frustration**. Inorg. Chem., v. 31, p. 1874 - 1880, 1992.

49 - O'CONNOR, C.J. - **Magnetochemistry - Advances in theory and experimentation**. Progress in Inorganic Chemistry, v. 29, p. 204 - 276, 1980.

50 - MEESUK, L.; JAYASOORIYA, U.A.; CANNON, R. D. - **Partial valence trapping in a trinuclear mixed-valence iron (III III II) cluster : vibrational spectra of  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]$  and related mixed-metal complexes**. J. Am. Chem. Soc., v. 109, p. 2009 - 2016, 1987.

51 - JOHNSON, M. K.; POWELL, D. B.; CANNON, R.D. - **Vibrational spectra of carboxylato complexes - III. Trinuclear "basic" acetates and formates of Chromium (III) , Iron (III) and other transition metal**. Spectrochim. Acta., v. 46 A, p. 995 - 1006, 1981.

52 - LOEHR, J. S.; LOEHR, T. M.; MAUK, A. G.; GRAY, B. - **An electronic spectroscopy study of iron coordination in hemerythrin.** J. Am. Chem. Soc., v. 102, p. 6992 - 6996, 1980.

53 - REEM, R. C.; McCORMICK, J. M.; RICHARDSON, D. E.; DEVLIN, F. J.; STEPHENS, P. J.; MUSSELMAN, R. L.; SOLOMON, E. I.- **Spectroscopic studies of the coupled binuclear ferric active site in methemerythrin and oxyhemerythrin : the electronic structure of each iron center and the iron-oxo and iron-peroxide bonds.** J. Am. Chem. Soc., v. 111, p. 4688 - 4704, 1989.

54 - NORMAN, J. G.; CHEN, L. M. L.; PERKINS, C. N.; ROSE, N. J. - **Electronic structure of iron complexes containing extended ligand  $\pi$  systems.** Inorg. Chem., v. 20, p. 1403, 1981.

55 - TOMA, H. E.; MORINO, L. A. - **Correlation of Mössbauer and charge-transfer spectra of bis(dimethylglyoximato) iron (II) complexes containing axial N- heterocyclic ligands.** Spectroscopy Letters, v. 20, p. 795- 807, 1989.

56 - ZUBAREV, V. N.; SHAFRANSKII, V. N., GOLDMAN, A. M. - Russ. J. Inorg. Chem., v. 22, p. 566, 1977, Apud MORINO, L. A. - **Estrutura eletrônica de ferro dimetilgioximatos. Um estudo de correlações espectroscópicas em modelo do heme.** Tese (Dr), USP, São Paulo, 1988.

57 - MORINO, L. A. - **Estrutura eletrônica de ferro dimetilgioximatos. Um estudo de correlações espectroscópicas em modelo do heme.** Tese (Dr), USP, São Paulo, 1988.

58 - ASAMAKI, k.; NAKAMOTO, T.; KAWATA, S.; KATADA, M.; ENDO, K. - **Structure and mixed-valence states of the trinuclear iron (III III II) pivalate complex-pivalic acid adduct  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_6(\text{Me}_3\text{CCO}_2\text{H})_3]$ , (Me = CH<sub>3</sub>).** Inorg. Chim. Acta., v. 236, p. 155 - 161, 1995.

59 - BLONDIN, G.; GIRERD, J.J. - **Interplay of electron exchange and transfer in metal polynuclear complex in proteins or chemical models.** Chem. Rev., v. 8, p. 1359 - 1376, 1990.

60 - KAHN, O. - Lectures an Molcular Magnetism. Technische Hochschule Darmstadt. 21 a 25 de outubro, 1996.

61- WHITE, R. P.; WILSON, L. M.; WILLIAMSON, D. J.; MOORE, G. R.; JAYA-SOORIYA, U. A.; CANNON, R. D. - **Electron transfer in a trinuclear  $Fe^{III}_2Fe^{II}$  cluster: evidencē of valence localization in solution.** Spectrochim. Acta., v. 46 A, p. 917-920, 1990.

62 - CLAD, R.; WUCHER, J. - Comptes Rendues Acad. Sci., v. 260, p. 4318, 1965.

63 - RAKITIN, Y. V.; YABLOKOV, Y. V.; ZELENTSOV, V. V. - J. Mag. Res., v. 43, p. 288, 1981 Apud CANNON, R.D.; WHITE, R. P. Prog. Inorg. Chem., v. 36, p. 196 - 285, 1988.

64 - SORAI, M.; KAZTOSHI, K.; HENDRICKSON, D. N.; OH, S. M. - J. Am. Chem. Soc., v. 108, p. 702-708, 1986.

**APÊNDICE A.**Medidas de Susceptibilidade Magnética.

A expressão para a Susceptibilidade Magnética é dada pela relação :

$$\chi_g = 1/m [ C(R - R_0).l + \chi_{Var} \cdot A$$

onde :

C = constante da balança

R = medida obtida do tubo com amostra

R<sub>0</sub> = medida do tubo vazio

l = comprimento da amostra, em centímetro

m = massa da amostra, em gramas

A = área da secção transversal do tubo, em centímetro quadrado

$\chi_{Var}$  = susceptibilidade volumétrica do ar deslocado

A constante de proporcionalidade C está relacionada com a constante de calibração para uma dada balança pela fórmula :

$$C = C_{balança}/10^9$$

Ao rearranjar as equações acima, podemos obter o valor de  $\chi_g$ , a Susceptibilidade Magnética para pós compactos.

$$\chi_g = C_{balança}.l.(R - R_0)/10^9.m$$

A determinação do número de spins desemparelhados é obtida por :

$$\chi_M = \chi_g \cdot PM$$

onde  $\chi_M$  é a Susceptibilidade Molar e PM é o peso molecular da amostra.

Acrescentando uma Correção Diamagnética (C.D) a expressão anterior, tem-se :

$$\chi_A = \chi_M + C.D$$

Obtendo-se o valor de  $\chi_A$  pode-se calcular a valor do Momento Magnético Efetivo pela equação abaixo :

$$\varphi_{ef} = 2,828 \sqrt{\chi_A \cdot T}$$

onde :

$\varphi_{ef}$  = momento magnético efetivo, em Magneton de Bohr

T = temperatura absoluta



**TABELA 1 a :** Resultados de Medidas Magnéticas, para os clusters  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ .

L	R	PM	$\chi_g (10^{-5})$	$\chi_M(10^{-2})$	C.D ( $10^{-6}$ )	$\chi_A(10^{-2})$	$\phi_{\text{ef}}(\text{MB})/$ trímero
H <sub>2</sub> O.3H <sub>2</sub> O	500	707	1,5932	1,1264	-245	1,1019	5,09
cnpy	403	956	1,1933	1,1408	-392	1,1016	5,09
acpy	289	1016	1,3417	1,3632	-410	1,3222	5,57
clpy	237	1103	1,2112	1,3359	-413	1,1699	5,24
ppco	395	974	1,2685	1,2355	-375	1,1980	5,31
py	289	890	1,4676	1,3062	-353	1,2709	5,47
ppic	237	941	1,1841	1,1142	-397	1,0745	5,03
tbpy	226	1058	1,0091	1,0676	-504	1,0172	4,89

**TABELA 2 a :** Resultados de Medidas Magnéticas para os clusters de Valência Mista  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]$ .

L	R	PM	$\chi_g (10^{-5})$	$\chi_M(10^{-2})$	C.D ( $10^{-6}$ )	$\chi_A(10^{-2})$	$\phi_{\text{ef}}(\text{MB})/$ trímero
H <sub>2</sub> O.2H <sub>2</sub> O	909	628	2,2334	1,4026	-252	1,3774	5,68
py	512	655	1,8654	1,2218	-334	1,1884	5,27

**TABELA 3 a** : Resultados de Medidas Magnéticas para os clusters de Metais Mistos, de fórmula  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3].3\text{H}_2\text{O}$ , onde M = Mn, Co e Ni.

M	R	PM	$\chi_g (10^{-5})$	$\chi_M(10^{-2})$	C.D ( $10^{-6}$ )	$\chi_A(10^{-2})$	$\phi_{\text{ef}}(\text{MB})/\text{trímero}$
Mn	60	644	0,308	0,1983	-265	0,1718	2,01
Co	38	648	0,312	0,2022	-265	0,1757	2,03
Ni	25	648	0,300	0,1944	-265	0,1679	1,98

**TABELA 4 a** : Resultados de Medidas Magnéticas para os clusters com ponte bromoacetato  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{Br})_6(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$  (CLUSTER A) e  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{Br})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3.3\text{H}_2\text{O}$  (CLUSTER B).

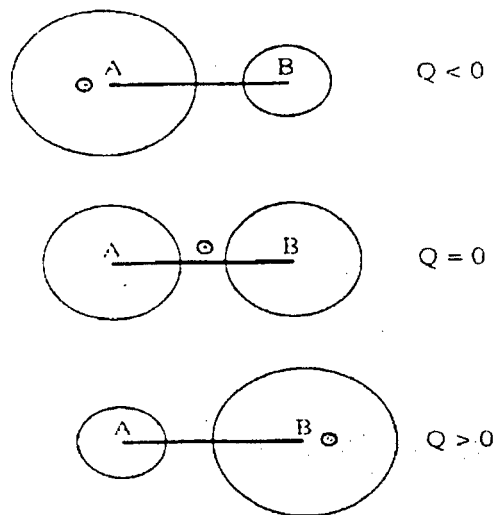
CLUSTER	R	PM	$\chi_g (10^{-5})$	$\chi_M(10^{-2})$	C.D ( $10^{-6}$ )	$\chi_A(10^{-2})$	$\phi_{\text{ef}}(\text{MB})/\text{trímero}$
A	588	1096	1,3104	1,4362	-435,6	1,3926	5,76
B	506	1176	1,0599	1,2464	-476,6	1,2932	5,49

## APÊNDICE B

### Compostos de Valência Mista : Classificação de Robin e Day

Neste Apêndice relatamos alguns conceitos básicos da teoria de transferência eletrônica para compostos dinucleares de Valência Mista :  $A^* \leftrightarrow B \leftrightarrow A \leftrightarrow B^*$ , no qual o elétron marcado com \* se move de um sítio a outro.

Quando o elétron está locado em A, ele ocupa um orbital antiligante centrado em A, de tal forma que a esfera de coordenação de A se expande com relação a esfera de coordenação de B. Quando este elétron está locado em B, a esfera de coordenação de B se expande. De modo mais geral, o comprimento da ligação metal-ligante é maior no estado de oxidação  $q$  que no estado  $q + 1$ . Efeitos de relaxação nuclear introduzem uma coordenada vibracional  $Q$ , que corresponde a movimentação das esferas de coordenação, como pode-se ver na figura a seguir :



**FIGURA 1a :** Movimentação assimétrica da coordenada  $Q$ , no composto dinuclear da valência mista  $A^* \leftrightarrow B \leftrightarrow A \leftrightarrow B^*$ , com sítios A e B quimicamente semelhantes.

Quando  $Q = 0$ , as duas esferas de coordenação são semelhantes, e o composto dinuclear é dito simétrico. Quando  $Q < 0$  há aumento da ligação M-L para A, e uma redução para B. Quando  $Q > 0$ , tem-se a situação inversa.

Inicialmente, assume-se que não há interação entre A e B. Em outras palavras, considerando  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$  as funções de onda, temos as situações  $A^* - B$  e  $A - B^*$ , representadas por :

$$\langle \Psi_A | H | \Psi_B \rangle = 0$$

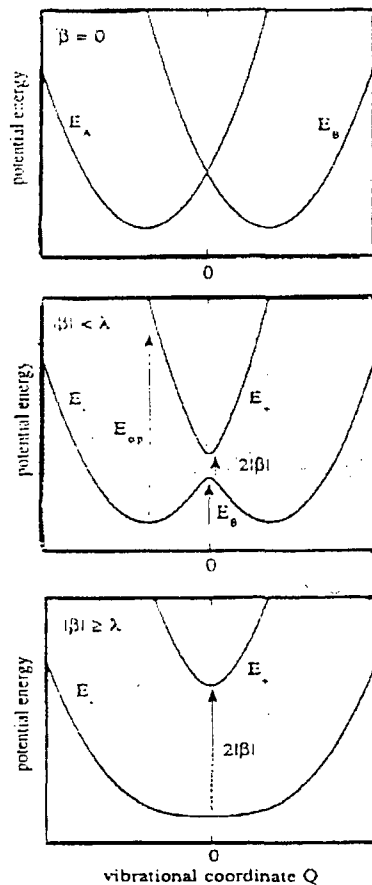
onde H é Hamiltoniano eletrônico.

Assim, as curvas de energia potencial em uma aproximação harmônica são expressas como :

$$E_A = E^0 + IQ + kQ^2/2$$

$$E_B = E^0 - IQ + kQ^2/2$$

onde k é a constante de força associada com a vibração Q e I é o parâmetro que define a distorção da espécie dinuclear em relação a uma geometria de equilíbrio. Valores de energia mínima são obtidos para  $Q = \pm I/k$ . Estas curvas são mostradas na figura a seguir :



**FIGURA 2a :** Curvas de energia potencial para composto dinuclear de valência mista com sítios diamagnéticos.

No sistema em que há interação orbital entre os sítios, a transferência do elétron requer uma energia, frequentemente chamada de energia óptica, dada por :

$$E_{OP} = E_B (Q = -l/k) - E_A (Q = -l/k)$$

$$E_{OP} = 2l^2/k$$

A situação onde há interação orbital é muito mais interessante, e tem-se aqui a situação :

$$\langle \Psi_A | H | \Psi_B \rangle = \beta$$

onde  $\beta$  é a integral de transferência entre dois orbitais ocupados pelo elétron adicional.

A Classificação dos Compostos de Valência Mista, proposta por Robin e Day em 1967 se baseia na magnitude da integral de transferência  $|\beta|$ , a qual favorece a delocalização eletrônica e no parâmetro acoplamento vibrônico  $\lambda$ , definido como a razão entre o quadrado de  $l$  e  $k$ , um termo que favorece a localização eletrônica.

Para  $\lambda \geq |\beta|$  as valências são localizadas e o elétron extra está localizado em um dos centros. Isto corresponde a CLASSE I de Robin e Day.

Para  $\lambda \leq |\beta|$  o elétron extra está completamente localizado entre os dois sítios, e estes sítios são equivalentes do ponto de vista estrutural. Não é possível distinguir entre as valências dos átomos metálicos. Os compostos com estas características pertencem a CLASSE III de Robin e Day.

A situação intermediária corresponde a CLASSE II, havendo uma barreira de energia entre os dois mínimos de energia. As valências são localizadas, mas há a possibilidade de salto eletrônico de um sítio a outro.

Apresentamos as características eletrônicas de cada classe desta classificação proposta por M.B. Robin e P. Day :

**Classe I** : elétrons completamente localizados

**Classe II** : intermediário

**Classe III** : elétrons completamente delocalizados

**Classe I :** Propriedades espectrais e magnéticas a temperatura ambiente são características de íons individuais, sem comunicação. Bandas de intervalência (IT) a altas energias. Propriedades magnéticas típicas de complexo isolado. É considerado isolante.

**Classe II :** Incluem compostos para os quais as bandas de IT são observadas, e fortes se há um apropriado ligante de ponte entre os centros metálicos. Se os íons metálicos não compartilham um ligante de ponte, a banda de IT deve ser fraca demais para ser observável. O clássico exemplo é o azul da Prússia. Sua estrutura é um cubo com íons de Ferro II octaedralmente coordenado por átomos de carbono do ligante cianeto, e íons de Ferro III também octaedralmente coordenado pelo nitrogênio do ligante cianeto. Este ligante atua como uma eficiente ponte entre os íons metálicos, resultando numa intensa banda de intervalência e na coloração azul. Apresentam-se como semi-condutores.

**Classe III :** Inclui casos em que há formação de ligações covalentes ou metal-metal que permitem a delocalização da carga. Supondo um composto binuclear, formado por íons A e B, eles se mostrarão indistinguíveis e o sistema é dito completamente delocalizado. Nesta classe a energia de transferência de carga é zero. Frequentemente apresentam condutividade, propriedades ópticas e magnéticas típicas de metais, se possuem um arranjo tridimensional.

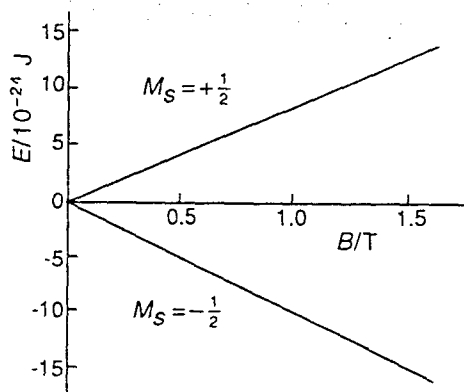
A classificação de Robin e Day é amplamente usada como um guia para correlações das propriedades dos sistemas de Valência Mista. Além disso, muitas fórmulas devido a N. S. Hush, conhecidas como fórmulas de Hush são usadas na análise de bandas de intervalência.

## APÊNDICE C

### Espectroscopia Paramagnética Eletrônica : Conceitos básicos.

O experimento de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) ou Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) envolve a reorientação do momento magnético de um elétron em presença de um campo magnético forte, sendo muito semelhante ao NMR, entretanto difere do NMR em dois importantes detalhes : primeiramente, o princípio da exclusão de Pauli requer que se dois elétrons ocupam um orbital seus spins devem ser opostos. É somente possível reorientar o spin de um elétron se este elétron está desemparelhado, portanto a técnica de EPR é restrita a íons e moléculas com número ímpar de elétrons. Moléculas com camadas completas não dão sinal no EPR. Em segundo lugar, porque o elétron é muito mais leve que o núcleo e seu momento magnético é muito maior, o que resulta que a transição no EPR ocorre na região de microondas do espectro. Por outro lado, é difícil obter informações estruturais de materiais paramagnéticos por espectroscopia de NMR porque os sinais são extremamente largos.

O momento angular de spin ( $m_s$ ) associado com o número quântico de spin do elétron tem os valores  $\pm 1/2$ . Na presença de um campo magnético há dois estados de spins permitidos : um de menor energia com  $m_s = -1/2$  (momento magnético de spin alinhado paralelamente ao campo aplicado ) e um de energia mais alta  $m_s = + 1/2$  ( momento magnético de spin alinhado de modo oposto ao campo ), vistos na Figura 1 b.



**FIGURA 1 b** : Efeito do campo magnético aplicado em uma molécula contendo elétrons desemparelhados.

A diferença de energia entre os dois estados de spins ( $\Delta E$ ) está na região de microondas do espectro eletromagnético. Uma transição ocorre entre dois estados de spin quando a frequência  $\nu$  da radiação de microondas satisfaz a equação :

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B B_0$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $\mu_B$  é o momento magnético efetivo em Magneton de Bohr,  $B_0$  é a força do campo magnético aplicado e  $g$  é o fator Deslocamento de Landé (usualmente simplesmente referido como valor  $g$ ). Para um elétron livre o valor de  $g$  é 2,0023, mas  $g$  pode variar apreciavelmente para diferentes espécies paramagnéticas. Para gases e líquidos a magnitude de  $g$  é independente da orientação da amostra com relação ao campo magnético aplicado, isto é, é isotrópico. Contudo, no caso de sólidos é muito dependente da orientação, isto é, é anisotrópico. Sendo que muitas moléculas exibem assimetria axial ( $g_x = g_y \neq g_z$ ), os valores experimentais de  $g$  mais comumente encontrados na literatura são  $g$  paralelo ( $g_{||}$ ; isto é,  $g_z$  paralelo) e  $g$  perpendicular ( $g_{\perp}$ ; isto é  $g_x$  e  $g_y$  perpendicular) ao campo magnético aplicado.

Experimentalmente, um espectro de EPR é obtido mantendo-se a frequência de microonda fixa, variando-se a força do campo magnético aplicado. Os espectros resultantes são usualmente apresentados como primeira derivadas já que as curvas de absorção dos picos no EPR são muito largas. O número de picos derivados (ou linhas) no espectro de EPR dependem das interações hiperfinas que resultam de acoplamentos entre o spin de um elétron desemparelhado e o spin de um núcleo vizinho. Esta interação de um elétron desemparelhado com um spin de núcleo (com spin nuclear  $I$ ) irá resultar em  $2I + 1$  linhas de aproximadamente iguais intensidades e espaçamento porque as energias de separação entre os níveis permitidos são muito pequenos.



**APÊNDICE D**

Valores das constantes de Pascal para correção magnética usados neste trabalho, em  $10^6 \chi_A$  (cgs). (B. N. Figgis e J. Lewis. *Tecnichie of Inorganic Chemistry*, Vol III )

Acetato  $\Rightarrow$  -30

Água  $\Rightarrow$  -13

Oxigênio Central  $\Rightarrow$  -7

Bromo  $\Rightarrow$  -30,6

Cloro  $\Rightarrow$  -20,1

Piridina  $\Rightarrow$  -49

Nitrato  $\Rightarrow$  -19

Oxigênio de Carbonila  $\Rightarrow$  +1,73

Carbono  $\Rightarrow$  -6

Hidrogênio  $\Rightarrow$  -2,93

Cianeto  $\Rightarrow$  -13



XVI Reunião Anual da SBQ : "Síntese e Caracterização de Clusters Trinucleares de Acetato de Ferro III". Caxambu/MG, maio de 1993.

XVII Reunião Anual da SBQ : "Eletroquímica, Espectroscopia Mössbauer e Medidas Magnéticas de Clusters Trinucleares de Acetato de Ferro III". Caxambu/MG, maio de 1994.

XIX Reunião Anual da SBQ : "Espectroscopia Mössbauer sob pressão de Clusters Trinucleares de Valência Mista  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]$ , onde  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{py}$ " e "Espectroscopia Mössbauer e Ressonância Magnética Nuclear de Próton de Clusters de Metais Mistos  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , onde  $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{Co}$  e  $\text{Ni}$ ". Caxambu/MG, maio de 1996.

I Evento de Iniciação Científica - UFPR - "Síntese e Caracterização de Complexos de Valência Mista : Clusters Trigonais de Acetato de Ferro III". Curitiba/PR, 31/03 a 02/04/93.

II Evento de Iniciação Científica - UFPR - "Eletroquímica, Espectroscopia Mössbauer e Medidas Magnéticas de Clusters Trinucleares de Acetato de Ferro III". Curitiba/PR, 06 a 08/04/94.

I Encontro de Química da Região Sul - Florianópolis/SC, 12/93.

III Encontro de Química da Região Sul - "Espectroscopia Mössbauer de Clusters Trinucleares de Valência Mista". Curitiba/PR, 09/95.

IV Encontro de Química da Região Sul - "Estudos de Espectroscopia Mössbauer sob pressão de Clusters Trinucleares de Valência Mista ". Blumenau/SC, 11/96.

X SIBEE (Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica) - "Estudos Eletroquímicos da série de Clusters  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]\text{NO}_3$ , onde  $\text{L}$  são Ligantes N-heterocíclicos". São Carlos/SP, 11/96.

## 6. Cursos e Seminários

Tópicos em Química - 13 a 18/08/90. Departamento de Química - UFPR

Conceitos Básicos de Fotoquímica - 02 a 06/12/91. Departamento de Química - UFPR

Espectroscopia Vibracional - 04 a 08/12/93. Departamento de Química - UFPR

### **Seminários**

“Estudos Espectroscópicos de Clusters Trinucleares de Ferro III com Ligantes derivados de Piridina”. 05/93. Departamento de Química - UFPR

“Espectroscopia Mössbauer”. 08/94. Departamento de Química - UFPR

## 7. Trabalhos Publicados

C. Fernandes, E. Stadler, V. Drago, C.J. Cunha e I. H. Kuwabara. “**Mössbauer, Vibrational and Eletronic Spectroscopies of Trinuclear  $\mu$ -oxo Iron III Acetate Clusters with pyridine and derivated ligands**”. Spectrochim. Acta., Part A, v. 52, p. 1815-1821, 1996.

C. Fernandes, E. Stadler e V. Drago. “**Mössbauer Spectroscopy of Mixed-Valence Clusters**”. (em preparação).



Christiane Fernandes